

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİLİK ASİT VE/VEYA 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON
TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Meryem ÇAMUR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2009

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİLİK ASİT VE/VEYA 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON
TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Meryem ÇAMUR
(141202620050005)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2009

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Meryem ÇAMUR'un **Karboksilik Asit ve/veya 2H-1-benzopiran-2-on Türevi Bazı Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.11.2009 tarih ve 2009 / 27-20 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında DOKTORA Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa BULUT, Marmara Üniversitesi

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

2. Üye : Prof. Dr. Nilhan APOHAN KAYAMAN, Marmara Üniversitesi

3. Üye : Doç. Dr. Ümit SALAN, Marmara Üniversitesi

4. Üye : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ, Sakarya Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih :

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Meryem ÇAMUR'un Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Doktora (Dr, PhD.) derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Meral ÜNAL

ÖNSÖZ

Doktora tez konusu olan bu çalışma, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma, orjinal 4-hidroksifenilasetik asit, kumarin ve taç eter sübstitüentlerini içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

“Kumarin ve Kumarin Taç Eter Grupları İçeren Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması” isimli, 107T347 numaralı proje ile vermiş olduğu destekten dolayı TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu)’na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’ndeki değerli hocalarım Doç. Dr. Ümit SALAN, Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU ve Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı’nda beraber çalıştığım tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Tanıştığımız günden itibaren her türlü sevincime ve üzüntüme ortak olan sevgili arkadaşım A.Aslı ESENPINAR’a,

Yaşantım boyunca maddi ve manevi destekleri ile hep yanımda olan, tez yazımı süresince üstün sabır ve anlayış gösteren canım AİLEME,

Sonsuz teşekkürler.

KASIM 2009

Meryem ÇAMUR

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
YENİLİK BEYANI.....	xiii
SEMBOLLER.....	xiv
KISALTMALAR	xvi
ŞEKİLLER.....	xviii
TABLolar.....	xli
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	6
II.1. KUMARİN	6
II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	7
II.2.1. Basit Kumarinler	7
II.2.2. Benzen ve Piron Halkaları Üzerinde Karışık Sübstitüentler Bulunan	
Kumarinler	8
II.2.3. Dimer Kumarinler	10
II.3. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN SENTEZİ	10
II.3.1. Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi	10
II.3.2. Pechmann Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi	11
II.3.3. Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi	13
II.3.4. Knoevenagel Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi	14
II.3.5. Houben-Hoesch Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi	17
II.3.6. Reformatsky Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi	17
II.3.7. Wittig Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi	17
II.3.8. 4-Hidroksikumarin Türevlerinin Sentezi	18
II.3.9. Alkin Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi	21
II.3.10. Amino Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi	23

II.3.11. Kumarin-3-karboksilik Asit Türevlerinin Sentezi.....	23
II.3.12. Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi.....	25
II.3.13. Formil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi	25
II.3.14. Umpoled Domino Reaksiyonu ile 3-Alkilkumarin Türevlerinin Sentezi	26
II.3.15. Heck Reaksiyonu ile 4,6-Disübtitüekumarin Türevlerinin Sentezi	27
II.3.16. 4-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi	27
II.3.17. Spiropiranokumarin Sentezi.....	28
II.3.18. Ti yokumarin Sentezi.....	29
II.4. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN KİMYASAL REAKSİYONLARI...30	
II.4.1. Kumarin Lakton Halkası Açılma Reaksiyonu	30
II.4.2. Hidroksil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Reaksiyonları.....	33
II.4.3. Biskumarin Türevlerinin Sentezi	44
II.4.4. Kumarin Türevlerine Diels-Alder Reaksiyonu	45
II.4.5. Kırmızı Floresans Veren 4-Siyanokumarin Türevleri.....	47
II.4.6. Kumarin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi	48
II.4.7. Kumarin-Kalkon Türevlerinin Sentezi	48
II.4.8. Kumarin Konjüge Porfirin Türevlerinin Sentezi.....	49
II.5. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....50	
II.5.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	50
II.5.2. Infrared (IR) Spektroskopisi	53
II.5.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	53
II.5.4. Kütle Spektroskopisi	54
II.5.5. Floresans Spektroskopisi	54
II.6. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN GENEL BİYOLOJİK VE FİZYOLOJİK ETKİLERİ.....55	
II.7. TAÇ ETERLER.....57	
II.7.1. Taç Eterlerin Adlandırılması.....	58
II.7.2. Taç Eterlerin Sentezi	59
II.7.3. Template Etki (Kalıp Etkisi).....	61
II.7.4. Taç Eterlerin Kullanım Alanları.....	62
II.8. FTALOSİYANİNLER	63
II.8.1. Ftalosiyanın Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	65

II.8.2. Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması	67
II.8.3. Ftalosiyaninlerin Sentezi	68
II.8.3.1. Sübstitüent Bulundurmayan Ftalosiyaninler	69
II.8.3.2. Aksiyel Sübstitüe Ftalosiyaninler	70
II.8.3.3. Benzen Sübstitüe Ftalosiyaninler	72
II.8.3.4. Naftalosiyaninler	80
II.8.3.5. Asimetrik Ftalosiyaninler	80
II.8.3.6. Suda Çözünür Ftalosiyaninler	82
II.8.3.7. Yeni Tür Ftalosiyaninler	88
II.8.4. Genel Saflaştırma Metotları	96
II.8.5. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	97
II.8.5.1. UV/Vis Spektroskopisi	97
II.8.5.2. Infrared (IR) Spektroskopisi	99
II.8.5.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	99
II.8.5.4. Kütle Spektroskopisi	100
II.8.6. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	102
II.8.7. Fotodinamik Tedavi (PDT)	110
BÖLÜM III. ÇALIŞMALAR	114
III.1. DENEYSEL BÖLÜM	114
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	115
III.2.1. 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)	115
III.2.2. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)	118
III.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a)	121
III.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (2b)	124
III.2.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato kobalt (II) (2c)	126
III.2.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (2d)	127
III.2.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (II) (2e)	129
III.2.8. 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)	131

III.2.9. 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)	134
III.2.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyenin (4a)	138
III.2.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (4b)	141
III.2.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (4c)	143
III.2.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)- fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (4d)	144
III.2.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)- fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e)	146
III.2.15. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)	147
III.2.16. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)	150
III.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyenin (6a)	154
III.2.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)	157
III.2.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (6c)	159
III.2.20. p-[(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (7)	160
III.2.21. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)	162
III.2.22. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)	165
III.2.23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyenin (9a)	169
III.2.24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (9b)	172
III.2.25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (9c)	174
III.2.26. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)	176
III.2.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyenin (10a)	179
III.2.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (10b)	182

III.2.29. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)	184
III.2.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyenin (11a)	188
III.2.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (11b)	191
III.2.32. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)	194
III.2.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (12a)	197
III.2.34. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (12b)	199
III.2.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato bakır (II) (12c)	201
III.2.36. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)	203
III.2.37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (13a)	206
III.2.38. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (13b)	210
III.2.39. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyeninato bakır (II) (13c)	212
III.2.40. 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)	214
III.2.41. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (14a).....	216
III.2.42. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)	218
III.2.43. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato kobalt (II) (14c)	221
III.2.44. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (14d)	222
III.2.45. 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)	223
III.2.46. 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)- ftalosiyeninato çinko (II) (15a)	226
III.2.47. 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16).....	228

III.2.48. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyenin (16a)	231
III.2.49. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyeninato çinko (II) (16b)	233
III.2.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyeninato kobalt (II) (16c)	236
III.2.51. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (16d)	237
III.2.52. 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)	239
III.2.53. 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)	241
III.2.54. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyeninato çinko (II) (18a)	244
BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	247
IV.1. 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)	248
IV.2. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)	249
IV.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyenin (2a)	250
IV.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyeninato çinko (II) (2b)	251
IV.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyeninato kobalt (II) (2c)	251
IV.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2- (4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (2d)	252
IV.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2- (4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (2e)	252
IV.8. 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)	253
IV.9. 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)	254
IV.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyenin (4a)	255
IV.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyeninato çinko (II) (4b)	255
IV.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyeninato kobalt (II) (4c)	256

IV.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (4d).....	257
IV.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e).....	257
IV.15. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)	258
IV.16. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)	259
IV.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)	260
IV.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b).....	260
IV.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (6c).....	261
IV.20. p-[(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (7).....	262
IV.21. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)	262
IV.22. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)	263
IV.23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (9a).....	264
IV.24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (9b).....	264
IV.25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (9c).....	265
IV.26. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10).....	266
IV.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (10a).....	267
IV.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (10b).....	268
IV.29. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11).....	270
IV.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (11a).....	272
IV.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (11b).....	273
IV.32. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12).....	275

IV.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (12a)	277
IV.34. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (12b)	278
IV.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (12c)	279
IV.36. 7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(2',3'-disiyanoftenoksi)fenil]kumarin (13).....	280
IV.37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (13a)	281
IV.38. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (13b)	283
IV.39. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (13c)	284
IV.40. 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14).....	285
IV.41. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanim (14a)	286
IV.42. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato inko (II) (14b)	286
IV.43. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato kobalt (II) (14c)	287
IV.44. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato inko (II) Sodyum Tuzu (14d)	288
IV.45. 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15).....	288
IV.46. 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)- ftalosiyanimato inko (II) (15a).....	289
IV.47. 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)	289
IV.48. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanim (16a).....	290
IV.49. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato inko (II) (16b).....	291
IV.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (16c).....	291
IV.51. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato inko (II) Sodyum Tuzu (16d).....	292

IV.52. 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)	293
IV.53. 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)	293
IV.54. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]- ftalosiyanimato çinko (II) (18a).....	294
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....	295
KAYNAKLAR	299
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

KARBOKSİLİK ASİT VE/VEYA 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) ve türevleri, biyolojik, tıbbi aktivitelerinin yanı sıra termal kararlılık ve optik özelliklere sahip olmaları nedeniyle organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar.

Harika mavi ve yeşil boyar madde olan ftalosiyanınlar yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip sentetik bileşiklerdir. Ftalosiyanınlar optik, elektriksel ve katalitik uygulamalarda, kanser tedavisi ve diğer medikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Bu çalışma kapsamında, 6-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]-kumarin, 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşikleri ve bu bileşiklerden de metallsiz ve metalli (M: Zn, Co) ftalosiyanın kompleksleri sentezlendi. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]-kumarin'in 4- ve 5- oksijen atomu içeren taç eter türevleri sentezlenerek ilk kez kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyanınlar elde edildi. Ayrıca 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril, 4,5-bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril ve 4-hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril bileşikleri sentezlendi ve bu bileşikler kullanılarak suda çözünür yeni ftalosiyanınlar elde edildi. 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril bileşiği ve bu bileşikten de periferik pozisyonda sekiz adet kumarin bulunduran çinko metalli ftalosiyanın sentezlendi.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Floresans spektroskopisi ile ölçümler yapılarak elde edilen bileşiklerin floresans özellikleri incelendi.

KASIM 2009

Meryem ÇAMUR

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYLIC ACID AND/OR 2H-1-BENZOPYRAN-2-ONE DERIVATIVES OF SOME PHTHALOCYANINES

Coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) and their derivatives are an important class of organic compounds, which exhibit not only excellent biological and medical activities but also have thermal stability and optical properties.

Phthalocyanines (Pcs) are blue-green coloured synthetic compounds with high chemical and physical stability. They have been used in optical, electrical, and catalytic applications, photodynamic reagents for cancer therapy and for other medical applications.

In this study, novel phthalocyanines were obtained using 6-hexyloxy-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin, 8-hexyloxy-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin, 7,8-dihexyloxy-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin and 7,8-dihexyloxy-3-[p-(2',3'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin compounds. Phthalocyanine-coumarin-crown ether complexes were synthesized using 7,8-(12-crown-4)-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin, 7,8-(12-crown-4)-3-[p-(2',3'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin, 7,8-(15-crown-5)-3-[p-(3',4'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin and 7,8-(15-crown-5)-3-[p-(2',3'-dicyanophenoxy)phenyl]coumarin compounds. Also novel water soluble phthalocyanines were obtained from 4-chloro-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitrile, 4,5-bis(phenyloxyacetic acid)phthalonitrile and 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitrile compounds. Zinc metallo phthalocyanine bearing eight coumarins at peripheral positions was synthesized from 4,5-bis[7-hexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]phthalonitrile.

The structure of new compounds were determined based on the results of spectroscopic methods such as FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF. Their fluorescence properties were investigated.

NOVEMBER 2009

Meryem ÇAMUR

YENİLİK BEYANI

KARBOKSİLİK ASİT VE/VEYA 2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1), 6-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2), 8-hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3), 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4), 7,8-dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6), 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9), 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10), 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11), 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12), 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13), 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14), 4-hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15), 4,5-bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril (16), 4,5-bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17) ve 4,5-bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18) bileşikler ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup orjinal bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşiklerden elde edilen metallsiz ve metalli (çinko ve kobalt) ftalosiyanın bileşikler de (2a-e, 4a-e, 6a-c, 9a-c, 10a-b, 11a-b, 12a-c, 13a-c, 14a-d, 15a, 16a-d, 18a) ilk kez bu çalışma ile sentezlenmişlerdir.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Floresans spektroskopisi ile ölçümler yapılarak elde edilen bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir.

KASIM 2009

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Meryem ÇAMUR

SEMBOLLER

Ac: Asetil Grubu

Ar: Aril Grubu

Bn: Benzil Grubu

°C: Santigrat Derece

Et: Etil Grubu

E_x: Uyarma

E_m: Emisyon

L: Ligand

M: Metal veya Molarite

Me: Metil Grubu

nm: Nanometre

n_D: Refraktif İndeks

OMe: Metoksi Grubu

Ph: Fenil Grubu

R: Alkil Grubu

Ts: Tosil Grubu

W: Watt

λ: Dalga boyu

ε: Molar Absorptivite

Φ_T: Triplet Kuantum Verimi

Φ_A: Singlet Oksijen Kuantum Verimi

τ_T: Triplet Hal Ömrü

S₀: Temel Hal

S₁: Uyarılmış Hal

T₁: Uyarılmış Triplet Hal

¹O₂: Singlet Oksijen

³O₂: Triplet Oksijen

ν: Frekans

δ: Kimyasal Kayma

m/z: Kütle / Yük

λ_{em} : Emisyon Dalga Boyu

λ_{ex} : Uyarma Dalga Boyu

μ : Dipol Moment

Δ_{Stokes} : Stokes Kayması

α : Alfa

β : Beta

γ : Gama

o- : Orto Pozisyonu

m- : Meta Pozisyonu

p- : Para Pozisyonu

KISALTMALAR

AIDS: Sonradan Edinilen Bağışıklık Sistemi Bozukluğu (Acquired Immune Deficiency Syndrome)

AcOH: Asetik Asit

BHQ: Benzen Halkası Oluşumu

D₂O: Ağır Su (Didöteryumoksit)

DBN: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en

DBU: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en

DCC: N,N-disikloheksilkarbodiimid

DCM: Diklorometan

DDQ: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon

DDHQ: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-hidrokinon

DHLA: Dihidrolipoik asit

DIAD: Diizopropil azodikarboksilat

DMAA: Dimetilasetamit

DMAE: Dimetilamino etanol

DMF: Dimetilformamid

DMSO: Dimetilsülfoksit

E.N.: Erime Noktası

ESI: Elektronspray İyonizasyon (Electrospray Ionization)

EtOH: Etil Alkol

FAB: Hızlı Atom Bombardmanı (Fast Atom Bombardment)

FT-IR: Kızılötesi Spektroskopisi

HCV: Hepatit C Virüsü

HDA: Hetero-Diels-Alder

HIV: İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü (Human Immunodeficiency Virus)

HOBt: N-hidroksibenzotriazol

HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)

HPA: Hetero Poliasit

¹H-NMR: ¹H-Nükleer Magnetik Rezonans

H₂Pc: Metalsiz Ftalosiyenin
LA: Lipoik asit
LUMO: En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MALDI-TOF: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight
MeOH: Metil Alkol
MS: Kütle Spektrometresi
MPc: Metalli Ftalosiyenin
NaOAc: Sodyum Asetat
m-NBA: m-Nitrobenzilalkol
Pc: Ftalosiyenin
PDT: Fotodinamik Tedavi (Photodynamic Therapy)
ROS: Reaktif Oksijen Türleri (Reactive Oxygen Species)
SDS: Sodyum Dodesil Sülfat
SIMS: İkincil İyon Kütle Spektrometresi (Secondary Ion Mass Spectrometry)
TBAB: Tetrabütilamonyum Bromür
TBAF: Tetrabütilamonyum Florür
TEBAC: Trietilbenzilamonyum Klorür
TLC: İnce Tabaka Kromatografisi
TMEDA: Tetrametilendiamin
TTF: Tetratiyafulvalen
UV/Vis: Ultraviyole / Görünür Alan Spektroskopisi

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I.1 Benzo- α -piron (kumarin) ve Benzo- γ -piron (kromon) Yapıları	1
Şekil I.2 Ftalosiyanin ve Porfirin Yapıları.....	2
Şekil I.3 6-, 8- ve 7,8-Disübstitüekumarin Bileşiklerinden Sentezlenen Ftalosiyaninler.....	4
Şekil I.4 Taç Eter Sübstitüe Kumarin Bileşiklerinden Sentezlenen Ftalosiyaninler....	4
Şekil I.5 Tetra- ve Oktafeniloksiasetik Asit Sübstitüe Ftalosiyaninler	5
Şekil I.6 Periferel Pozisyonda Sekiz Adet Kumarin Bulunduran Ftalosiyanin	5
Şekil II.1 (a) Kumarin, (b) Tonka fasulyesi.....	6
Şekil II.2 Benzen Halkası Üzerinde Hidroksil veya Alkoksil Grubu Bulunan Kumarinler	7
Şekil II.3 Piron Halkası Üzerinde Hidroksil veya Alkoksil Grubu Bulunan Kumarinler	8
Şekil II.4 Hem Benzen Hem de Piron Halkaları Üzerinde Hidroksil veya Alkoksil Grubu Bulunan Kumarinler	8
Şekil II.5 Furanokumarinler	8
Şekil II.6 Piranokumarinler	9
Şekil II.7 Piron Halkasında Hidroksil ve Aril Sübstitüe Kumarinler	9
Şekil II.8 Kumestan ve Kumestrol.....	10
Şekil II.9 Benzokumarinler.....	10
Şekil II.10 Dimer Kumarinler	10
Şekil II.11 Perkin Reaksiyonu ile 4-[3-(1-Benzopiran-2-on)]-1,2-dihidroksibenzen Sentezi.....	11
Şekil II.12 Perkin Reaksiyonu ile 6-Metil-3-fenilkumarin Türevlerinin Sentezi	11
Şekil II.13 Pechmann Reaksiyonu İle 3-Alkil-4-metilkumarin Türevlerinin Sentezi	12
Şekil II.14 Mikrodalga Işınlama ile Pechmann Reaksiyonu.....	13
Şekil II.15 Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksi-3-(3',5'-dihidroksifenil)kumarin Sentezi.....	13
Şekil II.16 Perkin-Ogliastro Reaksiyonu ile 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi ..	14

Şekil II.17 Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile 3-Aril-4-etil-7-hidroksikumarin Türevlerinin Sentezi	14
Şekil II.18 Knoevenagel Reaksiyonu ile İmino Türevi Kumarinlerin Sentezi.....	15
Şekil II.19 Knoevenagel Reaksiyonu ile 3-Benzamidokumarin Türevlerinin Sentezi.....	16
Şekil II.20 6,6'-Metilenbis(3-hidroksi-3-karboksikumarin) Sentezi	16
Şekil II.21 Houben-Hoesch Reaksiyonu ile 3-Fenil-7-hidroksikumarin Sentezi	17
Şekil II.22 Reformatsky Reaksiyonu ile 3,4-Dialkil Sübstitüeli Kumarin Sentezi ...	17
Şekil II.23 Wittig Reaksiyonu ile 6-Benzilkumarin Türevlerinin Sentezi.....	18
Şekil II.24 Wittig Reaksiyonu ile 3-Metil- veya 3-Metilbenzokumarin Türevlerinin Sentezi.....	18
Şekil II.25 4-Hidroksikumarin Sentezi.....	19
Şekil II.26 3-Sübstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi	19
Şekil II.27 o-Hidroksiasetofenon Türevlerinden 3-Sübstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi.....	20
Şekil II.28 Malonik Asit Türevlerinden 3-Sübstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi	20
Şekil II.29 Etil Fenilasetat Üzerinden 3-Fenil-4-hidroksikumarin Sentezi	21
Şekil II.30 Metilbenzoil Format Üzerinden 3-Fenil-4-hidroksikumarin Sentezi	21
Şekil II.31 7-Dietilamino-3-etinilkumarin Sentezi	22
Şekil II.32 Etinil ve Triazol Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi.....	23
Şekil II.33 3-Amino-7-hidroksikumarin Sentezi	23
Şekil II.34 Heteropoliasit Katalizli Kumarin-3-karboksilik Asit Sentezi	24
Şekil II.35 Meldrum Asit Katalizli Kumarin-3-karboksilik Asit Sentezi	24
Şekil II.36 Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi	25
Şekil II.37 3-Benzoilkumarin Taç Eter Sentezi	25
Şekil II.38 Formil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi	26
Şekil II.39 Umpoled Domino Reaksiyonu ile 3-Alkilkumarin Türevlerinin Sentezi	26
Şekil II.40 Heck Reaksiyonu ile 4,6-Disübstitüekumarin Türevlerinin Sentezi	27
Şekil II.41 4-Fenil-6-metilkumarin Sentezi.....	28
Şekil II.42 Spiropiranokumarin Sentezi	29
Şekil II.43 Tiyokumarin Sentezi	30
Şekil II.44 LiAlH ₄ /BnCl Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması.....	30
Şekil II.45 NaBH ₄ Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması	31

Şekil II.46 KOH Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması	32
Şekil II.47 Bargellini Reaksiyonu	32
Şekil II.48 Kloroform, Aseton, NaOH Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması	32
Şekil II.49 4-Hidroksikumarin Kullanarak Bis- ve Tetrakumarin Türevlerinin Sentezi.....	33
Şekil II.50 4-Hidroksikumarin Kullanarak Kumarin-Lipoik Asit Türevlerinin Sentezi.....	34
Şekil II.51 4-Hidroksikumarinler'in Sekonder Benzil Alkollerle 3- Pozisyonundan Alkilasyonu	35
Şekil II.52 4-Hidroksikumarin Kullanarak 3,4-Disübstitüekumarin Sentezi	35
Şekil II.53 3-Alkilsübstitüe-4-hidroksikumarinlere Aminleme Reaksiyonu.....	36
Şekil II.54 4-Sülfanilkumarin Sentezi.....	37
Şekil II.55 Domino Knoevenagel Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu ile Pirano[2,3-c]kumarin Türevlerinin Sentezi	38
Şekil II.56 Mitsunobu Reaksiyonu İle Hidroksil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Alkilasyonu	38
Şekil II.57 Kumarin-6,7-dioksiasetik Asit Türevlerinin Sentezi	39
Şekil II.58 Kumarin Cu(II) ve Mn(II) Dikarboksilat Kompleksleri	40
Şekil II.59 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Kumarin Siloksan Türevleri	41
Şekil II.60 Kumarin Halkasına Karbonhidratların Takılması	42
Şekil II.61 BHQ (Benzen Halkası Oluşumu) Reaksiyonu	42
Şekil II.62 BHQ Reaksiyonu ile Benzokumarin Türevlerinin Sentezi	43
Şekil II.63 BHQ Reaksiyonu ile Dibenzokumarin Türevlerinin Sentezi	43
Şekil II.64 Biskumarin Sentezi	44
Şekil II.65 7-Hidroksi-4-metilkumarin Kullanarak Biskumarin Türevlerinin Sentezi.....	44
Şekil II.66 α -Bromo-3-asetilkumarin Türevlerini Kullanarak Biskumarinlerin Sentezi.....	45
Şekil II.67 3-Sübstitüekumarin Türevlerine Diels-Alder Katılma Reaksiyonu	46
Şekil II.68 Kumarinlerin Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu.....	47
Şekil II.69 Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu ile Kumarin[4,3-c]piridin Sentezi	47
Şekil II.70 Kırmızı Floresans Gösteren 4-Siyanokumarin Türevlerinin Sentezi.....	48

Şekil II.71 Kumarin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi	48
Şekil II.72 Kumarin-Kalkon Türevlerinin Sentezi.....	49
Şekil II.73 Kumarin Konjüge Porfirin Türevlerinin Sentezi	50
Şekil II.74 Kumarin ve 7-Hidroksikumarin'in Elektronik Absorpsiyon Spektrumu	51
Şekil II.75 7-Hidroksikumarin'in Tautomerleri.....	52
Şekil II.76 6,7-Dihidroksikumarin'in Tautomerleri.....	52
Şekil II.77 Kumarinin Karbon Atomlarının Numaralandırılması.....	53
Şekil II.78 Kumarin'e Ait ¹ H NMR Spektrumu	54
Şekil II.79 7-Hidroksi-4-metilkumarin Bileşiğinin MeOH-su Çözeltilisinde Floresans Spektrumuna pH Etkisi. pH: 1 (eğri a), ph: 10,5 (eğri d)	55
Şekil II.80 Fenprokumon, Warfarin ve Novobiyosin.....	56
Şekil II.81 Karbokromen	56
Şekil II.82 Estradiol, 4-Etil-3-(4-hidroksifenil)-7-hidroksikumarin ve Kumestrol ...	56
Şekil II.83 Pedersen Tarafından Sentezlenen İlk Taç Eter.....	58
Şekil II.84 Bazı Taç Eter Bileşikleri	59
Şekil II.85 Podand ve Kriptand.....	59
Şekil II.86 Williamson Eter Sentezi.....	60
Şekil II.87 Taç Eterlerin Sentezi İçin Bazı Yöntemler	60
Şekil II.88 Dibenzo-18-taç-6'nın Hidrojenasyonu	61
Şekil II.89 Template Etki Prensibi.....	61
Şekil II.90 Template Etki ile Halka Kapanması	62
Şekil II.91 Taç Eterin Faz Transfer Katalizi Olarak Kullanımı.....	63
Şekil II.92 Ftalosiyanın, Porfirin ve Porfirazin Moleküllerinin Yapıları.....	64
Şekil II.93 Ftalosiyanın Sentezinde Kullanılan Bazı Başlangıç Maddeleri	65
Şekil II.94 Sübstitüe Ftalonitril Sentezi	66
Şekil II.95 4,5-Disübstitüe Ftalonitrillerin Sentezi	66
Şekil II.96 3,6-Disübstitüe Ftalonitrillerin Sentezi	66
Şekil II.97 Ftalonitril'den İzoindolindiimin Türevlerinin Sentezi.....	67
Şekil II.98 Ftalik Anhidrit'ten İzoindolindiimin Türevlerinin Sentezi	67
Şekil II.99 Metalli Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması	67
Şekil II.100 Metalsiz Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması	68
Şekil II.101 Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi.....	69
Şekil II.102 Lityum/Pentanol Ortamında Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi.....	70

Şekil II.103 Silisyum Metalli Ftalosiyanın.....	71
Şekil II.104 Okso(ftalosiyanınato)titanyum (IV) Sentezi	72
Şekil II.105 Non-periferal (α) ve Periferal (β) Tetrasüstitüe Ftalosiyanın Türevleri.....	73
Şekil II.106 Tetrasüstitüe Ftalosiyanınların D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s Simetrik İzomerleri	74
Şekil II.107 Periferal Oktasüstitüe Ftalosiyanınlar	75
Şekil II.108 Oktahidroksi Ftalosiyanın	76
Şekil II.109 Non-periferal Oktasüstitüe Ftalosiyanınlar	77
Şekil II.110 Oktapentiltiyo Süstitüe Ftalosiyanın Mangan (III) Asetat ve Titanyum (IV) Oksit	78
Şekil II.111 Hekzadekasüstitüe Ftalosiyanınlar.....	79
Şekil II.112 Naftalosiyanınlar.....	80
Şekil II.113 İki Farklı Süstitüentin İstatiksel Kondenzasyonu İle Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	81
Şekil II.114 Hekzakis(alkiltiyo) Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	81
Şekil II.115 Asimetrik 2-(4'-hidroksifenil)-9,16,23-trifenoksiftalosiyanınato çinko(II) Sentezi	82
Şekil II.116 Tetrakarboksilik Asit Süstitüe Ftalosiyanınlar	83
Şekil II.117 Oktakarboksilik Asit Süstitüe Ftalosiyanınlar	84
Şekil II.118 Hekzadekakaroksilik Asit Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	84
Şekil II.119 Suda Çözünür Tetrasülfonat Süstitüe Ftalosiyanın.....	85
Şekil II.120 Suda Çözünür Oktakatyonik Ftalosiyanın.....	86
Şekil II.121 Suda Çözünür Aksiyel Süstitüe Si (IV) Ftalosiyanın.....	87
Şekil II.122 Suda Çözünür Asimetrik Siklodekstrin Süstitüe Ftalosiyanın	88
Şekil II.123 7-Oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin Süstitüe Ftalosiyanınlar	89
Şekil II.124 7-Tiyo- ve 7-Okso-4-metilkumarin Süstitüe Ftalosiyanınlar	90
Şekil II.125 Küre Tipi Binükleer Ftalosiyanın	91
Şekil II.126 Hekzamer Ftalosiyanın.....	92
Şekil II.127 Taç Eter-Tetratiyafulvalen Süstitüe Ftalosiyanınlar	94
Şekil II.128 Ferrosen Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanın	95
Şekil II.129 Ftalosiyanın Mikrodalga Sentezi	96
Şekil II.130 Q ve B Bandı Geçişleri.....	97

Şekil II.131 (a) Metalsiz Ftalosiyanin, (b) Metalli Ftalosiyanin UV/Vis Spektrumu.	98
Şekil II.132 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktakis(hekzilsülfanil)ftalosiyanin Türevleri.....	99
Şekil II.133 Çeşitli Çinko Metalli Ftalosiyaninler.....	102
Şekil II.134 (a) DMSO ve (b) THF İçinde ZnOEPc için, (c) THF İçinde ZnOPPc İçin UV/Vis Spektrumu	104
Şekil II.135 Polioksi Zincirleri ile Tetra- ve Oktasüstitüe Ftalosiyanin Bileşikleri.....	105
Şekil II.136 Oktasüstitüe Ftalosiyanin İçin Toluen, Metanol, DCM ve DMSO İçinde UV/Vis Spektrumu.....	105
Şekil II.137 Tetrasüstitüe Ftalosiyanin Bileşiğinin Metanoldeki Çözeltilisine Triton X-100 İlavesi İle Agregasyondaki Değişim	106
Şekil II.138 Tetrasüstitüe Ftalosiyanin Bileşiğinin Farklı Konsantrasyonlarda DMSO’da Agregasyon Davranışı	106
Şekil II.139 4-(1-Naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalonitril ve 2,9,16,23-Tetrakis[4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalosiyanin Bileşiklerinin UV/Vis Absorpsiyon Spektrumu (a) DMSO, (b) MeOH, (c) Su.....	108
Şekil II.140 2,9,16,23-Tetrakis[4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalosiyanin Bileşiği İçin Metanol: Su Karışımında Agregasyon Çalışması.....	109
Şekil II.141 Oktakis(4-karboksifenoksi)ftalosiyanin ile β -Siklodekstrin Bileşikleri.....	109
Şekil II.142 Suda (pH:12) β -Siklodekstrin İlavesi ile Oktakis(4-karboksifenoksi)ftalosiyanin Bileşiğinin Absorpsiyon Spektrumundaki Değişim.....	110
Şekil II.143 Psoralen	110
Şekil II.144 Singlet Oksijen Oluşturan Rose bengal, Metilen Mavisi ve Akridin...	111
Şekil II.145 Halkalı Tetraپیroller ve Yapısal Türevleri	111
Şekil II.146 Uyarıcıdan Oksijen Molekülüne Enerji Transfer Diyagramı	112
Şekil III.1 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in Sentezi	115
Şekil III.2 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in FT-IR Spektrumu	116

Şekil III.3 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in MALDI-TOF Spektrumu	116
Şekil III.4 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in ¹ H-NMR Spektrumu	117
Şekil III.5 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in UV/Vis Spektrumu	117
Şekil III.6 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in Floresans Spektrumu	118
Şekil III.7 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin Sentezi.....	119
Şekil III.8 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin FT-IR Spektrumu	119
Şekil III.9 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin MALDI-TOF Spektrumu	119
Şekil III.10 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge).....	120
Şekil III.11 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)	120
Şekil III.12 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin UV/Vis Spektrumu	121
Şekil III.13 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin Floresans Spektrumu	121
Şekil III.14 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a) ve Metal Komplekslerinin (2b, 2c) Sentezi	122
Şekil III.15 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a)'nın FT-IR Spektrumu	122
Şekil III.16 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a)'nın MALDI-TOF Spektrumu	123
Şekil III.17 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	123
Şekil III.18 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (2a)'nın Floresans Spektrumu	123

Şekil III.19	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (2b)'nin FT-IR Spektrumu	124
Şekil III.20	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (2b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	125
Şekil III.21	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (2b)'nin UV/Vis Spektrumu	125
Şekil III.22	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (2b)'nin Floresans Spektrumu	125
Şekil III.23	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato kobalt (II) (2c)'nin FT-IR Spektrumu.....	126
Şekil III.24	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato kobalt (II) (2c)'nin UV/Vis Spektrumu	127
Şekil III.25	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato (2d) ve Çinko Kompleksi (2e)'nin Sentezi	128
Şekil III.26	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato (2d)'nin FT-IR Spektrumu....	128
Şekil III.27	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato (2d)'nin UV/Vis Spektrumu..	129
Şekil III.28	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato (2d)'nin Floresans Spektrumu	129
Şekil III.29	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (2e)'nin FT-IR Spektrumu	130
Şekil III.30	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (2e)'nin MALDI-TOF Spektrumu	130
Şekil III.31	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (2e)'nin UV/Vis Spektrumu	131
Şekil III.32	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (2e)'nin Floresans Spektrumu	131

Şekil III.33 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün Sentezi .	132
Şekil III.34 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün FT-IR Spektrumu	132
Şekil III.35 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün MALDI-TOF Spektrumu	133
Şekil III.36 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	133
Şekil III.37 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün UV/Vis Spektrumu	134
Şekil III.38 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün Floresans Spektrumu	134
Şekil III.39 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün Sentezi.....	135
Şekil III.40 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün FT-IR Spektrumu	135
Şekil III.41 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün MALDI-TOF Spektrumu	136
Şekil III.42 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge).....	136
Şekil III.43 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)	137
Şekil III.44 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün UV/Vis Spektrumu	137
Şekil III.45 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün Floresans Spektrumu	138
Şekil III.46 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (4a) ve Metal Komplekslerinin (4b, 4c) Sentezi	139
Şekil III.47 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (4a)'nın FT-IR Spektrumu	139
Şekil III.48 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (4a)'nın MALDI-TOF Spektrumu	140
Şekil III.49 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (4a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	140

Şekil III.50	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (4a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	140
Şekil III.51	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato çinko (II) (4b)'nin FT-IR Spektrumu	141
Şekil III.52	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato çinko (II) (4b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	142
Şekil III.53	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato çinko (II) (4b)'nin UV/Vis Spektrumu	142
Şekil III.54	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato çinko (II) (4b)'nin Floresans Spektrumu	142
Şekil III.55	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato kobalt (II) (4c)'nin FT-IR Spektrumu.....	143
Şekil III.56	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninato kobalt (II) (4c)'nin UV/Vis Spektrumu	143
Şekil III.57	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyenin (4d) ve Çinko Kompleksinin (4e) Sentezi.....	144
Şekil III.58	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyenin (4d)'nin FT-IR Spektrumu	145
Şekil III.59	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyenin (4d)'nin UV/Vis Spektrumu.....	145
Şekil III.60	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyenin (4d)'nin Floresans Spektrumu	145
Şekil III.61	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e)'nin FT-IR Spektrumu	146
Şekil III.62	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e)'nin UV/Vis Spektrumu	147
Şekil III.63	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksi-fenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e)'nin Floresans Spektrumu	147

Şekil III.64 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in Sentezi.....	148
Şekil III.65 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in FT-IR Spektrumu	148
Şekil III.66 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in MALDI-TOF Spektrumu	149
Şekil III.67 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in ¹ H-NMR Spektrumu	149
Şekil III.68 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in UV/Vis Spektrumu	150
Şekil III.69 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in Floresans Spektrumu	150
Şekil III.70 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın Sentezi.....	151
Şekil III.71 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın FT-IR Spektrumu.....	151
Şekil III.72 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın MALDI-TOF Spektrumu	152
Şekil III.73 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge).....	152
Şekil III.74 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	153
Şekil III.75 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın UV/Vis Spektrumu	153
Şekil III.76 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın UV/Vis Spektrumu	154
Şekil III.77 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a) ve Metal Komplekslerinin (6b ve 6c) Sentezi.....	155
Şekil III.78 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)'nın FT-IR Spektrumu	155
Şekil III.79 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)'nın MALDI-TOF Spektrumu	156

Şekil III.80	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	156
Şekil III.81	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)'nın Floresans Spektrumu.....	156
Şekil III.82	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)'nin FT-IR Spektrumu	157
Şekil III.83	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	158
Şekil III.84	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)'nin UV/Vis Spektrumu	158
Şekil III.85	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)'nin Floresans Spektrumu	159
Şekil III.86	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (6c)'nin FT-IR Spektrumu.....	160
Şekil III.87	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (6c)'nin UV/Vis Spektrumu	160
Şekil III.88	p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (7)'in Sentezi.....	161
Şekil III.89	p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (7)'in FT-IR Spektrumu.....	161
Şekil III.90	p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (7)'in UV/Vis Spektrumu ...	161
Şekil III.91	p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (7)'in Floresans Spektrumu.	162
Şekil III.92	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in Sentezi.....	163
Şekil III.93	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in FT-IR Spektrumu	163
Şekil III.94	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in MALDI-TOF Spektrumu	163
Şekil III.95	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in ¹ H-NMR Spektrumu	164
Şekil III.96	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in UV/Vis Spektrumu	164
Şekil III.97	7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in Floresans Spektrumu	165

Şekil III.98 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un Sentezi.....	166
Şekil III.99 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un FT-IR Spektrumu	166
Şekil III.100 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un MALDI-TOF Spektrumu	167
Şekil III.101 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)	167
Şekil III.102 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	168
Şekil III.103 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un UV/Vis Spektrumu	168
Şekil III.104 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un Floresans Spektrumu	169
Şekil III.105 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanin (9a) ve Metal Komplekslerinin (9b ve 9c) Sentezi.....	170
Şekil III.106 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanin (9a)'nın FT-IR Spektrumu	170
Şekil III.107 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanin (9a)'nın MALDI-TOF Spektrumu	171
Şekil III.108 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanin (9a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	171
Şekil III.109 (6a) ve (9a)'nın UV/Vis Spektrumu	172
Şekil III.110 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanin (9a)'nın Floresans Spektrumu.....	172
Şekil III.111 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (9b)'nin FT-IR Spektrumu	173
Şekil III.112 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (9b)'nin UV/Vis Spektrumu	173
Şekil III.113 (6b) ve (9b)'nin UV/Vis Spektrumu.....	174
Şekil III.114 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (9b)'nin Floresans Spektrumu	174

Şekil III.115	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (9c)'nin FT-IR Spektrumu.....	175
Şekil III.116	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (9c)'nin UV/Vis Spektrumu	175
Şekil III.117	(6c) ve (9c)'nin UV/Vis Spektrumu	176
Şekil III.118	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un Sentezi.....	177
Şekil III.119	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un FT-IR Spektrumu.....	177
Şekil III.120	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un MALDI-TOF Spektrumu	177
Şekil III.121	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)	178
Şekil III.122	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	178
Şekil III.123	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un UV/Vis Spektrumu	179
Şekil III.124	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un Floresans Spektrumu	179
Şekil III.125	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (10a) ve Çinko Kompleksinin (10b) Sentezi ...	180
Şekil III.126	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (10a)'nın FT-IR Spektrumu	181
Şekil III.127	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (10a)'nın MALDI-TOF Spektrumu.....	181
Şekil III.128	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (10a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	182
Şekil III.129	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (10a)'nın Floresans Spektrumu	182
Şekil III.130	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (10b)'nin FT-IR Spektrumu.....	183

Şekil III.131	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (10b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	183
Şekil III.132	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (10b)'nin UV/Vis Spektrumu	184
Şekil III.133	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (10b)'nin Floresans Spektrumu ..	184
Şekil III.134	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in Sentezi.....	185
Şekil III.135	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in FT-IR Spektrumu	185
Şekil III.136	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in MALDI-TOF Spektrumu	186
Şekil III.137	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)	186
Şekil III.138	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	187
Şekil III.139	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in UV/Vis Spektrumu	187
Şekil III.140	7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in Floresans Spektrumu	188
Şekil III.141	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanim (11a) ve Çinko Kompleksinin (11b) Sentezi ...	189
Şekil III.142	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanim (11a)'nın FT-IR Spektrumu	189
Şekil III.143	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanim (11a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	190
Şekil III.144	(10a) ve (11a)'nın UV/Vis Spektrumu	190
Şekil III.145	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanim (11a)'nın Floresans Spektrumu	190
Şekil III.146	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (11b)'nin FT-IR Spektrumu.....	191

Şekil III.147	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (11b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	192
Şekil III.148	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (11b)'nin UV/Vis Spektrumu	192
Şekil III.149	(10b) ve (11b)'nin UV/Vis Spektrumu.....	193
Şekil III.150	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (11b)'nin Kloroform İçinde Floresans Spektrumu	193
Şekil III.151	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (11b)'nin DMF İçinde Floresans Spektrumu	193
Şekil III.152	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin Sentezi.....	194
Şekil III.153	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin FT-IR Spektrumu.....	195
Şekil III.154	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin MALDI-TOF Spektrumu	195
Şekil III.155	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)	196
Şekil III.156	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	196
Şekil III.157	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin UV/Vis Spektrumu	197
Şekil III.158	7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin Floresans Spektrumu	197
Şekil III.159	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanim Metal Komplekslerinin (12a, 12b ve 12c) Sentezi.....	198
Şekil III.160	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (12a)'nın FT-IR Spektrumu	198
Şekil III.161	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (12a)'nın UV/Vis Spektrumu	199

Şekil III.162	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (12a)’nın Floresans Spektrumu...	199
Şekil III.163	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (12b)’nin FT-IR Spektrumu	200
Şekil III.164	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (12b)’nin MALDI-TOF Spektrumu	200
Şekil III.165	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (12b)’nin UV/Vis Spektrumu	201
Şekil III.166	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (12c)’nin FT-IR Spektrumu	202
Şekil III.167	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (12c)’nin MALDI-TOF Spektrumu	202
Şekil III.168	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (12c)’nin UV/Vis Spektrumu	203
Şekil III.169	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün Sentezi.....	204
Şekil III.170	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün FT-IR Spektrumu.....	204
Şekil III.171	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün MALDI-TOF Spektrumu	204
Şekil III.172	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün ¹ H- NMR Spektrumu (Aromatik bölge).....	205
Şekil III.173	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün ¹ H- NMR Spektrumu (Alifatik bölge)	205
Şekil III.174	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün UV/Vis Spektrumu	206
Şekil III.175	7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)’ün Floresans Spektrumu	206
Şekil III.176	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)- kumarin]ftalosiyanim Metal Komplekslerinin (13a, 13b ve 13c) Sentezi.....	207

Şekil III.177	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (13a)'nın FT-IR Spektrumu.....	208
Şekil III.178	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (13a)'nın UV/Vis Spektrumu	208
Şekil III.179	(12a) ve (13a)'nın UV/Vis Spektrumu	209
Şekil III.180	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (13a)'nın Kloroform İçinde Floresans Spektrumu	209
Şekil III.181	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (13a)'nın DMF İçinde Floresans Spektrumu	209
Şekil III.182	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (13b)'nin FT-IR Spektrumu	210
Şekil III.183	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (13b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	211
Şekil III.184	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (13b)'nin UV/Vis Spektrumu	211
Şekil III.185	(12b) ve (13b)'nin UV/Vis Spektrumu.....	212
Şekil III.186	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (13c)'nin FT-IR Spektrumu	213
Şekil III.187	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (13c)'nin UV/Vis Spektrumu	213
Şekil III.188	(12c) ve (13c)'nin UV/Vis Spektrumu	214
Şekil III.189	4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)'ün Sentezi	214
Şekil III.190	4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)'ün FT-IR Spektrumu	215
Şekil III.191	4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	215
Şekil III.192	4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)'ün UV/Vis Spektrumu	216
Şekil III.193	4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14)'ün Floresans Spektrumu	216

Şekil III.194	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (14a) ve Metal Komplekslerinin (14b ve 14c) Sentezi...	217
Şekil III.195	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (14a)'nın FT-IR Spektrumu	217
Şekil III.196	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (14a)'nın UV/Vis Spektrumu	218
Şekil III.197	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (14a)'nın Floresans Spektrumu	218
Şekil III.198	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)'nin FT-IR Spektrumu.....	219
Şekil III.199	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	219
Şekil III.199	(Devam) 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	220
Şekil III.200	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)'nin UV/Vis Spektrumu	220
Şekil III.201	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (14b)'nin Floresans Spektrumu.....	220
Şekil III.202	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato kobalt (II) (14c)'nin FT-IR Spektrumu.....	221
Şekil III.203	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato kobalt (II) (14c)'nin UV/Vis Spektrumu	221
Şekil III.204	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (14d)'nin Sentezi	222
Şekil III.205	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (14d)'nin FT-IR Spektrumu	222
Şekil III.206	2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (14d)'nin UV/Vis Spektrumu	223
Şekil III.207	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in Sentezi	223
Şekil III.208	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in FT-IR Spektrumu	224
Şekil III.209	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in MALDI-TOF Spektrumu	224

Şekil III.210	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge)	225
Şekil III.211	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik bölge)	225
Şekil III.212	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in UV/Vis Spektrumu	226
Şekil III.213	4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in Floresans Spektrumu	226
Şekil III.214	2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (15a)'nın Sentezi	227
Şekil III.215	2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (15a)'nın FT-IR Spektrumu	227
Şekil III.216	2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (15a)'nın UV/Vis Spektrumu	228
Şekil III.217	2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (15a)'nın Floresans Spektrumu.....	228
Şekil III.218	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın Sentezi.....	229
Şekil III.219	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın FT-IR Spektrumu..	229
Şekil III.220	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın MALDI-TOF Spektrumu	230
Şekil III.221	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın ¹ H-NMR Spektrumu	230
Şekil III.222	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın UV/Vis Spektrumu	231
Şekil III.223	4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın Floresans Spektrumu	231
Şekil III.224	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanim (16a) ve Metal Komplekslerinin (16b ve 16c) Sentezi	232
Şekil III.225	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanim (16a)'nın FT-IR Spektrumu	232
Şekil III.226	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanim (16a)'nın UV/Vis Spektrumu	233
Şekil III.227	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanim (16a)'nın Floresans Spektrumu	233

Şekil III.228	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (16b)'nin FT-IR Spektrumu	234
Şekil III.229	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (16b)'nin MALDI-TOF Spektrumu	235
Şekil III.230	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (16b)'nin UV/Vis Spektrumu	235
Şekil III.231	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (16b)'nin Floresans Spektrumu	236
Şekil III.232	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (16c)'nin FT-IR Spektrumu.....	237
Şekil III.233	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (16c)'nin UV/Vis Spektrumu	237
Şekil III.234	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (16d)'nin Sentezi	238
Şekil III.235	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (16d)'nin FT-IR Spektrumu.....	238
Şekil III.236	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (16d)'nin UV/Vis Spektrumu	239
Şekil III.237	4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)'nin Sentezi.....	239
Şekil III.238	4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)'nin FT-IR Spektrumu	240
Şekil III.239	4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)'nin UV/Vis Spektrumu	240
Şekil III.240	4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)'nin Floresans Spektrumu	240
Şekil III.241	4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in Sentezi.....	241
Şekil III.242	4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in FT-IR Spektrumu	242
Şekil III.243	4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in ¹ H- NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)	242

Şekil III.244 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in ¹ H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge).....	243
Şekil III.245 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in UV/Vis Spektrumu	243
Şekil III.246 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in Floresans Spektrumu	244
Şekil III.247 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (18a) Sentezi	245
Şekil III.248 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (18a) FT-IR Spektrumu	245
Şekil III.249 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (18a)'nın UV/Vis Spektrumu.....	246
Şekil III.250 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (18a)'nın Floresans Spektrumu.....	246
Şekil IV.1 10'a KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim ...	267
Şekil IV.2 (a) 10'a KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 10'a NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 341 nm)	267
Şekil IV.3 10a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim	268
Şekil IV.4 10b'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim	269
Şekil IV.5 (a) 10b'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 612 nm), (b) 10b'ye KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 706 nm)	270
Şekil IV.6 (a) 10b'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 612 nm), (b) 10b'ye NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 706 nm)	270
Şekil IV.7 11'e KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim ...	271
Şekil IV.8 (a) 11'e KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 11'e NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 342 nm)	272
Şekil IV.9 11a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim	273
Şekil IV.10 11b'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim.....	274

Şekil IV.11 (a) 11b'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) 11b'ye KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 714 nm)	275
Şekil IV.12 (a) 11b'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) 11b'ye NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 714 nm)	275
Şekil IV.13 12'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim	276
Şekil IV.14 (a) 12'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 12'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 344 nm)..	277
Şekil IV.15 12a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim.....	278
Şekil IV.16 (a) 12a'ya KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 615 nm), (b) 12a'ya KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 691 nm)	278
Şekil IV.17 (a) 12a'ya NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 615 nm), (b) 12a'ya NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 691 nm)	278
Şekil IV.18 13'e KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim	281
Şekil IV.19 (a) 13'e KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 13'e NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 342 nm)..	281
Şekil IV.20 13a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim.....	282
Şekil IV.21 (a) 13a'ya KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) 13a'ya KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 707 nm)	283
Şekil IV.22 (a) 13a'ya NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) 13a'ya NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 707 nm)	283

TABLÖLAR

SAYFA NO

Tablo II.1 Kumarin, 7-Hidroksikumarin ve 6,7-Dihidroksikumarin'in Etanoldeki Band Maksimumları.....	51
Tablo II.2 Kumarin İçin ^{13}C -NMR'da Gözlenen Kimyasal Kaymalar.....	53
Tablo II.3 Taç Eterlerin IUPAC ve Pedersen'e Göre Adlandırılması.....	58
Tablo II.4 Ftalosiyenin MALDI-TOF Spektroskopisinde Kullanılan Matriksler ...	101
Tablo II.5 Çeşitli Çözücülerde ZnPc'nin Kırmızıya Kayma Polarizasyonu. ZnPc İçin Buhar λ_Q band=660 nm	103
Tablo IV.1 Çinko Metalli Ftalosiyeninlerin (2b, 2e, 4b, 4e, 6b, 9b, 10b, 11b, 12a ve 13a) Absorbsiyon, Emisyon, Uyarma Dalga Boyları ve Stokes Kaymaları.....	285
Tablo IV.2 Çinko Metalli Ftalosiyeninlerin (14b, 15a ve 16b) Absorbsiyon, Emisyon, Uyarma Dalga Boyları ve Stokes Kaymaları (DMF içinde).....	292

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

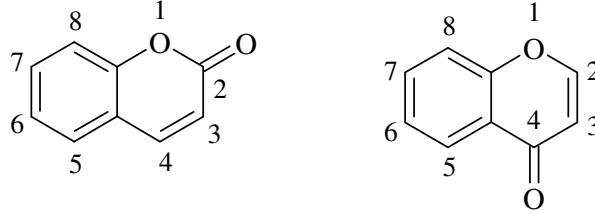
Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), birçok bitki ve baharat çeşidinde bulunan, güzel kokulu bir bileşiktir [1]. Mükemmel biyolojik ve tıbbi aktivitelerinin yanı sıra termal kararlılık ve optik özelliklere sahip olan kumarin ve türevleri organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar [2].

Benzo- α -piron grubunun temel maddesi olan kumarin, ilk kez 1820’de tonka fasulyesinden izole edilmiştir. Bir piron halkası (bir oksijen atomu ve beş sp^2 hibrit karbonları içeren altı üyeli heterosiklik halka) ile bir benzen halkasından oluşan benzopironların iki türü vardır:

(1) Benzo- α -piron, genellikle *kumarin* olarak adlandırılır

(2) Benzo- γ -piron, genellikle *kromon* olarak adlandırılır.

İki yapı arasındaki tek fark heterohalkadaki karbonil grubunun pozisyonudur [3].



Benzo- α -piron (kumarin)

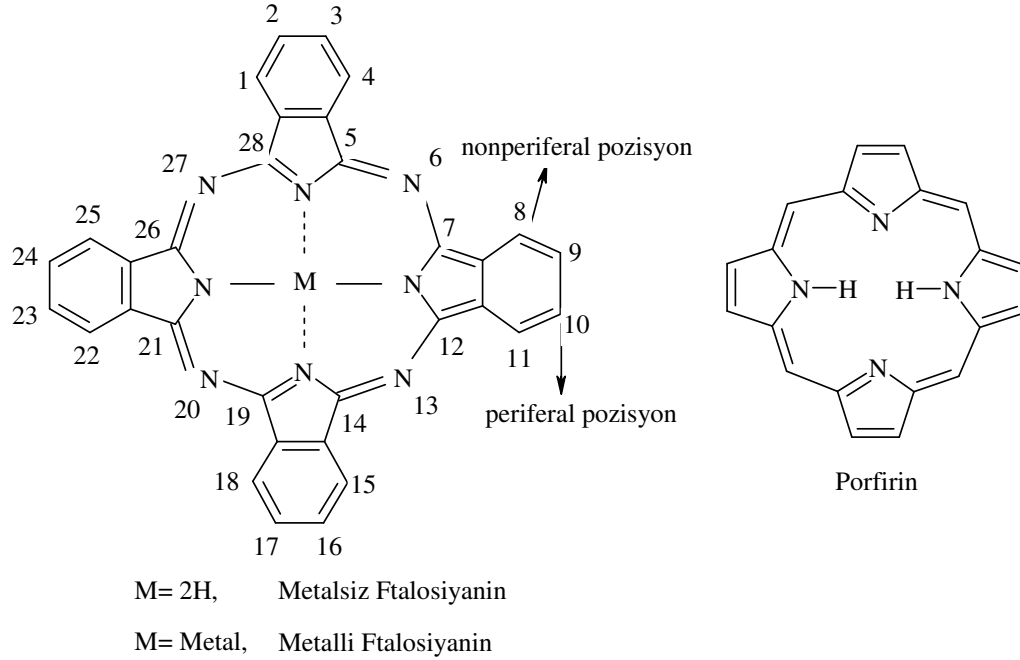
Benzo- γ -piron (kromon)

Şekil I.1 Benzo- α -piron (kumarin) ve Benzo- γ -piron (kromon) Yapıları

Kumarin ilk kez 1868’de Perkin reaksiyonu ile salisilaldehit’ten sentezlenmiştir ve birçok basit kumarin türevinin sentezinde hala bu yöntem kullanılmaktadır [4].

Ftalosiyanın dört iminoizindolin biriminden oluşmuş, simetrik makro halkalı bir yapıdır. Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlere (örneğin hemoglobin, klorofil a ve vitamin B₁₂) benzerler fakat doğada bulunmazlar. Porphirine ilave olarak ftalosiyaninde dört *meso* pozisyonunun her birinde dört azot atomu ve dört benzen

halkası bulunmaktadır. Ftalosiyaninler için tetrabenzotetraazaporfirin terimi de bazen tercih edilmektedir. Ftalosiyaninler 18 π elektronu konjüge sistemine sahip olup Hückel teorisine göre $(4n+2)\pi$ aromatik davranış gösterirler. Ftalosiyanin terimi ilk kez 1937’de Linstead tarafından kullanılmıştır. Linstead ftalosiyanin ismini, *phthal* ön eki [çeşitli ftalik asit türevi başlangıç maddelerinden oluştuğunu vurgulamak için orijinali Yunanca *naphtha* (mineral yağı)] ve Yunanca *cyanine* (mavi) ön ekinin birleşimi olarak düşünmüştür [5].



Şekil I.2 Ftalosiyanin ve Porfirin Yapıları

Metalsiz ftalosiyanin ilk kez 1907’de, 2-siyanobenzamid’in hazırlanması sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. 1927’de 1,2-dibromobenzen ile bakır (I) siyanür’ün piridin içinde ısıtılmasıyla bakır metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Robertson, X-Ray dağılım tekniğini kullanarak ftalosiyanin yapısını tayin etmiştir [6]. Mavi-yeşil boyar madde olan ftalosiyaninler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olduklarından çeşitli alanlarda geniş uygulama alanı bulmaktadırlar [7].

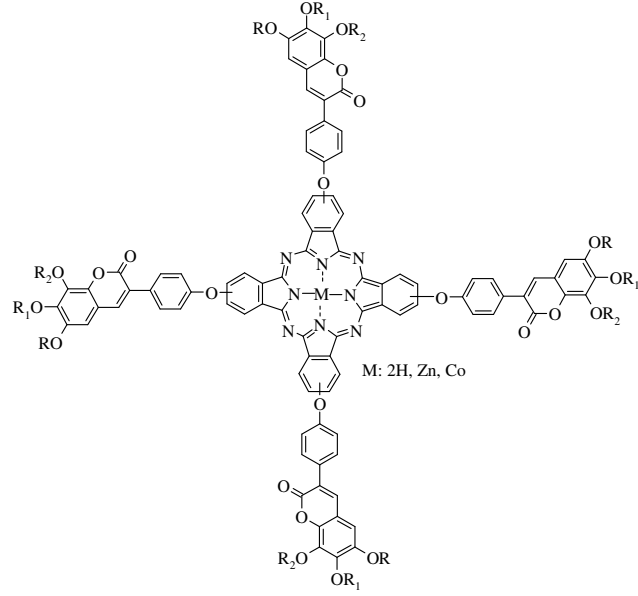
Bu çalışma kapsamında; 4-hidroksifenilasetik asit’in 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan sırasıyla p-[(3,4-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve p-[(2,3-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit elde edilmiştir. Bu bileşiklerin uygun aldehitlerle (2,3-dihidroksibenzaldehit, 2,4-

dihidroksibenzaldehit, 2,5-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit) Perkin reaksiyonundan 6-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin sentezlenmiştir. Bu orjinal kumarinler kullanılarak yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]-kumarin ve 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin içeren ftalosiyaninler bazla muamele edilerek kumarin halkası açılmış ve açığa çıkan hidroksil grupları hekzil grubu ile süstitüe edilerek ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artırılmaya çalışılmıştır. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in 4- ve 5- oksijen atomu içeren taç eter türevleri sentezlenerek ilk kez kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir.

Ayrıca 4-hidroksifenilasetik asit ile 4,5-dikloroftalonitrilin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan elde edilen 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril ve 4,5-bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril ligandları kullanılarak yeni ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Karboksilik asit fonksiyonel grubu taşıyan bu ftalosiyaninlerin sodyum tuzları hazırlanarak kanserin fotodinamik tedavisinde uygulama alanı bulabilecek suda çözünür ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril'in 1-hekzantiyol ile reaksiyonundan elde edilen 4-hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril ligandı kullanılarak çinko metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir.

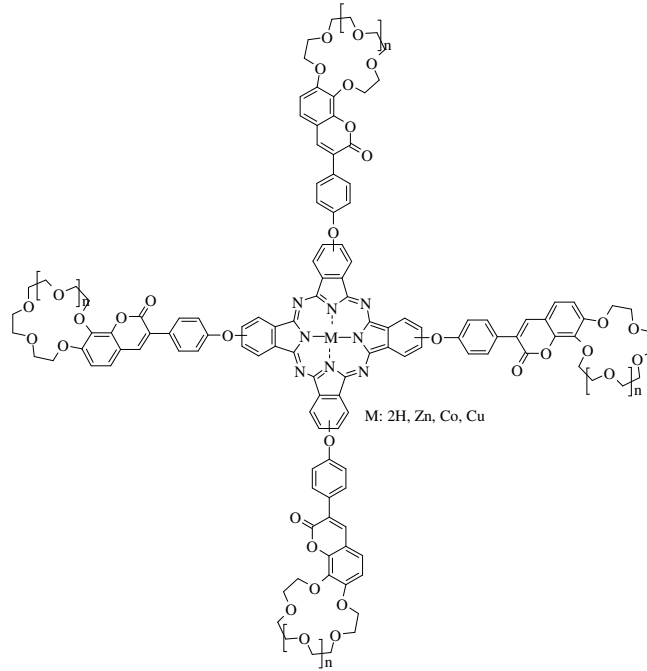
4,5-Bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril ile 2,4-dihidroksibenzaldehit'in Perkin reaksiyonundan elde edilen 4,5-bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril kullanılarak periferel pozisyonda sekiz adet kumarin bulunduran çinko metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir.

Ftalosiyaninler metalsiz ve metalli (M: Zn, Co) olarak hazırlanmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonunda FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Floresans spektroskopisi ile ölçümler yapılarak elde edilen bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir.



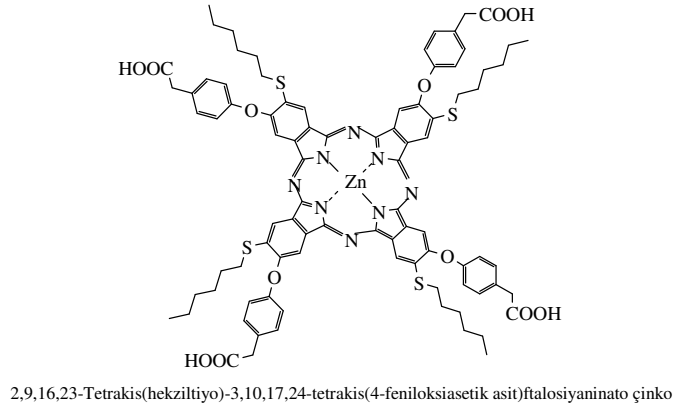
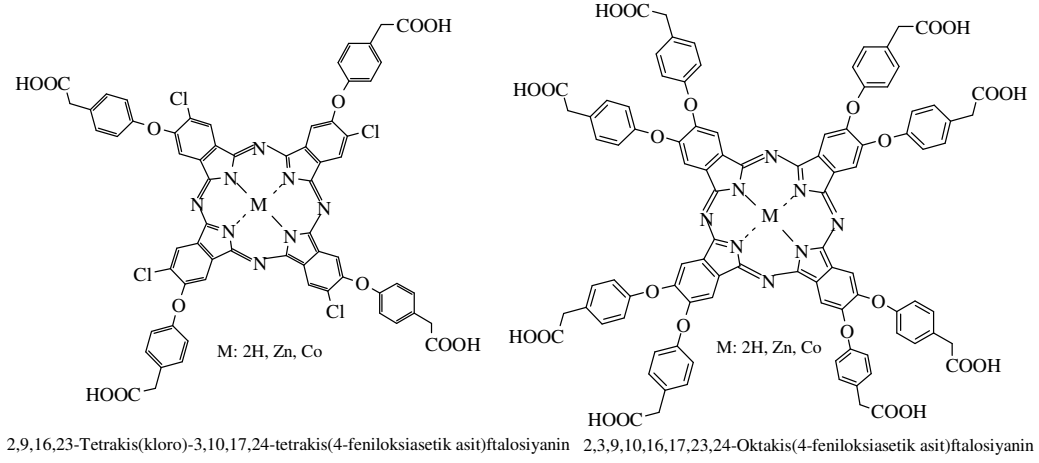
R: $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, R_1, R_2 : H 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
 R_2 : $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, R, R_1 : H 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
 R_1, R_2 : $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, R: H 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
 R_1, R_2 : $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, R: H 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin

Şekil I.3 6-, 8- ve 7,8-Disüstitüekumarin Bileşiklerinden Sentezlenen
Ftalosiyeninler

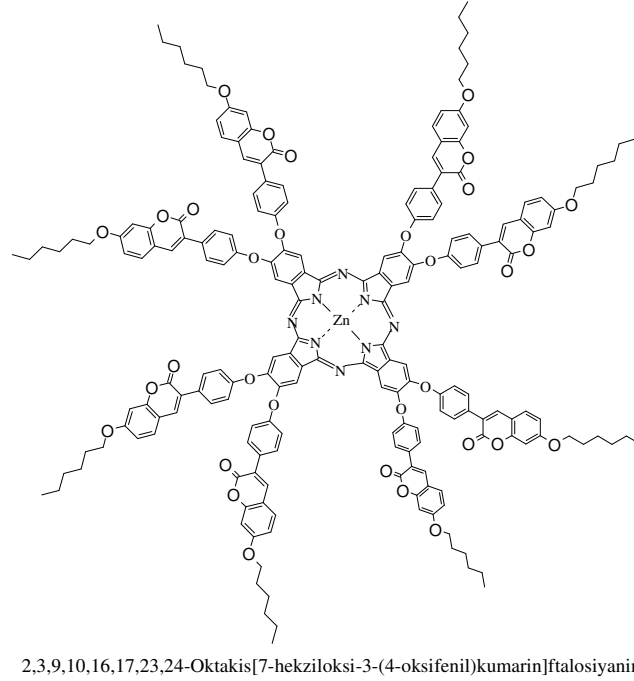


n:0, 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
n:0, 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
n:1, 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin
n:1, 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin

Şekil I.4 Taç Eter Süstitüe Kumarin Bileşiklerinden Sentezlenen Ftalosiyeninler



Şekil I.5 Tetra- ve Oktafeniloksiasetik Asit Süstitüe Ftalosiyaninler



Şekil I.6 Periferal Pozisyonda Sekiz Adet Kumarin Bulunduran Ftalosiyanin

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. KUMARİN

Kumarin, 1822 yılında Vogel tarafından “*Semen Tonca*” (Tonka fasulyesi) adı verilen drogtan izole edilmiştir. Drog Güney Amerika’da yetişen *Fabaceae* familyasından *Dipteryx odorata* (*Coumarouna odorata*) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarıdır. 3-4 cm büyüklükte ve siyahımsı mor renkli olan tohumlar, toz edildikten sonra seyreltik H_2SO_4 ile tüketilir, süzülerek drog parçalarından ayrılan asitli çözeltinin eterle çalkalanması ve eterli fazın uçurulması ile renksiz, prizmatik billurlar halinde kuvvetli kokuya sahip bir madde elde edilmiştir. Elde edilen maddeye ilk defa bu bitkiden izole edildiği için bitkinin cins adına izafeten *kumarin* adı verilmiştir [8].



(a)



(b)

Şekil II.1 (a) Kumarin, (b) Tonka fasulyesi

Oda şartlarında beyaz kristal bir katı olan kumarin, karakteristik bir vanilya kokusuna ve 68-70°C erime noktasına sahiptir. Kumarin çeşitli bitkiler (su teresi, kimyon ve tarçın gibi) ve meyvelerde (çilek, kiraz ve kayısı gibi) bulunmaktadır. Avrupa pazarındaki deodorantların % 57’sinde güzel koku maddesi olarak kullanılmaktadır. Parfüm bağlayıcı, boya ve sprey katkı maddesi olarak, temizlik ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca antibiyotik, analjezik, bronşları genişletici ve iltihap giderici özellikleri, kanser ve AIDS’in tedavisinde potansiyel kullanımı nedeniyle klinik değere de sahiptir [9]. Çoğu kumarin türevleri altı pozisyonundan birinde (3-8 pozisyonları) ek olarak bir oksijen atomu daha

bulundurur. Yaklaşık olarak 35 türevde 7- pozisyonunda oksijen vardır. Bu nedenle 7-hidroksikumarin (umbelliferon), birçok kumarin bileşiğinin temeli olarak kabul edilir [4]. Kumarin ailesi üyelerinin yüzlerce çeşit bitki ve mikroorganizmalardan izole edilmiş olması, bu bileşiklerin adlandırılmasında problemlere neden olur. Birçok kumarin izole edildiği bitkinin Latince ismiyle veya bitkinin yetiştiği yere ait isimle adlandırılır. Bu durum aynı bileşiğin çeşitli isimlere sahip olmasıyla sonuçlanır. Örneğin, 7-hidroksikumarin; umbelliferon (Umbelliferae bitkisinden elde edildiği için), skimmetin ve hydrangin olarak da bilinir. Ana bileşik olan kumarin aşağıda verilen çeşitli şekillerde adlandırılır [10]:

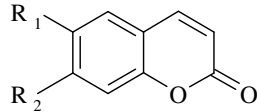
- 2-oxo-1,2-benzo-piran
- 5,6-benzo- α -piron
- 5,6-benzo-2-piron
- 1,2-benzopiron
- 2H-1-benzopiran-2-on
- cis-o-kumarik asit lakton
- 2H-benzo[b]piran-2-on
- kumarinik anhidrit
- 2H-kromen-2-on

II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

II.2.1. Basit Kumarinler

Kumarin halkasında benzen, piron veya hem benzen hem de piron halkalarına değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla meydana gelen kumarinlerdir [11].

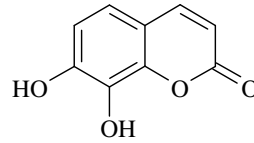
a) Benzen halkası üzerinde hidroksil veya alkoksi grubu bulunan kumarinler:



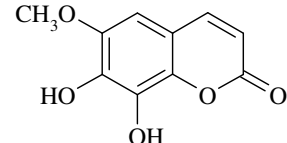
Umbelliferon: R₁: H, R₂: OH

Eskületin: R₁: R₂: OH

Skopoletin: R₁: OCH₃, R₂: OH



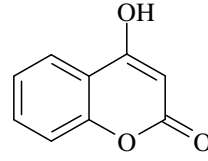
Dafnetin



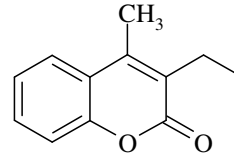
Fraksetin

Şekil II.2 Benzen Halkası Üzerinde Hidroksil veya Alkoksi Grubu Bulunan Kumarinler

b) Piron halkası üzerinde hidroksil veya alkoksi grubu bulunan kumarinler:



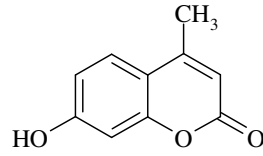
4-Hidroksikumarin



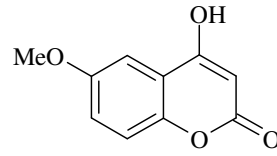
3-Etil-4-metilkumarin

Şekil II.3 Piron Halkası Üzerinde Hidroksil veya Alkoksi Grubu Bulunan Kumarinler

c) Benzen ve piron halkaları üzerinde hidroksil ve alkoksi grubu bulunan kumarinler:



7-Hidroksi-4-metilkumarin

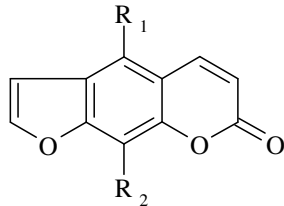


6-Metoksi-4-hidroksikumarin

Şekil II.4 Hem Benzen Hem de Piron Halkaları Üzerinde Hidroksil veya Alkoksi Grubu Bulunan Kumarinler

II.2.2. Benzen ve Piron Halkaları Üzerinde Karışık Sübstitüentler Bulunan Kumarinler

a) Furanokumarinler: Kumarin halkasının furan halkası ile kondenzasyonundan meydana gelen bileşiklerdir. Bu grubun iyi bilinen üyeleri lineer furanokumarin (psoralen) ve onun açısıl izomeri (anjelisin)'dir [11].

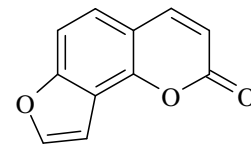


Psoralen: R₁: R₂: H

Ksantotoksin: R₁: R₂: OCH₃

Bergapten: R₁: OCH₃, R₂: H

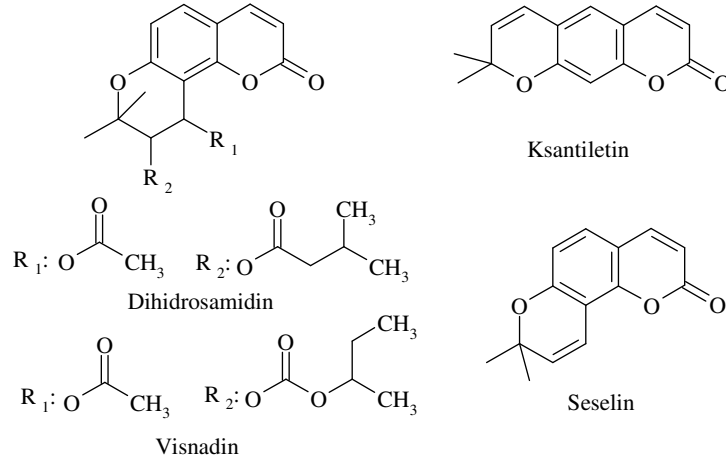
Isopimpinellin: R₁: OCH₃, R₂: OCH₃



Anjelisin

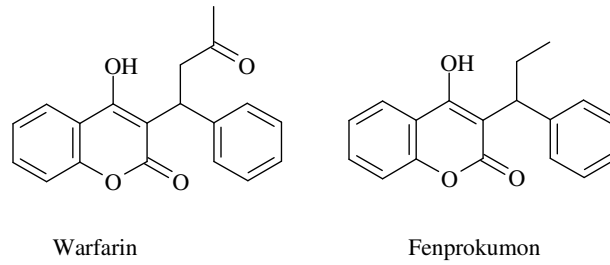
Şekil II.5 Furanokumarinler

- b) Piranokumarinler: Bu grubun üyeleri furanokumarinlerin analoglarıdır ve altı üyeli bir halka içerirler [11].



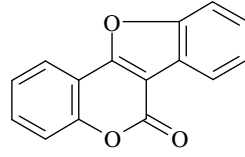
Şekil II.6 Piranokumarinler

- c) Hidroksil veya Aril Sübstitüe Kumarinler: Sentetik bileşik Warfarin, 4-hidroksi grubu içerir. Warfarin kan sulandırıcı olarak insanlarda düşük dozlarda kullanılır. 4-Hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin Fenprokumon'un antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e neden olan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteaza engel olduğu bulunmuştur [10].

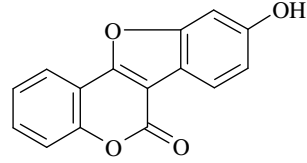


Şekil II.7 Piron Halkasında Hidroksil ve Aril Sübstitüe Kumarinler

Kumestanlar (kumarokumarinler) alfalfa ve ladino yoncasında doğal olarak bulunurlar. Bu grubun önemli bir üyesi olan Kumestrol östrojenik aktivite gösterir [10].



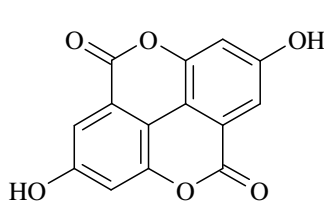
Kumestan



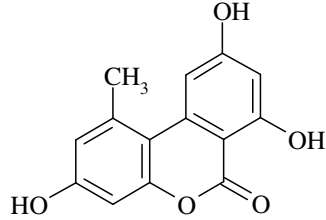
Kumestrol

Şekil II.8 Kumestan ve Kumestrol

d) Benzokumarinler:



Ellagik asit

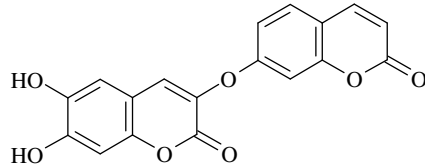


Aeternariyol

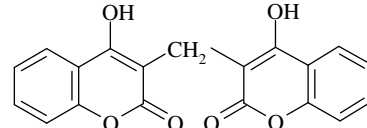
Şekil II.9 Benzokumarinler

II.2.3. Dimer Kumarinler

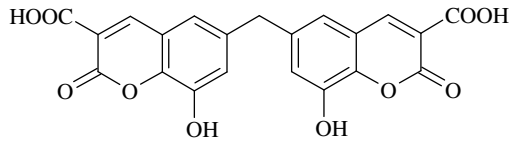
İki kumarin halkasının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevleri meydana gelmektedir [10].



Demetildafnoretin



Dikumarol



6,6'-Metenbis(8-hidroksi-3-karboksikumarin)

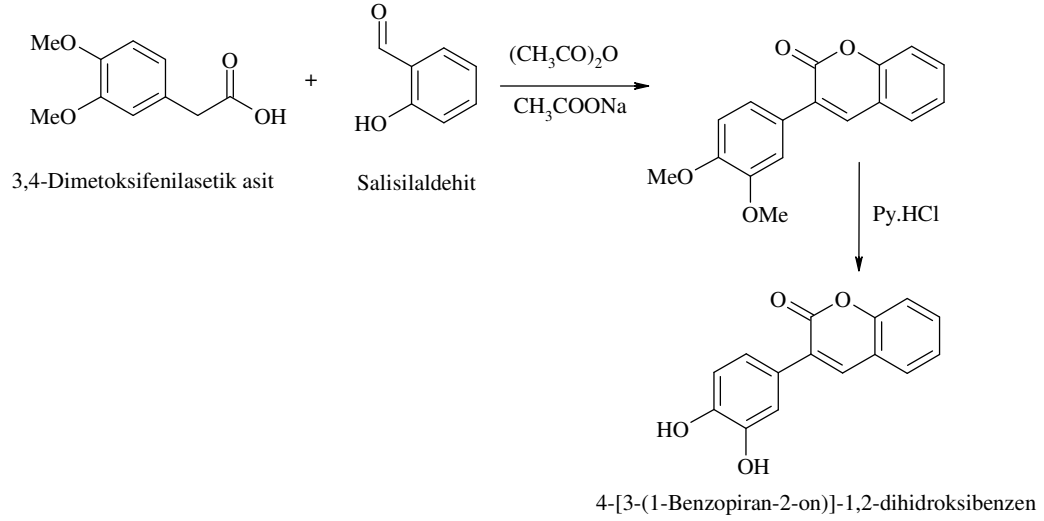
Şekil II.10 Dimer Kumarinler

II.3. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN SENTEZİ

II.3.1. Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

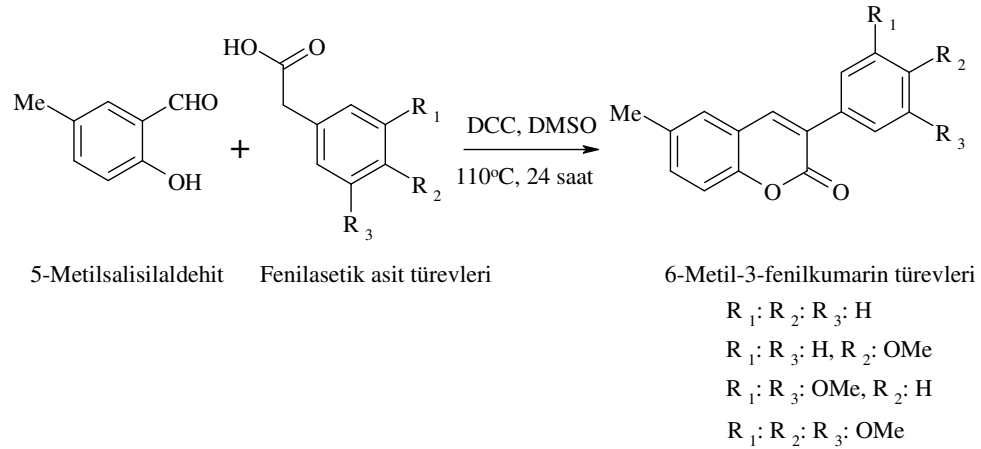
Kumarin türevleri ilk kez 1868'de Perkin reaksiyonu ile sentezlenmiştir ve hala birçok kumarin bu yöntemle elde edilmektedir. Salisilaldehit ve 3,4-

dimetoksifenilasetik asitin asetik anhidrit içinde, sodyum asetat varlığında ısıtılması ile 4-[3-(1-benzopiran-2-on)]-1,2-dihidroksibenzen sentezlenmiştir [12].



Şekil II.11 Perkin Reaksiyonu ile 4-[3-(1-Benzopiran-2-on)]-1,2-dihidroksibenzen Sentezi

Klasik Perkin reaksiyonu ile DMSO/DCC ortamında 6-metil-3-fenilkumarin türevleri elde edilmiştir. Bu reaksiyon 5-metilsalisilaldehit ile fenilasetik asit türevlerinin kondenzasyonundan meydana gelmektedir. DMSO içinde, nem çekici olarak disikloheksilkarbodiimid (DCC) kullanılarak, 24 saatte % 60-70 verimle ürünler elde edilmiştir [13].

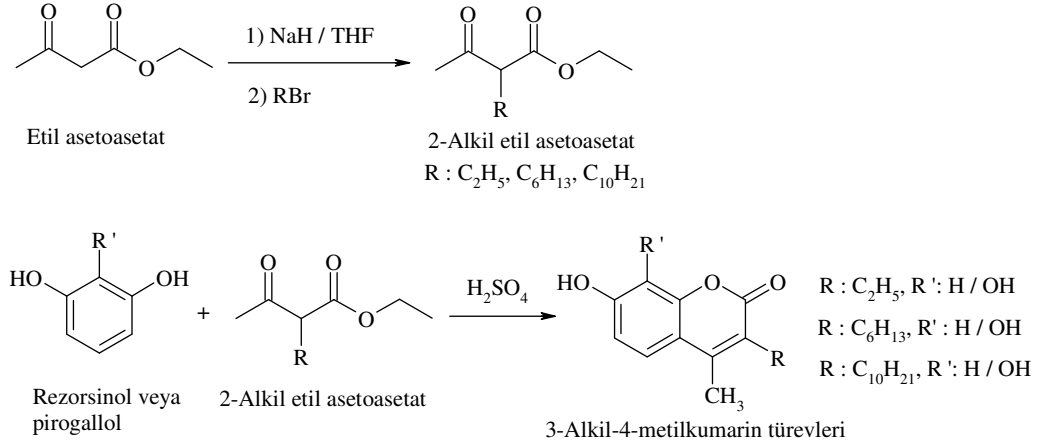


Şekil II.12 Perkin Reaksiyonu ile 6-Metil-3-fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.2. Pechmann Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Pechmann reaksiyonu kumarin türevlerinin hazırlanmasında kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde katalizör olarak H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 gibi mineral

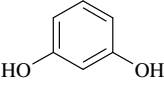
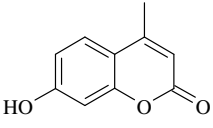
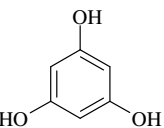
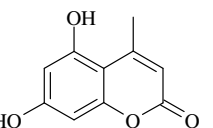
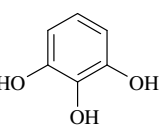
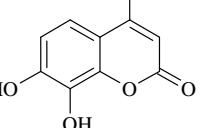
asitleri ve ZnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 gibi Lewis asitleri kullanılır. 3-Alkil-4-metilkumarinler, 2-alkil etil asetoasetat türevlerinin rezorsinol veya pirogallol ile sülfürik asit içinde Pechmann reaksiyonundan elde edilmiştir. 2-Alkil etil asetoasetat türevleri etil asetoasetatın alkil bromür ve sodyum hidrür ile alkilasyonu ile hazırlanmıştır [14].



Şekil II.13 Pechmann Reaksiyonu İle 3-Alkil-4-metilkumarin Türevlerinin Sentezi

Fakat bu yöntemin yan ürün oluşması, uzun reaksiyon süresinin olması ve malzemelerde aşınmaya neden olması gibi dezavantajları vardır. Nafion-H, zeolit β , Amberlist 15, InCl_3 gibi katı asidik katalizörlerin kullanılması bu dezavantajların önüne geçmektedir [15].

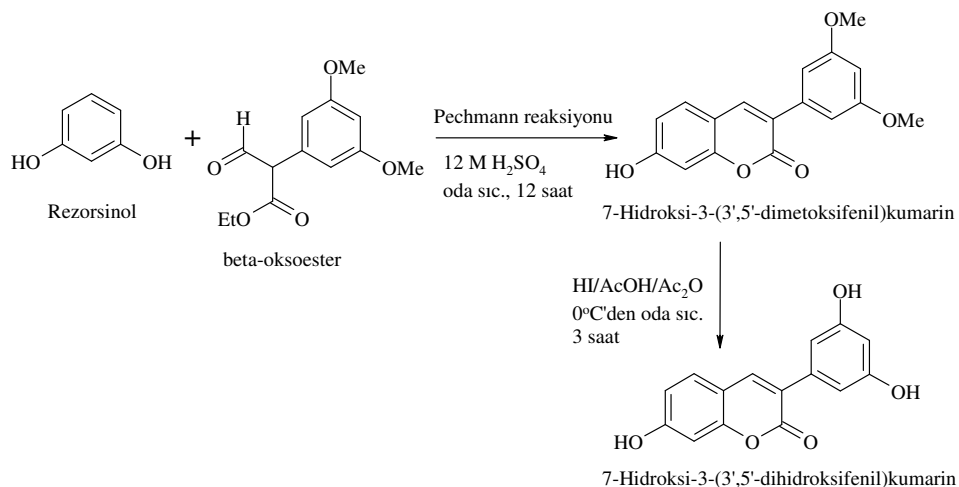
Organik sentezlerde mikrodalga ışınlama yöntemi, reaksiyon süresini azaltmak, verimi ve seçiciliği artırmak için kullanılmaktadır. Bu yöntem ayrıca sülfürik asit, p-toluen sülfonik asit gibi homojen sıvı asitlerin katalizörlüğünde Pechmann reaksiyonu ile kumarin sentezinde de kullanılmıştır. Ancak sülfürik asit ve p-toluen sülfonik asit aşındırıcı ve tehlikelidir. Sıvı katalizörün reaksiyon ortamından ekstraksiyon ile uzaklaştırılması senteze ikinci bir adım ekler. 4-Metilkumarin hidroksi türevlerinin Pechmann reaksiyonu ile mikrodalga şartlarda, çözücüsüz ortamda sentezinde nano-kristal sülfatlı-zirkonyum katı asit katalizörü kullanılmıştır. Nano-kristal sülfatlı-zirkonyum 5,7-dihidroksi-4-metilkumarin ve 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin sentezinde çok iyi verim (% 78-85) sağlamıştır. Reaksiyon çözücüsüz ortamda, mikrodalga ışınlama (250 W) ile 130°C 'de, 5-20 dakikada tamamlanmıştır [16].

Fenol	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ürün	Verim (%)
 Rezorsinol	150	15	 7-Hidroksi-4-metilkumarin	99
 Phloroglusinol	130	5	 5,7-Dihidroksi-4-metilkumarin	85
 Pirogallol	130	20	 7,8-Dihidroksi-4-metilkumarin	78

Fenol : Etil asetoasetat (1 : 2)

Şekil II.14 Mikrodalga Işınlama ile Pechmann Reaksiyonu

Salisilaldehit türevi bir bileşikten başlayarak Perkin reaksiyonu ile elde edilebilen kumarin bileşikler Pechmann reaksiyonu ile de elde edilebilir. Örneğin 7-hidroksi-3-(3',5'-dimetoksifenil)kumarin bileşiği hem Perkin hem de Pechmann reaksiyonu ile sentezlenmiştir [17].

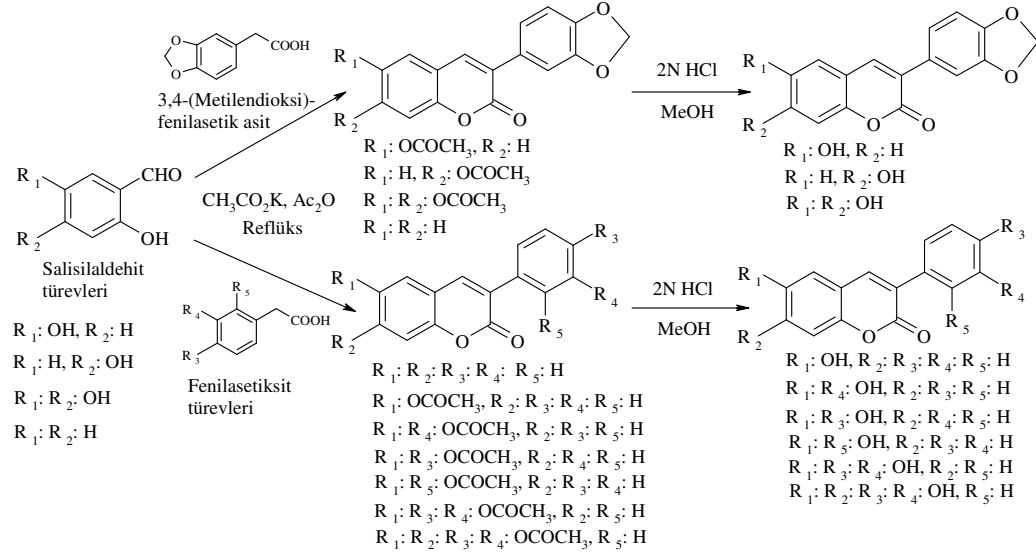


Şekil II.15 Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksi-3-(3',5'-dihidroksifenil)kumarin Sentezi

II.3.3. Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

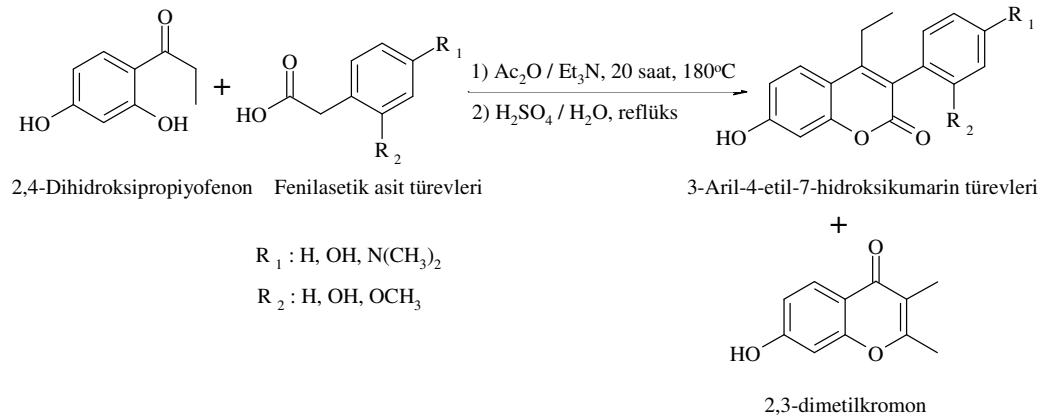
Asetoksili 3-fenilkumarin türevleri, fenil asetik asit türevleri ve salisilaldehit türevlerinin asetik anhidrit ve potasyum asetat içindeki Perkin-Oglialoro reaksiyonu

ile sentezlenmiştir. Bu kumarinlerin sulu HCl/MeOH karışımı içinde deasetillenmesiyle hidroksilli 3-fenilkumarin türevleri elde edilmiştir [18].



Şekil II.16 Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

3-Aril-4-etil-7-hidroksikumarin türevlerinin hazırlanmasında, trietilamin ve asetik anhidrit varlığında, 2,4-dihidroksipropiyofenon ile sübstitüe fenilasetik asit türevlerinin kondenzasyonunu içeren Perkin-Oglialoro reaksiyonu kullanılmıştır. Reaksiyonda ilk aşamada 7-asetoksi türevleri elde edilmiş, asidik hidroliz sonrası istenen 7-hidroksikumarin türevleri ve 2,3-dimetilkromon elde edilmiştir [19].

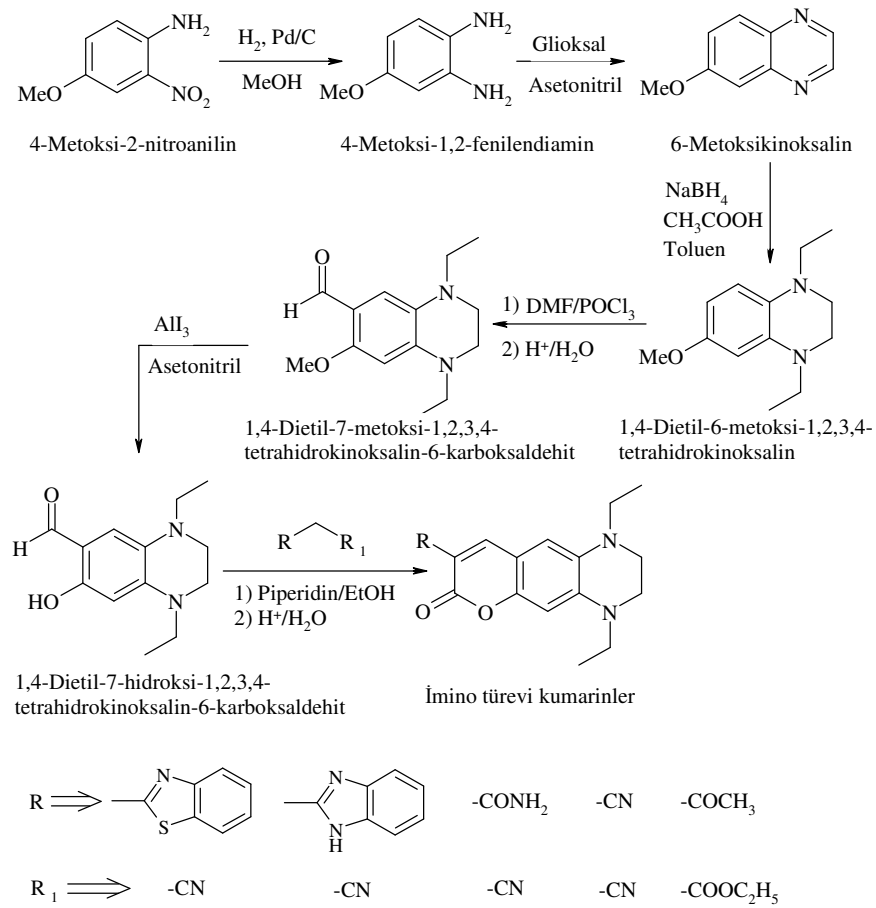


Şekil II.17 Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile 3-Aril-4-etil-7-hidroksikumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.4. Knoevenagel Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Piperidin, piridin ve diğer organik bazlar varlığında o-hidroksialdehitlerden etil malonat, etilasetoasetat, etilsiyanoasetat ile kondenzasyonla birçok kumarin türevi

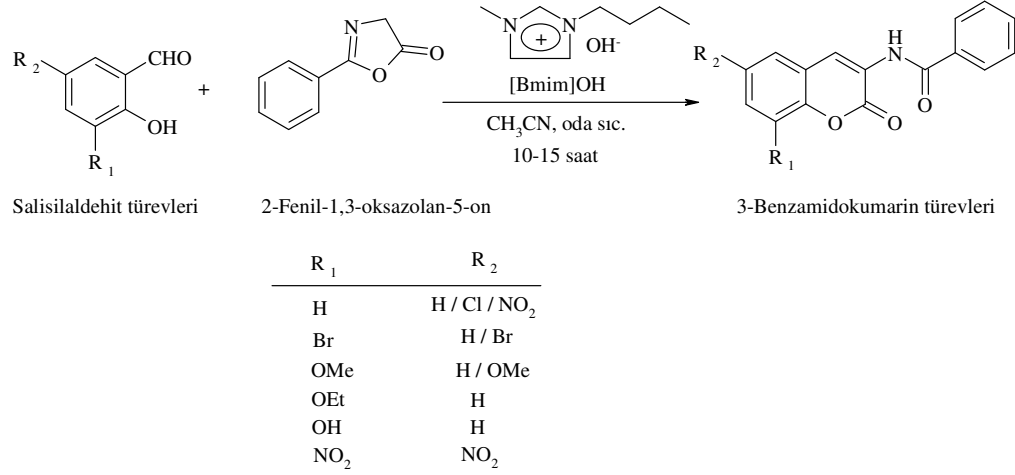
sentezlenmektedir. 4-Metoksi-2-nitroanilin'in Pd/C katalizi ile metanol içinde indirgenmesinden elde edilen 4-metoksi-1,2-fenilendiamin, asetonitril içinde gliksal ile kondanse edilerek 6-metoksikinoksalin sentezlenmiştir. 6-Metoksikinoksalin'in toluen içinde asetik asit ve sodyum borhidrür ile alkilasyonundan elde edilen 1,4-dietil-6-metoksi-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin'e Vilsmeier-Haack reaksiyonu uygulanarak 1,4-dietil-7-metoksi-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin-6-karboksaldehit hazırlanmıştır. Bu bileşiğe AlI_3 ile demetilleme yapıldığında 1,4-dietil-7-hidroksi-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin-6-karboksaldehit hazırlanmış olur. Bu aldehit ve çeşitli metilen bileşiklerinin Knoevenagel reaksiyonundan imino türevi kumarinler elde edilmiştir [20].



Şekil II.18 Knoevenagel Reaksiyonu ile İmino Türevi Kumarinlerin Sentezi

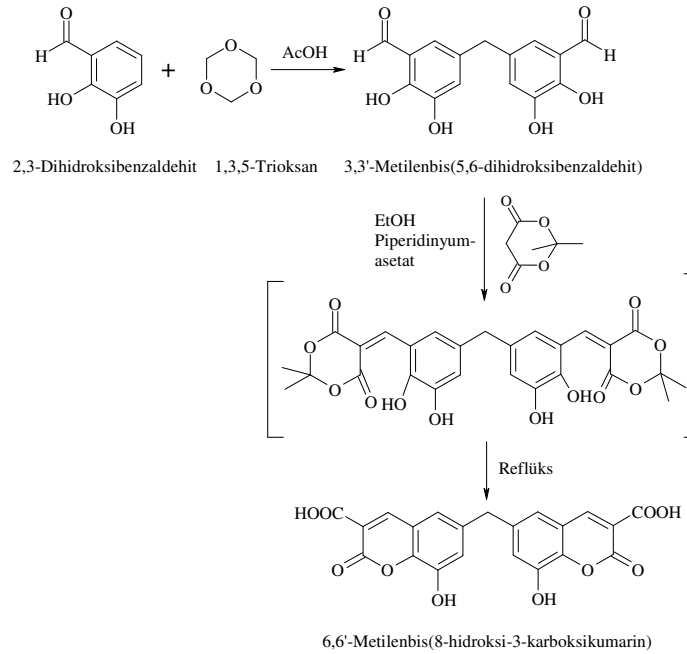
3-Benzamidokumarinler, salisilaldehit türevleri ve 2-fenil-1,3-oksazolan-5-on bileşiğinden Knoevenagel kondenzasyonu ile iyonik sıvı katalizör kullanılarak tek basamakta elde edilmiştir. Reaksiyonda yan ürün oluşmamış, oda sıcaklığında,

yüksek verimde (% 85-97) ürün elde edilmiştir. Ürünün ayrılmasından sonra iyonik sıvı katalizör daha sonra kullanılmak üzere geri kazanılmıştır [21].



Şekil II.19 Knoevenagel Reaksiyonu ile 3-Benzamidokumarin Türevlerinin Sentezi

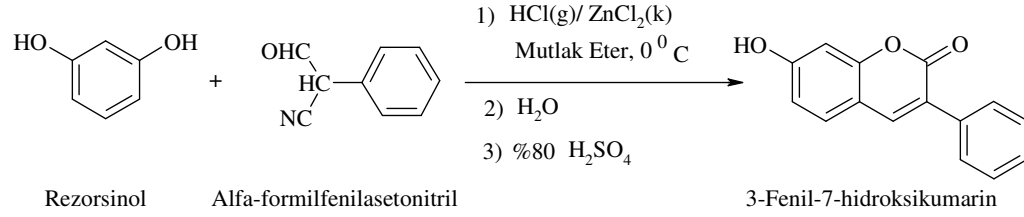
3,3'-Metilenbis(5,6-dihidroksibenzaldehit), katalitik miktarda sülfürik asit varlığında asetik asit içinde 1,3,5-trioksan ile 2,3-dihidroksibenzaldehitin reaksiyonundan % 41 verimle elde edilmiştir. Elde edilen dialdehit ile Meldrum asitinin piperidinyum asetat varlığında Knoevenagel reaksiyonu ara ürün olarak o-hidroksibenziliden Meldrum asit türevini vermiştir. Bu ara ürünün halka kapanmasıyla 6,6'-metilenbis(3-hidroksi-3-karboksikumarin) elde edilmiştir [22].



Şekil II.20 6,6'-Metilenbis(3-hidroksi-3-karboksikumarin) Sentezi

II.3.5. Houben-Hoesch Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

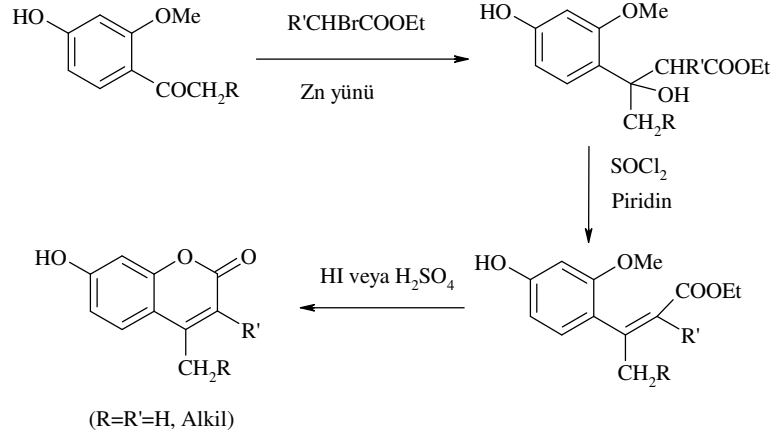
α -Formilfenilasetonitril'in rezorsinol ile hidroklorik asit ve çinkoklorür varlığında kondense edilmesiyle 3-fenil-7-hidroksikumarin meydana gelir [3].



Şekil II.21 Houben-Hoesch Reaksiyonu ile 3-Fenil-7-hidroksikumarin Sentezi

II.3.6. Reformatsky Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

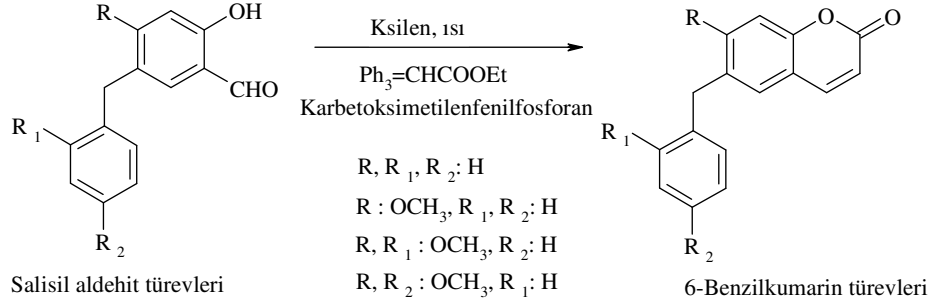
3,4-Dialkil süstitüeli kumarinlerin sentezlenebilmesi için uygun bir metod geliştirilmiştir. Reformatsky reaksiyon şartları altında o-hidroksiaril alkil ketonlar kumarin türevlerine dönüşürler [3].



Şekil II.22 Reformatsky Reaksiyonu ile 3,4-Dialkil Süstitüeli Kumarin Sentezi

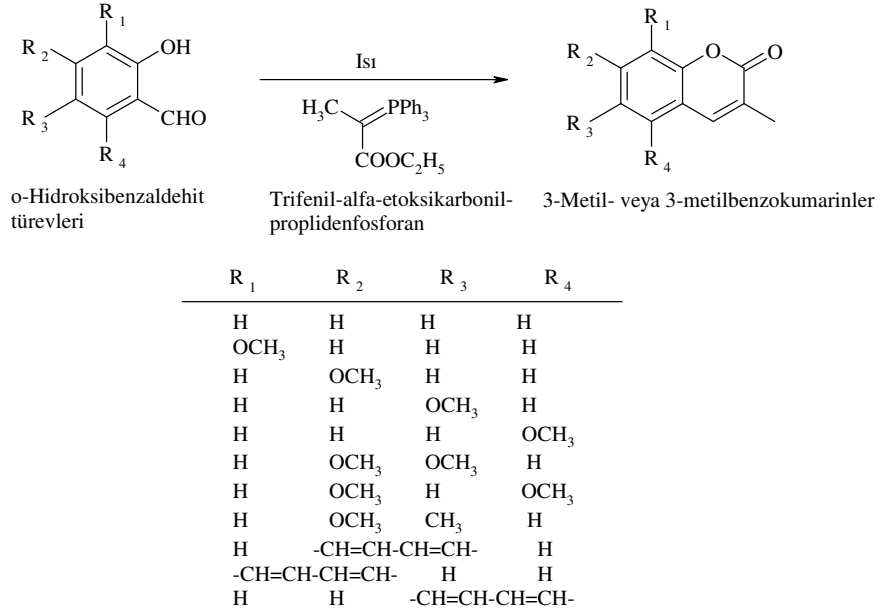
II.3.7. Wittig Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

Uygun salisilaldehitler ve karbetoksimetilenfenilfosforan bileşiğinin ksilen içinde kaynama noktasında ısıtılmasından Wittig reaksiyonu ile 6-benzilkumarinler elde edilmiştir [23].



Şekil II.23 Wittig Reaksiyonu ile 6-Benzilkumarin Türevlerinin Sentezi

3-Metilkumarinler uyutucu ve böcek öldürücü özelliklere sahiptirler. o-Hidroksibenzaldehitler ile trifenil- α -etoksikarbonilpropilidenfosforan bileşiklerinin kondenzasyonundan 3-metil- ve 3-metilbenzokumarinler elde edilmiştir [24].



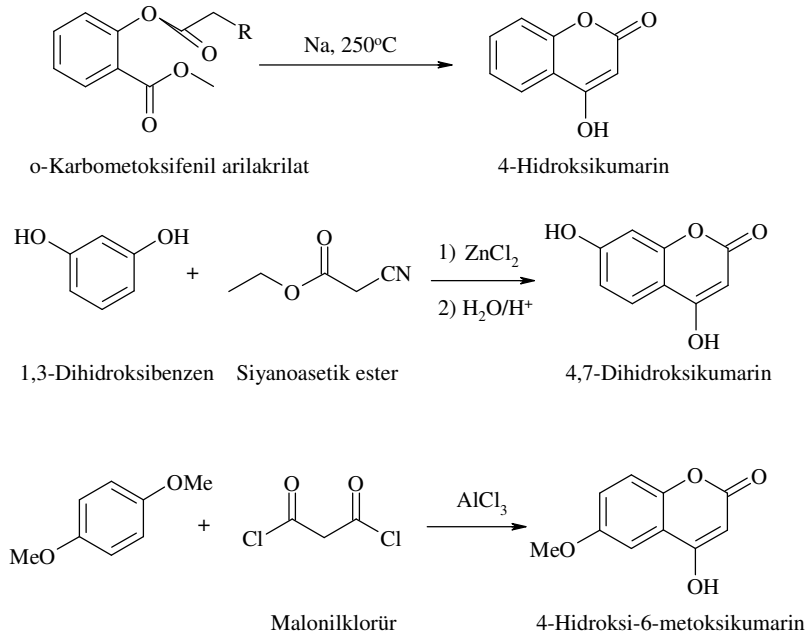
Şekil II.24 Wittig Reaksiyonu ile 3-Metil- veya 3-Metilbenzokumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.8. 4-Hidroksikumarin Türevlerinin Sentezi

3- pozisyonunda alkil veya aril grubu bulunan 4-hidroksikumarinlerin sentezi ikiye ayrılır. Bunlardan ilkinde istenen ürün direkt elde edilirken, ikinci yöntemde başlangıç bileşiği olarak 4-hidroksikumarin kullanılır.

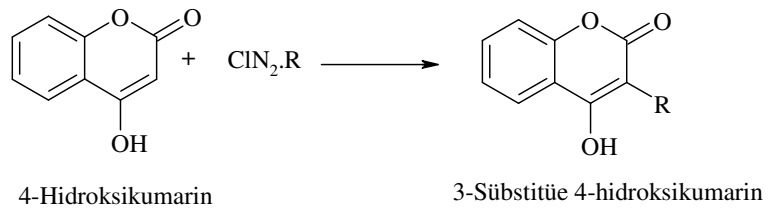
4-Hidroksikumarin, o-karbometoksifenil arilakrilatin yüksek sıcaklıkta, sodyum ile halka kapanması reaksiyonu sonucunda elde edilir. Ayrıca dihidroksi

benzen veya fenolik diester türevlerinin siyanoasetik ester veya maloniklorür ile reaksiyonundan 4-hidroksikumarin elde edilir.



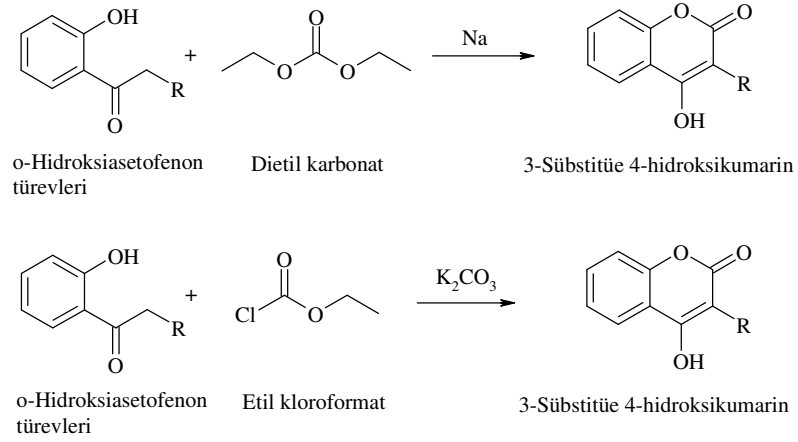
Şekil II.25 4-Hidroksikumarin Sentezi

4-Hidroksikumarin'in arildiazonyum bileşikleriyle bakır (I) klorür varlığında, asidik ortamda reaksiyonundan 3- pozisyonunda alifatik veya aromatik bir grup bulunan 4-hidroksikumarin elde edilir.



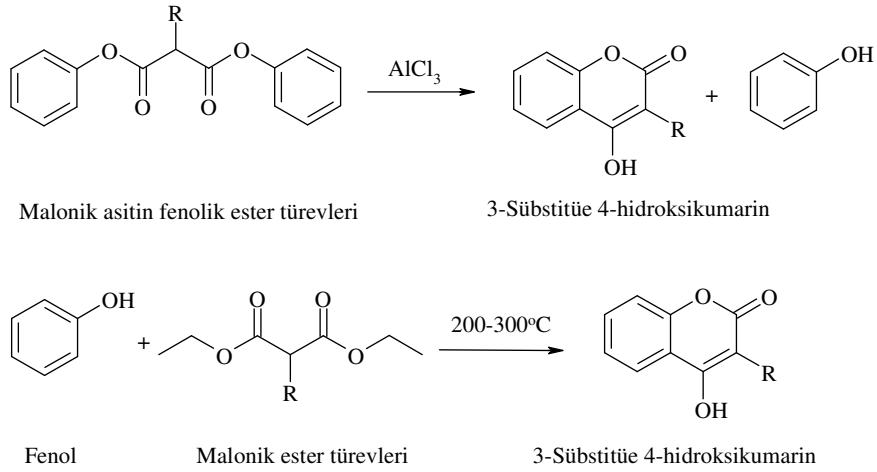
Şekil II.26 3-Süstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi

o-Hidroksiasetofenon türevleri ile dietil karbonat veya etil kloroformatın reaksiyonu, 3- pozisyonunda alifatik veya aromatik bir grup bulunan 4-hidroksikumarinleri verir.



Şekil II.27 o-Hidroksiasetofenon Türevlerinden 3-Süstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi

Malonik asit fenolik esterlerinin halka kapanma reaksiyonu veya süstitüe malonik esterler ile fenolün yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu 3- pozisyonunda alifatik veya aromatik bir grup bulunan 4-hidroksikumarinleri verir [25].



Şekil II.28 Malonik Asit Türevlerinden 3-Süstitüe 4-Hidroksikumarin Sentezi

Etil fenilasetatın sodyum tuzunun (sodyumtrifenilmetil ile esterin reaksiyonundan elde edilir) o-asetilsalisil klorür ile kondenzasyonundan 2-(o-asetilsalisil)fenilasetat elde edilir. Bu esterin aseton içinde sodyum karbonat ile ısıtılmasından 3-fenil-4-hidroksikumarin meydana gelir [26].



Metil benzoilformat + Salisilaldehit türevleri

$\xrightarrow[0^\circ\text{C, 1 saat}]{\text{TiCl}_3 / \text{AcOH}}$

2,3-Dihidroksi-3-(2-hidroksiaryl)-2-fenilpropanoat türevleri

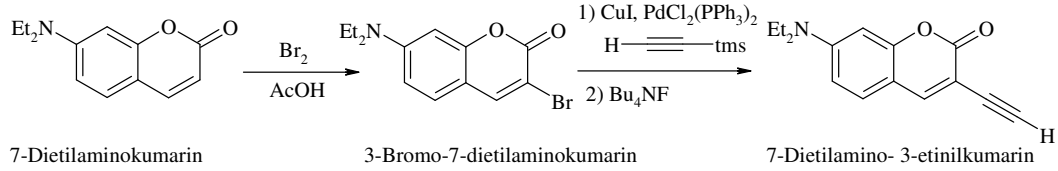
$\xrightarrow[5 \text{ saat}]{\text{p-TsOH/benzen}}$
 reflüks, % 82-93

3-Fenil-4-hidroksikumarin türevleri

R: H, 6-Cl, 6-Br, 8-OMe, 6-OMe, 6-OH

Şekil II.30 Metilbenzoil Format Üzerinden 3-Fenil-4-hidroksikumarin Sentezi

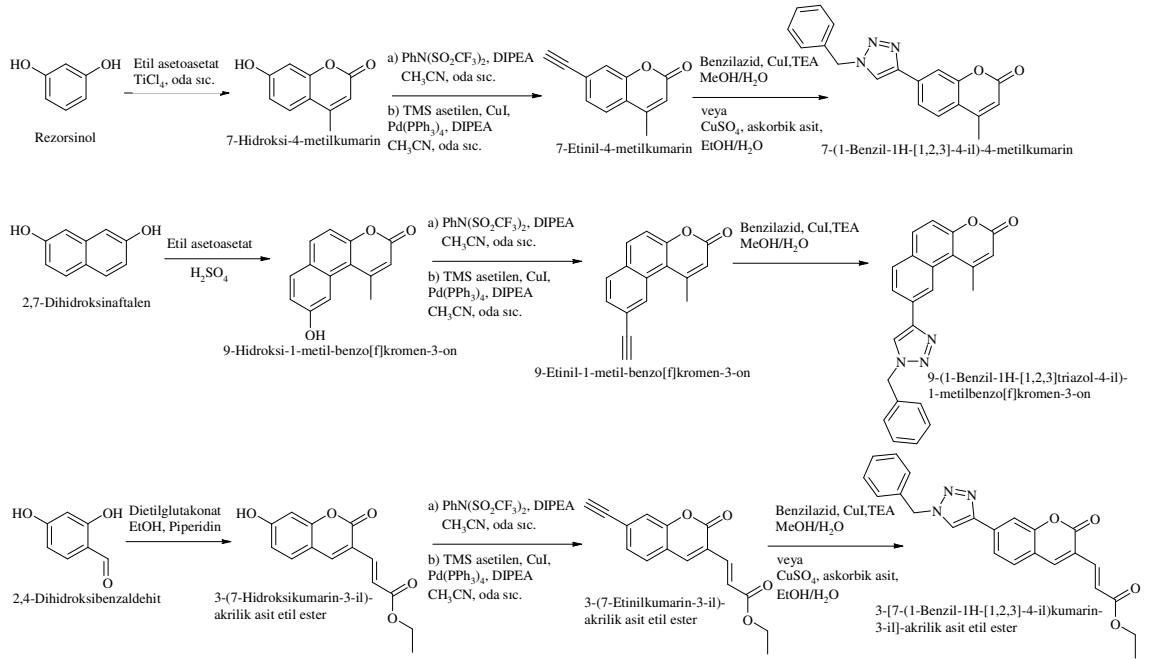
7-Dietilaminokumarin, asetik asit içinde brom ile muamele edilerek 3-bromo-7-dietilaminokumarin elde edilmiştir. Bu bileşiğin katalitik miktarda $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ve CuI varlığında trimetilsililaseten ile Sonogashira reaksiyonu ve elde edilen ara üründe tetrabütilyamonyum florür ile desililemenin arkasından asetilen fonksiyonel grubu 3- pozisyonunda elde edilmiştir [28].



Şekil II.31 7-Dietilamino-3-etinilkumarin Sentezi

Kumarin floroforlarının azid veya alkin ile süstitüsü floresans özelliklerinde değışime neden olmaktadır. Kumarin'in 3- ve 7- pozisyonları molekülün iki en düşük uyarılmış seviyesinin enerjisini etkileyerek floresansta güçlü değışimlere neden olur. Kumarine 3- veya 7- pozisyonunda elektron veren bir triazol grubunun konjügasyonu, kuantum veriminde artışa ve başlangıç alkinine göre emisyonunda batokromik kaymaya neden olur.

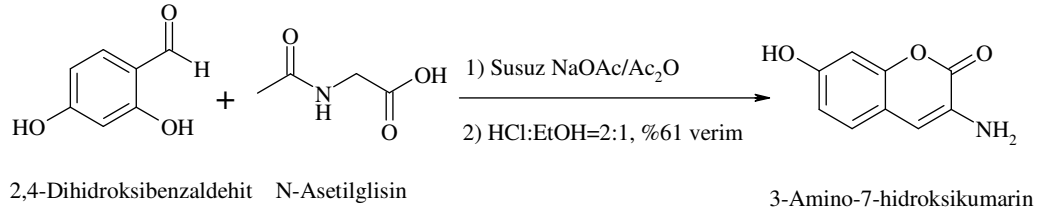
Kumarin floroforları (hidroksikumarin türevleri) diollerin Pechmann veya Knoevenagel kondenzasyonu ile oluşturulmuştur. 7-Hidroksi-4-metilkumarin, rezorsinol ve etil asetoasetat'ın TiCl_4 katalizli Pechmann reaksiyonu ile elde edilmiştir. Benzokumarin'in iki izomeri 2,7-dihidroksinaftalen ve etil asetoasetat'ın sülfürik asit katalizli Pechmann reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Bir diğer umbelliferon türevi dietil glutakonat ile 2,4-dihidroksibenzaldehit'in piperidin katalizli Knoevenagel reaksiyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen hidroksil türevleri triflik eterlere dönüştürülmüştür. Ara ürün triflat'ın, trimetilsilil asetilen ile Pd(0) katalizli Sonogashira reaksiyonu ile trimetilsilil korumalı alkin ara ürünleri elde edilmiştir. Tetrabütülamonyum florür (TBAF) ile korumanın kaldırılmasıyla etinil bileşikleri hazırlanmıştır. Triazol grubu taşıyan ürünler Cu(I) katalizli Sharples-Meldal reaksiyonu kullanılarak benzilazid ile oluşturulmuştur. Aynı ürünler ikinci bir yöntem olarak CuSO_4 ve askorbik asit kullanılarak da hazırlanmıştır [29].



Şekil II.32 Etinil ve Triazol Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.10. Amino Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi

2,4-Dihidroksibenzaldehit ve N-asetilglisin'in asetik anhidrit içinde reflüks edilmesiyle 3-amino-7-hidroksikumarin hazırlanmıştır [30].

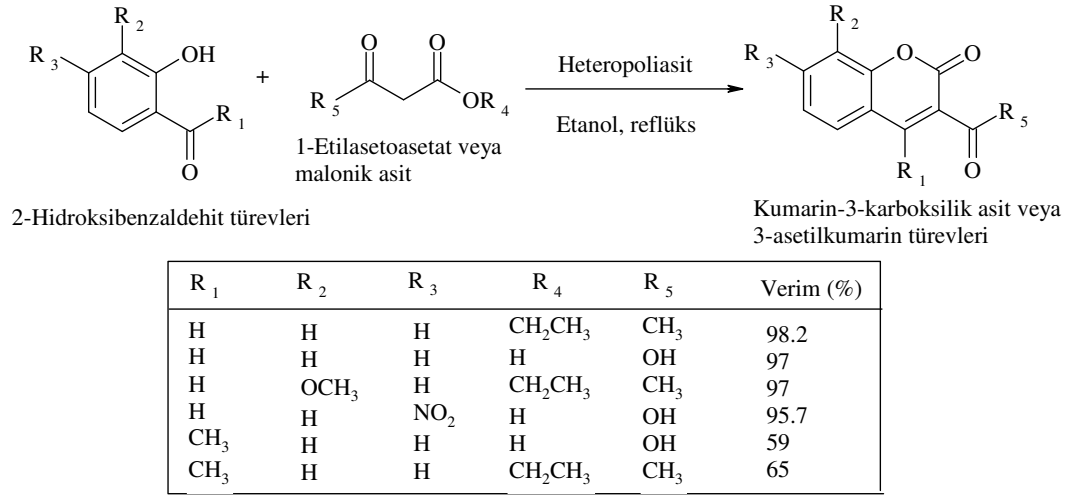


Şekil II.33 3-Amino-7-hidroksikumarin Sentezi

II.3.11. Kumarin-3-karboksilik Asit Türevlerinin Sentezi

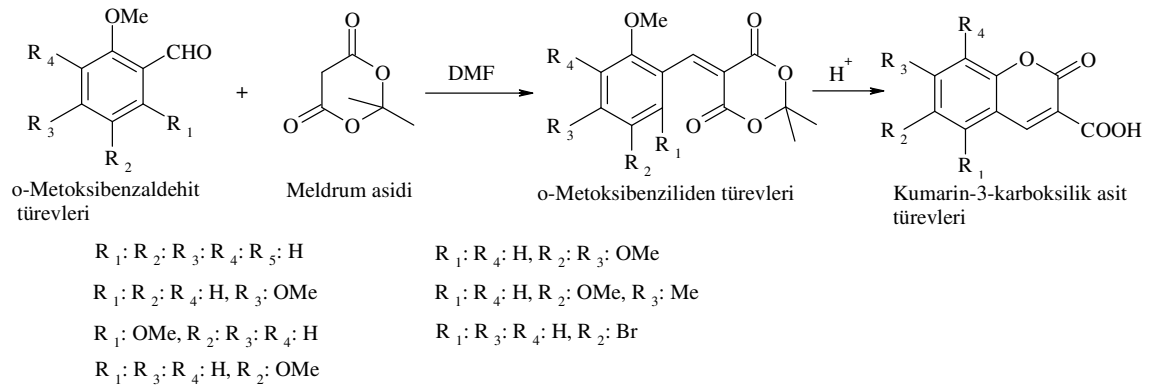
Katalizör olarak heteropoliasitlerin (HPA) kullanımı giderek artmaktadır. Bu bileşiklerin özellikleri: iyi tanımlanmış yapıları, Brönsted asitlikleri, kimyasal bileşimlerinin (sübstitüe olmuş HPA) değiştirilmesiyle asit-baz ve redoks özelliklerinin değişmesi, elektron alma ve verme yetenekleri, yüksek proton hareketliliği, çevreye zararlı olmamaları. Asitliklerinin yüksek olmasından dolayı bilinen katalizörlerden (mineral asitler, iyon değişim reçineleri, zeolitler gibi) daha iyi katalitik aktiviteye sahiptirler. Alkol dehidrasyonu, alkilleme ve esterifikasyon gibi çeşitli sıvı faz reaksiyonlarında endüstriyel katalizör olarak kullanılırlar.

Kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-asetilkumarinler, katalitik miktarda ki heteropoliasitler varlığında “H₁₄[NaP₅W₃₀O₁₁₀]-Preyssler, H₅[PMo₁₀V₂O₄₀]-Keggin, H₆[P₃W₁₈O₆₂]-Wells-Dawson” 2-hidroksibenzaldehit türevleri ve 1-etilasetoasetat / malonik asit’in halka kapanma reaksiyonuyla sentezlenmiştir. H₁₄[NaP₅W₃₀O₁₁₀] heteropoliasiti’nin kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-asetilkumarinlerin sentezine etkileri şekilde özetlenmiştir [31].



Şekil II.34 Heteropoliasit Katalizli Kumarin-3-karboksilik Asit Sentezi

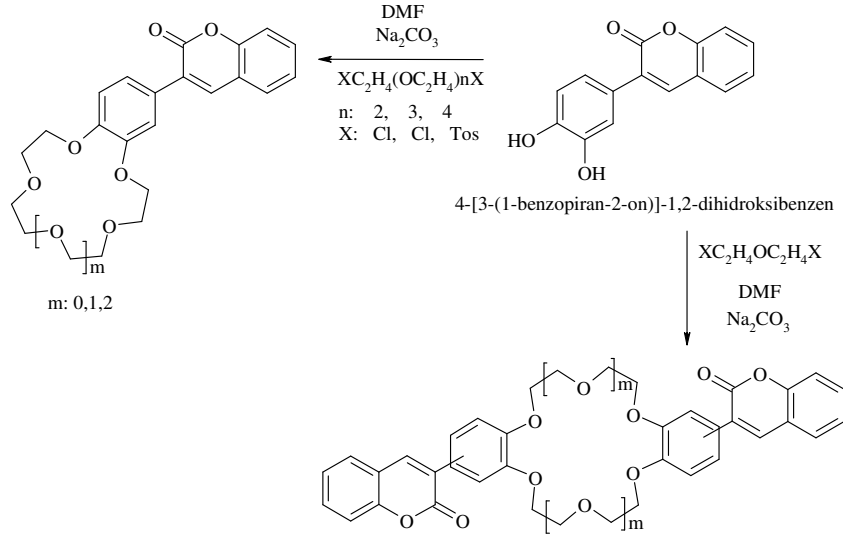
o-Metoksibenzaldehitler ile Meldrum asiti’nin DMF içindeki (baz ve çözücü) reaksiyonundan o-metoksibenziliden Meldrum asit türevleri sentezlenmiştir. Benziliden bileşiklerinin 0°C’de sülfirik asit ile reaksiyonundan kumarin-3-karboksilik asitler iyi verimlerde elde edilmiştir [32].



Şekil II.35 Meldrum Asit Katalizli Kumarin-3-karboksilik Asit Sentezi

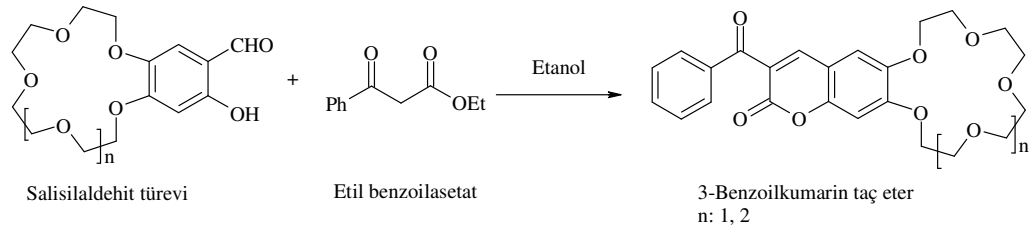
II.3.12. Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi

4-[3-(1-Benzopiran-2-on)]-1,2-dihidroksibenzen bileşiğinin polietilen glikol dihalojenürler veya ditosilatlar ile DMF ve alkali karbonatlar varlığında siklizasyonu benzo[12]taç-4, benzo[15]taç-5, benzo[18]taç-6'nın 4-[3-(1-benzopiran-2-on)] türevlerini vermiştir [12].



Şekil II.36 Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi

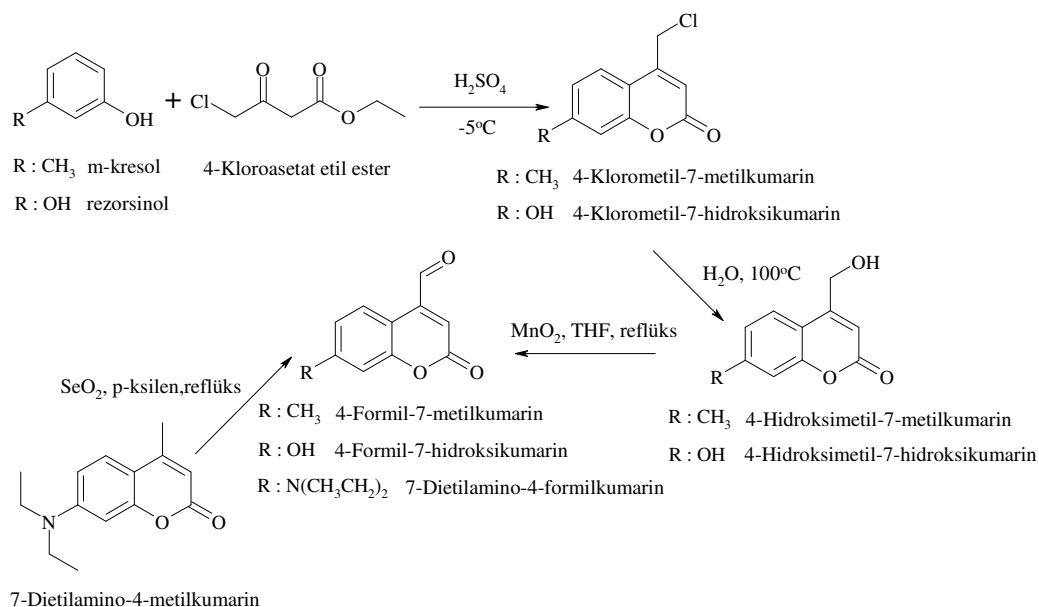
3-Benzoilkumarin taç eter, etil benzoilasetat ile bir salisilaldehit türevinin kondenzasyonu ile sentezlenmiştir [33].



Şekil II.37 3-Benzoilkumarin Taç Eter Sentezi

II.3.13. Formil Süstitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi

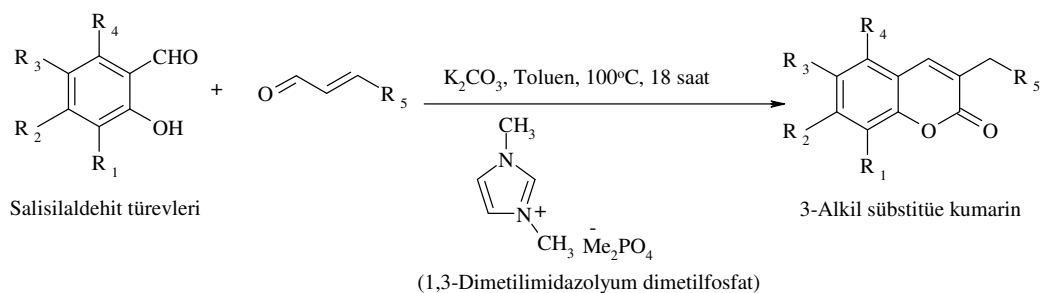
4-Kloroasetat etil ester ile m-kresol veya rezorsin'in kondenzasyonu 4-metilkumarinleri vermiştir. Bu kumarinler hidroliz edilerek kumarin alkoller, kumarin alkoller yükseltgenerek kumarin aldehitler elde edilmiştir. 7-Dietilamino-4-metilkumarin, ksilen içinde selenyum dioksit ile oksitlenerek 7-dietilamino-4-formilkumarin hazırlanmıştır [34].



Şekil II.38 Formil Sübtitüe Kumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.14. Umpoled Domino Reaksiyonu ile 3-Alkilkumarin Türevlerinin Sentezi

3-Alkilkumarin türevleri, yeni geliştirilen umpoled domino reaksiyonu ile nükleofilik karbenlerden faydalanılarak, salisilaldehitler ve α,β -doymamış aldehytlerden sentezlenmiştir [35].

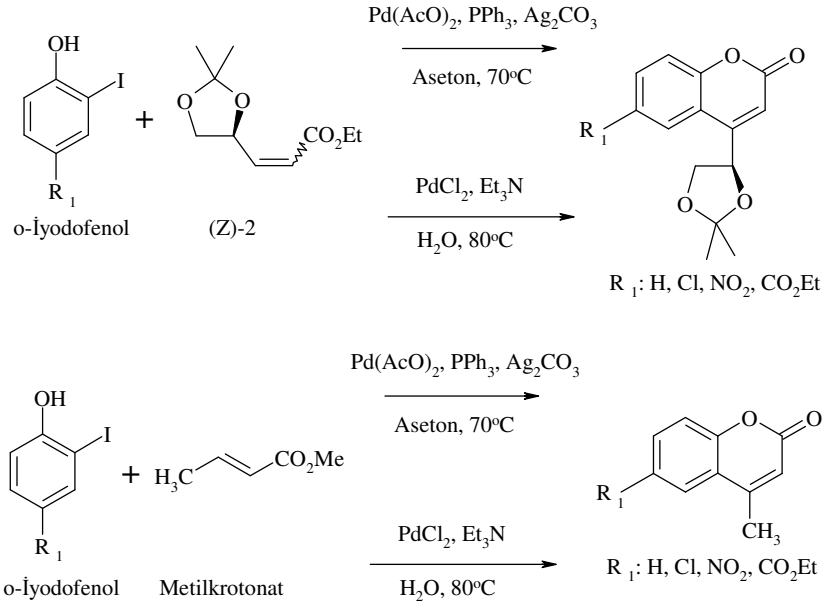


R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
H	H	H	H	Benzil
H	H	-CH=CH-CH=CH-		Benzil
H	H	-CH=CH-CH=CH-		o-Metoksibenzil
H	H	-CH=CH-CH=CH-		Metil
H	H	H	Metoksi	Benzil
H	H	Metoksi	H	Benzil
H	H	I	H	Benzil/Metil
Br	H	Cl	H	Metil
H	Metil	H	Metoksi	o/p-Metilbenzil
H	Metil	H	Metoksi	o/p-Klorobenzil

Şekil II.39 Umpoled Domino Reaksiyonu ile 3-Alkilkumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.15. Heck Reaksiyonu ile 4,6-Disübstitüe kumarin Türevlerinin Sentezi

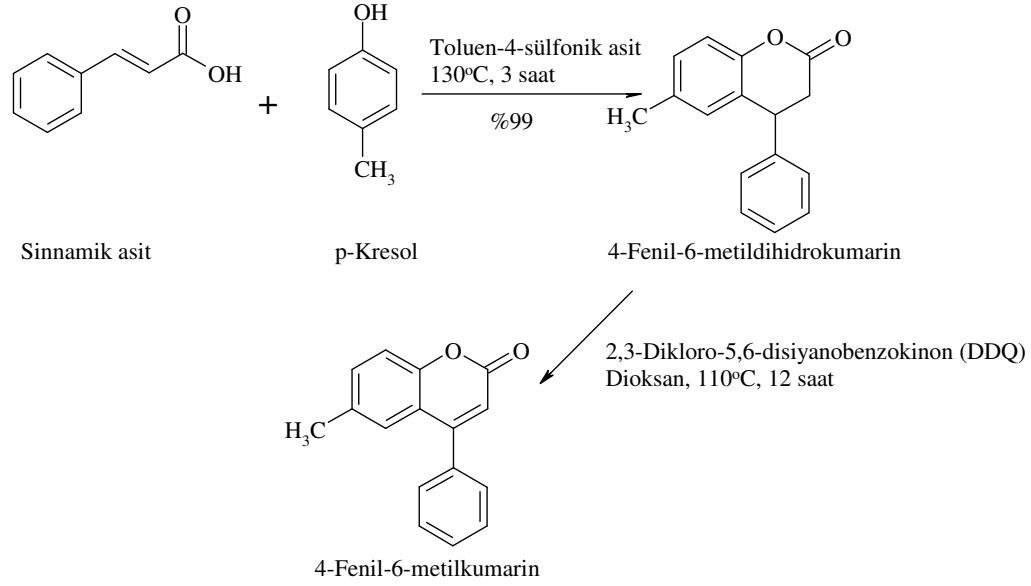
Katalitik miktarda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ varlığında β -sübstitüe enolatlar ile orto-iyodoanilin'in reaksiyonu ilk kez Heck tarafından bildirilmiş ve Heck-laktonizasyon reaksiyonu sonucunda 4-sübstitüe kinolonlar elde edilmiştir. Diğer yandan metil akrilat ile o-iyodofenolün, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörlüğündeki reaksiyonundan sinamatlar elde edilmiştir. Bunlardan yola çıkarak 4,6-disübstitüe kumarinlerin sentezi için o-iyodofenoller ve akrilat türevleri arasındaki reaksiyon araştırılmıştır. D-Mannitol'den türetilen (Z)-2 enolat ile metilkrotonat substrat olarak kullanılmıştır [36].



Şekil II.40 Heck Reaksiyonu ile 4,6-Disübstitüe kumarin Türevlerinin Sentezi

II.3.16. 4-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

Sinamik asit ile p-kresol'ün toluen-4-sülfonik asit tarafından hidroarilasyonu ile dihidrokumarin elde edilmiştir. Dihidrokumarin, 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon (DDQ) ile dehidrojenize edilerek 4-fenilsübstitüe kumarin sentezlenmiştir [37].

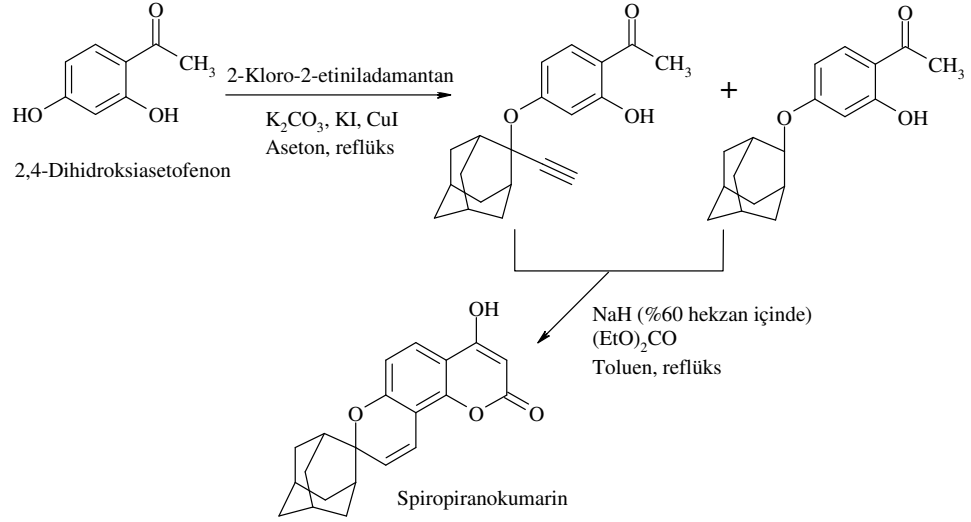


Şekil II.41 4-Fenil-6-metilkumarin Sentezi

II.3.17. Spiropiranokumarin Sentezi

Bazı kumarinler yapısal olarak flavonoidlere ve benzofenonlara benzediklerinden “Reaktif Oksijen Türleri”nin (ROS, doku koruyucu antioksidantların özelliklerini gösterir) oluşumu ve yok edilmesinde etkilidir. Bazı hidroksikumarinler, hidroksil gruplarının moleküle doğru elektron delokalizasyonu nedeniyle serbest radikal alıcılar için H vericidir. Ayrıca bazı basit hidroksilli kumarin türevlerinin ksantin oksidazı inhibe ettiği ve ROS aracılığıyla oksidatif zararına karşı nöron hücrelerini koruduğu bildirilmiştir. Bazı yeni 4-hidroksispiropiranokumarinler hem ilgili dihidropirano cis-diollerin eldesi hem de radikal yok etme özelliklerini araştırmak için hazırlanmıştır.

Spiropiranokumarin’i hazırlamak için izomerik asetofenon, 2-kloro-2-etiniladamantan ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda asetilenik eter ve onun termal halkalaşma ürünü elde edilmiştir. Bu karışım dietil karbonat varlığında sodyum hidrür ile muamele edilerek spiropiranokumarin sentezlenmiştir [38].

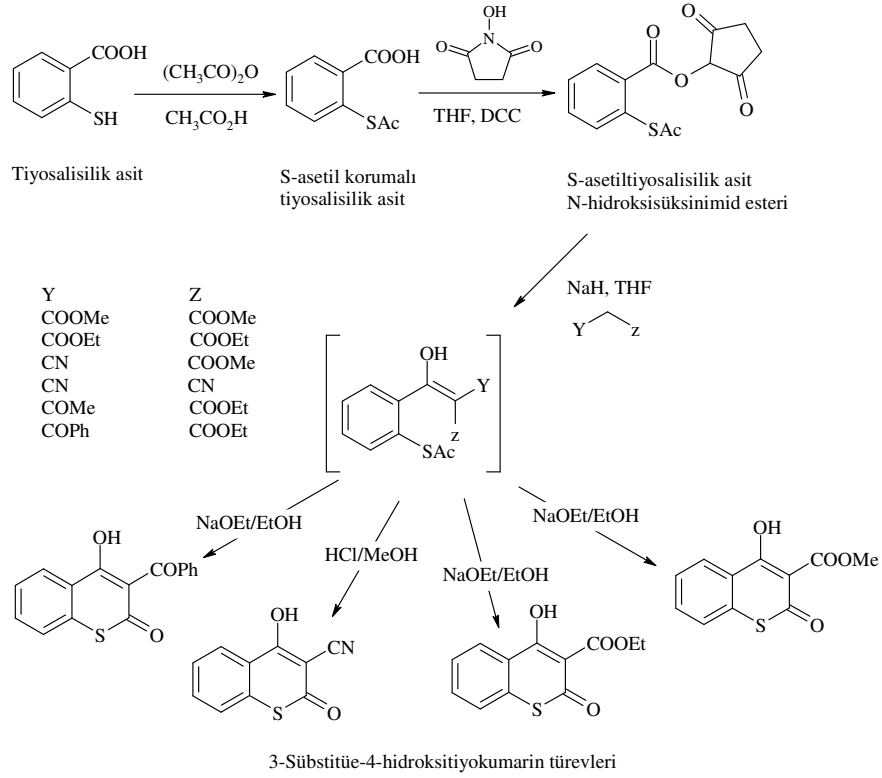


Şekil II.42 Spiroiranokumarin Sentezi

II.3.18. Tiyokumarin Sentezi

Benzotiyopiran-2-on (tiyokumarin) ve benzotiyopiran-4-on (tiyokromon) bileşikleri biyolojik ve farmakolojik olarak aktif olduklarından sentezleri ilgi çekmektedir.

Tiyokumarin (3-süstitüe-4-hidroksitiyokumarin) ve tiyokromon (2-metil-2-amino-tiyokrom-4-on) türevlerinin sentezi için başlangıç bileşiği olarak S-asetiltiyosalisilik asitin N-hidroksisüksinimid esteri kullanılmıştır. Bu bileşik S-asetil korumalı tiyosalisilk asit ve N-hidroksisüksinimid'in N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC) varlığında kondenzasyonuyla hazırlandıktan sonra C-açılmede kullanılmıştır. Sodyum hidrür ve metilen bileşiğinin reaksiyonuyla C-açılleme yapılmıştır. Halka kapanması etanol içinde sodyum etoksit veya metanol içinde % 10'luk HCl ile yapılmıştır [39].

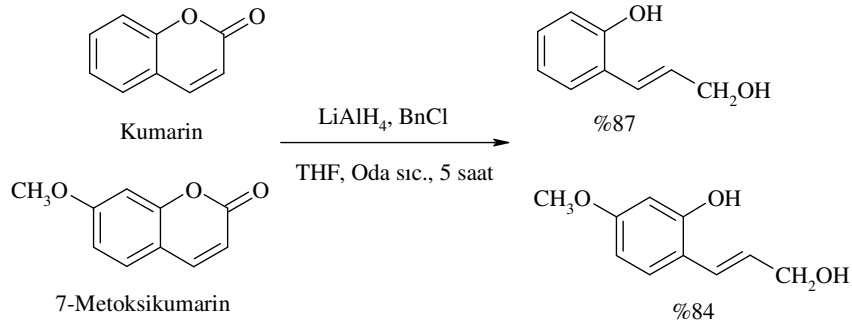


Şekil II.43 Tiyokumarin Sentezi

II.4. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN KİMYASAL REAKSİYONLARI

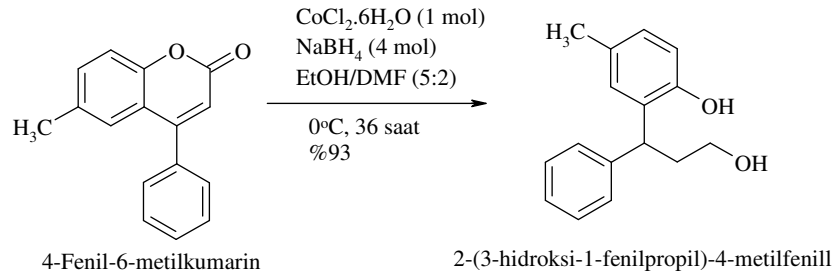
II.4.1. Kumarin Lakton Halkası Açılma Reaksiyonu

α,β -Doymamış karboksilik esterleri, $\text{LiAlH}_4/\text{BnCl}$ kullanarak alilik alkollere indirgemek için yeni ve etkili bir metot geliştirilmiştir. α,β -Doymamış lakton iskeleti bulunduran kumarinler de bu yöntemle uygun alilik alkollerine dönüştürülmüştür [40].



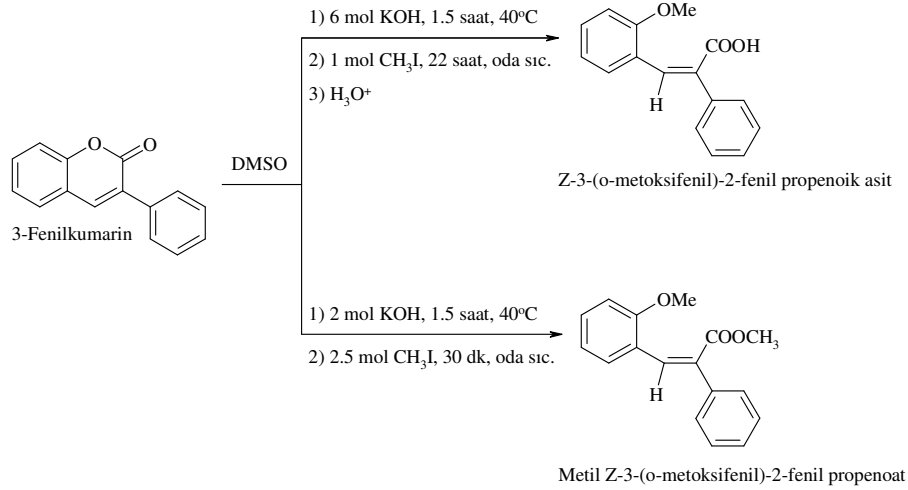
Şekil II.44 $\text{LiAlH}_4/\text{BnCl}$ Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması

Sodyum borhidrür, aldehit, keton ve imin gibi fonksiyonel grupları indirgemedede kullanılan ucuz ve güçlü bir indirgeme ajanıdır. Karboksilik asitler ve esterlere karşı zayıf indirgeyici özelliği $\text{NaBH}_4\text{-MX}$ (MX: LiCl , ZnCl_2 , AlCl_3 , LiBr , MgBr_2 , MgCl_2 , CaCl_2), $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ ve $\text{NaBH}_4\text{-I}_2$ gibi bazı katkı maddeleri ile artırılmıştır. Fakat esterlerin indirgenmesinde bu prosedürün uygulanmasının sert reaksiyon şartları, yüksek miktarda NaBH_4 ve katkı maddesi kullanımı gibi dezavantajları vardır. Ayrıca α -pozisyonunda OH, NH_2 ve CN gibi süstitüentler bulunan esterler ve α,β -doymamış esterlerin C=C bağları NaBH_4 ile indirgenmektedir. Yapılan yeni bir çalışmada fenil esterler, dihidrokumarinler ve kumarinler $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde NaBH_4 ile indirgenmiştir. Bu metod pahalı lityum alüminyum hidrür'e bir alternatiftir. 4-Fenil-6-metilkumarin, Co katalizli NaBH_4 ile indirgenerek kumarin lakton halkası açılmıştır [37].



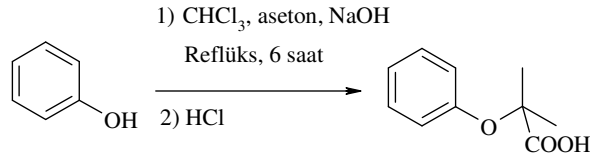
Şekil II.45 NaBH_4 Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması

Çeşitli kumarinlerin DMSO içinde KOH ve CH_3I ile reaksiyonu, iyi verimde Z-3-(o-metoksifenil)propenoik asitleri meydana getirir. Bu reaksiyonun bir avantajı CH_3I miktarını uygun şekilde ayarlayarak metil ester elde edilebilmesidir. 3-Fenilkumarin bu reaksiyon şartlarında Z-3-(o-metoksifenil)-2-fenil propenoik asit ve metil Z-3-(o-metoksifenil)-2-fenil propenoat'ı vermektedir [41].



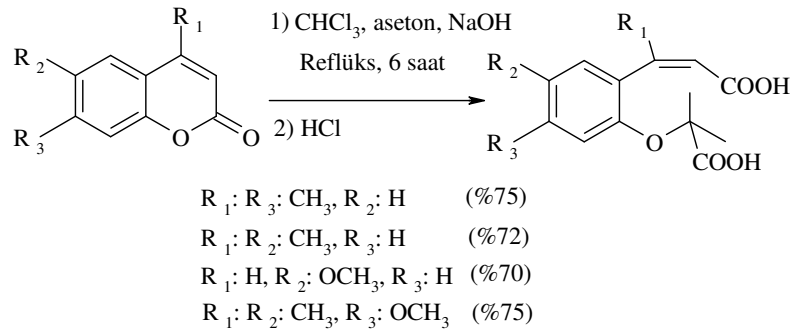
Şekil II.46 KOH Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması

Bargellini, fenolün sodyum hidroksit varlığında, kloroform ve aseton ile kondenzasyonu sonucunda α -fenoksiizobütirik asit verdiğini göstermiştir.



Şekil II.47 Bargellini Reaksiyonu

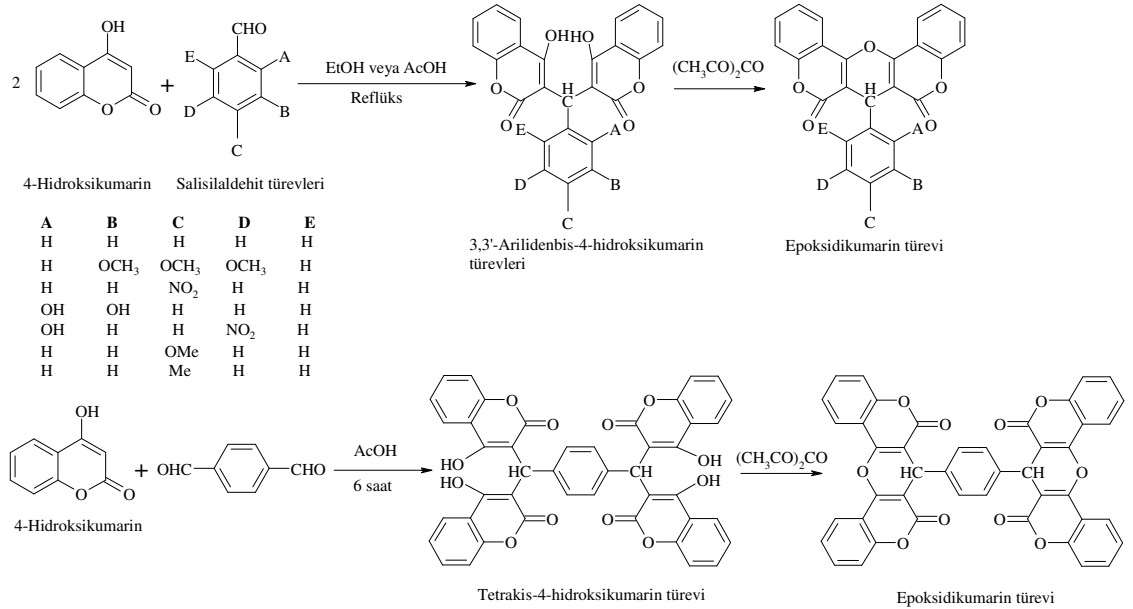
Aynı şekilde, kumarinin bir baz varlığında kloroform ve aseton ile direkt kondenzasyonu tek adımda α -fenoksiizobütirik asit türevi eldesini sağlamıştır. Oluşan üründe, fenil halkasının karbon atomuna bağlı akrilik asit fonksiyonel grubu bulunması daha sonraki faydalı dönüşümler için avantaj sağlamaktadır [42].



Şekil II.48 Kloroform, Aseton, NaOH Kullanarak Kumarin Lakton Halkasının Açılması

II.4.2. Hidroksil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Reaksiyonları

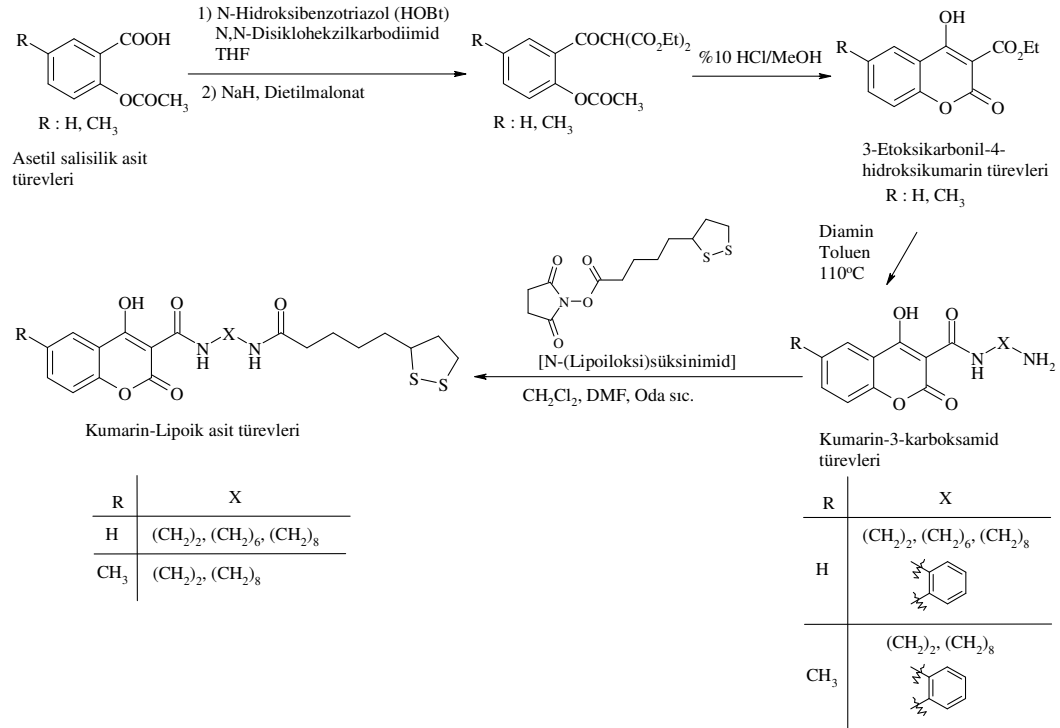
Karbonil grubunun elektron çekici özelliği ve hidroksil grubunun elektron verici özelliği nedeniyle 4-hidroksikumarin'in üçüncü pozisyonu oldukça aktiftir. Çifte bağdaki π eletronlarının konjügasyonu ve oksijen atomundaki boş π eletronları da bu pozisyonun aktif olmasının nedenlerindendir. 4-Hidroksikumarin, orto, meta ve para pozisyonunda farklı sübstitüentler bulunduran aromatik aldehyitlerin etanol veya asetik asit içinde kaynatılmasıyla 3,3'-arilidenbis-4-hidroksikumarin türevleri ve tetrakis-4-hidroksikumarin türevleri elde edilmiştir. 3,3'-Arilidenbis-4-hidroksikumarin türevleri ve tetrakis-4-hidroksikumarin türevlerinin asetik anhidrit içinde ısıtılmasından da epoksidikumarinler elde edilmiştir. 4-Hidroksikumarin antibakteriyel özelliğe sahiptir. Elde edilen dikumarol bileşiklerinin antioksidant ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olacağı tahmin edilmektedir [43].



Şekil II.49 4-Hidroksikumarin Kullanarak Bis- ve Tetrakumarin Türevlerinin Sentezi

Lipoik asit (1,2-ditiyolan-3-valerik asit, LA), prokaryotik ve ökaryotik hücrelerde doğal olarak bulunan bir bileşiktir. LA, indirgenmiş ditiyol formu (dihidrolipoik asit, DHLA) ve yükseltgenmiş disülfid formunun her ikisinde de bulunur. LA/DHLA redoks çifti, in vivo / in vitro antioksidant aktivite gösterdikleri için biyolojik tiyol antioksidantlar olarak büyük ilgi çekmektedirler. Bu yüzden kumarin iskeletine alfa-lipoik asit takılması ile antioksidant ve iltihap giderici özelliğe sahip yeni bileşiklerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

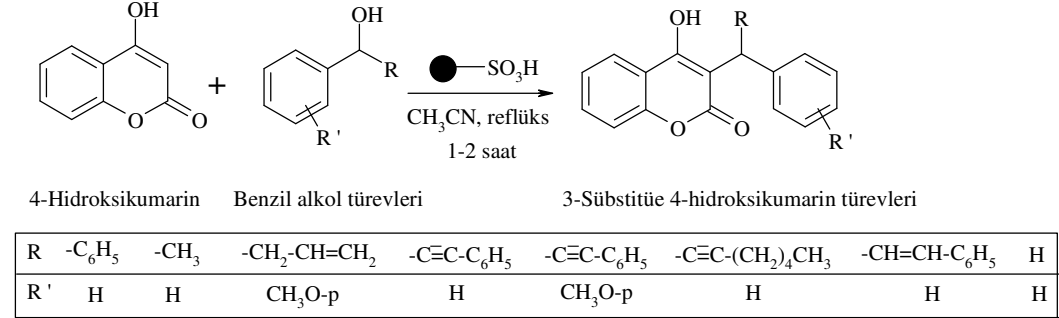
Bu amaçla önce 3-etoksikarbonil-4-hidroksikumarin türevleri sentezlenmiştir. N-hidroksibenzotriazol (HOBt) ve N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC) bileşikleri kullanılarak asetil salisik asit türevleri aktif hale getirilir ve oluşan N-hidroksibenzotriazolil ester ile dietil malonat anyonlarının kondenzasyonundan meydana gelen ara ürünler % 10 metanol/HCl ortamında moleküller arası kondenzasyon reaksiyonu ile uygun 3-etoksikarbonil-4-hidroksikumarin türevleri elde edilir. Bu kumarinlerin alifatik diaminler ve 1,2-fenilendiamin ile toluen içinde ısıtılması kumarin-3-aminokarboksamidleri verir. Rasemik alfa-lipoik asit, diklorometan içinde DCC ve N-hidroksisüksinimid ile muamele edilerek aktif hale getirilir. Elde edilen ester ile kumarin-3-aminokarboksamidlerin birkaç damla DMF içeren diklorometan içinde, karanlıkta, oda sıcaklığında, 48 saat karıştırılmasıyla kumarin-lipoik asit türevleri elde edilmiştir [44].



Şekil II.50 4-Hidroksikumarin Kullanarak Kumarin-Lipoik Asit Türevlerinin Sentezi

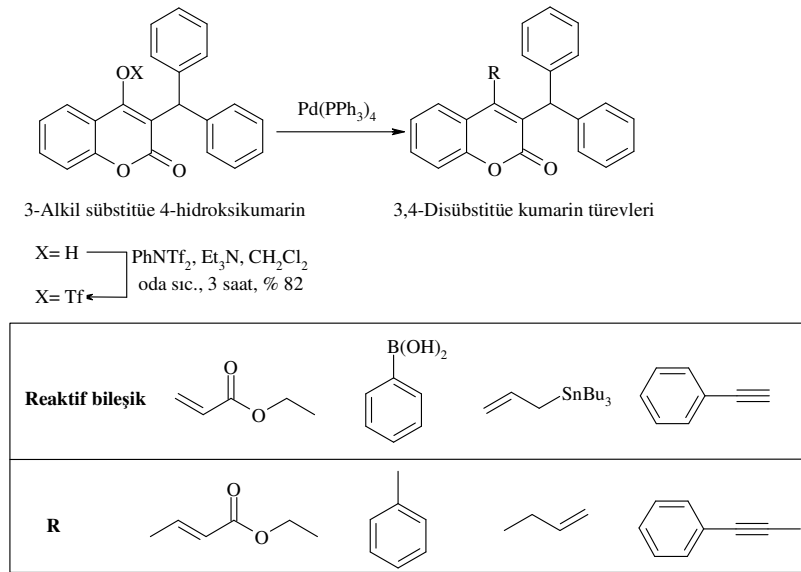
4-Hidroksikumarinlerin güçlü asitler varlığında [HCl, H₂SO₄, Yb(OTf)₃] alkollerle alkilasyonu az bilinen bir yöntemdir. Alkoller uygun halojenürlere göre daha aktiftirler ve daha kolay elde edilirler. Bu nedenle, 4-hidroksikumarinlerin alkollerle 3- pozisyonundan direkt alkilasyonu pratik ve ekonomik bir yöntemdir. Katı-destekli asitler, çeşitli organik reaksiyonlarda kullanışlı olmaları nedeniyle son

zamanlarda katalizör olarak tercih edilmektedir. Ayrıca katı-destekli asit katalizörler ucuz, kolay elde edilebilir ve çevreye zararsızdırlar. Bu nedenlerle 4-hidroksikumarinler'in sekonder benzil alkollerle 3- pozisyonundan alkilasyonu için katı-destekli sülfonik asit katalizörü (Amberlite IR-120) tercih edilmiştir.



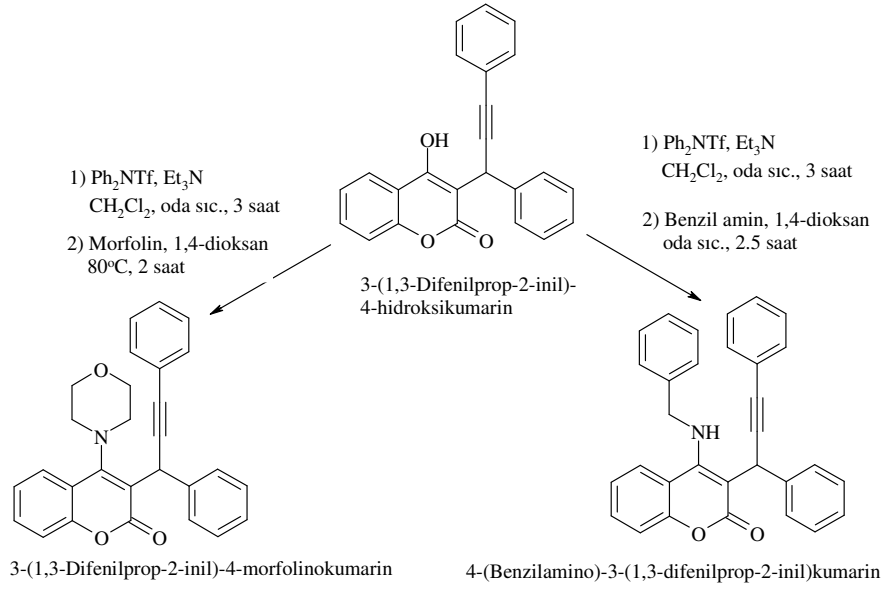
Şekil II.51 4-Hidroksikumarinler'in Sekonder Benzil Alkollerle 3- Pozisyonundan Alkilasyonu

3- pozisyonundan alkilenmiş 4-hidroksikumarinlere güçlü C-C bağı oluşumu sağlayan Pd katalizli çapraz bağlanma reaksiyonu uygulanmış ve 4- pozisyonundaki enolik -OH grubu çeşitli gruplarla süstitüe edilerek 3,4-disüstitüe kumarinler elde edilmiştir.



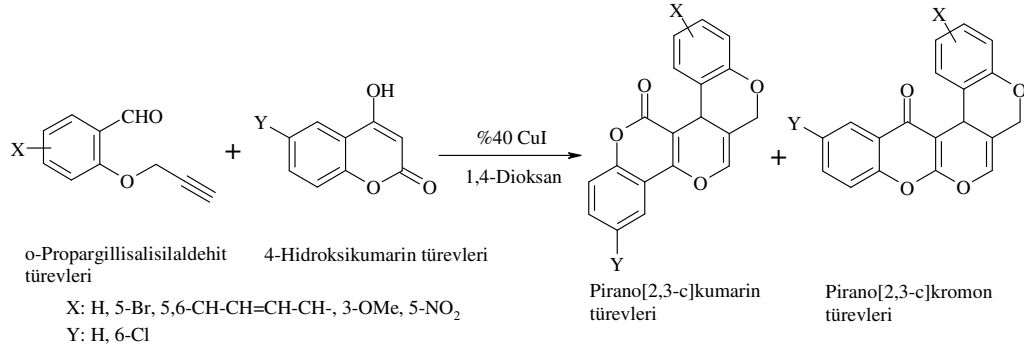
Şekil II.52 4-Hidroksikumarin Kullanarak 3,4-Disüstitüekumarin Sentezi

Ayrıca elde edilen 3-alkilsüstitüe-4-hidroksikumarinlere aminleme reaksiyonu uygulanmıştır. Triflatat kullanılarak, benzilamin ve morfolin ile 3-alkil-4-amin süstitüe kumarinler elde edilmiştir. Benzilamin oda sıcaklığında reaksiyon verirken, morfolin için 80°C'ye ısıtma gerekir [45].



Şekil II.53 3-Alkilsüstitüe-4-hidroksikumarinlere Aminleme Reaksiyonu

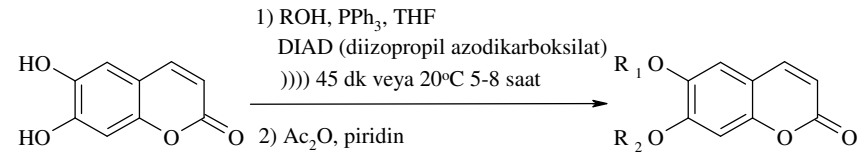
4-Sülfanilkumarinlerin anti-HCV aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. 4-Sülfanilkumarin türevleri, C-OH bandını aktif hale getirmek için p-toluensülfonil klorür kullanılarak, 4-hidroksikumarin türevlerinden sentezlenmiştir. Bu yöntemde çözücü olarak ucuz, güvenli, kolay kullanımı olan ve çevreye zararsız olan su kullanılmıştır. α,β -Konjüge sistemde oluşan ara ürün enol tosilat, tiyol ile 1,4-katılma ve eliminasyon reaksiyonları vererek 4-sülfanilkumarin elde edilir [46].



Şekil II.55 Domino Knoevenagel Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu ile

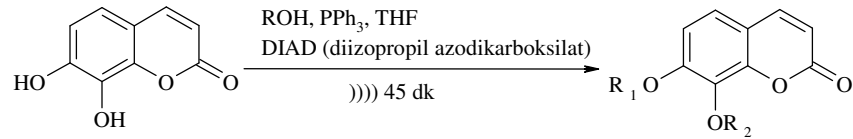
Pirano[2,3-c]kumarin Türevlerinin Sentezi

Mitsunobu reaksiyonu, doğal olarak meydana gelen karbonhidratlar, peptidler, terpenlerin kimyasal sentezinde, eter, ester ve yeni C-C bağlarının oluşumunda kullanılmaktadır. Dihidroksikumarinlerin fenolik gruplarının eterifikasyonunda da Mitsunobu reaksiyonu uygulanmıştır. 6,7-Dihidroksikumarin ve 7,8-dihidroksikumarin bileşikleriyle çeşitli pirenil alkoller reaksiyona sokulmuştur. Sonokimyasal (ses dalgaları ile) şartlarda Mitsunobu dehidroalkilasyonu ile daha çok 7- pozisyonundan monoalkilasyon ürünleri elde edilmiştir [48].



6,7-Dihidroksikumarin

R ₁	H	H	Ac	H	H	Ac	
R ₂	CH ₃						



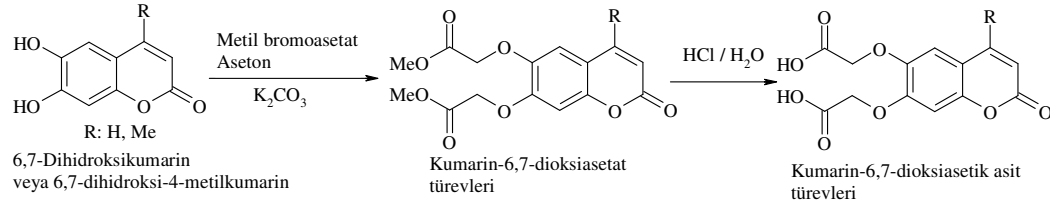
7,8-Dihidroksikumarin

R ₁	CH ₃	CH ₃		H			H		H
R ₂	H	CH ₃	H			H			

Şekil II.56 Mitsunobu Reaksiyonu İle Hidroksil Sübstitüe Kumarin Türevlerinin Alkilasyonu

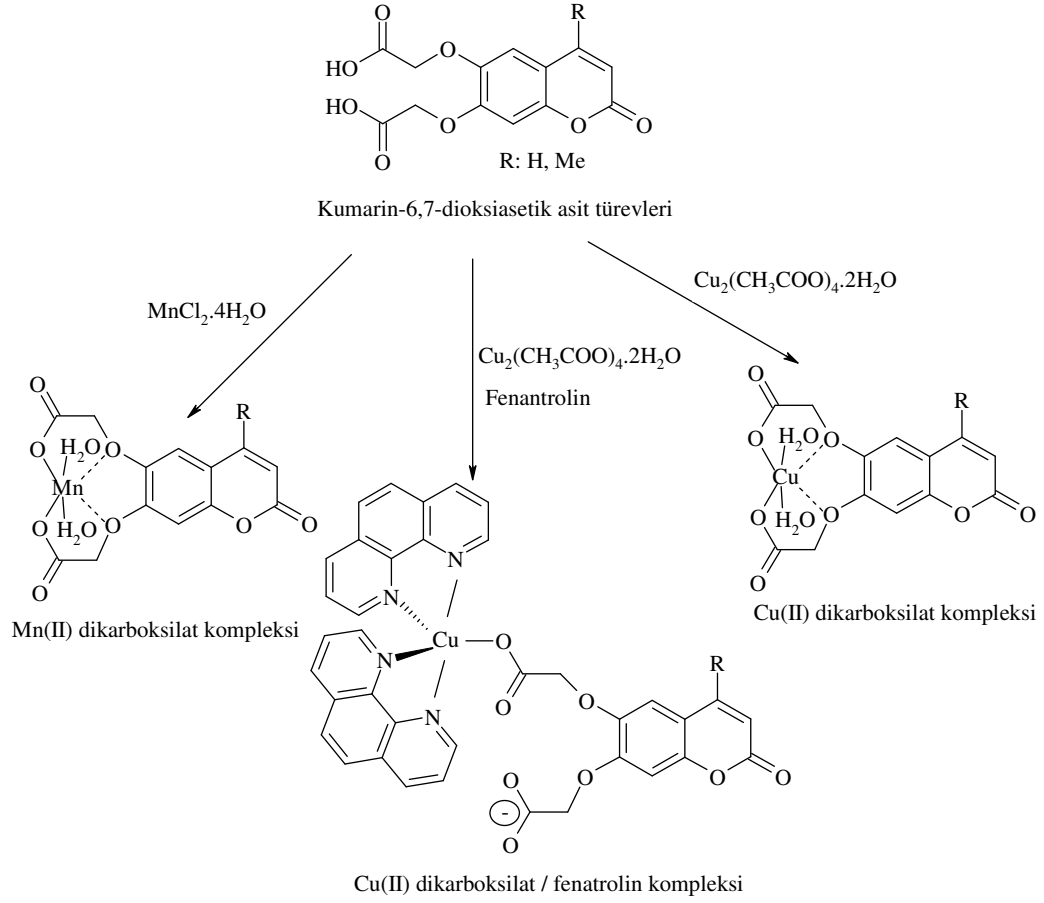
Kumarinler biyolojik aktivite gösterdiklerinden, potansiyel olarak aktif metalofarmasötikleri geliştirmek amacıyla kumarin metal kompleksleri sentezi planlanmıştır [49].

Dikarboksilat kumarin ligandları (kumarin-6,7-dioksiasetik asit ve 4-metilkumarin-6,7-dioksiasetik asit), dihidroksikumarinlerin eterifikasyonunu izleyen asidik hidroliz sonucunda elde edilmiştir.



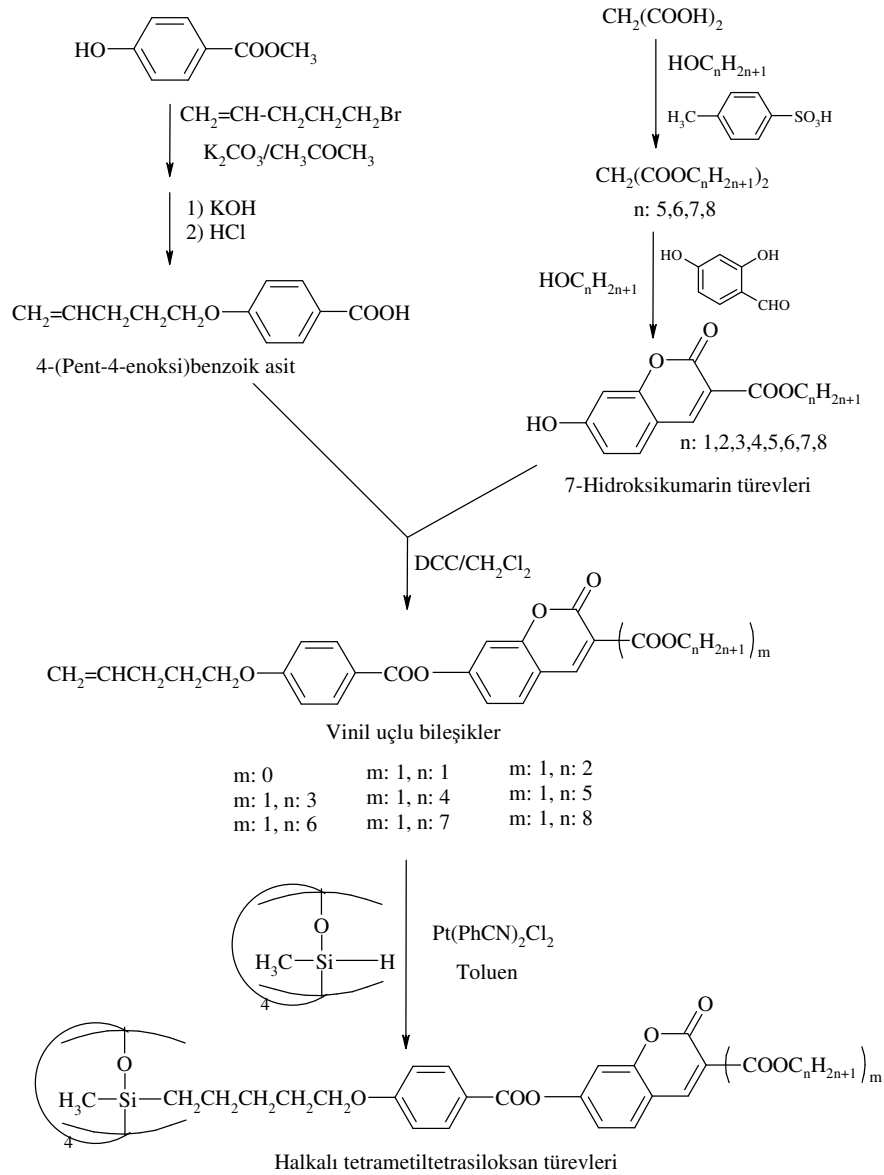
Şekil II.57 Kumarin-6,7-dioksiasetik Asit Türevlerinin Sentezi

Cu(II) ve Mn(II) dikarboksilat kompleksleri, uygun dikarboksilat ligandlarının dibakır (II) tetraasetat dihidrat veya mangan (II) klorür tetrahidrat ile suda ısıtılması sonucunda ligand-anyon değişim reaksiyonuyla elde edilmişlerdir. Kumarin-6,7-dioksiasetik asit ile fenantrolin ve dibakır (II) tetraasetat dihidrat'ın etanol: su (4: 1) karışımında reflüks edilmesiyle Cu(II) dikarboksilat / fenantrolin kompleksleri hazırlanmıştır. 4-Metilkumarin-6,7-dioksiasetik asit antimikrobiyal özellik göstermektedir. Cu(II) dikarboksilat / fenantrolin komplekslerinin antimikrobiyal ve antifungal özellik gösterdikleri tespit edilmiştir [50].



Şekil II.58 Kumarin Cu(II) ve Mn(II) Dikarboksilat Kompleksleri

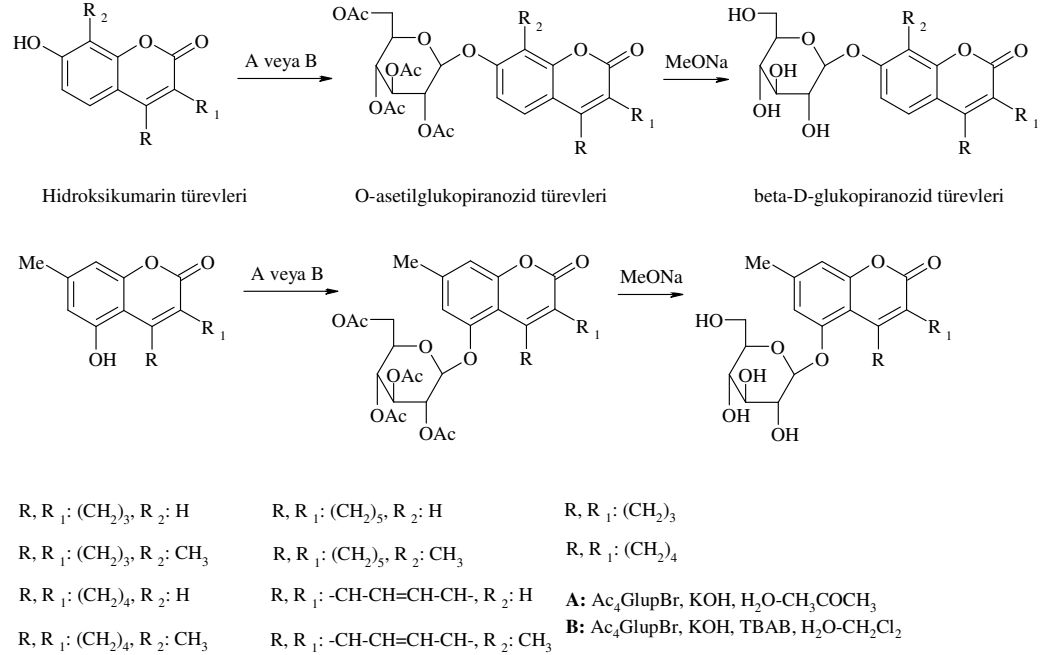
Kumarin birimleri ile yeni fonksiyonel sıvı kristallerin hazırlanması fotoreaktivlik ve floresans özellikler göstereceğinden önemlidir. Kumarin birimlerine bağlı halkalı tetrametiltetrasiloksanlar bu amaçla hazırlanmıştır. Alkil 7-hidroksi-3-karboksilatlar, 2,4-dihidroksibenzaldehit ile dialkil malonatların etanol içindeki reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Hidroksikumarinlerin, 4-(pent-4-enoksi)benzoik asit ile reaksiyonundan vinil uçlu bileşikler elde edilmiştir. Vinil uçlu bileşiklerin 2,4,6,8-tetrametilsiklotetrasiloksan ile hidrosililasyonundan halkalı tetrametilsiloksanlar hazırlanmıştır [51].



Şekil II.59 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Kumarin Siloksan Türevleri

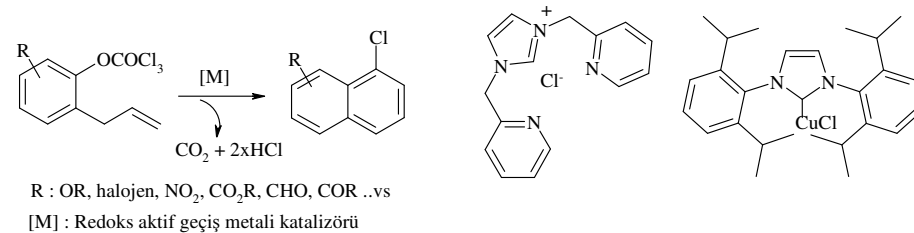
Şekerlere bağlı kumarinler doğada yaygın olarak bulunurlar. En yaygın türlerinde benzopiran halkasının çeşitli pozisyonlarında O-glikozitler vardır. Bu tür bileşikler suda ve kan plazmasında iyi çözünürler. Asetatları ve metil eterleri lipidlerde oldukça iyi çözünürler. Bu yüzden kumarin halkasına karbonhidratların takılması biyolojik açıdan önemlidir. Yapılan bir çalışmada 5- ve 7-hidroksi-3,4-sikloalkalı kumarinler'in β -D-glukopiranozidler sentezlenmiştir. Bu reaksiyon için iki ayrı yöntem kullanılmıştır. İlkinde asetobromoglukoz ile hidroksikumarinlerin potasyum tuzları sulu asetonunda 0°C 'de kondanse edilmiştir. Bu yöntemle kumarinin

5- ve 7- pozisyonunda karbonhidrat içeren O-asetilglukopiranozidler % 24-56 verimlerinde elde edilmiştir. İkinci yöntemde kumarinlerin glikozidlenmesi daha etkilidir. Diklorometan organik çözücü, KOH baz olarak kullanılır. Faz transfer katalizi (TBAB) ile iki fazda sıvı-sıvı sisteminde reaksiyon gerçekleşir. İstenen ürünler % 46-51 verimlerinde elde edilmiştir. O-asetilglukopiranozidler'in deasetillemesi metanol içinde sodyum metoksit ile yapılarak β -D-glukopiranozidler % 83-97 verimlerinde elde edilmiştir [52].



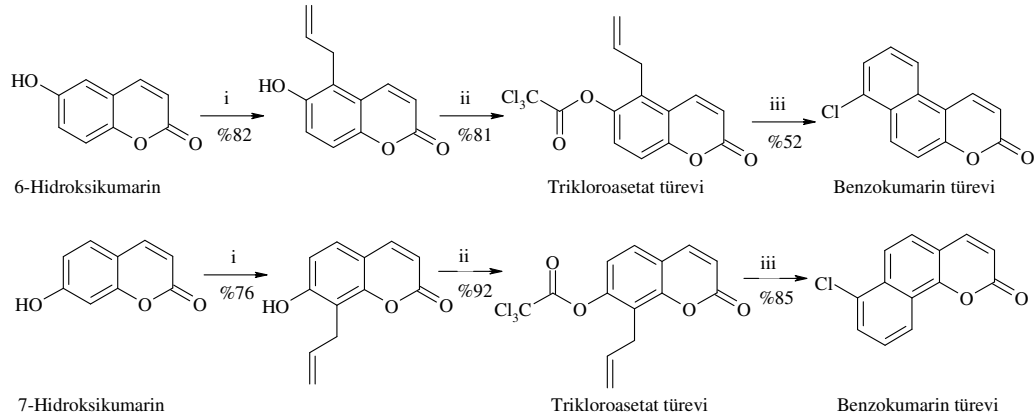
Şekil II.60 Kumarin Halkasına Karbonhidratların Takılması

Naftalen türevlerinin sentezi için orto-alılaril trikloroasetatlardan başlayan yeni bir sentez yöntemi (BHQ reaksiyonu, benzen halkası oluşumu) geliştirilmiştir. Bu beklenmeyen halka kapanma reaksiyonu birçok fonksiyonel grup için uygundur ve geçiş metal katalizörleri kullanılarak ya mikrodalga ya da termal şartlarda uygulanabilir. Katalizörler bakır esaslıdır ve CuCl ile kombine ya da NHC karben kompleksi şeklindedirler.



Şekil II.61 BHQ (Benzen Halkası Oluşumu) Reaksiyonu

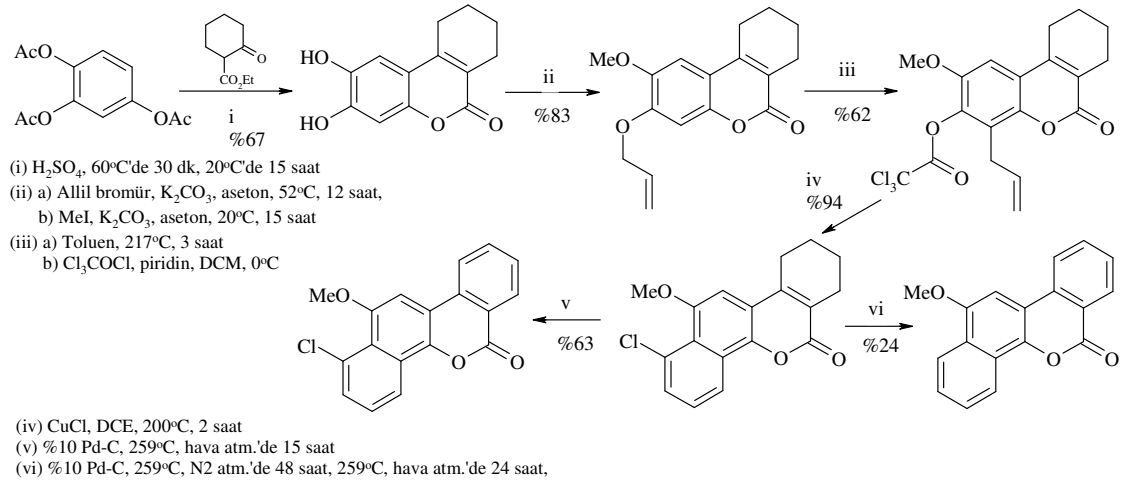
BHQ reaksiyonunda kullanılacak trikloroasetat türevleri, 6-hidroksikumarin veya umbelliferon kullanılarak üç adımda hazırlanmıştır. 6-Hidroksikumarin veya umbelliferonun alil eterlerinin eldesinde termal Claisen yeniden düzenlenmesi (Ph_2O ya da N,N-dietilaniline termoliz) kullanılmıştır. Elde edilen fenollerin açılması ile BHQ reaksiyonunda kullanılacak olan trikloroasetatlar elde edilmiştir. Trikloroasetatların 1,2-dikloroetan içinde, CuCl varlığında mikrodalga reaktörde ısıtılmasıyla benzen halkalı ürünler elde edilmiştir.



- (i) a) Allil bromür, K_2CO_3 , aseton, 56°C , 15 saat
b) Ph_2O veya N,N-dietilanilin, $220-260^\circ\text{C}$
(ii) Cl_3COCl , piridin, CH_2Cl_2 , 0°C , 3 saat
(iii) CuCl , DCE, 200°C , 2 saat

Şekil II.62 BHQ Reaksiyonu ile Benzokumarin Türevlerinin Sentezi

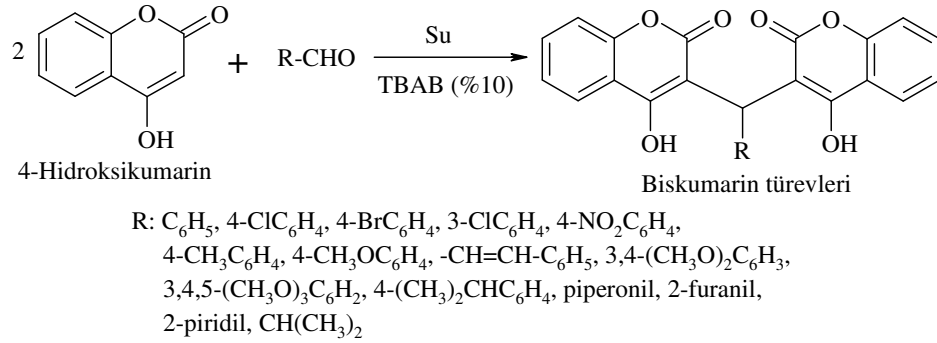
Aynı reaksiyon 6,7-dihidroksikumarin türevine de uygulanmıştır. 6,7-Dihidroksikumarin türevi, 1,3,4-triasetoksibenzen ile 2-etoksikarbonilsikloheksanon bileşiğinin Pechmann reaksiyonundan elde edilmiştir [53].



Şekil II.63 BHQ Reaksiyonu ile Dibenzokumarin Türevlerinin Sentezi

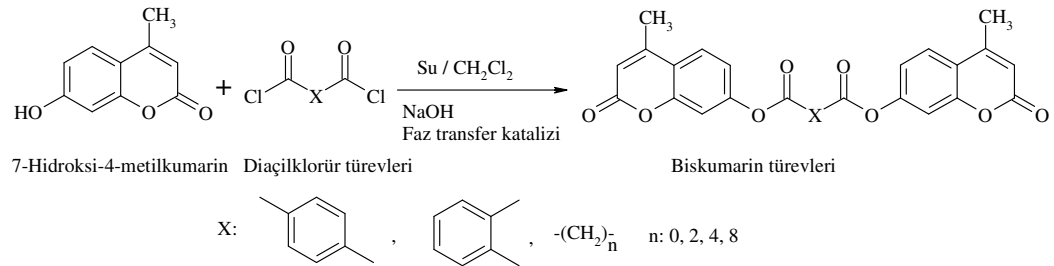
II.4.3. Biskumarin Türevlerinin Sentezi

Biskumarinler'in sentezi biyolojik özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Birçok sentez yöntemi olmasına rağmen bunların çoğu organik çözücülerde saatlerce ısıtma ve pahalı katalizörlerin kullanımını gerektirir. Çeşitli organik dönüşümlerde tetrabütülamonyum bromür (TBAB), suya karşı ılımlı, ucuz ve çevreye uyumlu bir homojen katalizör olarak kullanılmaya başlamıştır. Katalizör olarak TBAB kullanarak suda veya çözücüsüz ortamlarda biskumarinlerin sentezi, iyi verimlerde, kısa sürede ve çevreye zararsız bir şekilde yapılmıştır [54].



Şekil II.64 Biskumarin Sentezi

7-Hidroksi-4-metilkumarin ile çeşitli diaçilklorürlerin faz transfer katalizi (triethylbenzylamonyum klorür, TEBAC) varlığında kondenzasyonuyla biskumarinlerin hazırlanmasında sıvı / sıvı yüzler arası teknik kullanılmıştır [55].



Şekil II.65 7-Hidroksi-4-metilkumarin Kullanarak Biskumarin Türevlerinin Sentezi

α -Bromo-3-asetilkumarin türevlerinin iyot varlığında çinko tozu ile reaksiyonu (Wurtz benzeri kondenzasyon) 1,4-diketokumarinleri vermiştir. 1,4-Diketokumarinlerin oluşumu α -bromoketonun çinko ile indirgenmesi sırasında enolat benzeri bir ara ürün oluşmasıyla açıklanabilir. İkinci bir α -bromoketonun bu anyona nükleofilik atağı Wurtz benzeri kondenzasyon ürünlerini vermektedir. 1,4-

Alfa-bromo-3-asetilkumarin türevleri

1,4-Diketokumarin türevleri

2,5-Disüstitüe piroli biskumarin türevleri

R: H, 6-OMe, 6-Cl, 6-Br, 6,8-Dibromo, 7,8-Benzo

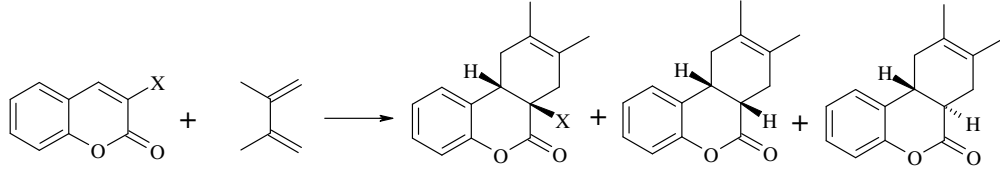
1.Basamak

2.Basamak

II.4.4. Kumarin Türevlerine Diels-Alder Reaksiyonu

45

3-Sübstitüe kumarinler ile metil 1,3-bütadienler'in Diels-Alder reaksiyonu sadece suda ya da 9 kbar basınç altında diklorometanda uygulanmıştır. Sulu ortamda 150°C'de tatmin edici sonuçlar alınırken, yüksek basınç altındaki siklokatılmalardan 60-70°C'de, yüksek verimlerde (% 85-90) sonuçlar alınmıştır [57].



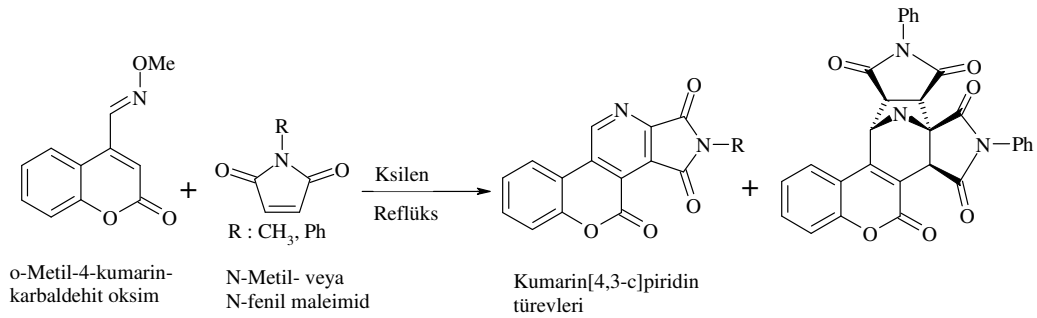
3-Sübstitüekumarin türevleri Metil 1,3-bütadien

X	Dien mol oranı	Ortam	P (kbar)	T (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
COOH	4	H ₂ O		150	1	65
	4	CH ₂ Cl ₂	9	70	1.5	90
CO ₂ Et	4	H ₂ O		150	3	75
	4	CH ₂ Cl ₂	9	70	1.5	90
NO ₂	3	H ₂ O		90	3	80
	4	CH ₂ Cl ₂	9	30	3	95
	6	H ₂ O		150	15	85
	6	CH ₂ Cl ₂	9	70	50	86
	6	H ₂ O		150	15	0
	6	CH ₂ Cl ₂	9	70	60	85
	6	H ₂ O		150	15	0
	6	CH ₂ Cl ₂	9	70	60	87

Şekil II.67 3-Sübstitüekumarin Türevlerine Diels-Alder Katılma Reaksiyonu

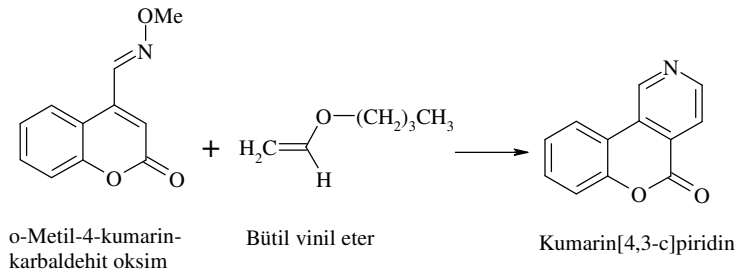
Kumarinlere HDA reaksiyonları (Hetero-Diels-Alder) uygulaması kısıtlıdır. Yapılan reaksiyonla hem kumarin hem de piridin halkasını bir arada bulunduran biyolojik olarak aktif bileşikler sentezlenmiştir.

o-Metil-4-kumarinkarbaldehit oksim ile eşit molde elektronca eksik N-metil-veya N-fenilmaleimidler, ksilen içinde reflüks edilmiş ve kumarin[4,3-c]piridinler elde edilmiştir. Maleimid 3 mol kullanıldığında beklenmeyen bis-siklokatılma ürünü (% 24) istenen ürünle (% 50) birlikte elde edilmiştir.



Şekil II.68 Kumarinlerin Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu

Dien (o-metil-4-kumarinkarbaldehit oksim) ile elektronca zengin dienofil (bütil vinil eter)'in reaksiyonundan kumarin[4,3-c]piridin % 36 verimle elde edilmiştir [58].

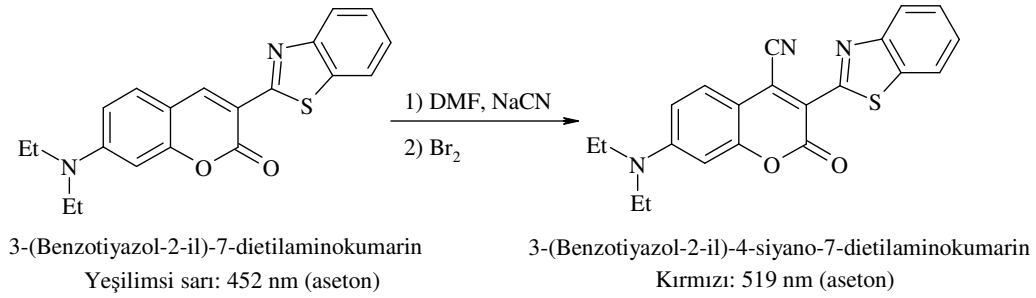


Şekil II.69 Hetero-Diels-Alder Reaksiyonu ile Kumarin[4,3-c]piridin Sentezi

II.4.5. Kırmızı Floresans Veren 4-Siyanokumarin Türevleri

Poliester ipler için floresans boyar maddeler ilk kez 1960'ların sonunda elde edilmiştir. Kumarin türevi olan bu boyar maddeler sadece yeşilimsi sarı bölgeyle sınırlı kalmıştır. Daha uzun dalga boyunda absorbanı veren, floresans özellikte kumarinlerin sentezi için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Kumarin 4-pozisyonuna bir siyano grubunun takılmasıyla çok parlak kırmızı renkte güçlü floresans veren yeni boyar maddeler elde edilmiştir.

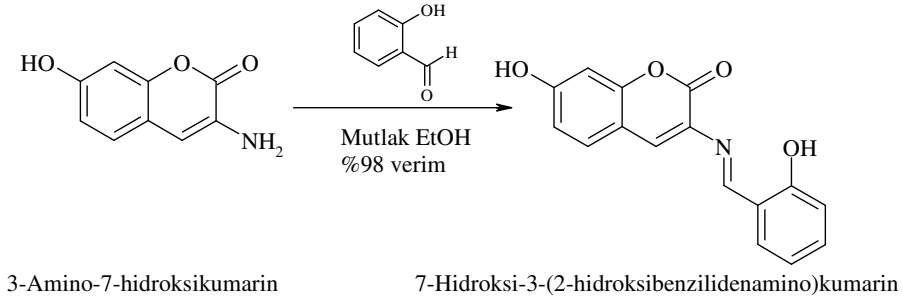
3-(Benzotiyazol-2-il)-7-dietilaminokumarin'in DMF içindeki süspansiyonu, oda sıcaklığında % 30 sulu sodyum siyanür çözeltisinin aşırısı ile muamele edilir. Oluşan kahverengi çözelti 8-10°C'ye soğutulur ve brom ile okside edilir. 3-(Benzotiyazol-2-il)-4-siyano-7-dietilaminokumarin % 90 verimle elde edilir. Siyano grubunun girişiyle yeşilimsi sarıdan kırmızı renge doğru 67 nm'lik batokromik kayma görülmüştür [59].



Şekil II.70 Kırmızı Floresans Gösteren 4-Siyanokumarin Türevlerinin Sentezi

II.4.6. Kumarin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi

Yeni bir kumarin Schiff bazı türevi, 7-hidroksi-3-(2-hidroksibenzilidenamino)kumarin (CSB), 3-amino-7-hidroksikumarin ve salisil aldehit'in kondenzasyonu ile hazırlanmıştır. CSB, asetonitril çözeltisinde floresans göstermezken, Zn(II) iyonu ilavesi ile floresans gözlenmiştir. Diğer metal iyonları ile ya az emisyon vermiş ya da hiç emisyon gözlenmemiştir. CSB, Zn(II) iyonu için kolorimetrik kemosensör olarak kullanılabilir. Çünkü CSB renksizken, Zn(II) iyonu ilavesi ile gözle görülür bir sarı renk meydana gelmektedir. CSB'nin absorpsiyon spektrumu Zn(II) ilavesi ile 374 nm'den 452 nm'ye kırmızıya kayma göstermektedir. Bu kayma CSB ile Zn (II) iyonu arasında oluşan koordinasyonla açıklanabilir [60].

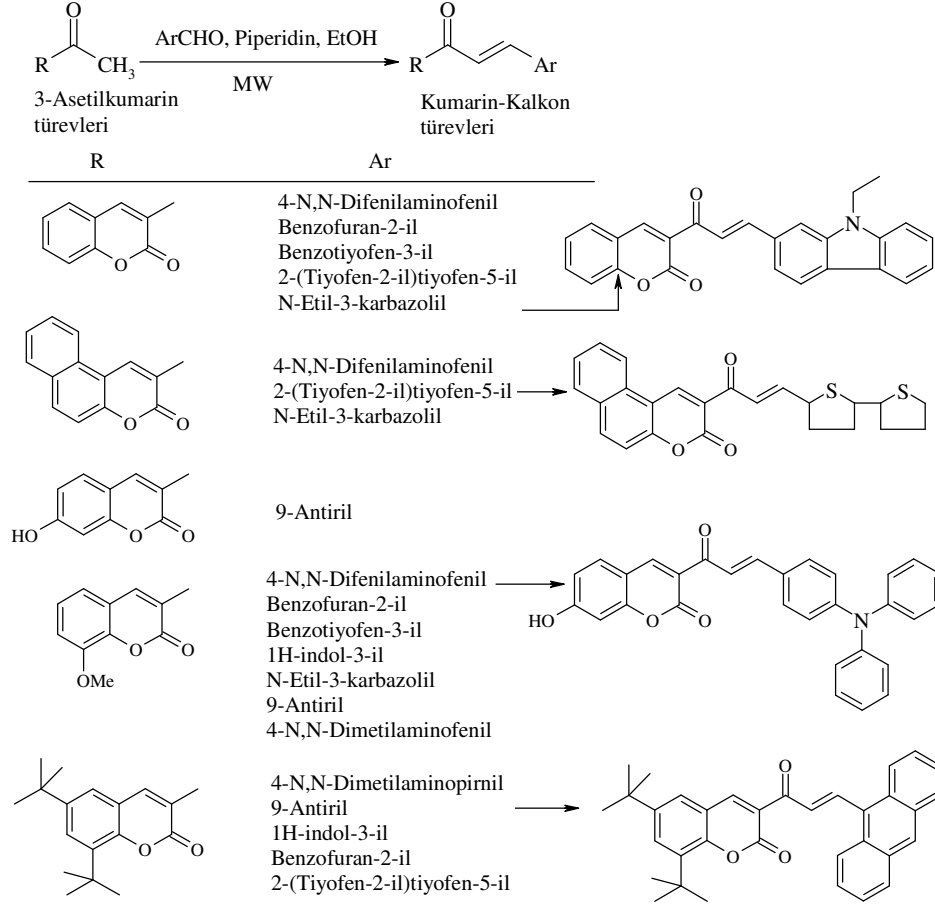


Şekil II.71 Kumarin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi

II.4.7. Kumarin-Kalkon Türevlerinin Sentezi

Kalkonlar, vinil zinciri ile ayırt edilirler ve bikromoforik moleküllerdir. Etkili fotoduyarlı bileşiklerdir ve nonlineer optik özellikleri vardır. Yapılan bir çalışmada hem floresans etiketleme de hem de TPA (two photon absorption) aktif organik maddeler eldesinde kullanılacak kumarin esaslı kalkon içeren kromoforlar sentezlenmiştir. Bu amaçla öncelikle salisilaldehit ile etil asetoasetatın reaksiyonundan 3-asetilkumarin türevleri hazırlanmıştır. Elde edilen 3-

asetilkumarinler ile çeşitli aril veya heteroaril aldehitlerin piperidin varlığında etanol içinde reflüks edilmesiyle kumarin-kalkon türevleri sentezlenmiştir. Bu reaksiyon geleneksel şartlarda uygulandığında 3-5 saat sürerken, mikrodalga şartlar uygulandığında 2-10 dakikada % 62-86 verimle ürünler elde edilmiştir [61].

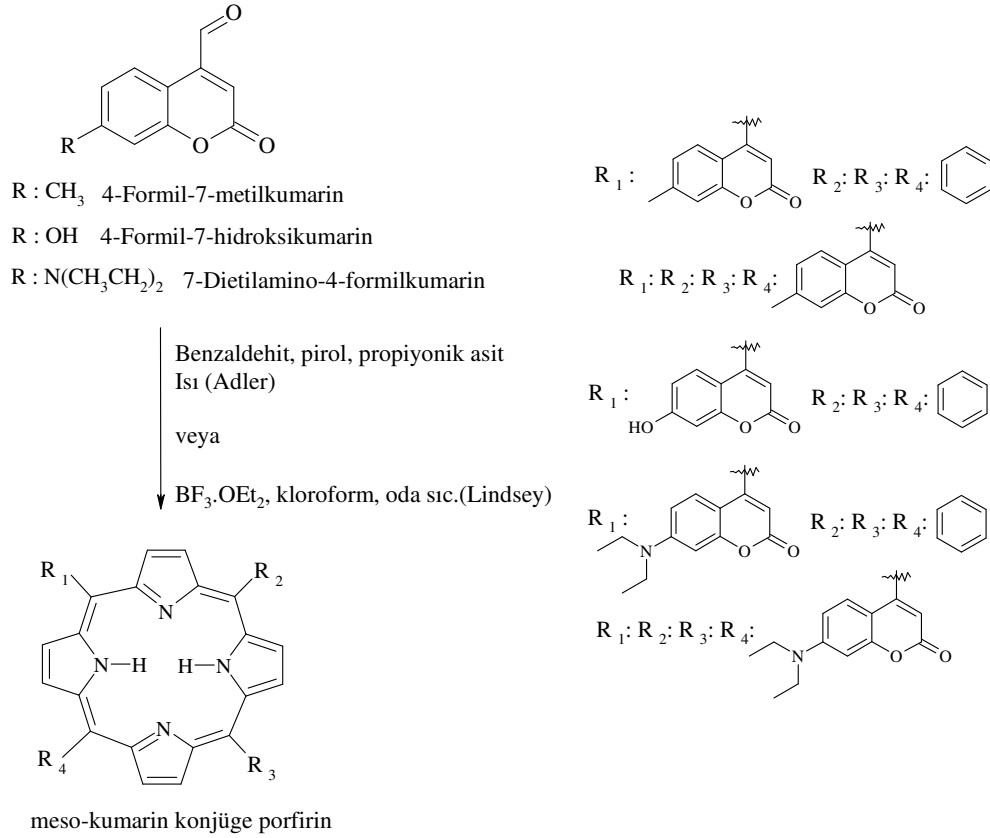


Şekil II.72 Kumarin-Kalkon Türevlerinin Sentezi

II.4.8. Kumarin Konjüge Porfirin Türevlerinin Sentezi

Hem kumarinler hem de porfirinler fotokimyasal özellik gösterdiğinden *meso*-kumarin-konjüge porfirinler kırmızı ışık-yayan maddeler olarak sentezlenmişlerdir. Kumarin süstitüentleri (verici) uyarılınca enerjiyi absorblar ve sonra porfirin merkezine (alıcı) transfer eder. Bu enerji porfirin tarafından kırmızı floresans olarak geri yayılır. Metil, hidroksi ve dietilamino gibi elektron veren gruplar kumarin 7-pozisyonunda ise kumarinden porfirine enerji transferi bu elektron veren gruplar aracılığıyla ilerler.

Kumarin aldehitler ile pirol'ün, Adler (propiyonik asit içinde ısıtma) veya Lindsey (kloroform içinde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörlüğünde) şartlarındaki reaksiyonlarından uygun *meso*-kumarin-konjüge porfirinler sentezlenmiştir [34].



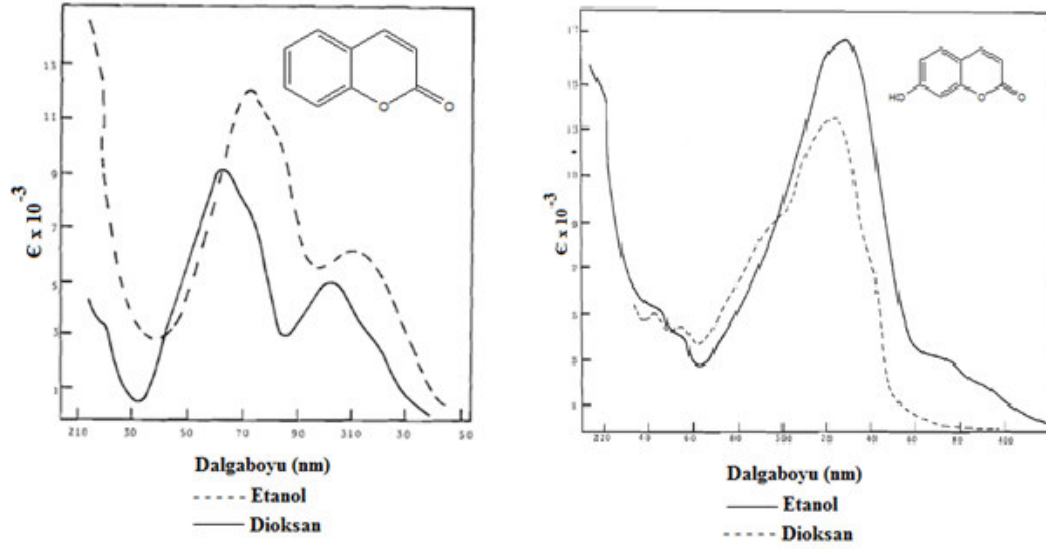
Şekil II.73 Kumarin Konjüge Porfirin Türevlerinin Sentezi

II.5. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN KARAKTERİZASYONU

II.5.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Kumarine ait absorpsiyon bantları ya benzen halkası ya da piron halkası üzerindeki geçişlere aittir. Benzen ve piron halkaları bir molekülü oluştururlar ve moleküler orbitaller bu molekülün etrafını sarmaktadır (sadece bir kromofor üzerinde yerleşmezler). Molekülün π -elektronları delokalizedir ve gözlenen geçişler molekülün bir birim olduğuna işaret etmektedir. Kumarin UV-Görünür bölge spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri göstermektedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, karbonil ($\text{C}=\text{O}$) kromoforundan kaynaklanmaktadır. Kumarinde C-O-C arasındaki halka-oksijen atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Bundan dolayı, oksijen atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlardan biri $2p_z$ atomik orbitalidir ve molekülün π -sisteminin bir parçasıdır. **Şekil II.74** kumarinin etanol ve dioksan içindeki elektronik

absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Çözücü polaritesi band maksimumlarının pozisyonunu etkilemez. Polar haldeki elektronik geçişler polar çözücülerde kararludur ve band maksimumunda kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır.



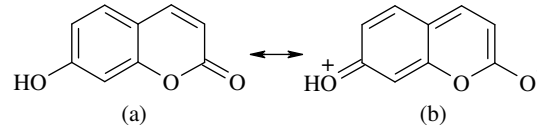
Şekil II.74 Kumarin ve 7-Hidroksikumarin'in Elektronik Absorpsiyon Spektrumu

Kumarinin spektrumu $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmayan üç absorpsiyon bandı vermektedir. Genel olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri simetri yasaklı geçişlerdir. Ayrıca, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları polar çözücülerde maviye kayar ve yayvanlaşır. 275 nm civarındaki absorpsiyon bandı asimetrik ve uzun dalga boyundaki omuz oldukça belirgindir. Bu durum iki elektronik geçişin çakıştığını göstermektedir ve MO hesaplamalarıyla doğrulanmaktadır. Şekilde gözlenen bantlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve beklenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi tarafından maskelenmiştir. Gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, tek başına benzen veya piron kromoforlarından kaynaklanmamaktadır. **Tablo II.1** kumarin, 7-hidroksikumarin ve 6,7-dihidroksikumarin'in etanoldeki band maksimumlarını vermektedir.

Tablo II.1 Kumarin, 7-Hidroksikumarin ve 6,7-Dihidroksikumarin'in Etanoldeki Band Maksimumları

	Kumarin	7-Hidroksikumarin	6,7-Dihidroksikumarin
$\lambda_{\max}$ (nm)	310, 285, 274, 220	370, 330, 290, 255, 240, 220	400, 350, 300, 260, 230

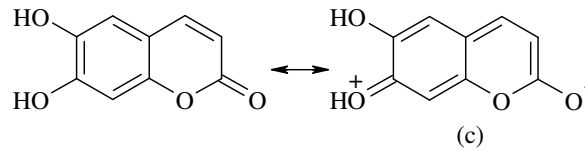
Kumarinin -OH, -OCH₃, -CH₃ ve -NH₂ gibi kromoforlarla süstitüsüyonu elektronik geçişlerini etkilemektedir. Bu etki kumarin π sistemi ile süstitüent arasındaki etkileşimin mesafesine bağlıdır. **Şekil II.74**'de görüldüğü gibi kumarin halkasının -OH grubu ile süstitüsüyonu, spektrumu önemli ölçüde değıştirmektedir. 7-Hidroksikumarin'in polar formunun (b) çoğunlukla uyarılmış hale ve kısmen de temel hale katkıda bulunması beklenmektedir.



Şekil II.75 7-Hidroksikumarin'in Tautomerleri

Bu katkı süstitüe olmamış kumarin ile kıyaslandığında, enerji seviyelerinde belirgin düşüşe neden olmaktadır. Süstitüe olmamış kumarin 310 nm'de absorbsiyon verirken 7-hidroksikumarin daha düşük enerji seviyesinde, 370 nm'de absorbsiyon vermektedir. 7-Hidroksikumarin'in tautomer formu (b) elektronik spektruma belirgin katkı yapmaktadır. **Şekil II.74**'de, 7-hidroksikumarin'in UV görünür bölge spektrumunda süstitüe olmamış kumarin yapısının gösterdiği 4 elektronik geçişe kıyasla, 5 elektronik geçiş göstermektedir. 320 nm'deki yayvan, şiddetli ve asimetrik band iki çakışık geçiş temsil etmektedir. Bandın sonundaki kısa dalgaboyundaki omzun varlığı oldukça belirgindir. Gözlemlenen bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini temsil etmektedir ve daha zayıf olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, kuvvetli olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından maskelenmiştir.

Kumarin 6- pozisyonuna ikinci bir -OH grubunun süstitüsüyonu polar tauotomerin (c) oluşumunu kolaylaştırır ve bundan dolayı band maksimumunda kırmızıya kayma beklenir. 6,7-Dihidroksikumarin'in bantları 7-hidroksikumarin'e göre kırmızıya kaymasına rağmen iki bileşikde de aynı elektronik geçişler gözlenmiştir. 6,7-Dihidroksikumarin yapısının taotomerinin üstün katkısı süstitüe olmamış kumarin spektrumuna göre önemli değışimi açıklamaktadır [62].



Şekil II.76 6,7-Dihidroksikumarin'in Tautomerleri

II.5.2. Infrared (IR) Spektroskopisi

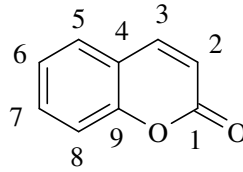
Kumarin ve türevleri IR spektrumunda $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ (-C=O) ve $1620-1470\text{ cm}^{-1}$ (-C=C-)’de karakteristik bantlar verirler [11].

II.5.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Kumarin için ^{13}C NMR spektrumunda piron halkasındaki karbonil karbonuna ait olan 160.4 ppm ’de ki sinyal karakteristiktir [63]. Aşağıdaki tabloda kumarin için ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen kaymalar verilmiştir [64]:

Tablo II.2 Kumarin İçin ^{13}C -NMR’da Gözlenen Kimyasal Kaymalar

Karbon No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
^{13}C -NMR (δ ,ppm)	160.4	116.4	143.4	118.7	127.9	124.3	131.7	116.5	153.8

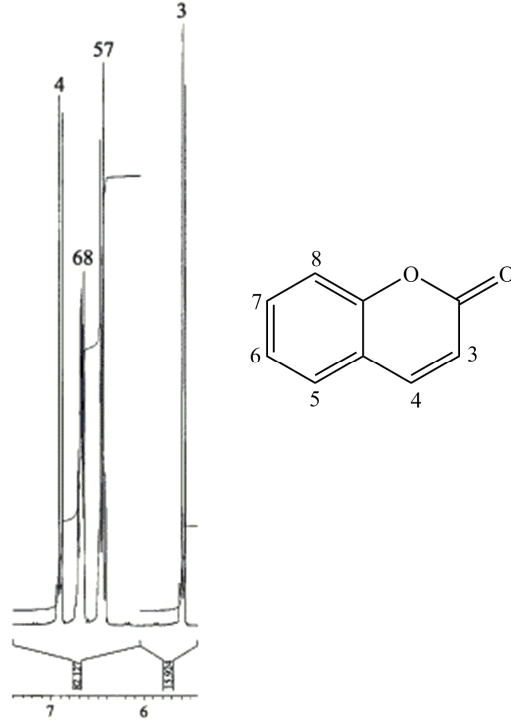


Şekil II.77 Kumarin Karbon Atomlarının Numaralandırılması

Doğal kumarinlerin önemli bir kısmında C-3 ya da C-4’de bir süstitüent bulunur. Proton NMR spektrumunda $6.1-6.4\text{ ppm}$ ve $7.5-8.3\text{ ppm}$ ’de görülen iki dublet, piron halkasındaki C3-H ve C4-H ‘deki 2H’e aittir. C-4’de bir metil grubunun bulunması durumunda H-3, $\approx 6.15\text{ ppm}$ ’de rezon olur. C-4’de bir aril bulunması durumunda $\approx 6.0\text{ ppm}$ ’de ,bir metoksi bulunmasında ise $\approx 5.55\text{ ppm}$ ’de rezon olur.

C-3’de bir alkil grup varsa ve C-5 süstitüe değilse H-4, $\approx 7.65\text{ ppm}$ ’de görülür. Fakat C-5’de bir oksijen süstitüe grup varsa $\approx 7.95\text{ ppm}$ ’de görünür. C-3’de aril grubu varsa ve C-5 süstitüe değilse H-4, $\approx 7.5\text{ ppm}$ ’de görünür.

Doğal kumarinlerin pek çoğu C-7’de oksijen atomu bulundurur. Bu ise, elektron delokalizasyon ile C-3’deki H-atomunun elektron yoğunluğunu artırır. Böylece C-3’e bağlı H atomunun rezonansı $\approx 0.17\text{ ppm}$ daha yüksek bir alana kayar [63]. Aşağıda kumarin’e ait ^1H -NMR spektrumu verilmiştir [65]:



Şekil II.78 Kumarin'e Ait ¹H NMR Spektrumu

II.5.4. Kütle Spektroskopisi

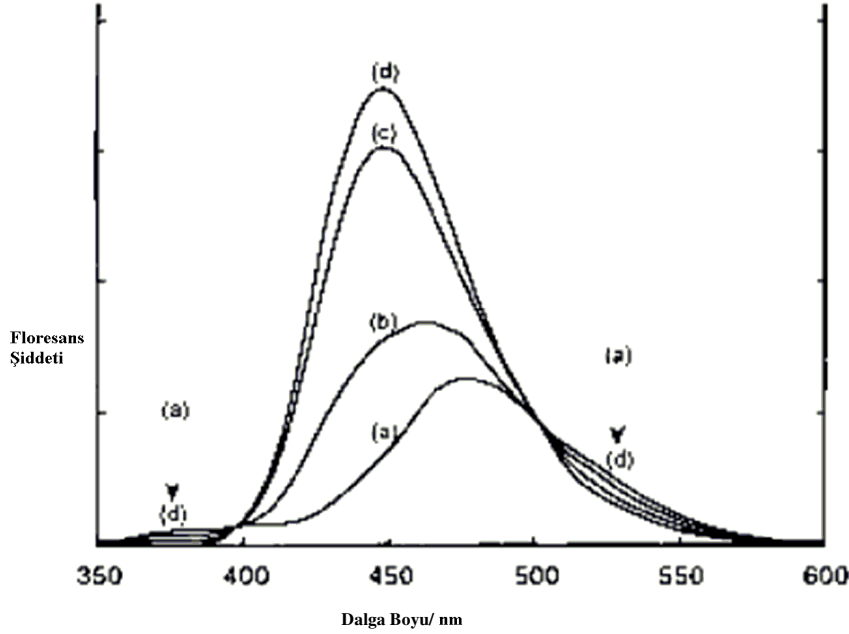
Kütle spektrumlarında, önce piron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan parçalanma ürünleri, bunlara ait sinyallerin m/e değerlerinden ve moleküler iyonlardan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir [8].

II.5.5. Floresans Spektroskopisi

Kumarin kromoforları farklı pozisyonlarda çeşitli fonksiyonel gruplarla süstitüe edildiğinde şiddetli floresans verirler. Bu kumarinler sentetik liflerde floresans boyalar olarak, boyalara ve mürekkeplere gün ışığında canlı bir parlaklık vermede geniş uygulama alanı bulurlar. 3- ve 7- Pozisyonunda süstitüent bulunan kumarinlerin floresans özelliği artar. Amino, hidroksil, metoksi gibi elektron veren gruplar 7- pozisyonunda olduğunda ve benztiazol, benzoksazol, benzimidazol gibi elektron çeken hetero halkalı bileşikler 3- pozisyonunda olduğunda güçlü floresans ve batokromik kayma görülür. Kromofor özelliğindeki birçok kumarin türevi 420-450 nm aralığında absorbans verirler [20].

Çözücü veya ortamın pH'ı da floresans spektrumunu etkilemektedir. 7-Hidroksikumarin üzerine pH etkisi şekilde gösterilmiştir. pH artışına karşılık

floresans şiddeti azalmaktadır. Çözücü polaritesinin artışı absorbansta kırmızıya kaymaya ve hidrojen bağlarının artması nedeniyle emisyonunda genişlemeye neden olmaktadır [4].



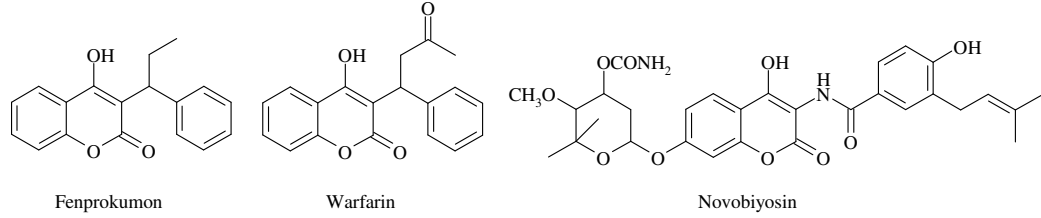
Şekil II.79 7-Hidroksi-4-metilkumarin Bileşiğinin MeOH-su Çözeltilisinde Floresans Spektrumuna pH Etkisi. pH: 1 (eğri a), ph: 10,5 (eğri d)

II.6. KUMARİN VE TÜREVLERİNİN GENEL BİYOLOJİK VE FİZYOLOJİK ETKİLERİ

Kumarinler bazı bakteri ve mantar gibi yeşil bitki türlerinden elde edilebilen hetero halkalı bir gruptur. Besin ve kozmetik ürünlerinde güzel koku sağlaması için kullanılırlar. Kumarin ve türevleri antikoagülant, iltihap giderici, antiviral, antimikrobiyal, anti tümör etkiler, enzim inhibisyonu, merkezi sinir sistemi aktivitesi gibi birçok biyolojik aktiviteye sahiptirler. Çeşitli nitrat, hidroksil, izopentil sübstitüe kumarinler ve pirano / furano kumarinler güçlü antiproliferatif (hızlı çoğalmayı azaltan) etkiye sahiptirler ve çeşitli kanser hücrelerini etkisiz hale getirirler. Eskületin ve skopoletin, lösemiye neden olan HL-60 hücreleri üzerine anti tümör etkiye sahiptir. Kumarin ve 7-hidroksikumarin, sitostatik (hücre bölünmesini durduran) aktiviteye sahiptir. 7,8-Dihidroksi-4-metilkumarin, seçici ve konsantrasyona bağlı olarak insan lösemi hücrelerinde ölüme neden olur [66].

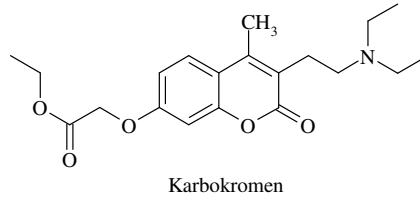
Kumarin stilril karbonil türevleri iltihap giderici etkiye sahiptir. Üzerinde en çok çalışılan kumarin esaslı iltihap giderici ilaç klorikromen (8-monokloro-3-b-dietilaminoetil-4-metil-7-etoksi-karbonilmetoksikumarin)'dir.

4-Hidroksikumarin ve birçok türevi önemli biyolojik etkiye sahiptirler. Bilinen örneklerden *warfarin*, rodentisid (kemiricileri öldüren) ve antikoagülant etkileri; *fenprokumon*, antiviral ve anti-HIV aktiviteleri ile bilinmektedir. Hetero halkanın 3-pozisyonunda bir amid bağı taşıyan, *novobiyosin*, *klorobiyosin*, *kumermisin* ve *simosiklinon* gibi aminokumarin türevleri etkili antibiyotiktirler [44].



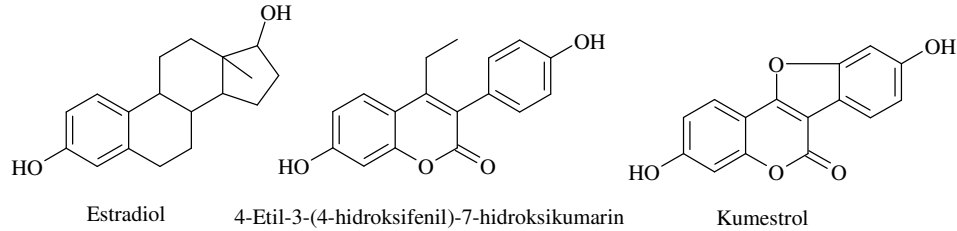
Şekil II.80 Fenprokumon, Warfarin ve Novobiyosin

Kumarinler kardiyovasküler (kalp ve damar hastalıkları) özellikleri de içeren geniş biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Örneğin, karbokromen (3-dietilaminoetil-7-etoksikarbonilmetoksi-4-metilkumarin) yıllardır kalp spazmı tedavisinde kullanılmaktadır ve etkili bir koroner damar genişleticidir [17].



Şekil II.81 Karbokromen

Yapılan çalışmalar 4-etil-3-(4-hidroksifenil)-7-hidroksikumarin ve kumestrol'ün yapısal olarak hormon estradiol'e benzerlikleri nedeniyle östrojenik aktivite gösterdiklerine işaret etmektedir [19].



Şekil II.82 Estradiol, 4-Etil-3-(4-hidroksifenil)-7-hidroksikumarin ve Kumestrol

Kumarinden türetilen floresans özellikteki çeşitli organik kromoforlar, floresans parlaticılar, lazer boyaları ve organik nonlinear optik maddeler olarak kullanılırlar. Doğal fotokimyasal özellikleri, çözünürlüklerinin iyi olması ve sentezlerinin kolay olması nedeniyle yük-transfer ajanı, güneş enerjisi toplayıcı ve non lineer optik madde gibi elektronik ve fotonik uygulamalarda kumarin türevleri oldukça geniş bir şekilde araştırılmaktadır [20]. Kumarin ailesi bileşikler doğal floresans vermelerinin bir sonucu olarak birçok analitik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Çeşitli moleküllerin floresans etiketlenmesi kumarin türevleri ile başarılmıştır. Protein etiketleme için 7-amino-4-metil-kumarinasetikasit (AMCA) kullanımı çok yaygın bir seçimdir [10].

Kumarin bileşikleri metallerin tayininde analitik reaktifler olarak kullanılmaktadır. Ce, Th, Ti, U ve Zr'un gravimetrik tayini 3-asetil-4-hidroksikumarin, 6,7-dihidroksi-4-fenilkumarin veya 7,8-dihidroksikumarin kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ayrıca 6,7-dihidroksikumarin, 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin ve 3-asetil-4-hidroksikumarin gibi çeşitli kumarinler Fe(III), Ti(IV), U (VI), Mo(VI) ve Co(II)'nin fotometrik tayininde kullanılabilirler.

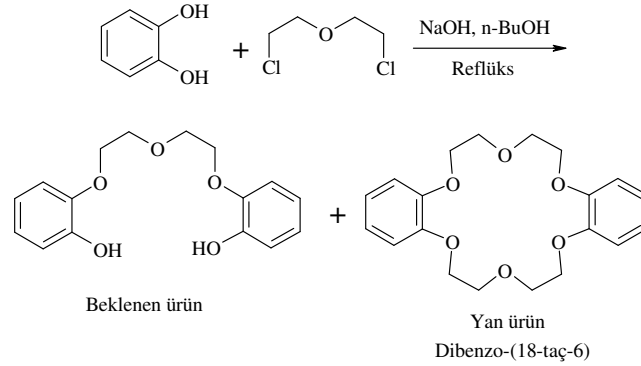
Bazı kumarinler metal iyon titrasyonlarında indikatör olarak kullanılır. Bunun için bilinen en iyi örnek Kalsein mavisidir (4-metilumbelliferon-6-metileniminodiasetikasit) ve pH 11'e kadar parlak mavi bir floresans ortaya çıkar [10].

II.7. TAÇ ETERLER

İlk defa 1967 yılında Charles Pedersen tarafından sentezi gerçekleştirilerek alkali ve toprak alkali metal katyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan taç eterler, hetero atomların etilen veya propilen köprüleri ile birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. 1987 yılında Charles Pedersen, Donald Cram ve Jean Marie Lehn'e verilen Nobel Ödülü, organik kimya tarihinde son derece önemli bir dönüm noktası olmuştur. Wohler'in üre sentezi ile verilen Nobel ödülüne kadarki 150 yıllık zaman zarfında organik kimyacıların odağında sadece kovalent bağlı atomlar vardı. Bu Nobel Ödülü tarihte odaklanılan noktanın kovalentten kovalent olmayan tepkimeye geçişini oluşturmaktadır [67].

Pedersen tarafından ilk sentezi yapılan taç eter dibenzo-(18-taç-6)'dır. Bu bileşik, 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)

eterden, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter hazırlanırken ortamda bulunan az miktarda katekolden yan ürün olarak elde edilmiştir [68].



Şekil II.83 Pedersen Tarafından Sentezlenen İlk Taç Eter

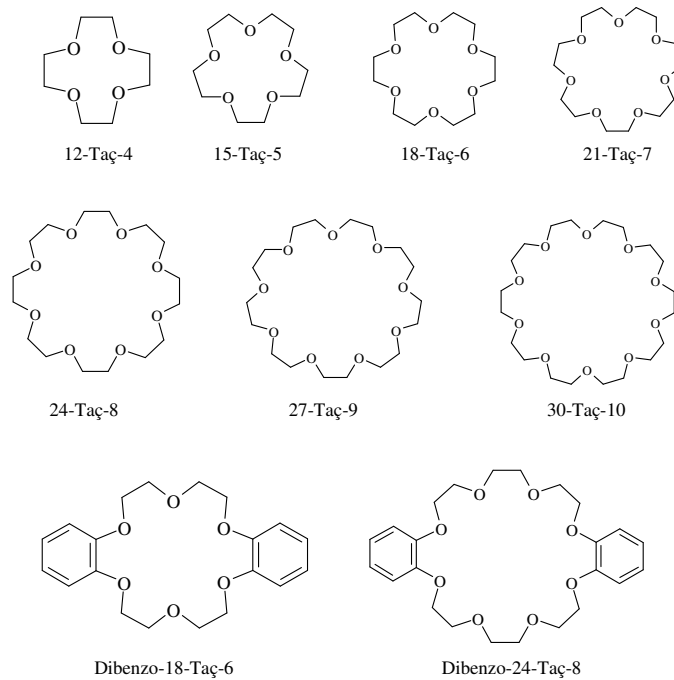
II.7.1. Taç Eterlerin Adlandırılması

Geniş halkalı yapıya sahip olduklarından makrosiklik bileşiklerin isimlendirilmesi oldukça güçtür. Bundan dolayı kısaltılmış adlar türetilmiştir. İlk siklik polieter, modelin kral tacına benzemesi nedeniyle “taç” olarak adlandırılmıştır [69]. Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup, önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır [68]:

- 1) Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü (benzo, nafto gibi) belirtilir.
- 2) Polieter halkasındaki atomların toplam sayısı yazılır.
- 3) Sınıfın adı “taç” belirtilir.
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı yazılır.

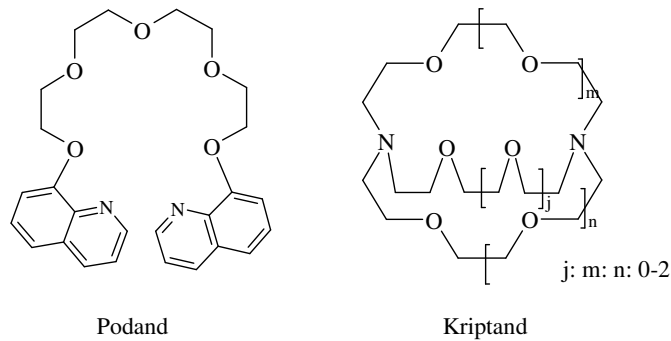
Tablo II.3 Taç Eterlerin IUPAC ve Pedersen’e Göre Adlandırılması

IUPAC Sistemine göre	Pedersen’e göre
1,4,7,10-Tetraoksasiklododekan	12-Taç-4
1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan	15-Taç-5
1,4,7,10,13,16-Hekzaoksasiklooktadekan	18-Taç-6
1,4,7,10,13,16,19-Heptaoksasikloheptakosan	21-Taç-7
1,4,7,10,13,16,19,21-Oktaoksasiklotetrakosan	24-Taç-8
1,4,7,10,13,16,19,21,24-Nonaoksasikloheptakosan	27-Taç-9
1,4,7,10,13,16,19,21,24,27-Dekaoksasiklotriakontan	30-Taç-10
2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadeka-2,11-dien	Dibenzo-18-Taç-6
2,3,14,15-Dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22-oktaoksasiklotetrakosa-2,14-dien	Dibenzo-24-Taç-6



Şekil II.84 Bazı Taç Eter Bileşikleri

Bu bileşikler her ne kadar taç eterler olarak bilinmekte ise de, aslında taç eterler bir alt bölümü oluşturmaktadırlar. Değişik heteroatomlar taşıyan tek makro halkalı bileşiklere *koronandlar*, yine değişik heteroatom ihtiva eden iki veya daha çok halkalı bileşiklere *kriptandlar* ve zincir yapısındaki koronand ve kriptand benzerlerine *podandlar* adı verilir. Taç eterler ise heteroatom olarak yalnızca oksijen ihtiva eden koronandlardır [70].

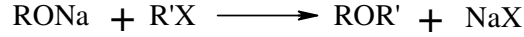


Şekil II.85 Podand ve Kriptand

II.7.2. Taç Eterlerin Sentezi

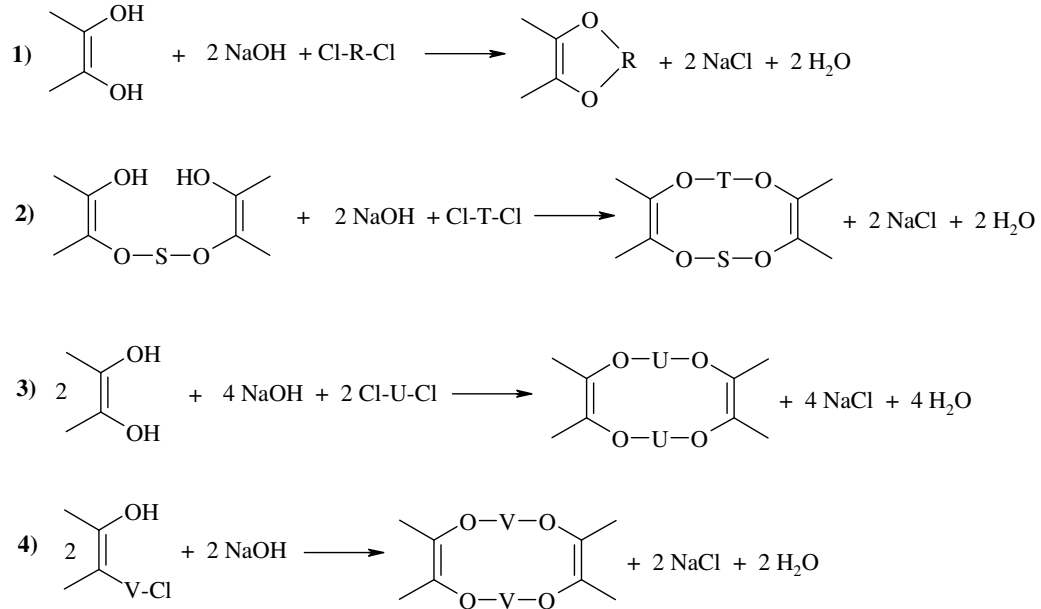
Makrosiklik polieterlerin sentezi Williamson-eter sentezine göre yapılır ve Pedersen'in geliştirdiği yöntem gerçekte Williamson sentezinin difonksiyonlu bileşiklere uygulanması olarak belirtilebilir [68, 71]. Williamson eter sentezi

bilindiği gibi bir alkolün bazik ortamda sodyum alkoksit vermesi ve daha sonra bir alkil halojenür ile eter oluşumu ile tamamlanan bir reaksiyondur.



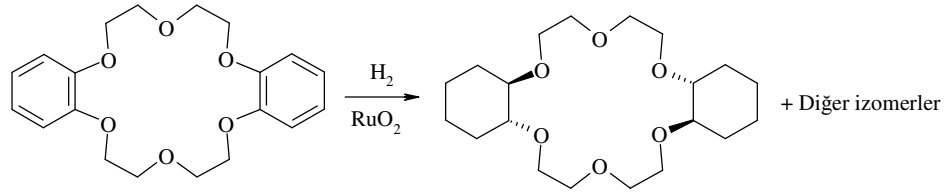
Şekil II.86 Williamson Eter Sentezi

Williamson eter sentezinde, kullanılan alkol örneğin 1,2-dihidroksibenzen ve alkil halojenürler de difonksiyonlu olursa halkalı eterler meydana gelir. Aromatik ve siklik taç eterleri sentezlemek için kullanılan beş farklı yöntem aşağıda gösterilmektedir. Burada R, S, T, U ve V özdeş ya da özdeş olmayan divalent organik grupları $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ türünde] göstermektedir [68]:



Şekil II.87 Taç Eterlerin Sentezi İçin Bazı Yöntemler

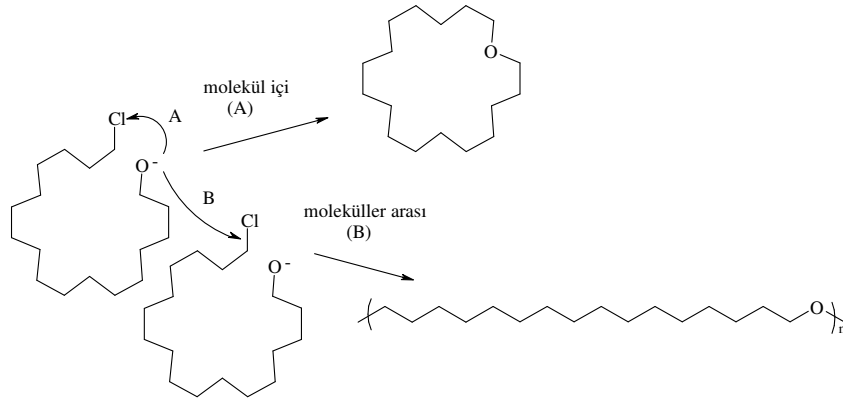
Beşinci yöntem ise *p*-dioksan içinde katalizör olarak rutenyum dioksit kullanılarak benzo bileşiklerinin 1,2-sikloheksil türevlerine hidrojenasyonunu içermektedir. Örneğin, Pedersen, dibenzo-18-taç-6'nın hidrojenasyonunun (yüksek basınç ve rutenyum katalizörü ile) disikloheksano-18-taç-6'yı verdiğini göstermiştir [68].



Şekil II.88 Dibenzo-18-ta-6'nın Hidrojenasyonu

II.7.3. Template Etki (Kalıp Etkisi)

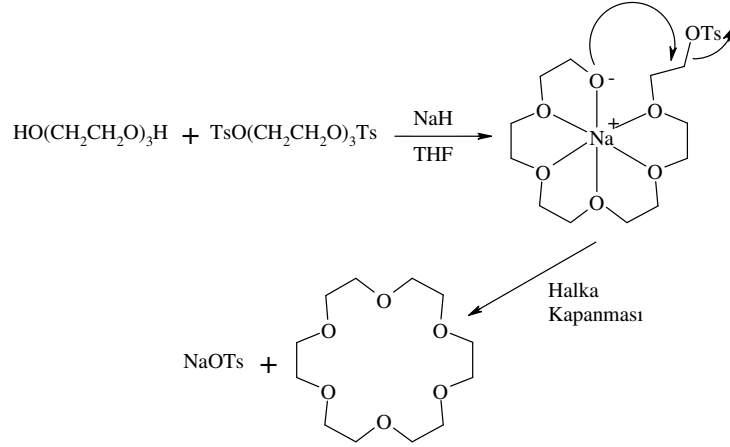
Siklik bir yapı bir uçta nükleofilik, bir uçta da elektrofilik bir yapıda ise kendi kendine reaksiyona girerek bir molekül oluşturabilir (molekül içi etkileşim). Fakat ikinci bir ihtimal de vardır: Bir molekülün nükleofil olan bir ucu diğerk molekülün elektrofilik ucunu bulabilir (moleküller arası etkileşim). İkinci durumda halkalı olmayan ürünler (oligomerler veya polimerler) oluşacaktır [67].



Şekil II.89 Template Etki Prensibi

Siklik olmayan bir maddenin bir başka molekül yerine, kendisinin diğerk ucunu bulabilmesi için en çok kullanılan yöntem, yüksek oranda seyreltik ortamları kullanmaktır. Bir molekülün kendisinin diğerk ucunu ve bir başka molekülü bulması arasındaki rekabet, birinci ve ikinci mertbe reaksiyonlar arasındaki rekabettir. İkinci mertbeden olan reaksiyon, maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle eğer bir molekülün diğerk molekülü bulmasını zorlaştırırsak, birinci mertbe veya siklizasyon işlemini kolaylaştırırız. Bu durumda birinci mertbe reaksiyonu kolaylaşmış olur ancak hızı artmaz. İkinci yaklaşım, oligomerizasyon üzerinden halka kapanmasını sağlamaktır. Poli(etilenoksi) maddelerde ise bu, reaksiyon karışımındaki katyonlarla sağlanır. Negatif oksijen ve pozitif katyonlar arasında polar bir etkileşim olduğundan, katyon etrafında düzenlenmeye yönelirler. Katyon

etrafında bir yarım halka veya tam halka oluşturarak iki ucun birbirine yaklaşması artar [67].



Şekil II.90 Template Etki ile Halka Kapanması

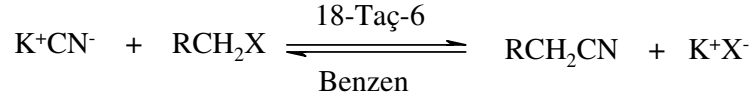
II.7.4. Taç Eterlerin Kullanım Alanları

Taç eterlerin iyon seçici özelliklerinden yararlanarak katyon karışımlarının ayrılmasında, organik sentezlerde, kiral taç eterlerin rasemik karışımlarından ayrılmasında olmak üzere birçok alanda değişik kullanımları vardır [67].

Polieterler, iki farklı faz içeren (sıvı/sıvı veya katı/sıvı) ayırıcılar arasındaki reaksiyonları katalize etmek için kullanılmaktadırlar. Bu işlemler sırasında polieter sadece katalitik miktarlardadır. Tipik bir sıvı-sıvı türündeki faz transfer katalitik reaksiyonu, sulu fazda sodyum ya da potasyum siyanürün kullanılması ile organik fazda bir alkil halojenürün siyanasyonudur. Bu fazlar karıştırılıp ısıtıldığında çok az bir reaksiyon meydana gelir. Bununla birlikte küçük miktarda taç eter ilavesi, istenen nitrili oluşturacak reaksiyonun meydana gelmesi ile sonuçlanır. Taç eter, siyanür iyonunun kompleks potasyum katyonu ile iyon çifti olarak reaksiyonun ilerlediği organik faza taşınmasına yardımcı olur [72]. Katı-sıvı türündeki faz transfer katalizinde çözünmüş organik reaktant ve az miktarda taç eter içeren organik faz, doğrudan katı inorganik tuz ile karıştırılır. Böyle bir işlem reaksiyonun susuz ortamda ilerlemesine olanak sağlar. Çözünmeyen polimerik substratlara bağlı taç eterler, sıvı-sıvı sistemler için faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır. Böyle sistemlerin kullanımında, katalizör çözünmeyen üçüncü bir faz oluşturur ki, bu işlem “üç fazlı kataliz” olarak belirtilir. Bu düzenlenmenin avantajı şudur: reaksiyon tamamlandığında, katalizör reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir ve tekrar

kullanılabilir [73]. Bunun gibi, yüzeysel ayrılma, istenen organik ürünün saflaştırılmasına oldukça yardımcı olur.

Faz transfer katalizörünün kullanılmasıyla tepkimeler daha hızlı gerçekleşir ve verim artar. Taç eterler pek çok tuzu apolar çözücülerde çözünür hale getirir. Örneğin, KCN, 18-taç-6'nın katalitik miktarı ile apolar çözücü içine taşınır. Böylece organik fazda bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



Şekil II.91 Taç Eterin Faz Transfer Katalizi Olarak Kullanımı

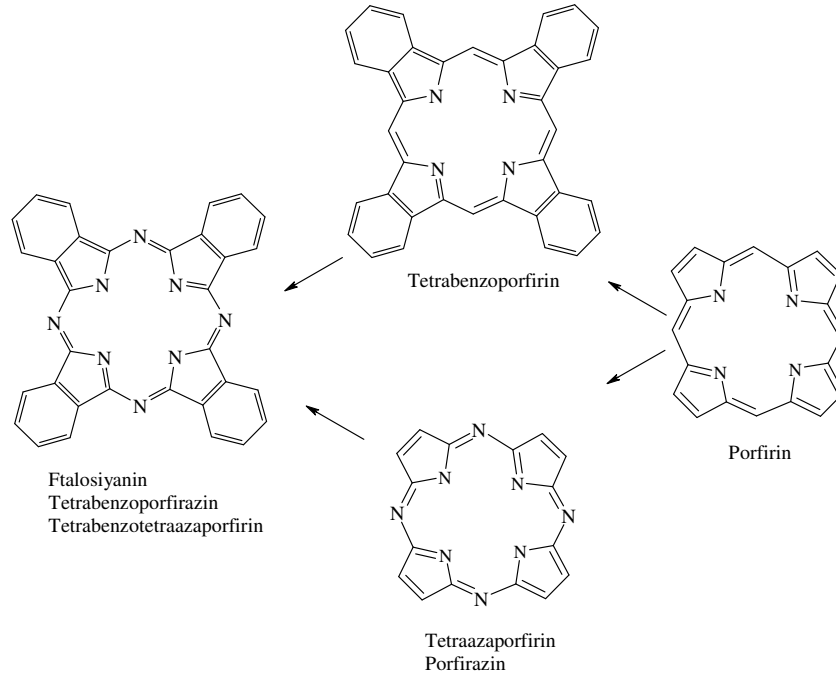
Taç eterler boşluk yapısına, polarite özelliğine ve taç eter halkasındaki heteroatomlardan dolayı güçlü elektronegatif özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı iyi seçicilikleri ve güçlü yönelim kuvvetleri için kromatografide sabit faz olarak kullanılırlar. Benzo-taç eter polimetilsikloheksan 75-305°C sıcaklık aralıklarında kullanılabilir ve fenolik bileşiklere karşı seçicilikleri tespit edilmiştir. Hidroksi-dibenzo-14-taç-4'ün sol-jel yöntemi ile fibere kaplandığı, ancak bu fiberde fenollerin seçiciliğinin oldukça dar olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni küçük halkadan dolayı düşük polaritesine ve kaplamadaki düşük konsantrasyonuna bağlanmıştır. Dihidroksi benzo-15-taç-5'in daha güçlü polariteye sahip olmasından dolayı bundan oluşan fiberin daha yüksek ürün kapasitesi olduğu ve hem polar hemde apolar aromatik bileşikler için çok iyi seçiciliğe sahip olduğu belirlenmiştir [74].

II.8. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyaninler ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten o-siyanobenzamid sentezi sırasında elde edilmiştir. Metallsiz olarak elde edilen ftalosiyanin o dönemde kimsenin ilgisini çekmemiştir. 1927'de De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i, bakır siyanür ile ısıttıklarında elde etmek istedikleri renksiz dinitril yerine koyu mavi bir bileşiğin oluştuğunu görmüşlerdir [6]. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı olağan dışı bir dayanıklılık gösteren bu bileşiğin yapısı ilk aşamada aydınlatılamamıştır. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangmouth tesislerinde, emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan, ftalimit sentezi sırasında az miktarda mavi bir kirliliğin oluştuğu tespit edilmiştir. Analizler sonucunda reaktörün hasarlı

bölümlerinden çıkmış olan demir metali ile meydana gelen bir kompleks olduğu tespit edilmiştir. 1929 yılından itibaren Linstead ve grubu tarafından yapısı aydınlatılan ftalosiyaninler, pigment olarak çok kısa sürede büyük ilgi çekmiş ve bu alanda birçok patent alınmıştır [75].

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuş 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makrohalkadır. Bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır. Ftalosiyanin yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine çok benzerdir. Farklılıklar dört benzo alt ünitesi ve meso pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Bu nedenle ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir [5].



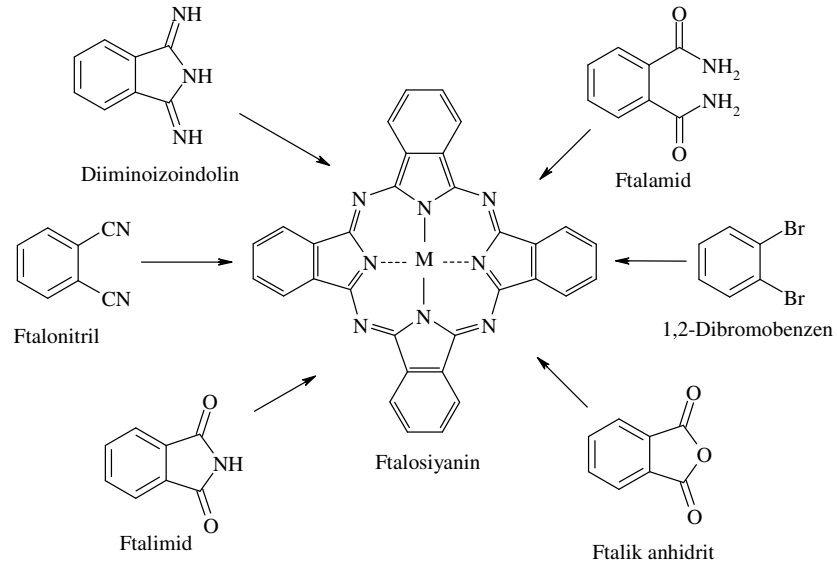
Şekil II.92 Ftalosiyanin, Porphirin ve Porfirazin Moleküllerinin Yapıları

Harika mavi ve yeşil boyar madde olan ftalosiyaninler, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur [76, 77].

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir. Ftalosiyeninler, nonlineer optik malzeme olarak, sıvı kristal olarak, moleküler yarı iletken olarak, elektrofotografide, optik veri depolamada, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, gaz sensörlerinde algılayıcı olarak, elektrokromik madde olarak ve özellikle de kanser için alternatif bir tedavi olan fotodinamik tedavide (PDT) kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır [76, 77].

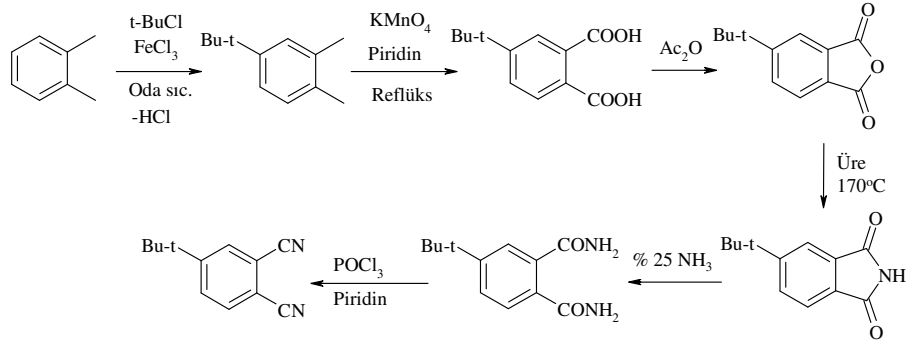
II.8.1. Ftalosiyenin Başlangıç Maddelerinin Sentezi

Farklı periferel süstitüe ftalosiyeninler için çeşitli ftalik asit türevleri hazırlanmıştır. Ftalik asit, ftalonitril veya izoindolindiimin türevlerinin sentezinde kullanılan genel reaksiyonlar üzerinde durulacaktır.



Şekil II.93 Ftalosiyenin Sentezinde Kullanılan Bazı Başlangıç Maddeleri

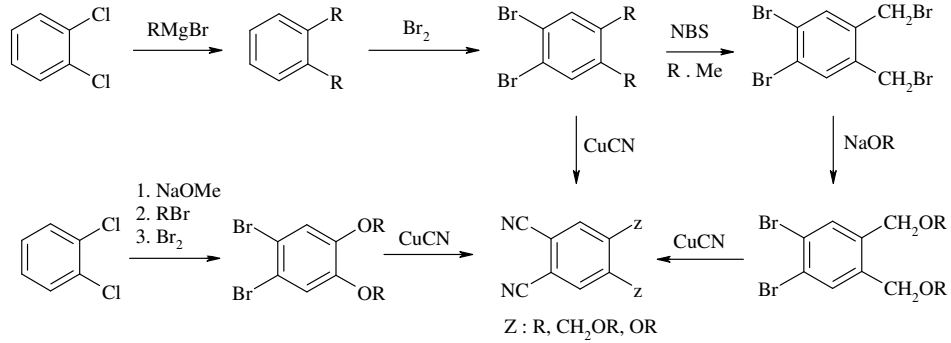
o-Ksilen'in potasyum permanganat ile oksidasyonundan ftalik asit elde edilebilir. Bu bileşik daha sonra anhidrit, imit, amid ve son olarak da ftalonitrile dönüştürülebilir. Çözünür ftalosiyeninlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ter-bütill süstitüe dikarbonitril aşağıdaki gibi sentezlenebilir [6]:



Şekil II.94 Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

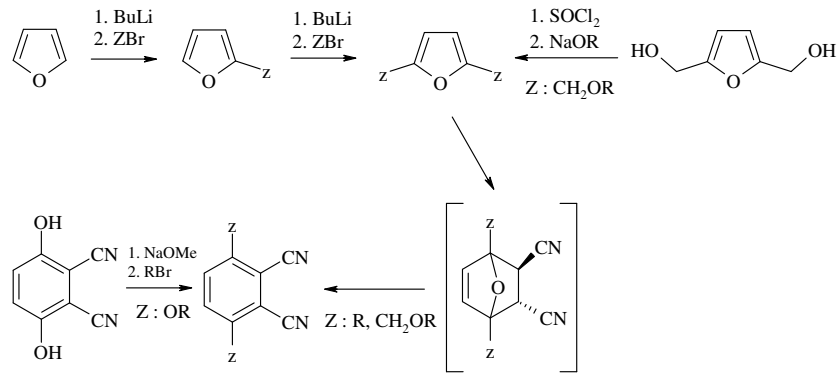
Ftalonitrillerin hazırlanmasında oldukça sık kullanılan ikinci yöntem Rosenmund-von Braun reaksiyonudur. Burada 1,2-dibrom veya 1,2-diklor ile sübstitüe benzen türevleri DMF veya piridin içinde bakır (I) siyanür ile muamele edilir [6].

4,5-Dialkoksi-, 4,5-(dialkoksimetil)- ve 4,5-dialkilsübstitüe ftalonitrillerin sentezi aşağıda verilmiştir:



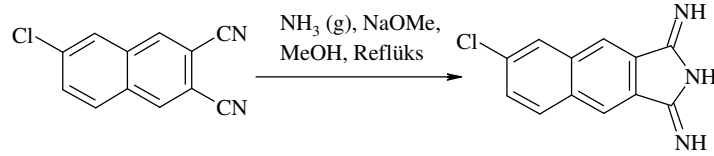
Şekil II.95 4,5-Disübstitüe Ftalonitrillerin Sentezi

3,6-Disübstitüe ftalonitrillerin hazırlanması aşağıdaki gibidir:



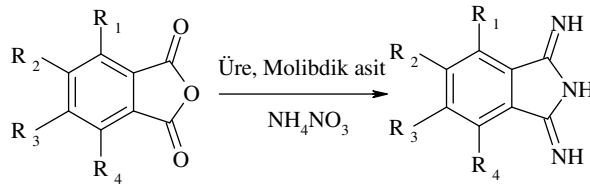
Şekil II.96 3,6-Disübstitüe Ftalonitrillerin Sentezi

Bazı özel merkezi metallere (silisyum gibi) ftalosiyanınların sentezi için ftalonitriller yeterince reaktif değildir. Yüksek reaktivlik gösteren izoindolindiimin türevleri bu amaçla kullanılır. İzindolindiimin türevi metanol içinde katalitik miktarda bazın varlığında ftalonitril ile amonyak gazının reaksiyonundan hazırlanabilir.



Şekil II.97 Ftalonitril'den İzindolindiimin Türevlerinin Sentezi

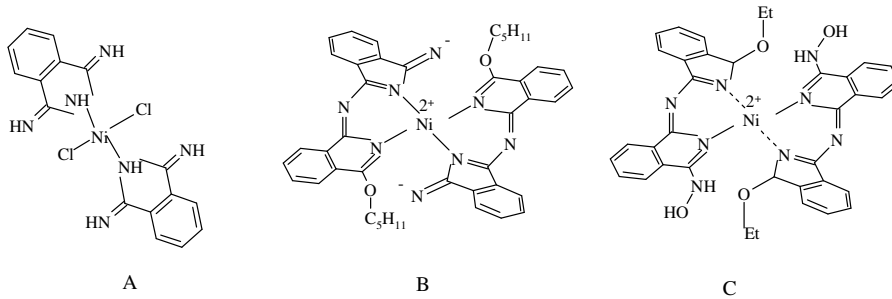
Ftalik anhidrit türevlerinden direkt olarak izoindolindiminler sentezlenmiştir. Ftalik anhidrit molibdik asit varlığında üre ve amonyum nitrat ile muamele edilerek izoindolindiimin elde edilmiştir [6].



Şekil II.98 Ftalik Anhidrit'ten İzindolindiimin Türevlerinin Sentezi

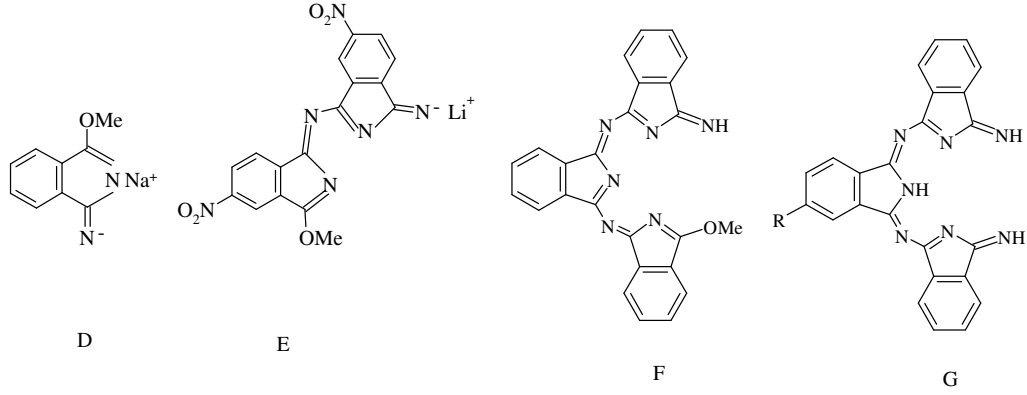
II.8.2. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Yüksek sıcaklık, başlangıç maddelerinin çokluğu ve kullanılan reaksiyon şartları nedeniyle reaksiyon mekanizmasının detaylı bir analizini yapmak çok zordur. Buna rağmen ftalosiyanın oluşum mekanizmasına dair öneriler yapılmıştır. Örneğin izoindolindiimin ve NiCl_2 'nin pentan-1-ol içindeki reaksiyonunda gözlenen A ve B ara ürünleri veya karşılaştırılabilir bir elektrokimyasal metotta gözlenen C ara ürünü genelleştirilemez.



Şekil II.99 Metalli Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Özellikle metallsiz ftalosiyaninlerde template etki yoktur ve reaksiyon izole edilmiş olan D, E ve F ara ürünleri veya yeni bulunmuş olan G ara ürünü ile yürümektedir.



Şekil II.100 Metallsiz Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması

Metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin oluşumundaki mekanizma farkı, ancak sentez süresince benzer reaksiyon şartları uygulanırsa tartışılabilir. Ftalosiyanin eldesinde metal iyonu varlığında ilk dimerik ara ürünün (E gibi) oluşumu süresince template etki olduğu önerilmiştir. Metal iyonu dimerik türler için koordinasyon merkezi olarak hareket eder ve ftalonitril molekülüne saldırarak reaksiyonu destekler. Hacimli süstitüentler bulunduran asimetrik süstitüe ftalonitrillerden [3,5-di-ter-bütilftalonitril, 3-(2-etilhekziloksi)ftalonitril, 3-(4-bütilbenziloksi)ftalonitril]] başlayarak ftalosiyaninlerin eldesinde oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamak için template etki kullanılmıştır. Metalin template etkisi olmadan en az sterik engelli izomer ürün olarak elde edilmiştir [1,8,15,22-(2-etilhekziloksi)ftalosiyanin D_{4h} izomeri]. 3,5-Di-ter-bütilftalonitril, oktan-1-ol içinde lityum oktanolat ile sterik engel nedeniyle ftalosiyanin oluşturamamıştır. Sterik engeller yanında elektronik etkiler de ftalonitril siklokondenzasyonunda önemlidir [6].

II.8.3. Ftalosiyaninlerin Sentezi

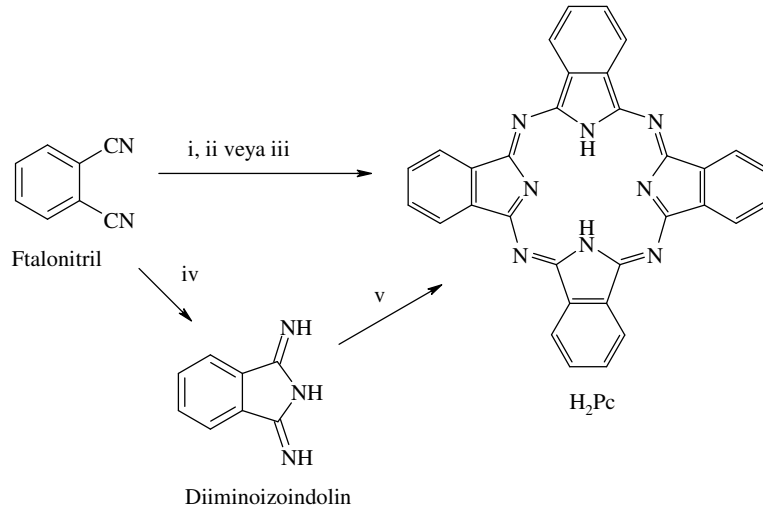
Ftalosiyaniinler periyodik tablodaki neredeyse bütün metallerle sentezlenmiştir. Genellikle ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, izoindolindiimin veya 1,2-dibromobenzen türevlerinden yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtılarak tek basamaklı bir reaksiyonla elde edilirler. Ayrıca alkali metal ftalosiyaninlerden alkali metal değişimi ile hazırlanabilirler. Yeni hazırlanmış alkali metalli ftalosiyanin

bileşiminin reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su, metanol gibi proton veren çözücüler ilave edilirse metallsiz ftalosiyanin elde edilir. Diğer yandan alkali metalli ftalosiyanin çözeltisine uygun bir metal tuzu ilave edilirse ürün metalli olur. Elektrokimyasal metotlar ve yüksek basınç altındaki reaksiyonlar araştırılmaktadır. Makrohalkanın yüksek rezonans kararlılığından dolayı ftalosiyanin oluşumu oldukça ekzotermiktir. Ancak yüksek termal aktivasyon gerektiğinden yüksek sıcaklık gereklidir [6].

II.8.3.1. Sübstitüent Bulundurmayan Ftalosiyaninler

a) Metallsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

Bazı orto-disübstitüe benzen türevleri, ftalosiyanin başlangıç maddesi olarak kullanılsa da laboratuarda bu amaçla en çok ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır.

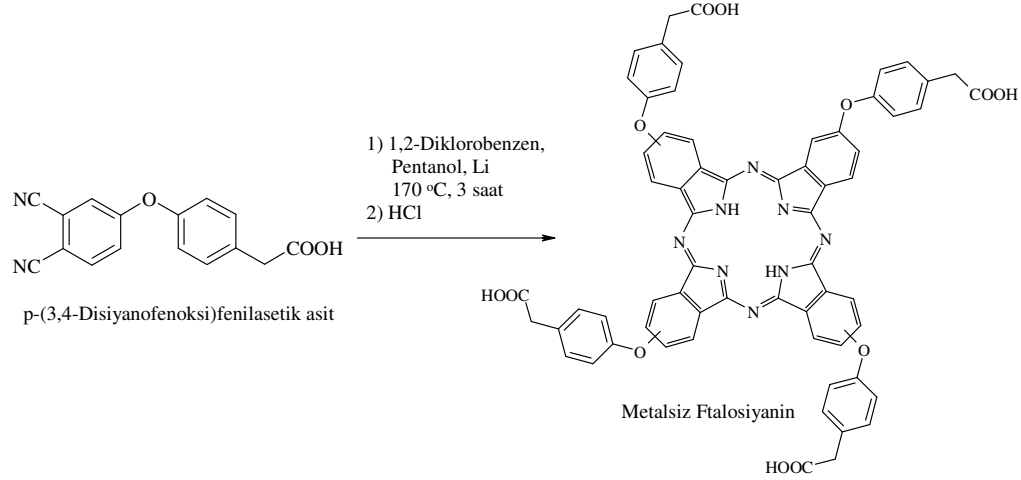


- i) Lityum, pentanol, reflüks ve daha sonra asidik hidroliz.
- ii) Hidrokinon ile ısıtma.
- iii) Pentanol içinde 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile ısıtma.
- iv) Amonyak, NaOMe, metanol, reflüks.
- v) Yüksek kaynama noktalı bir alkol içinde reflüks.

Şekil II.101 Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitril'in siklotetramerizasyonu ile H_2Pc eldesi için birçok metot vardır. Bu yöntemlerden birinde ftalonitrilin amonyak ile muamelesinden elde edilen diiminoisoindolin, yüksek kaynama noktalı bir alkol içinde ısıtıldığında H_2Pc sentezlenir. Ftalonitril'in erimiş halde indirgeme ajanı olarak hidrokinon ile siklotetramerizasyonundan da H_2Pc sentezlenir. Benzer şekilde DBN gibi bir baz

ftalonitril'in pentanol çözeltisi içinde siklotetramerizasyonu için etkili bir reaktiftir [5]. Ayrıca ftalonitril'in pentanol içinde lityum metali (lityum pentiloksit) ile ısıtılmasından oluşan lityum metalli ftalosiyanın bileşiğine (Li_2Pc) asit çözeltisi içinde demetalleme yapıldığında metalsiz ftalosiyanın elde edilir [78].



Şekil II.102 Lityum/Pentanol Ortamında Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi

b) Metallik Ftalosiyaninler (MPc)

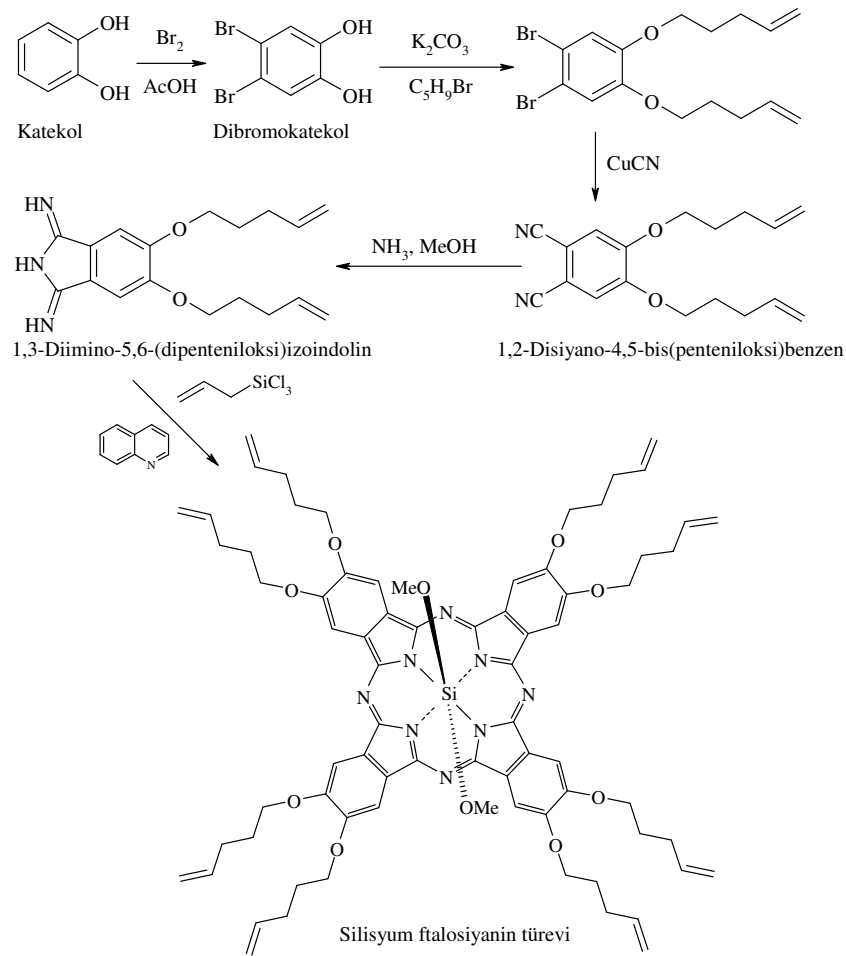
Metallik ftalosiyaninler en basit şekilde ftalonitril, ftalimid, ftalik anhidrit veya diiminoizindolin bileşiklerinin metal iyonu ile template reaksiyonundan elde edilirler. Bir azot kaynağı (üre) ve metal tuzu varlığında [bakır (II) asetat veya nikel (II) klorür gibi] ftalik anhidrit veya ftalimid başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Alternatif bir yöntem olarak H_2Pc veya Li_2Pc ve metal tuzları arasındaki reaksiyon MPc verir. Fakat H_2Pc çoğu organik çözücülerde çözünmediğinden metalleme tam olması için yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülere (kloronaftalen veya kinolin gibi) ihtiyaç duyulmaktadır. Li_2Pc , aseton ve etanol gibi çözücülerde kolay çözüldüğü için bu bileşikleri kullanarak MPc hazırlamak kolaydır. Çünkü çözünmeyen MPc ürünleri metal-iyon yer değişimi reaksiyonunun tamamlanmasından sonra hemen toplanabilir [5].

II.8.3.2. Aksiyel Süstitüe Ftalosiyaninler

MPc'nin merkezi metal iyonuna aksiyel ligandların takılması mümkündür. Aksiyel süstitüsyon çözünürlüğü artırabilir ve moleküller arası etkileşimleri azaltarak ilginç optik ve optoelektronik özelliklere sahip maddelerin oluşmasını sağlar. Genel olarak kovalent olarak bağlanan aksiyel ligandlar +3 veya +4

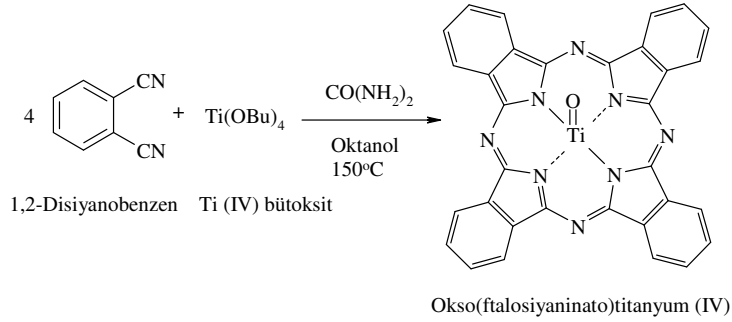
oksidasyon derecesine sahip bir metal iyonuna ihtiyaç duyar. SiPc, GePc ve SnPc'nin birçok aksiyel süstitüe türevleri vardır [5].

Aksiyel süstitüe silisyum ftalosiyanınlar yüksek kuantum verimi ve uzun floresans yarı ömrüne sahip olduklarından floresans çalışmalarında çinko ve alüminyum ftalosiyanınlardan daha fazla kullanılırlar [79]. Periferel pozisyonlarında sekiz vinil grubu bulunduran silisyum metalli ftalosiyanınlar 5-bromo-1-penten'den başlanarak sentezlenmiştir. Bu alkil bromür DMF içinde, bazik şartlarda dibromokatekol ile reaksiyona sokularak dialkilli katekol elde edilmiştir. Katekoldeki iki brom CuCN ile nitrile dönüştürülmüştür. Elde edilen 1,2-disiyano-4,5-bis(penteniloksi)benzen bileşiği metanol içinde amonyak gazı ile muamele edilerek 1,3-diimino-5,6-(dipenteniloksi)izoidolin elde edilmiştir. İzoidolin bileşiğinin alliltrioklorosilan ile muamelesinden aksiyel olarak iki metoksi grubu ve periferel olarak sekiz vinil grubu taşıyan silisyum ftalosiyanın sentezlenmiştir [80].



Şekil II.103 Silisyum Metalli Ftalosiyanın

(Ftalosiyanimato)-titanyum (IV) komplekslerinin sentezi ve uygulamalarının gelişimi son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Termal olarak dirençli okso(ftalosiyanimato)titanyum (IV) (PcTiO) yüksek fotoduyarlılığa sahiptir ve lazer yazıcılar ile fotokopi makinelerinde fotoiletici madde olarak kullanılabilirler [81]. Okso(ftalosiyanimato)titanyum (IV) sentezi, 1,2-disiyanobenzen, titanyum (IV) bütoksit, üre ve 1-oktanol'ün 150°C'de ısıtılmasıyla yapılmıştır [82].



Şekil II.104 Okso(ftalosiyanimato)titanyum (IV) Sentezi

II.8.3.3. Benzen Sübstitüe Ftalosiyanimler

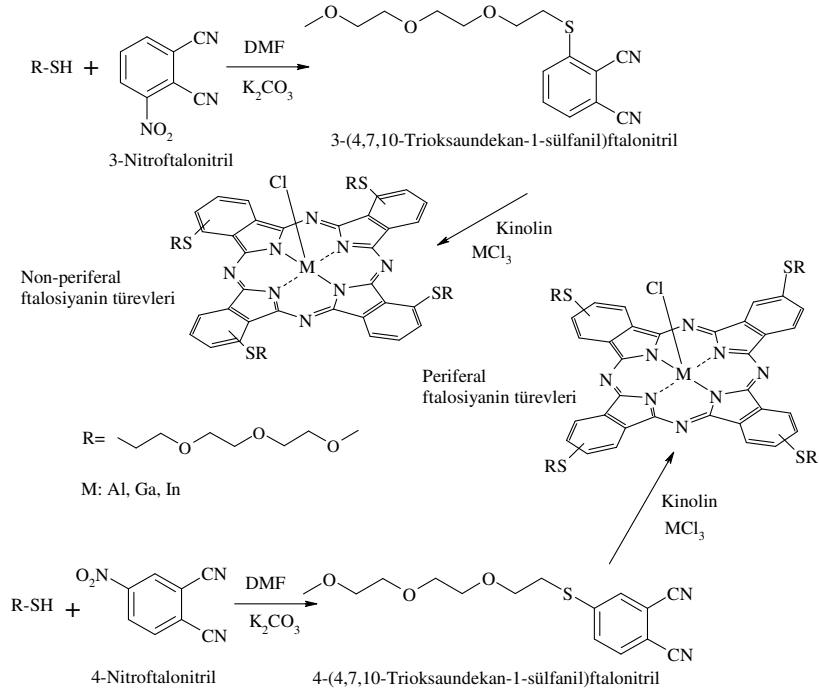
Sübstitüent bulundurmayan H₂Pc ve MPc bileşiklerinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü sınırlıdır. Sadece derişik sülfürik asitte protonlanmış formda veya 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde ısıtma ile çözünürler. Çözünürlükleri ftalosiyanim halkasındaki periferel (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve non-periferel (np=1,4,8,11,15,18,22,25) benzen bölgelerine sübstitüentler takılarak geliştirilebilir. Sübstitüentler kristal formda moleküller arası etkileşimleri azaltarak çözünürlüğün artmasını sağlarlar. Uygun sübstitüentler sıvı kristallerin oluşmasını ve ftalosiyanim sisteminin elektronik yapısının değişmesini de sağlayabilir [5].

a) Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler

Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin eldesinde eter köprüsüyle bağlı ftalonitrilleri hazırlamak için 4- / 3-nitroftalonitril ile bir alkol veya tiyolün nitro yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) kullanılır. Birçok tetrasübstitüe ftalosiyanim bu metotla hazırlanmaktadır [5].

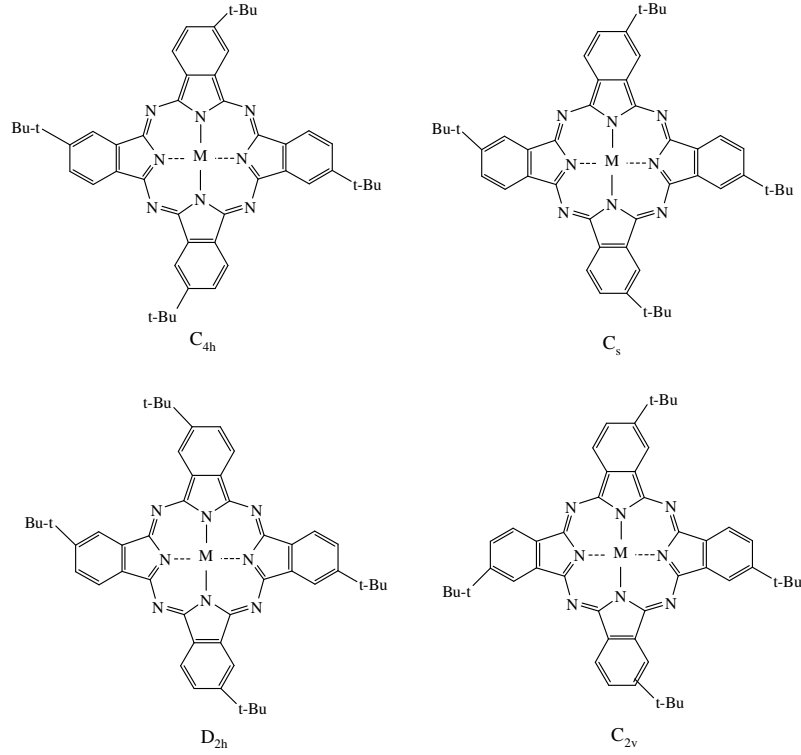
3-Nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinin 1-merkpto-4,7,10-trioksaundekan ile DMF içinde baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonundan sırasıyla 3-(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfanil)ftalonitril ve 4-(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfanil)ftalonitril hazırlanmıştır. Bu ftalonitril türevlerinin kinolin

içinde AlCl_3 , InCl_3 ve GaCl_3 tuzları ile muamelesinden non-periferal (α) ve periferal (β) sübstitüe ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir [83].



Şekil II.105 Non-periferal (α) ve Periferal (β) Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Türevleri

Genellikle tetrasübstitüe ftalosiyanınlar D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrik izomerlerinin karışımı olarak elde edilirler. Bu izomerlerin ayrılması kromatografik tekniklerle yapılabilir. İzomerlerin varlığı kristal dizisini ayırmada pozitif etkilidir, bu şekilde çözünürlük artar. Ancak yüksek dereceden hacimli madde veya ince film gerekliyse izomerlerin bulunması bir dezavantajdır. Asimetrik başlangıç maddelerinden (4-ter-bütil ftalonitril gibi) izomer karışımları elde edilirken, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitrilleden tek izomer oktasübstiüe ftalosiyanın elde edilir [5].



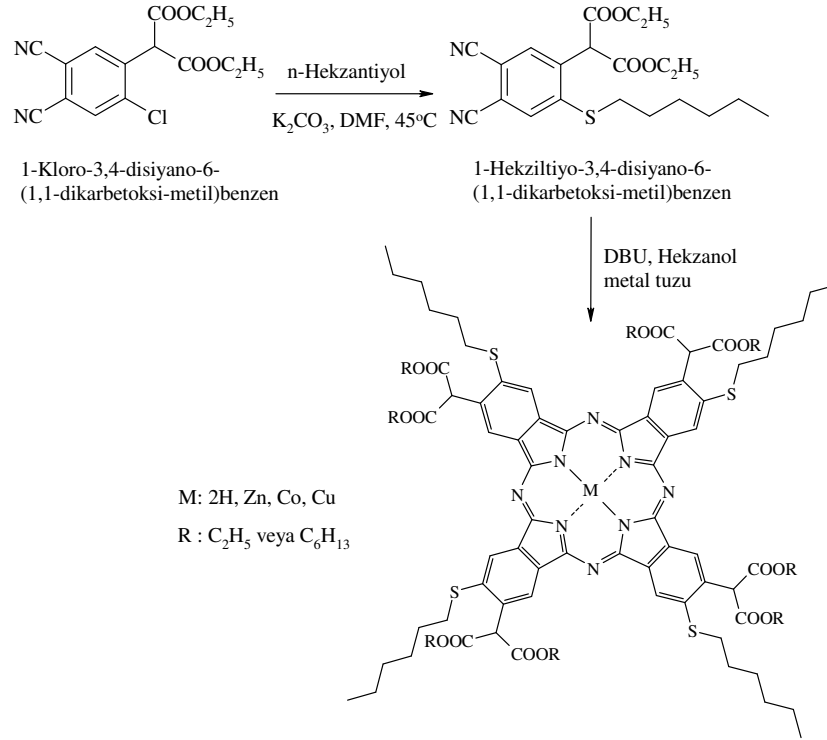
Şekil II.106 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s Simetrik İzomerleri

b) Periferal Oktasübstitüe Ftalosiyaninler

Sübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğünde sübstütientlerin türü kadar bu grupların simetride meydana getirdiği değişimler de önemlidir. Genel olarak tetrasübstitüe ftalosiyaninler simetrik oktasübstitüe ftalosiyaninlerden daha iyi çözünürdürler. Çünkü tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde dört pozisyonel izomer oluşmaktadır. 4- ve 5- pozisyonlarında farklı sübstütient bulunan ftalosiyaninlerin benzer davranış göstereceği beklenebilir. Bu tür ftalosiyaninler asimetrik sübstütüe ftalosiyaninlere alternatif olarak düşünülebilir.

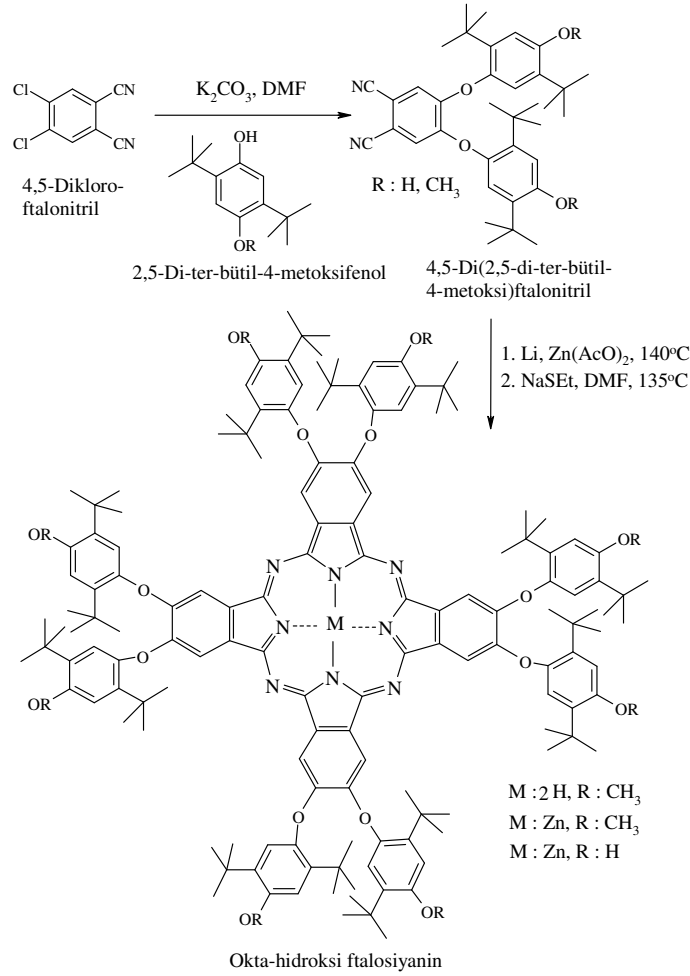
4- pozisyonunda dietil malonat, 5- pozisyonunda alkiltiyo grubu bulunan ftalonitriller kullanılarak metallsiz ve metalli (M: Zn, Co, Cu) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoaksi-metil)benzen, n-hekzantiyol ile reaksiyona sokulmuş ve klor grubunun sülfanil grubu ile sübstütüsyonundan 1-hekziltiyo-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoaksi-metil)benzen elde edilmiştir. Bu asimetrik disübstitüe ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ftalosiyanin üzerindeki uzun alifatik zincirler organik çözücülerdeki çözünürlüğün artmasını sağlamıştır.

Sülfanil grupları ise elektronik spektrumda Q bandının uzun daha boyuna kaymasına neden olmuştur [84].



Şekil II.107 Periferal Oktasüstitüe Ftalosiyaninler

Fotouyarıcının periferel pozisyonlarında bulunan hacimli süstitüentler (ter-bütıl grubu gibi) ve nötral suda çözünlür gruplar (hidroksi gibi) ftalosiyaninlerin hücre zarı geçirgenliğini artırır ve agregasyonu azaltır. Sekiz hidroksil grubuyla birlikte ter-bütıl grupları içeren bir seri hidroksisüstitüe çınko ftalosiyanın sentezlenmiştir. 4,5-Dikloroftalonitril ve 2,5-di-ter-bütıl-4-metoksifenol bileşiklerinin reaksiyonundan 4,5-di(2,5-di-ter-bütıl-4-metoksi)ftalonitril hazırlanmıştır. Bu ligand üzerinden elde edilen ftalosiyaninlerde sekiz hidroksil grubu yer almaktadır [85].



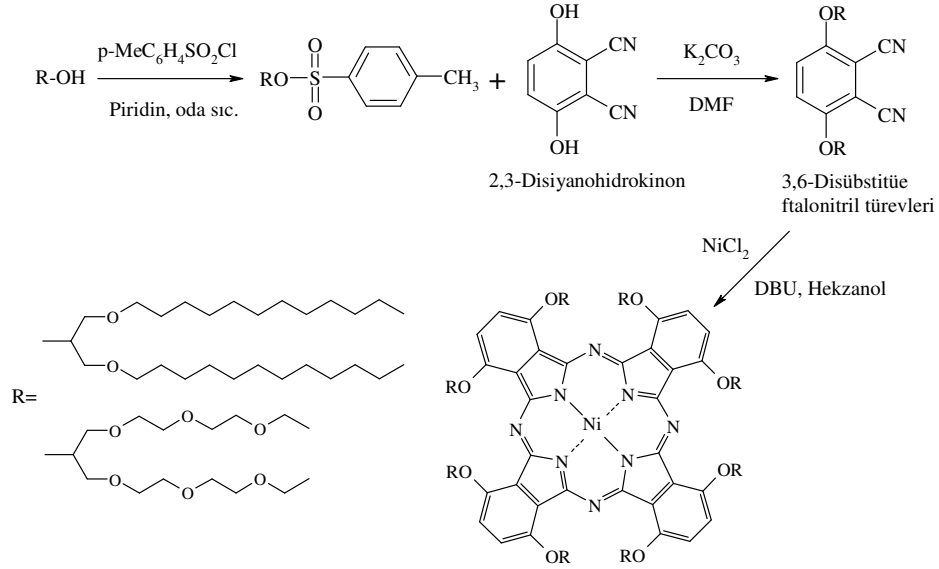
Şekil II.108 Oktahidroksi Ftalosiyenin

c) Non-periferal Oktasüstitüe Ftalosiyeninler

1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarında (non-periferal, α -süstitüe) süstitüent bulunduran ftalosiyeninler birçok nedenle ilgi çekicidirler. Bunlardan ilki, bu pozisyonlarda alkil ve alkoksi süstitüentlerinin bulunması organik çözücülerde çok iyi çözünürlük sağlar. İkinci olarak, başlangıç bileşiğinin simetrisinden dolayı ftalosiyeninler tek izomer olarak üretilmiş olur. Ayrıca bu pozisyonlarda pentilden daha uzun n-alkil veya n-alkoksimetil grupları bulunan ftalosiyeninler sıvı kristaldir. Genel olarak alfa (α) süstitüe ftalosiyeninler, beta (β) süstitüe ftalosiyeninlerden daha düşük erime noktasına sahiptir.

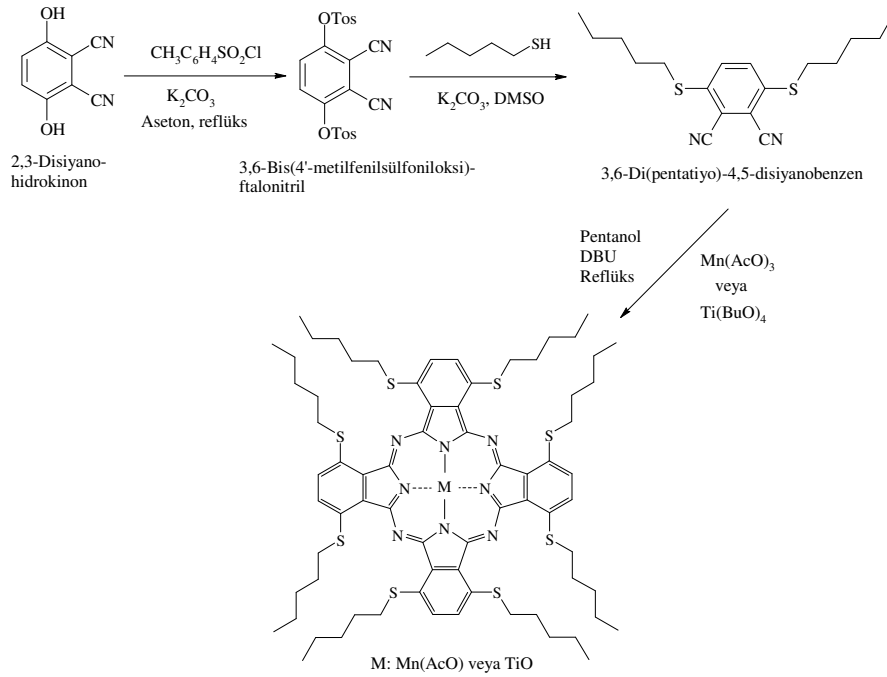
Yapılan bir çalışmada periferal olarak alfa (α) 1,3-bis(dodesiloksi)propan-2-ol ve 1,3-bis[2-(2-etoksietoksi)etoksi]propan-2-ol süstitüe sıvı nikel ftalosiyenin

bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen α -oktasüstitüe ftalosiyeninler optikçe şeffaf ve oda sıcaklığında viskoz sıvılardır [86].



Şekil II.109 Non-periferel Oktasüstitüe Ftalosiyeninler

Diğer bir çalışmada 2,3-disiyanohidrokinon bileşiğinin p-toluensülfonil (Tos) klorür ile tosillenmesinden elde edilen 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril'in DMSO içinde 1-pentantiyol ile nükleofil aromatik yer değiştirme reaksiyonundan 3,6-di(pentatiyo)-4,5-disiyanobenzen hazırlanmıştır. Tiyol süstitüe ftalonitrilin DBU varlığında mangan asetat veya titanyum bütoksit ile reaksiyonundan sırasıyla oktapentiltiyofthalosiyenin mangan (III) asetat ve oktapentiltiyofthalosiyenin titanyum (IV) oksit elde edilmiştir. Q Bandı yakın IR bölgesine kaydığı için mangan ftalosiyenin mor (λ_Q :893 nm), titanyum ftalosiyenin ise kırmızı renkli (λ_Q :808 nm) olmuştur [87].



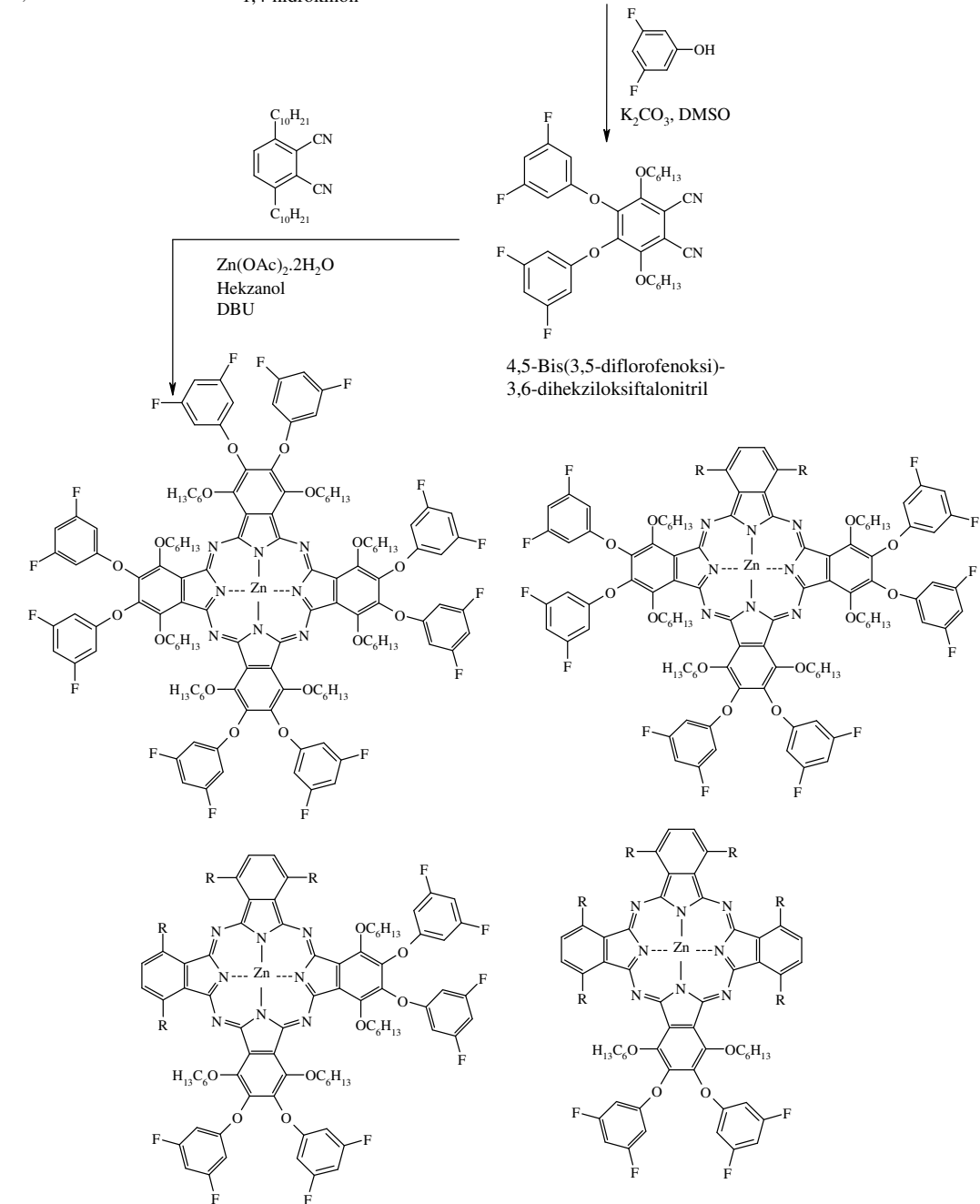
Şekil II.110 Oktapentiltiyo Süstitüe Ftalosiyanin Mangan (III) Asetat ve Titanyum (IV) Oksit

d) Hekzadekasüstitüe Ftalosiyaninler

Okta- ve tetra- süstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi ilgi çekmekteyken, hekzadekasüstitüe metalli ftalosiyanin sentezi ile ilgili az çalışma vardır. Periferel pozisyonlarında fenoksi ve hekziloksi grupları bulunan hekzadekasüstitüe ftalosiyaninler hazırlanmış ve fotodinamik tedavide kullanılabilecek bu bileşiklerin lüminesans özellikleri araştırılmıştır.

2,3-Dikloro-5,6-disiyan-1,4-benzokinon (DDQ) sulu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenerek 2,3-dikloro-5,6-disiyan-1,4-hidrokinon (DDHQ) hazırlanmıştır. Bu şekilde iki farklı süstitüent girişine izin verecek iki kloro ve iki hidroksil grubu bulunan ftalonitril elde edilmiştir. İki alkol düşük sıcaklıkta Mitsunobu reaksiyonu ile alkillenerek 4,5-dikloro-3,6-diheksiloksiftalonitril hazırlanmıştır. Bu reaksiyon türünde trifenilfosfin ve diizopropil azodikarboksilat (DIAD) kullanılarak fenoller ve alifatik alkoller dehidrasyona uğratılır. 4,5-Dikloro-3,6-diheksiloksiftalonitril ile 3,5-diflorofenol'ün nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan 4,5-bis(3,5-diflorofenoksi)-3,6-diheksiloksiftalonitril elde edilmiştir. Bu ligand 3,6-didesilftalonitril ile heksanol içinde $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile muamele edilerek çinko metalli hekzadekasüstitüe ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Elde edilen

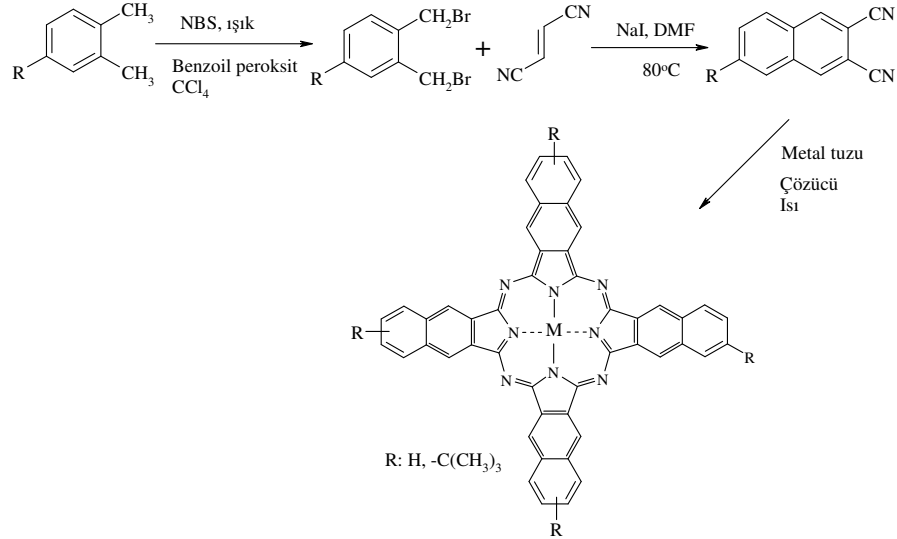
2,3-Dikloro-5,6-disiyan-1,4-benzokinon 2,3-Dikloro-5,6-disiyan-1,4-hidrokinon 4,5-Dikloro-3,6-diheksiloksiftalonitril



Şekil II.111 Hekzadekasüstitüe Ftalosiyanınlar

II.8.3.4. Naftalosiyeninler

Naftalosiyeninler geniş konjüge yapıya sahiptirler ve çözeltide bile yakın IR'deki ışığı (800 nm civarı) absorblarlar. Çeşitli periferel sübtitüe türevlerinin (ter-bütöl gibi) çözünürölükleri yüksektir [5].



Şeköl II.112 Naftalosiyeninler

II.8.3.5. Asimetrik Ftalosiyeninler

Simetrik ftalosiyeninlerin sentezi genişçe incelenirken, reaksiyon verimlerinin düşük olması ve farklı sübtitüe ürünlerin karışımının elde edilmesi nedeniyle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezine daha az dikkat edilmiştir [89].

Son yıllarda, asimetrik ftalosiyeninlerin non-lineer optik, fotodinamik tedavi gibi alanlarda kullanımı bu konuda yoğun araştırmalara sebep olmaktadır [90].

Asimetrik ftalosiyenin sentezi için genel stratejiler [89]:

- İki farklı sübtitüentin istatıksel kondenzasyonu.
- Subftalosiyenin yaklaşımı.
- Polimerik destek yöntemi.

a) İki Farklı Sübtitüentin İstatıksel Kondenzasyonu

Bu metodda üç aynı şekilde ftalonitril molekülü (A) ve bir farklı ftalonitril molekülü (B) kullanılarak A_3B yapısında asimetrik ftalosiyenin eldesi amaçlanır. Ancak reaksiyonda istenen yapı dışında simetrik ftalosiyenin (A_4) ve A_2B_2 yapısında ftalosiyenin de oluştuğu için verim düşüktür.

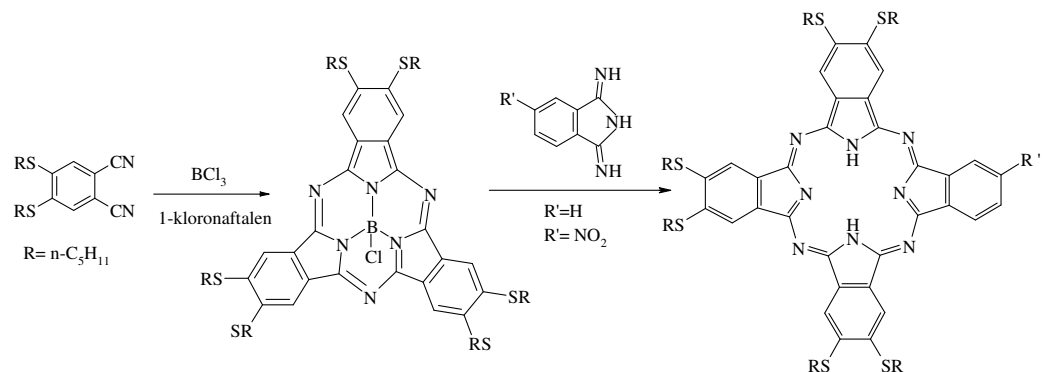
Yapılan bir çalışmada 1,2-disiyanobenzen ve 4-[4-hidroksimetil]fenoksi]ftalonitril arasındaki reaksiyondan A_3B yapısındaki asimetrik

1,2-Disiyanobenzen +

Reagents: Pentanol, DBU, $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, reflüks

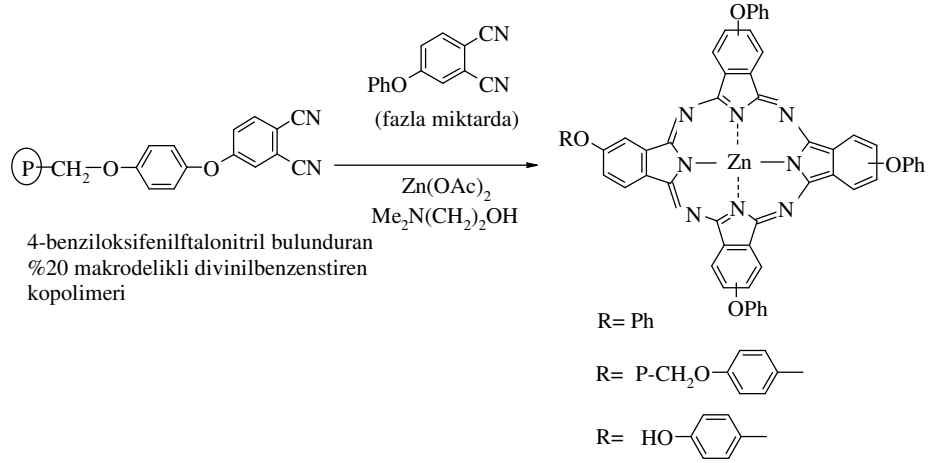
R: H, 4-[4-Hidroksimetil]fenoksi]ftalonitril
 R: Cl, 4-Kloro-5-[4-hidroksimetil]fenoksi]ftalonitril

R = Cl (%11)
 R = H (%13)



c) Polimerik Destek Yöntemi

4-Benziloksifenilftalonitril içeren % 20 makrogözenekli divinilbenzenstiren kopolimeri, çinkoasetat varlığında, aşırı 4-fenoksiftalonitril ile 2,9,16,23-tetrafenoksiftalosiyeninato çinko (II)'yi ve polimere bağlı metali asimetrik tetrasüstitüe ftalosiyenin'i vermiştir. Asimetrik tetrasüstitüe ftalosiyenin sokslet ekstraksiyonu ile ayrılmış ve asitle muamele sonrası asimetrik 2-(4'-hidroksifenil)-9,16,23-trifenoksiftalosiyeninato çinko (II) % 22 verimle elde edilmiştir [77].



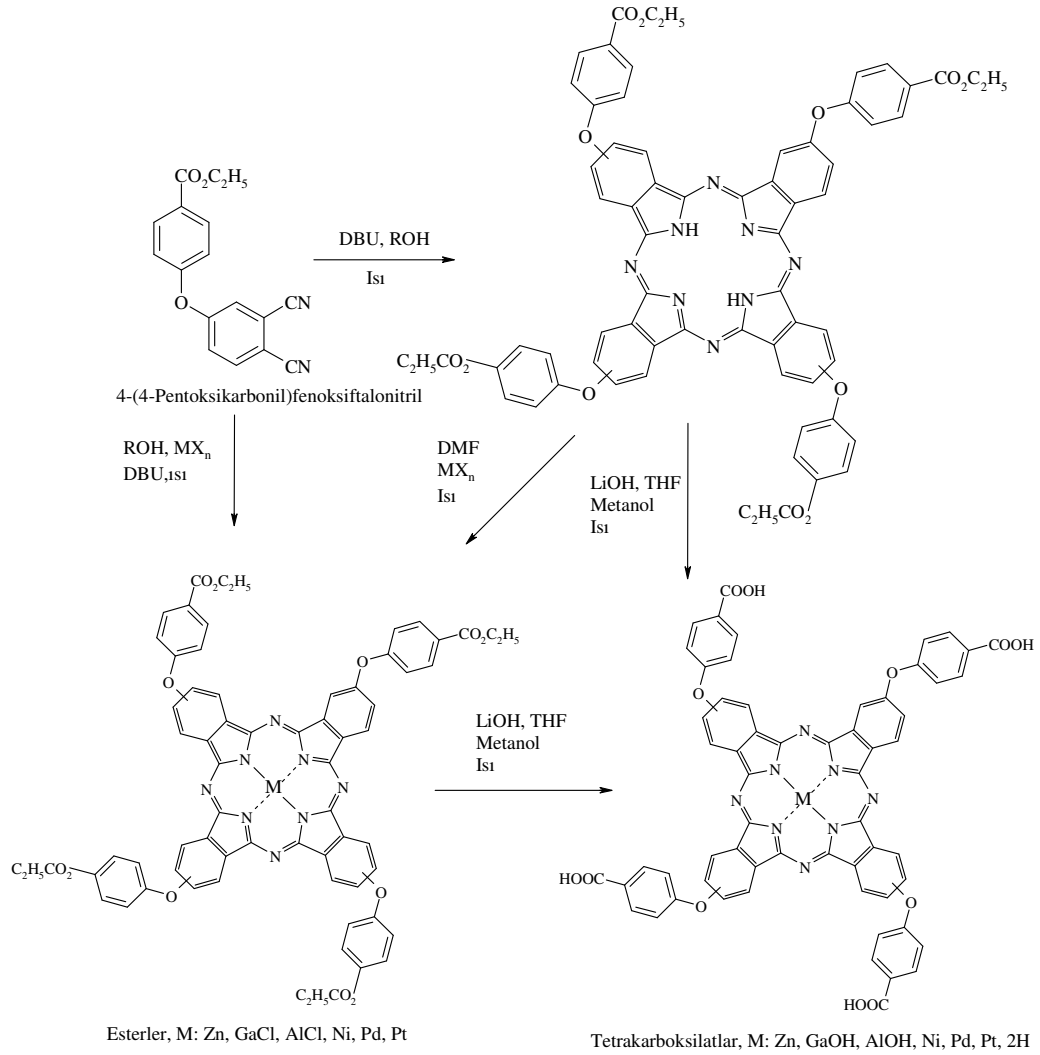
Şekil II.115 Asimetrik 2-(4'-hidroksifenil)-9,16,23-trifenoksiftalosiyeninato
Çinko (II) Sentezi

II.8.3.6. Suda Çözünür Ftalosiyeninler

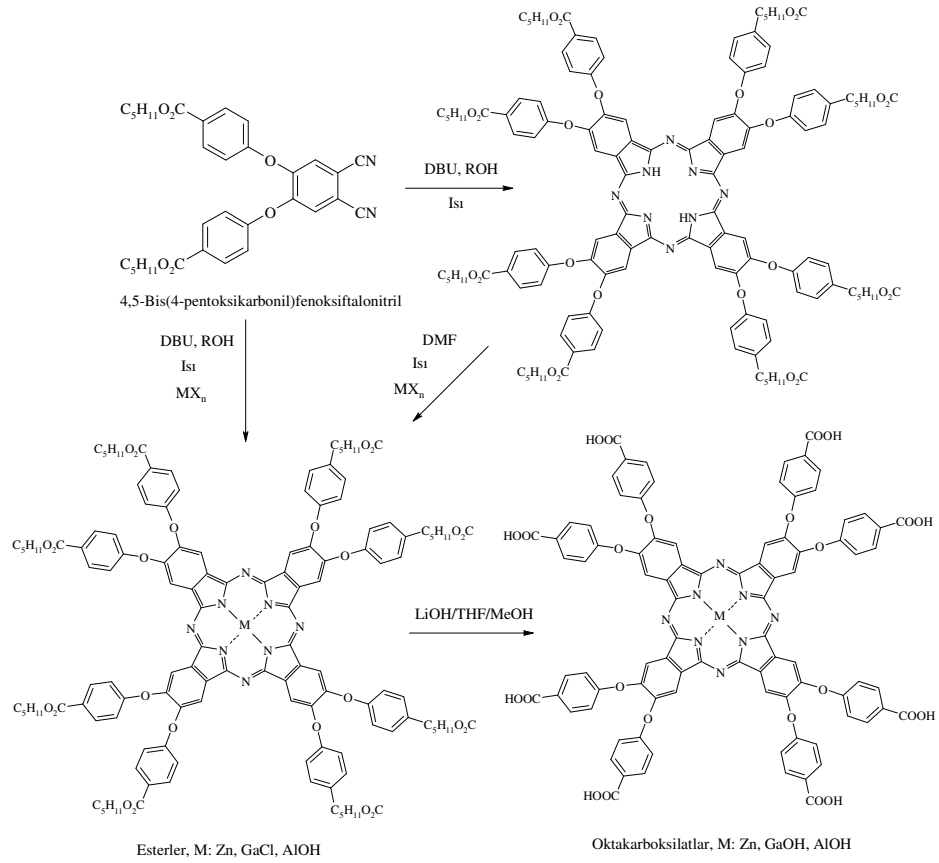
Fotoduyarlı (ışığa karşı hassas) ilacın en önemli özelliklerinden biri hidrofobik ve hidrofilik özellikleri arasındaki dengedir. Ftalosiyeninler makrohalkalar arasındaki moleküller arası etkileşimler nedeniyle hidrofobiktirler. Ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarına çeşitli gruplar takılarak π elektron yoğunluğu artırılır ve kolay çözünme sağlanır. Suda çözünen bazı ftalosiyeninler kana direkt enjekte edilebildiği için fotodinamik tedavide kullanılabilirler. Hidrofilik ve agrege olmayan ftalosiyeninler bu yüzden önemlidir. Hidrofilik türler, sülfonatlar, karboksilatlar, fosfonatlar ve kuaternize amino gruplarının ftalosiyenin halkasının periferel pozisyonlarına takılmasıyla hazırlanırlar. Diğer tür suda çözünür ftalosiyeninler merkez metal atomuna koordine olmuş aksiyel ligandlar gibi hidrofilik gruplar içerirler [91].

a) Karboksilik Asit Sübstitüe Ftalosiyeninler

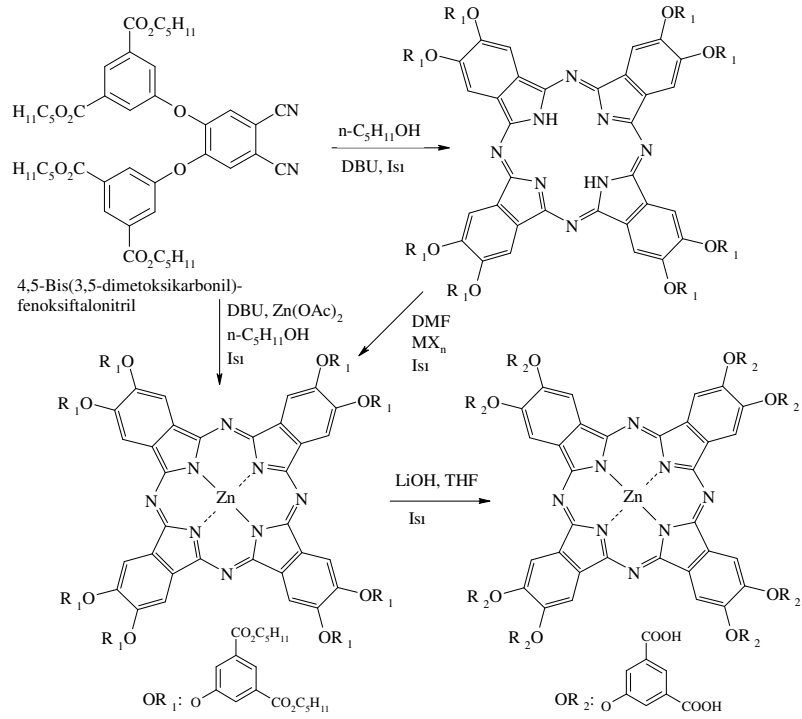
Suda çözünürlüğü sağlayan dört, sekiz ve on altı adet karboksilat grubu ve çeşitli metal iyonları [(AlOH), Ga(OH), Zn, Ni, Pt, Pd] içeren alkoksi sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninler hazırlanmıştır. 4-Nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin 4-hidroksibenzoat türevleri ile nükleofilik aromatik yer değıştirme reaksiyonlarından elde edilen 4-(4-pentoksikarbonil)fenoksiftalonitril, 4,5-bis(4-pentoksikarbonil)fenoksiftalonitril ve 4,5-bis(3,5-dimetoksikarbonil)-fenoksiftalonitril ligandları ftalosiyeninlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Ftalosiyeninler ya direkt ligand üzerinden ya da önce metallsiz ftalosiyenin hazırlanıp, daha sonra bu metallsiz ftalosiyenin metallenmesi ile elde edilmişlerdir [92].



Şekil II.116 Tetrakarboksilik Asit Sübstitüe Ftalosiyeninler



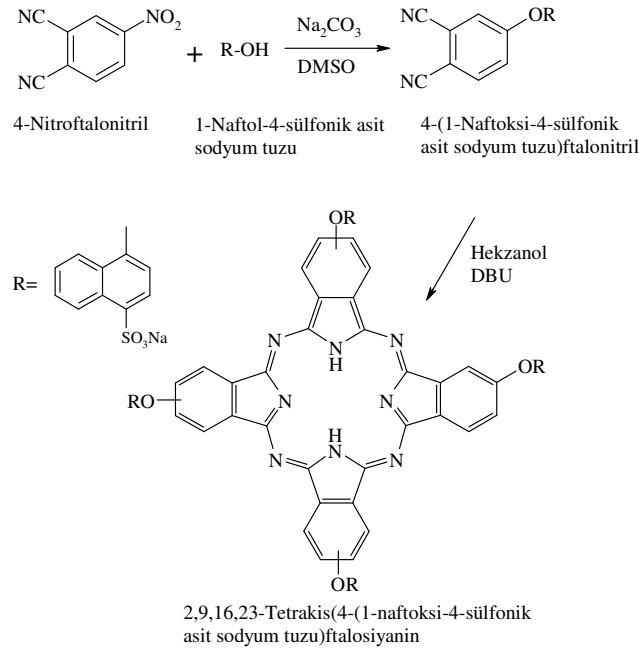
Şekil II.117 Oktakarboksilik Asit Süstitüe Ftalosiyaninler



Şekil II.118 Hekzadekarboksilik Asit Süstitüe Ftalosiyaninler

b) Sülfonat Süstitüe Ftalosiyaninler

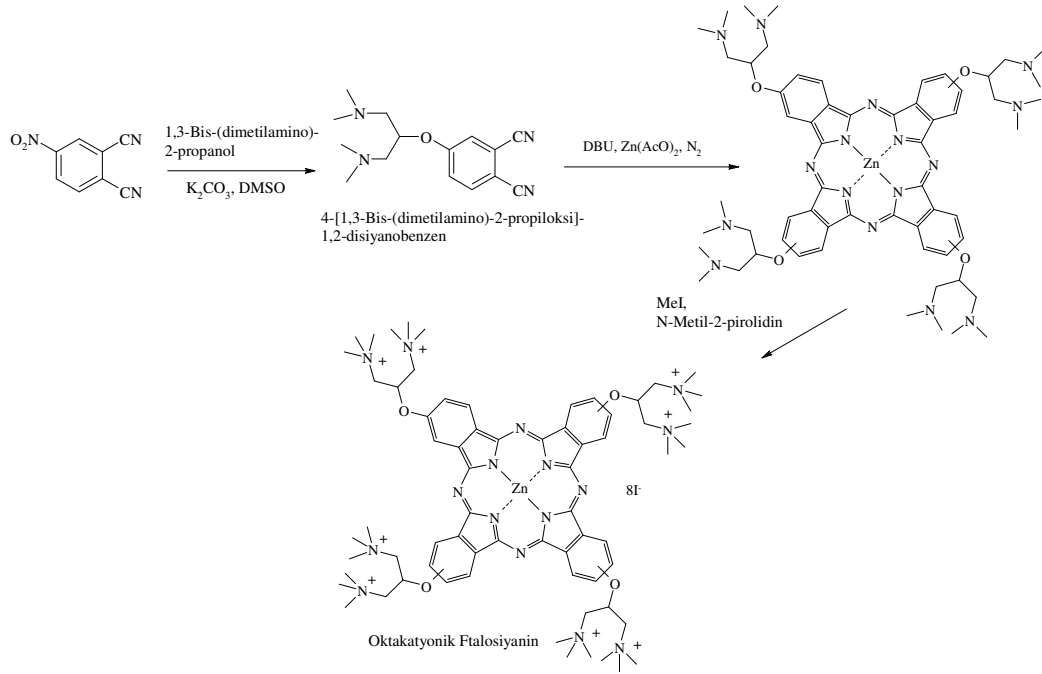
Tetrasülfonatlı ftalosiyaninler kolayca hazırlanırlar ve geniş bir pH aralığında sulu ortamda yüksek çözünürlük gösterirler. Naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu içeren, suda çözünür metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir. 4-Nitroftalonitril ve 1-naftol-4-sülfonik asit sodyum tuzu bileşiklerinin DMSO içinde yer değiştirme reaksiyonu ile 4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalonitril elde edilmiştir. Bu bileşiğin metalsiz ftalosiyanine dönüşümü hekzanol içinde, DBU varlığında yapılmıştır. Elde edilen koyu yeşil ürün, naftoksi-sülfonik asit sodyum tuzu sayesinde hidrofilik karakterdedir ve su, metanol, DMSO'da çözünmektedir [93].



Şekil II.119 Suda Çözünür Tetrasülfonat Süstitüe Ftalosiyanin

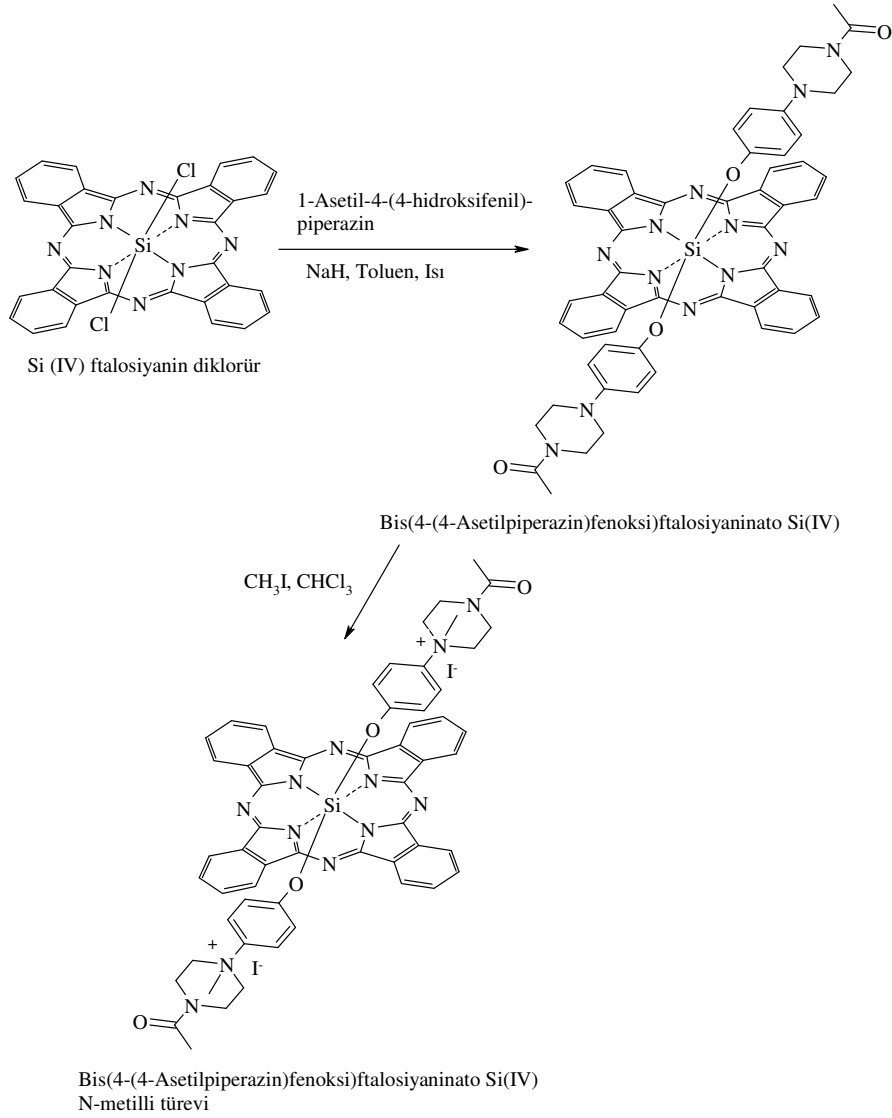
c) Kuaternize Amino Süstitüe Ftalosiyaninler

Yeni bir oktakatyonik çinko ftalosiyanin sentezlenmiştir. Bu bileşik suda çözünür, birçok çözücüde agregasyona uğramaz ve güçlü bir fotouyarıcıdır. 4-Nitroftalonitril ve 1,3-bis-(dimetilamino)-2-propanol'ün reaksiyonundan 4-[1,3-bis-(dimetilamino)-2-propiloksi]-1,2-disiyanobenzen hazırlanmıştır. Bu bileşiğin çinko (II) asetat ve 1,8-diazabisiklo-[5.4.0]-undek-7-en (DBU) varlığında siklizasyonundan çinko metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Ftalosiyaninin N-metilpirolidin çözücüsünde metil iyodür'ün aşırısı ile muamelesinden oktakatyonik ftalosiyanin sentezlenmiştir [94].



Şekil II.120 Suda Çözünür Oktakationik Ftalosiyenin

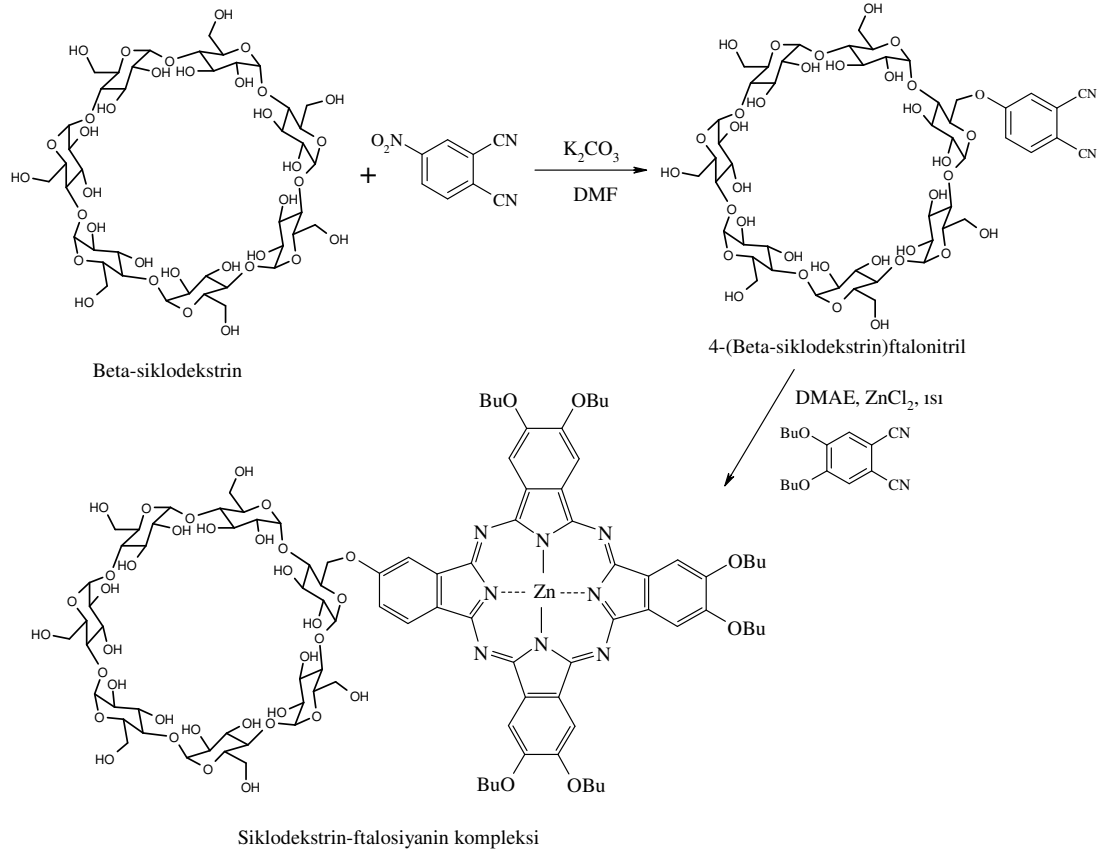
4-(4-Asetilpiperazin)fenoksi veya bu bileşiğin N-metilli türevlerini aksiyel ligand olarak bulunduran silisyum (IV) ftalosiyeninler hazırlanmıştır. Aksiyel pozisyonlara iki adet piperazin süstitüentinin girişi hidrofilikliği artırmış ve bu bileşiklerin PDT’de fotouyarıcı olarak kullanımını sağlamıştır. Piperazin birçok ilaç türünde aktif grup olarak kullanılmıştır. Silisyum (IV) ftalosiyenin diklorür bileşiğinin 1-asetil-4-(4-hidroksifenil)piperazin ile toluen içinde NaH varlığındaki reaksiyonundan bis(4-(4-asetilpiperazin)fenoksi)ftalosiyenatosilisyum (IV) hazırlanmıştır. Bu bileşiğin kloroform içinde iyodometan aşırısı ile muamele edilmesiyle suda çözünür N-metilli türevi elde edilmiştir [95].



Şekil II.121 Suda Çözünür Aksiyel Süstitüe Si (IV) Ftalosiyanimato

d) Siklodekstrin Süstitüe Ftalosiyanimato

Suda çözünen ftalosiyanimato elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri de ftalosiyanimato molekülüne β -siklodekstrin bağlamaktır. Siklodekstrinin merkezdeki hidrofobik boşluğu ile dıştaki hidrofilik özelliğinin birleşimi ftalosiyanimatların suda çözünmesinin sağlar. 4-(β -Siklodekstrin)ftalonitril, β -siklodekstrin ile 4-nitroftalonitrilin oda sıcaklığında, DMF içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşik ile 4,5-dibütoksiftalonitrilin aşırısının çinko (II) klorür varlığında N,N-dimetilaminoetanol içindeki siklotetramerizasyonundan asimetrik siklodekstrin-ftalosiyanimato bileşiği sentezlenmiştir [96].

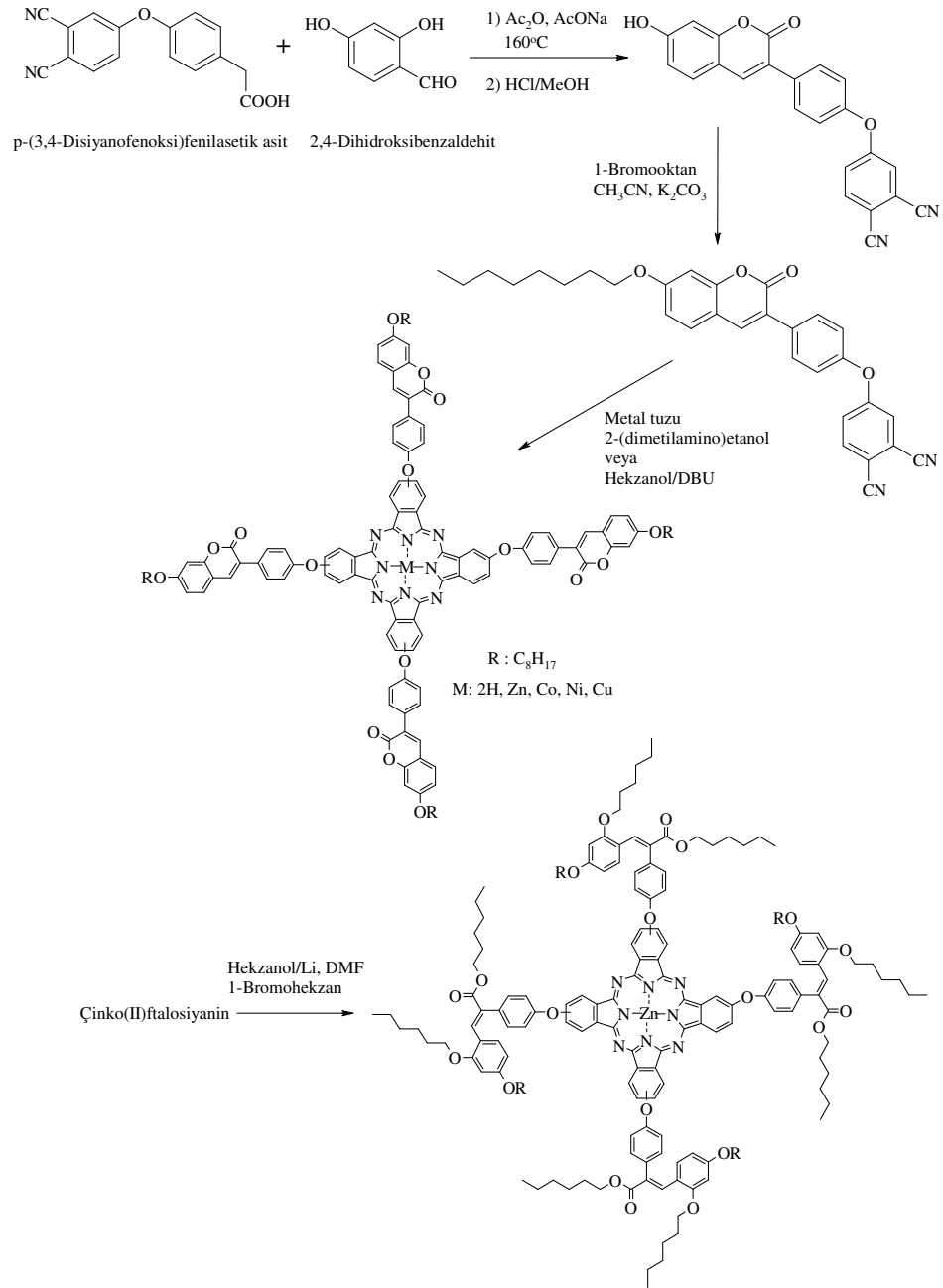


Şekil II.122 Suda Çözünür Asimetrik Siklodekstrin Sübstitüe Ftalosiyenin

II.8.3.7. Yeni Tür Ftalosiyaninler

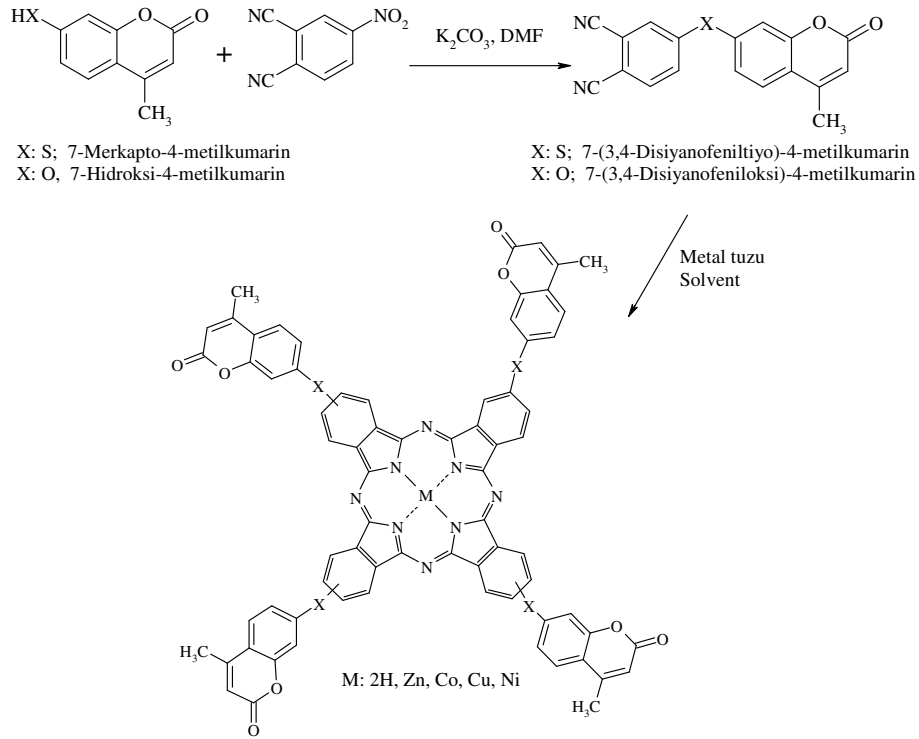
a) Kumarin Sübstitüe Ftalosiyaninler

Kumarin içeren ftalosiyaninler ilk kez grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmalardan birinde 2,4-dihidroksibenzaldehit ve p-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit'in asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonundan elde edilen asetilli bileşiğin HCl/MeOH ortamında deasetillenmesinden 7-oktiloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin elde edilmiştir. Bu ligandın tetramerizasyonundan 7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin sübstitüe metallsiz ve metalli (M: Zn, Co, Ni, Cu) ftalosiyaninler elde edilmiştir. Çinko metalli ftalosiyanindeki kumarin lakton halkası baz ile açılmış ve açığa çıkan hidroksil grupları hekzillenmiştir. Bu şekilde ftalosiyaninlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılmıştır [97].



Şekil II.123 7-Oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin Sübtitüe Ftalosiyeninler

Yapılan diğer bir çalışmada ise 7-(3,4-disiyanofeniltiyo)-4-metilkumarin ve 7-(3,4-disiyanofeniloksi)-4-metilkumarin bileşiklerinin siklotetramerizasyonundan 7-tiyo- ve 7-okso-4-metilkumarin grupları içeren metalsiz ve metalli ftalosiyeninler elde edilmiştir [98].

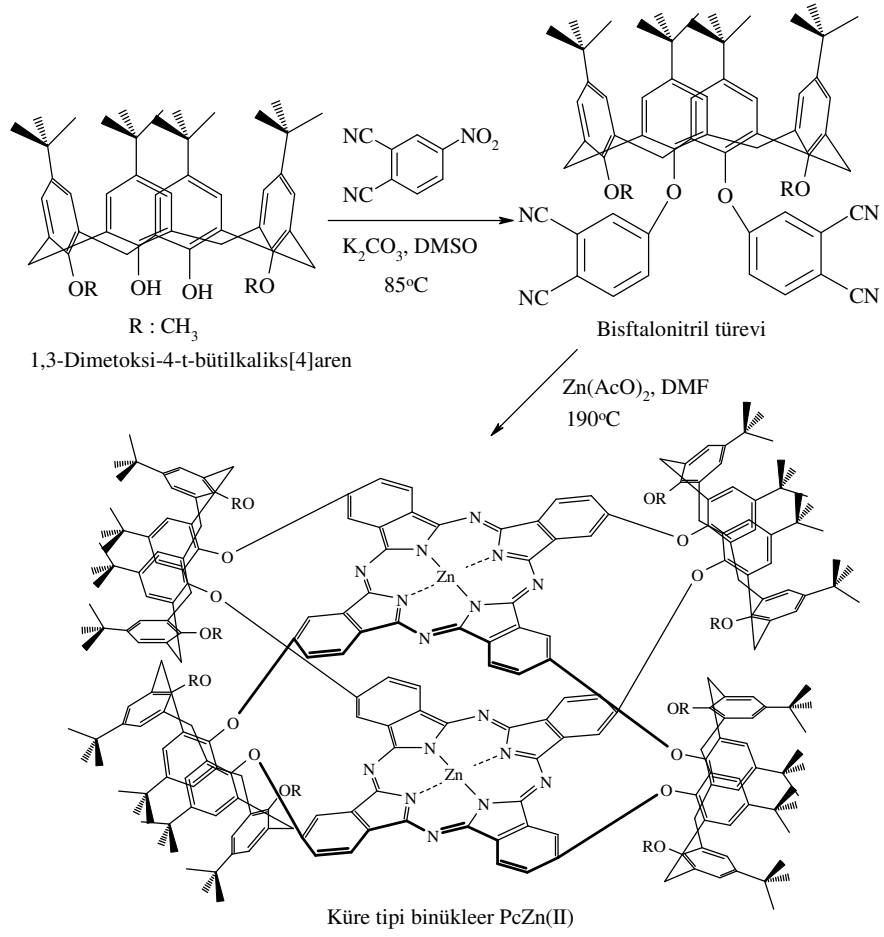


Şekil II.124 7-Tiyo- ve 7-Okso-4-metilkumarin Süstitüe Ftalosiyaninler

b) Bisftalosiyaninler

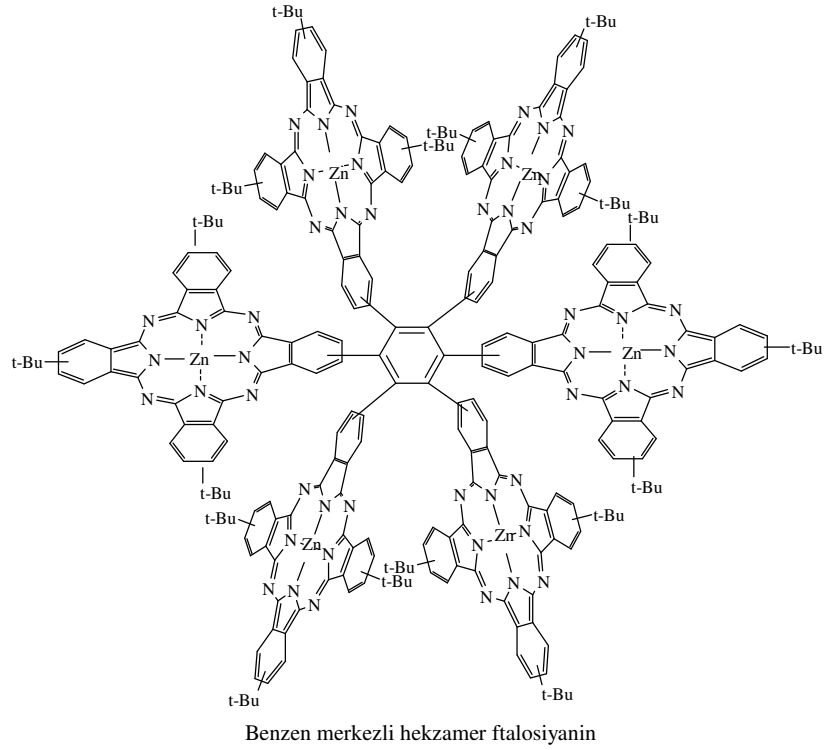
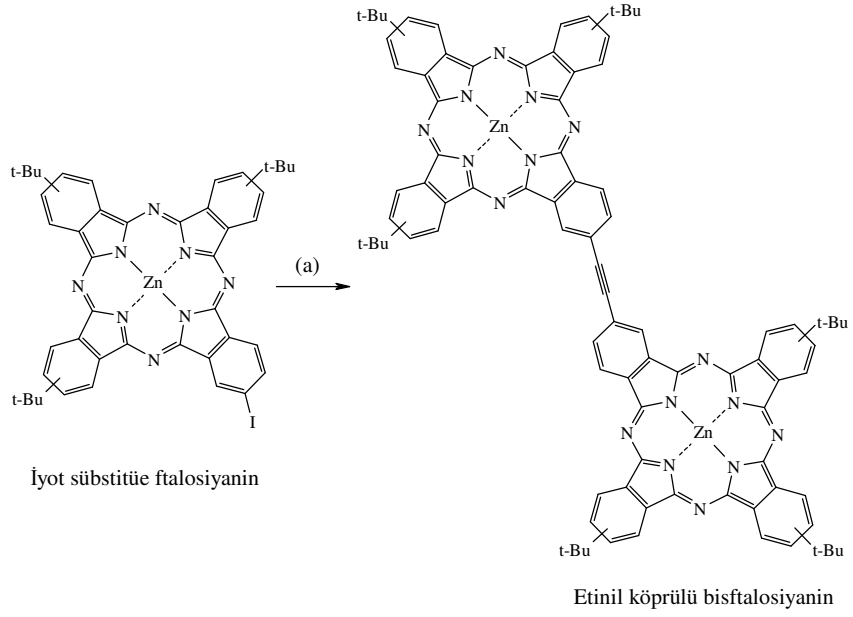
Binükleer veya oligonükleer ve sandviç türü, iki metal merkezi bulunan ftalosiyaninlerin sentezi modern ftalosiyanin kimyasının öncelikleri arasındadır. Bu bileşikler metal merkezi, köprü bağları ve aksiyel ligandların varlığına bağlı olarak ftalosiyanin halkaları arasında geniş bir etkileşim gösterirler. Esnek köprü birimlerine sahip olan türler genellikle ölçülebilir etkileşim göstermezken antrasen ve naftalen gibi rijit sistemlerde güçlü etkileşimler görülür.

Kaliks-4-aren süstitüenti içeren bisftalonitril türevinin DMF içinde, $Zn(AcO)_2$ ile tetramerizasyonundan orjinal küre tipi binükleer ftalosiyanin elde edilmiştir [99].



Şekil II.125 Küre Tipi Binükleer Ftalosiyanin

Benzen merkezli, ftalosiyanin hekzamer bileşiği ilk kez etinil köprülü bisftalosiyanin'in dikobaltoktakarbonil katalizli trimerizasyon reaksiyonuyla hazırlanmıştır [100].



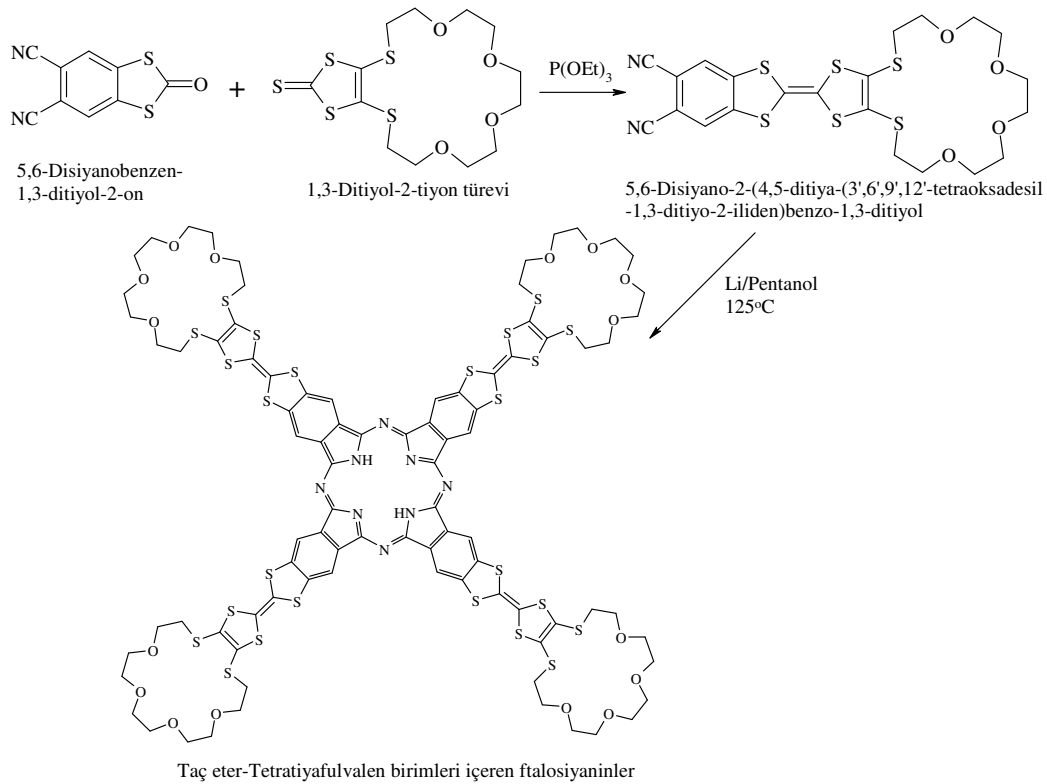
Şekil II.126 Hekzamer Ftalosiyenin

c) Taç Eter Süstitüe Ftalosiyeninler

Taç eterler inorganik bileşiklerin organik çözücülerde çözünmesini sağlarlar. Taç eterdeki oyuk ölçüsü hangi katyonun etkili bir şekilde bağlanacağını belirler.

Öncelikli kullanımları inorganik bileşiklerin çözünürlüğünü artırmak, seçicilikleri sayesinde inorganik tuzların ayrılması, sıvı-sıvı ekstraksiyon, sıvı-membran ayrılması, iyon hassas elektrodlar, organik sentezlerde faz transfer ajanlığıdır. Taç eter süstitüe ftalosiyaninler çözücüler ve katyonlar tarafından meydana gelen agregasyona karşı eğilimlidir. Bu tür bileşikler seçici ekstraksiyon ajanları olarak alkali katyonların kolorimetrik tayininde ve sıvı kristallerde kullanılırlar. Ayrıca ftalosiyanin halkasına süstitüent olarak taç eterler takıldığında oluşan bileşiğin hücreye kolayca gireceği düşünülmektedir. Bu tür bileşikler üstün foto fiziksel ve foto kimyasal özellikler gösterirler, özellikle yüksek singlet oksijen kuantum verimi kanserin fotodinamik tedavisi için çok önemlidir [101].

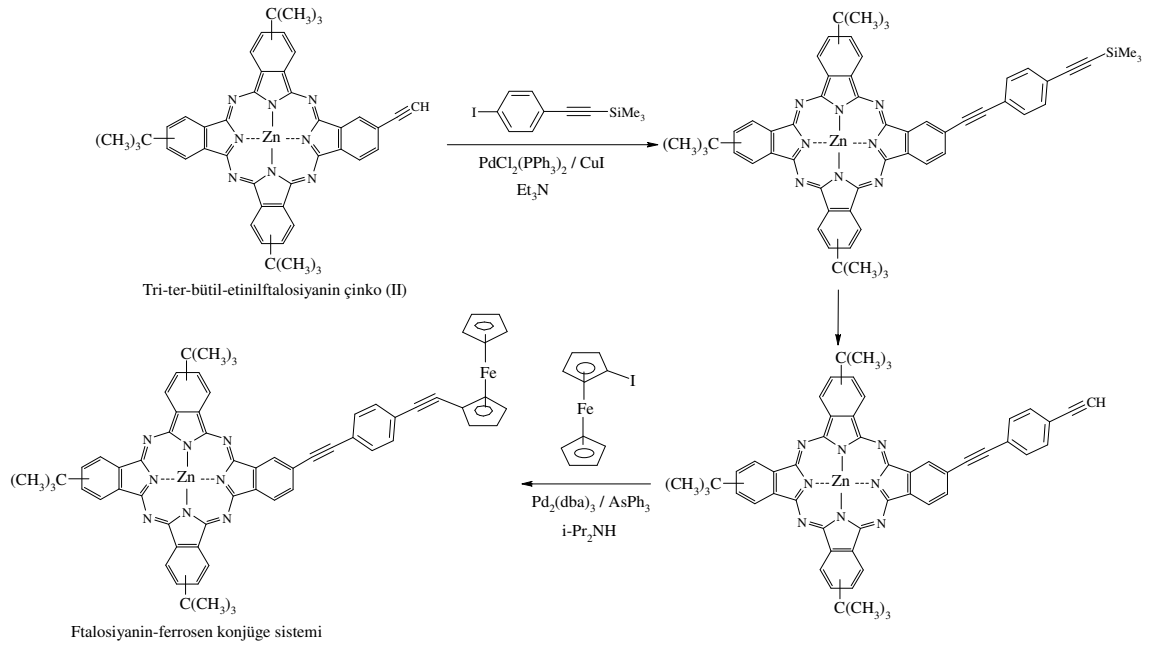
Kararlı katyon radikal tuzları oluşturma yeteneği iyi bilinen tetratiyafülvalen (TTF) gibi redoks-aktif süstitüentler ve türevleri ftalosiyaninlerin periferel veya non-periferel pozisyonlarına yerleştirilmektedir. Bu nedenle taç eter-TTF birimleri içeren ftalosiyaninlerin hazırlanması amaçlanmıştır. 5,6-Disiyanobenzen-1,3-ditiyol-2-on ve 1,3-ditiyol-2-tiyon türevi bileşiklerinin trietil fosfat içindeki reaksiyonundan elde edilen 5,6-disiyan-2-(4,5-ditiya-(3',6',9',12'-tetraoksatetradesil-1,3-ditiyo-2-iliden)-benzo-1,3-ditiyol bileşiği sentezlenmiştir. Bu ligandın lityum pentaoksit ile 125°C'deki tetramerizasyonundan taç eter-TTF birimleri içeren ftalosiyanin elde edilmiştir. Bu sistemin Na⁺ iyonlarına karşı yeni bir elektokimyasal sensör olduğu bulunmuştur [102].



Şekil II.127 Taç Eter-Tetratiyafulvalen Sübstütü Ftalosiyanimler

d) Ferrosen Sübstütü Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin fizikokimyasal özelliklerinin geliştirmek amacıyla ferrosen bileşiğiyle konjüge sistemler sentezlenmiştir. Kimyasal kararlılık gösteren ve elektrokimyasal özellikleriyle bilinen ferrosen, çok bileşenli sistemlerde oldukça sık kullanılır. Ferrosen içeren ftalosiyanimler iki redoks aktif merkeze sahip olduğundan moleküller arası elektron transferi için çok iyi birer modeldir. Aril-alkin aracılığıyla ferrosene bağlanan asimetrik sübstütü ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Tri-ter-bütiletinilftalosiyanim çinko (II) bileşiği ile 4-trimetilsililetiniliyodobenzen Sonogashira şartlarında $[PdCl_2(PPh_3)_2, CuI]$ çapraz bağlanma ürünü ftalosiyanimi meydana getirmiştir. Bu ftalosiyanimin trimetilsilil grubu THF içinde tetrabütül amonyum florür ile muamele edilerek uzaklaştırılır ve alkin uçlu ftalosiyanim elde edilir. Alkin uçlu ftalosiyanim ile iyodoferrosenin modifiye Sonogashira prosedüründen çinko metalli ftalosiyanim-ferrosen konjüge sistemi elde edilmiştir [103].

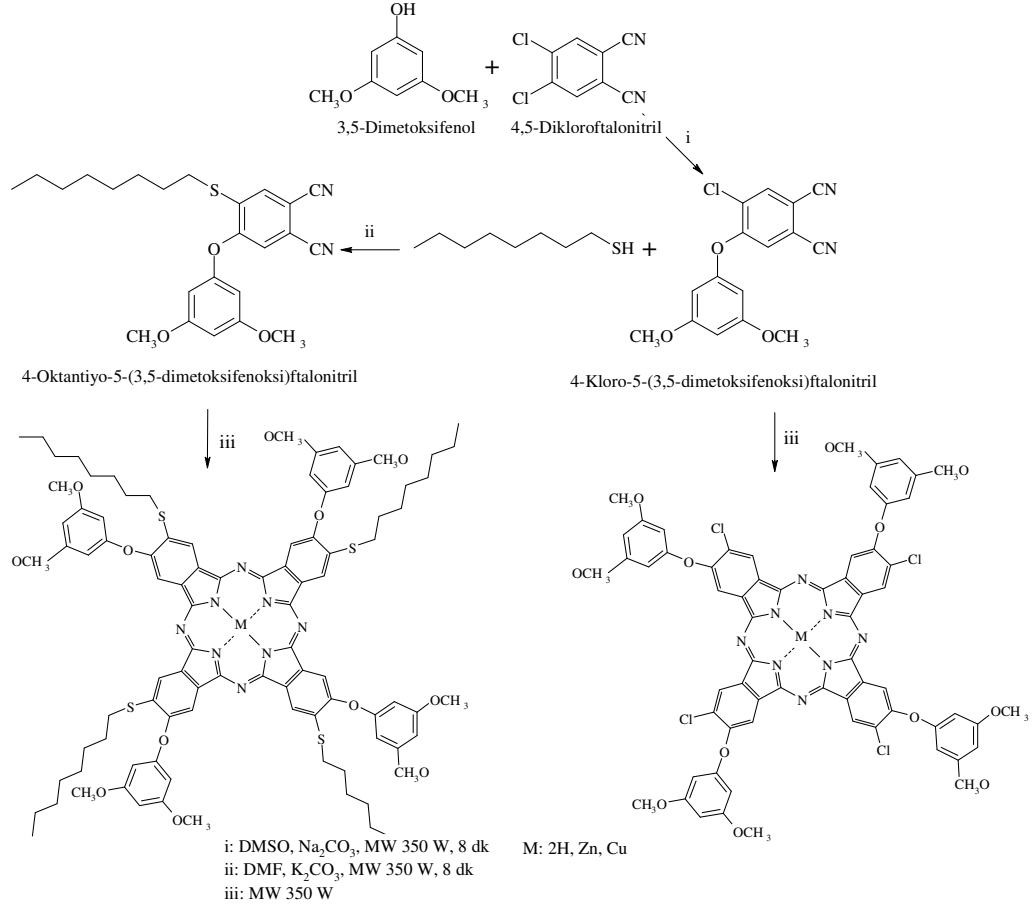


Şekil II.128 Ferrosen Süstitüe Asimetrik Ftalosiyenin

e) Ftalosiyenin Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemi İle Sentezi

Mikrodalga ışınlama birçok kimyasal reaksiyonun hızını artırabilir. Özellikle geleneksel şartlarda yüksek sıcaklıkta, uzun zaman alan reaksiyonların aksine reaksiyon süresi ve enerji harcanması azalır. Mikrodalga ışınlamanın en başarılı uygulamaları çözücüsüz sistemlerde elde edilmiştir ki burada mikrodalga direkt olarak giriş maddelerini etkiler. Bu nedenle kimyasal reaksiyonları önemli derecede hızlandırır [104].

Bir grup 3,5-dimetoksifenoksi ve kloro süstitüentleri ve diğer grup 3,5-dimetoksifenoksi ve oktantiyol süstitüentleri içeren iki grup ftalosiyenin mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. 4-Kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril, 3,5-dimetoksifenol ile 4,5-dikloroftalonitrilin DMSO içinde, Na_2CO_3 bazı varlığında, 350 W'da 8 dakika süren reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Bu bileşiğin 1-oktantiyol ile DMF içinde 350 W'da 8 dakika süren reaksiyonu ile 4-oktantiyo-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyeninler elde edilen bu ftalonitril türevlerinin DBU içinde, 350 W'da 8 dakikalık reaksiyonu ile metalli ftalosiyeninler aynı ftalonitriller ve metal tuzlarının DMAE içindeki 350 W'da 8 dakikalık reaksiyonu ile hazırlanmışlardır [105].



Şekil II.129 Ftalosiyenin Mikrodalga Sentezi

II.8.4. Genel Saflaştırma Metotları

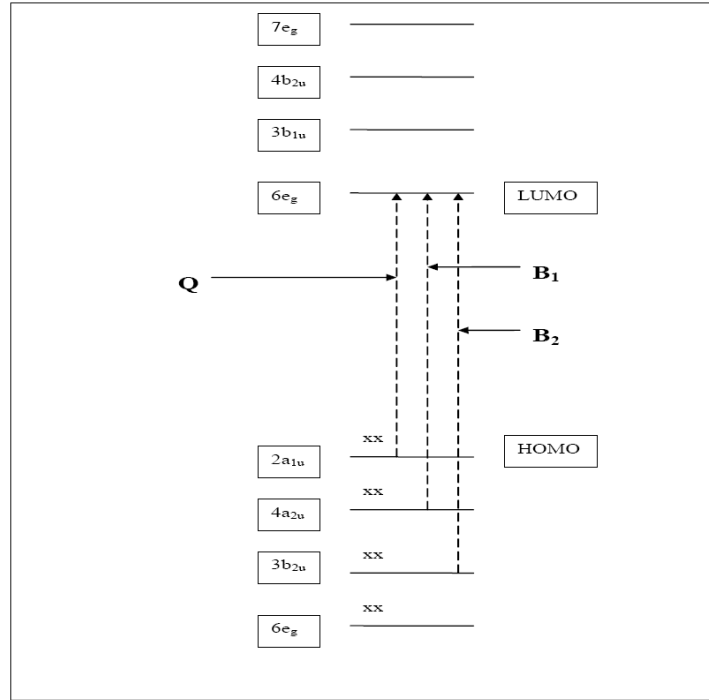
Sübstitüent bulundurmeyan ftalosiyeninler süblimasyon veya derişik sülfürik asitte çözüp suyla çöktürme ile kolayca saflaştırılabilirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri ftalosiyeninlerin ısı ve aside karşı yüksek kararlılığı nedeniyle uygulanabilir. Su ve çeşitli organik çözücüler kullanarak basit yıkama ve ekstraksiyon yöntemleri de kullanılabilir.

Çözünürlüğü yüksek olan sübstitüe ftalosiyeninler alümina veya silikajel dolgu maddeleri kullanılarak kromatografik yöntemlerle, kristallendirme ve ekstraksiyon ile saflaştırılabilir. Bazı durumlarda, sübstitüent bulundurmeyan ftalosiyeninlerin molekül ağırlığı büyükse termal kararlılığı azalır ve süblimasyon ile saflaştırma zorlaşabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler de ise asitlere karşı kararlılık azalmış olabileceğinden sülfürik asitle muamele ederek saflaştırma tercih edilmez [6].

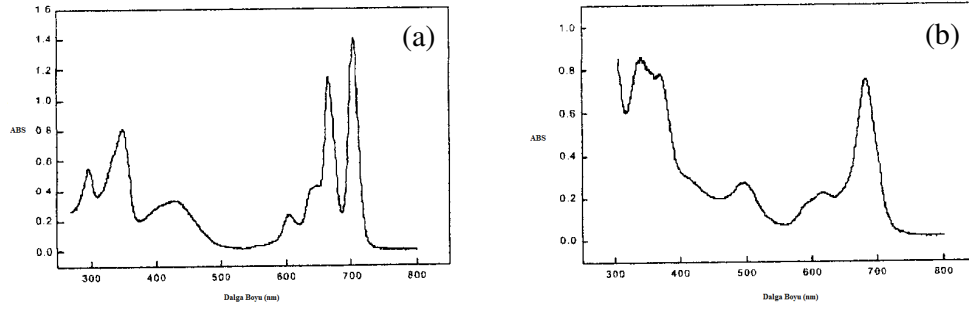
II.8.5. Ftalosiyenin Spektrel Özellikleri

II.8.5.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin mavi/yeşil renkleri, bu moleküllerin görünür spektrumun 670 nm civarındaki tek absorpsiyon bandından kaynaklanır. Molar absorptivitesi (ϵ) $10^5 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'in üzerindedir. *Q bandı* olarak adlandırılan bu band bileşiğin renkli olmasının sebebidir. Diğer birçok molekülden farklı olarak görünür bölgenin maviye uzanan kısmında yaklaşık 340 nm civarında, daha az şiddetli, daha fazla enerjili geçişler bulunur. Bu absorpsiyon bandı ise *B bandı* olarak adlandırılır. Q ve B bandları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Q bandı elektronların HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ($2a_{1u}$)'dan, LUMO (en düşük boş moleküler orbital) ($6e_g$)'ya geçişinden kaynaklanmaktadır. B bandları, $4a_{2u}$ ve $3b_{2u}$ orbitallerinden LUMO ($6e_g$)'ya elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninde düşük simetriden dolayı (D_{2h}) Q bandı yarılmıştır ve LUMO orbitali Q_x ile Q_y 'yi meydana getirir. Pik pozisyonları ve yapı farklılıkları olabildiği halde farklı metalli ftalosiyaninler için Q ve B bandları benzerdir. İki pik arasındaki bölge (yaklaşık 500 nm) hemen hemen hiç ışık absorpsiyonu olmadığı için optik pencere olarak adlandırılır [106].



Şekil II.130 Q ve B Bandı Geçişleri

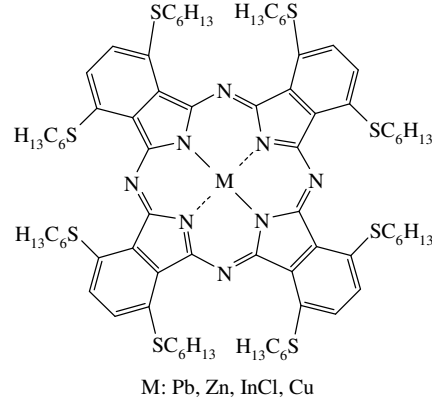


Şekil II.131 (a) Metalsiz Ftalosiyanın, (b) Metalli Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumu

Spektrumda metal-ligand / ligand-metal yük geişı nedeniyle ilave bandlar görölebilir. Periferal olarak süstitüe ftalosiyanınlerin Q bandı kayma gösterebilir. Endüstriyel olarak kullanılan makrohalkanın halojenasyonu yanında ftalosiyaninden 2,3-naftalosiyanın veya 2,3-antrasenosiyanın sistemlerine geçişte kırmızıya kayma görölür. 1,4-Pozisyonunda alkil veya alkoksi süstitüentleri de kırmızıya kaymaya neden olur [6]. Alkiltiyo süstitüe ftalosiyanınlerde Q ve B bandları süstitüe olmamış ftalosiyanınlere göre daha uzun dalga boyundadır. Böyle bir kırmızıya kayma alkiltiyo süstitüe ftalosiyanınlerin HOMO-LUMO arasında ve π seviyeleri-LUMO arasında ki enerji boşluklarının alkiloksi süstitüe ftalosiyanınlerden daha dar olması ile açıklanabilir [107].

Makro halkanın non-periferal pozisyonlardaki (1,4,8,11,15,18,22,25) süstitüentler önemli kırmızıya kaymaya neden olabilirler. Yakın infrared bölgesinde absorbsiyon yapan ftalosiyanınler non-periferal pozisyonlarında oksijen atomuna (λ_{max} : 760 nm) ve kükürt atomuna (λ_{max} >800 nm) bağlıdırlar.

1,4,8,11,15,18,22,25-Oktakis(hekzilsülfanil)ftalosiyanınler'in 450-600 nm arasında görölür bölge geişı gösterdiği tespit edilmiştir. Metale bağlı olarak Q bandının yakın IR'ye kaydığı görölmüştür. En fazla batokromik kayma λ_{max} : 836 nm ile kloroindiyum türevinde görölmüştür. Ftalosiyanınlerin Q bandı genel bir özelliktir ve daha yüksek titreşimsel seviyeye geişı göstermektedir. Ancak bu bileşiklerde 450-600 nm bölgesinde zayıf, geniş bir band vardır. Bu zayıf bandların enerjisi metal merkezine hassastır ve ftalosiyanın türevlerinin renklerini belirlemiştir. Çözeltide çınko türevi kahverengi, kloroindiyum türevi leylak rengi, bakır türevi mor ve kurşun türevi kırmızıdır [108].



Şekil II.132 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktakis(hekzilsülfanil)ftalosiyenin Türevleri

II.8.5.2. Infrared (IR) Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. Metalsiz ftalosiyenin infrared spektrumlarında yaklaşık 3300 cm^{-1} 'lerde görülen N-H gerilme bandı (ν N-H), D_2O ile yer değiştirme sonunda kaybolmuştur. Aynı şekilde 1540 cm^{-1} civarındaki N-H eğilme bandı (β N-H) yok olmuş ve aynı band 1144 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen diğer bandlar ise C-C ve C-N titreşimlerine aittir [6].

II.8.5.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumu makrohalkanın π sistemi nedeniyle geniş diyamanyetik halka-akım kaymaları gösterir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonları düşük alanda sinyal verirler. Aksiyel olarak bağlı ligandların ilave protonları yüksek alana geniş bir kayma gösterir. Yüksek alana kayma makrohalkadaki protonların pozisyonu ve uzaklıklarına bağlıdır. Düzlemsel ftalosiyeninlerin aromatik ve merkez halka protonlarının ^1H -NMR spektrumunda, farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda agregasyon nedeniyle geniş bir kayma görülür. Agregasyon aksiyel ligandlar ilavesi veya 1,4-pozisyonlarına uzun zincirler takılmasıyla önlenabilirse bu etki azaltılabilir [6]. Metalsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18\text{-}\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS' den daha kuvvetli alan kaymasıdır [109].

II.8.5.4. Kütle Spektroskopisi

Bir kütle spektrumu analitin gaz haline dönüştürülmesi ve sonra kütle-yük oranına göre ayrılması ile elde edilir. Kütle spektrometresi (MS) bir bileşiğin molekül ağırlığının direkt ölçülmesine olanak sağlar. Yıkıcı bir ölçüm olduğu halde çok az miktarda örneğe ihtiyaç duyar ve bütün ftalosiyanınler analiz edilebilir. NMR spektroskopisindeki gibi paramanyetik türleri dışlamaz. 1960'lerden 1980'lere kadar elektron vuruş (EI, electron impact) en çok kullanılan MS metoduydu. Ancak ölçüm şartlarında ortalama buhar basıncına ihtiyaç duyulduğundan EI-MS sınırlı sayıda ftalosiyanın için kullanılabilirdi. FAB (fast atom bombardment) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS, secondary ion mass spectrometry) tekniklerinin gelişmesi daha iyi çalışma olanakları sağladı. Birçok periferel veya aksiyel süstitüe ftalosiyanın bu metotlar kullanılarak karakterize edildi. Yakın zamanda, elektronspray iyonizasyon (ESI, electrospray ionization) veya matriks yardımlı lazer çıkarma iyonizasyonu (MALDI, matrix-assisted laser desorption ionization) gibi yumuşak iyonizasyon teknikleri periferel süstitüe veya supramoleküler ftalosiyanınlerin tümünün analizine olanak sağlamıştır.

a) FAB ve SIMS Metotları

FAB ve SIMS teknikleri genellikle yüksek molekül ağırlıklı türlerin analizinde kullanılır. Örnek bir destekleyici matriksle karıştırılır ve ksenon, argon veya sezyum atomlarının bombardmanı ile iyonize edilir. FAB ve SIMS yumuşak iyonizasyon metotlarına göre daha fazla örnek fragmentasyonuna neden olduğu halde rijit ftalosiyanınler için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Gliserin ve m-nitrobenzilalkol (m-NBA) en çok kullanılan matrikslerdir. Ayrıca konsantre sülfürik asit ve % 85 fosforik asit karışımı (1:2 v/v, H_2SO_4/H_3PO_4) ve bütıl benzil ftalat da matriks olarak kullanılmaktadır.

b) Lazer Işınlama Metodu

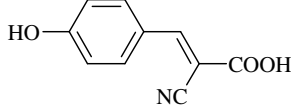
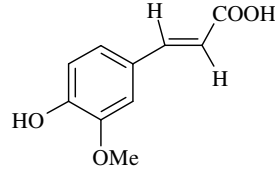
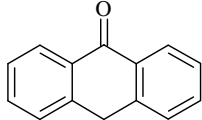
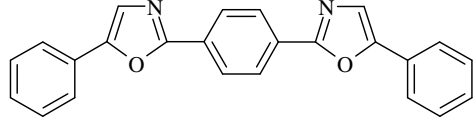
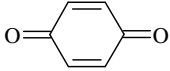
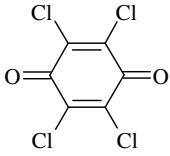
Lazer ışınlama, TOF (time-of-flight, uçuş süresi) MS ftalosiyanınler için az kullanılan bir metottur. Ftalosiyanın kimyasal yapısı üzerine bazı önemli sonuçlar bildirilmiştir. İyonizasyon mekanizması dondurulmuş örnek çözeltilerinin lazer ışınlamasına dayanmaktadır.

c) MALDI Metodu

MALDI yumuşak iyonizasyon tekniklerinden biridir; 200.000 Da kadar büyük biyoorganik ve sentetik organik moleküllerin kütlelerinin belirlenmesinde etkilidir.

MALDI tekniği örneğin ultraviyole absorplayıcı bir matriks üzerine yerleştirilmesine dayanmaktadır. Matriks ve örnek karıştırılır ve bir örnek plakası üzerine tatbik edilir. Vakum altında, matriks molekülleri içinde örnek homojen olarak dağılır. Lazer atışı ile matriks molekülleri uyarılmasını hızlı buharlaşma ve örnek moleküllerinin yüklenmesi takip eder. Temiz moleküler iyon pikleri elde etmek için matriks seğimi çok önemlidir. **Tablo II.4**'de ftalosiyanınler için uygun olan matriksler özetlenmiştir.

Tablo II.4 Ftalosiyanın MALDI-TOF Spektroskopisinde Kullanılan Matriksler

Matriks	Yapı
Siyano-4-hidroksi cinnamik asit (CHCA)	
trans-4-Hidroksi-3-metoksisinnamik asit (Ferulik Asit)	
1,8,9-Antrasentriyol (Ditiranol)	
1,4-bis(5-Feniloksazol-2-il)benzen (POPOP)	
1,4-Benzokinon (BQ)	
2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon (TCQ)	

d) ESI Metodu

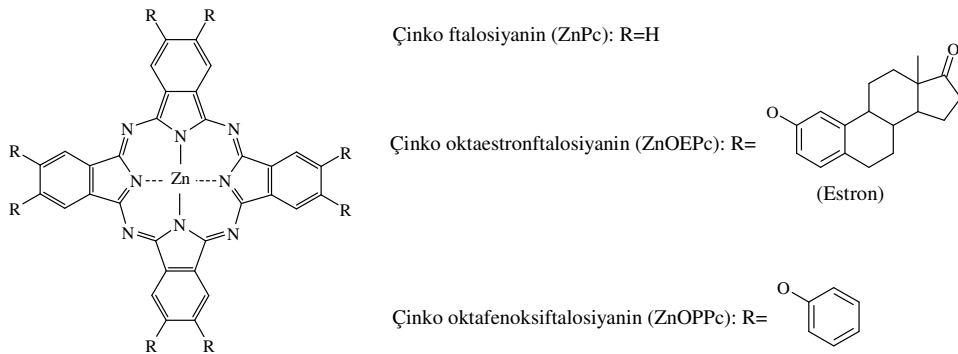
ESI ftalosiyanın kimyasında kabul edilen yumuşak iyonizasyon tekniklerindendir. Örneği içeren çözelti bir elektrik alanı varlığında kapiler uç içine sıkıştırılır. Sıvı yüklenirken örnek molekülleri ince yüklü damlacıklar oluşturmak

için birbirini iter. Çözücü buharlaştırılır ve yoğunlaşmış yüklü analit çeşitli yüklü moleküller içine patlatılır. ESI tekniği fragmantasyonu bastırır ve matriks gerektirmez [110].

II.8.6. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine *agregasyon* adı verilir. Agregasyon konsantrasyona, çözücü türüne, sübstitüentlere, metal iyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır.

Tablo II.5'de ki aromatik çözücülerde ZnPc için Q bandında geniş bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. En geniş kırmızıya kayma 1-kloronaftalde görülmüştür. Uzun dalga boyuna kayma ya en yüksek dolu moleküler orbitalin (HOMO) kararsızlığından ya da en düşük boş moleküler orbitalin (LUMO) kararlılığından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon yapan çözücüler ve ftalosiyanın molekülü arasındaki etkileşim kompleksin LUMO'sunu kararlı yapmaktadır. Gözlenen kırmızıya kayma metalli ftalosiyanın komplekslerinde aromatik çözücülerin LUMO'yu kararlı yaptığını göstermektedir. Daha geniş π sistemi içeren 1-kloronaftalen ile LUMO daha fazla kararlı olur. Ftalosiyanın halkasının π konjugasyonunun büyümesi ile Q bandı daha uzun dalga boyuna kayar. Yapılan bir çalışma çözücülerde konjugasyonun Q bandını kırmızıya kaydırıldığını ileri sürmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada Ti(IV)Pc komplekslerinde, koordinasyon yapmayan çözücüler için çözücü polaritesinin artışıyla band pozisyonlarının kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir (kırmızıya kaymanın büyüklüğü şu sırada olmuştur: hekzan<toluen<kloroform<1-kloronaftalen). Bu çözücüler için **Tablo II.5'**de görülen eğilim şu sıradadır: benzen=toluen~kloroform<1-kloronaftalen.



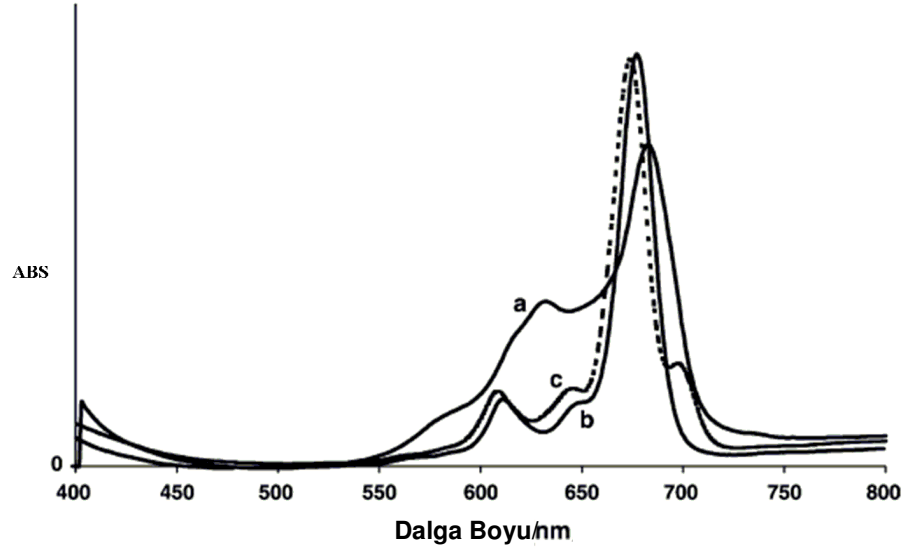
Şekil II.133 Çeşitli Çinko Metalli Ftalosiyanınlar

Tablo II.5 Çeşitli Çözücülerde ZnPc'nin Kırmızıya Kayma Polarizasyonu.ZnPc İçin Buhar $\lambda_{Q \text{ band}}=660 \text{ nm}$

Çözücü	Dipol moment, μ	Refraktif indeks, n_D	Q band, λ_{mak} (nm)	Kırmızıya kayma polarizasyonu $\Delta\lambda$ (nm)
Trietilamin	0.72	1.401	666	6
1,4-Dioksan	0.45	1.422	666	6
THF	1.69	1.406	668	8
n-Bütilamin	1.30	1.401	669	9
DMF	3.79	1.430	670	10
Diklorometan	1.36	1.445	671	11
DMSO	3.96	1.479	672	12
Toluen	0.38	1.097	672	12
Benzen	0.00	1.501	672	12
o-Ksilen	0.62	1.505	672	12
Kloroform	1.90	1.438	673	13
Klorobenzen	1.72	1.524	673	13
Piridin	2.21	1.509	674	14
Benzonitril	3.50	1.528	674	14
1-Kloronaftalen	1.55	1.633	677	17

Tablo II.5'ten görüldüğü gibi çözücünün refraktif indeksi arttıkça Q bandının kırmızıya kayması da artmaktadır.

Kırmızıya kayma ve çözücünün koordinasyon gücü arasında tabloda bir bağlantı yoktur. Yani çözücünün koordinasyonunun kırmızıya kayma üzerine bir etkisi yoktur. Ayrıca çözücülerin dipol momentleri ile Q bandı değişimi arasında da bir ilişki yoktur. DMSO'da ZnOEPc dışında, komplekslerin temel hal absorpsiyon spektrumu monomerik türlerle benzerdir. ZnOEPc çok düşük konsantrasyonda ($<1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) bile DMSO'da agregasyon göstermektedir. Bu durum Q bandının genişlemesi ve Q bandının yüksek enerji bölgesinde (629 nm) agregasyon ile uyumlu bir bandın görülmesiyle kanıtlanmıştır (**Şekil II.134 a**). Fakat diğer çözücülerde ZnOEPc için genişleme görülmemiştir.



Şekil II.134 (a) DMSO ve (b) THF İçinde ZnOEPc için, (c) THF İçinde ZnOPPC İçin UV/Vis Spektrumu

ZnOPPC bileşiği THF’de 698 nm’de ekstra bir band göstermiştir (**Şekil II.134 c**). Metalli ftalosiyanın komplekslerinin Q bandı bölgesinde iki band gözlenmesi monomerik ve agregat olmuş türlerin varlığını göstermektedir. 698 nm’deki band biraz açıklama gerektirmektedir. X bandı olarak simgelenen benzer bir band daha önce süstitüe ZnPc komplekslerinde gözlenmiştir. Bu band polar veya az polar sistemlerde (benzen, kloroform) gözlenirken polar sistemlerde (DMF, DMSO, aseton) görülmemiştir. Bu band bu çalışmada net olarak sadece THF’de görülmüştür. X bandının esas süstitüe ftalosiyanın komplekslerinde Pc halkasının bükülmesini açıklamaktadır. Böylece THF’de ZnOPPC kompleksinde 698 nm’de ekstra bir bandın varlığı MPc molekülünün bükülmesinden dolayı molekülün simetrisini kaybetmesi ile açıklanabilir. Periferik pozisyonlarda sekiz adet fenil grubunun bulunması da halkanın yüksek bükülmesine neden olur. Bu bükülmenin ZnOPPC’de görülmesi estron grubu ile kıyaslandığında fenoksi halkalarının daha esnek yapıda olması ile açıklanabilir [111].

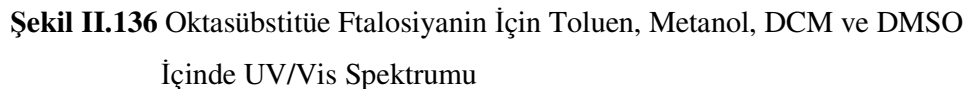
Benzen ve toluen gibi aromatik çözücüler ftalosiyanınlar için dar Q bandları verirken, aromatik olmayan çözücülerde Q bandında genişleme görülmüştür. Ftalosiyanın komplekslerinde genellikle agregasyondan kaynaklanan pik monomere göre maviye kayar.

Tetrasüstitüe ftalosıyanın bileşiği

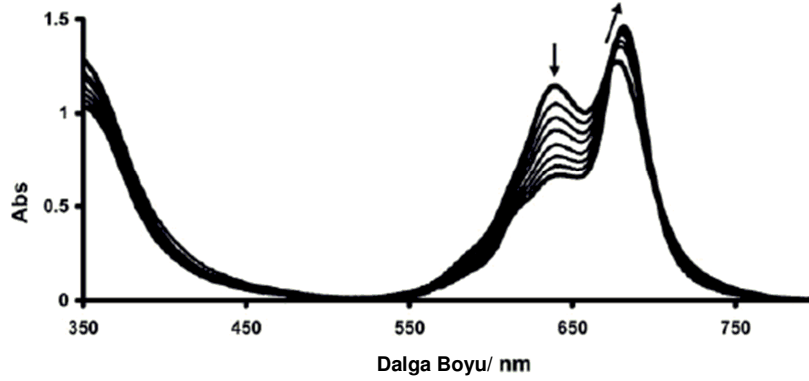
Okta süstitüe ftalosıyanın bileşiği

R=

Oktasübstitüe ftalosiyenin DMF, kloroform ve THF’de agregasyon göstermezken diklorometan, DMSO ve toluende Q bandında küçük bir genişleme görülmüştür. Toluene koordinasyon yapmayan bir çözücüdür, bu yüzden çinko merkezi atomu ile aksiyel olarak bağlanamaz, komşu halkalar arasında π - π yığılmaları için boşluk yapar. Metanolde agregasyon görülmüştür. Oktasübstitüe ftalosiyenin bileşiği 643 ve 676 nm’de iki band vermiştir. Bunlardan daha yüksek enerjili olan band metanoldeki agregasyondan kaynaklanmaktadır.

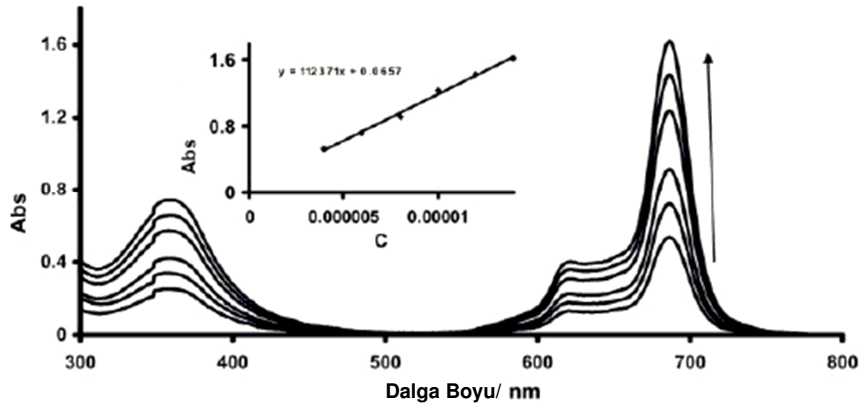


Tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşiğinin metanolde ki çözeltisine Triton X-100 ilavesi agregasyonu önlemiştir. Monomer pikinin şiddetinde keskin bir artış görülürken agregasyon pikinde azalma tespit edilmiştir. Metanolde yüksek agregasyon görülmesinin nedeni çözücünün OH grupları ile ftalosiyanin bileşiğindeki polioksi zincirleri arasında H bağları oluşmasıdır.



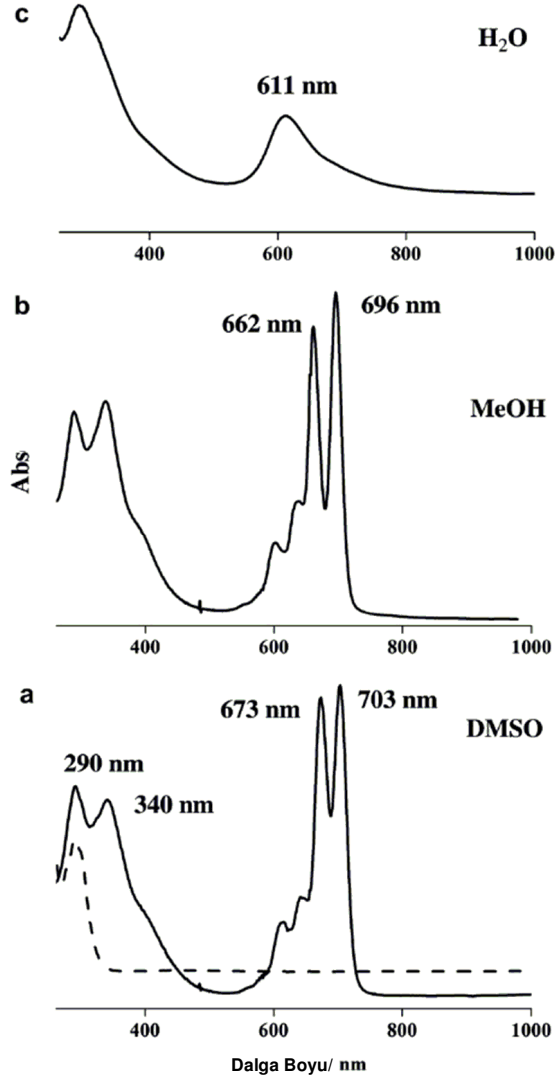
Şekil II.137 Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Bileşiğinin Metanoldeki Çözeltisine Triton X-100 İlavesi İle Agregasyondaki Değişim

Tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşiği için agregasyon davranışı DMSO içinde farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. DMSO’da konsantrasyon artışına karşılık Q bandı absorpsiyonu şiddetinde de artış görülmüştür. 1.4×10^{-5} ’den 4×10^{-6} mol dm^{-3} ’e kadar olan konsantrasyonlarda Lambert-Beer kuralına uyum sağlanması **Şekil II.136**’da DMSO’da görülen agregasyonun önemsiz olduğunu göstermektedir [112].



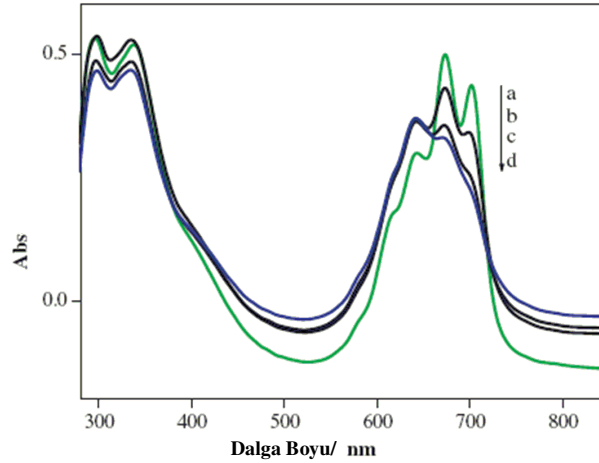
Şekil II.138 Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Bileşiğinin Farklı Konsantrasyonlarda DMSO’da Agregasyon Davranışı

Karboksilatlar, sülfonatlar, glukoz, fosfonatlar, polioksietilen ve amino gibi hidrofilik grupları içeren bazı ftalosiyanınlerin çoğu sulu ortamda oldukça agregasyon gösterirler, bu durum absorpsiyon bandlarının genişlemesinden kolayca anlaşılabilir. 4-(1-Naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalonitril ve 2,9,16,23-tetrakis[4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalosiyanın bileşiklerinin (**Şekil II.119**) UV/Vis absorpsiyon spektrumu protik ve aprotik çözücülerde alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi 4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalonitril bileşiği naftalen grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan 290 nm'de karakteristik absorpsiyon bandı vermiştir. Metalsiz ftalosiyanın DMSO'da ikiye yarılan şiddetli Q bandını 703 ve 673 nm'de, B bandını 340 nm'de vermiştir. Naftalen grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan band da 290 nm'de görülmüştür. Ayrıca **Şekil II.139 A** ve **B**'de görüldüğü gibi DMSO'da Q bandları metanoldekine göre yaklaşık 10 nm düşük enerji bölgesine kaymıştır. **Şekil II.139 C**'de metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin suda agregasyon gösterirken metanolde ve DMSO'da göstermediği görülmektedir. Suda moleküllerin agregasyonundan oluşan band 611 nm'de görülmektedir.



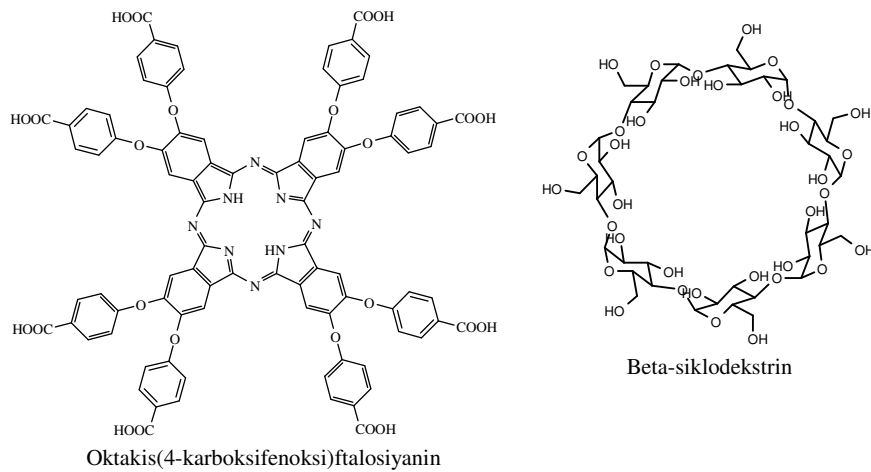
Şekil II.139 4-(1-Naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)ftalonitril ve 2,9,16,23-tetrakis[4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)]ftalosiyenin Bileşiklerinin UV/Vis Absorpsiyon Spektrumu (a) DMSO, (b) MeOH, (c) Su

Metalsiz ftalosiyenin için agregasyon çalışması metanol çözeltisine su ilave edilerek UV/Vis spektral değişimleri ile yapılmıştır (Şekil II.140). 611 nm'deki pikde UV/Vis spektral değişimleri görülmüş ve metanol: su oranının 1:1 olduğu durumda 662 ve 696 nm'de pikler ortaya çıkmıştır. Bu durum metanol-su çözeltisinde agreste ve agreste olmayan mono ftalosiyeninleri göstermektedir [93].

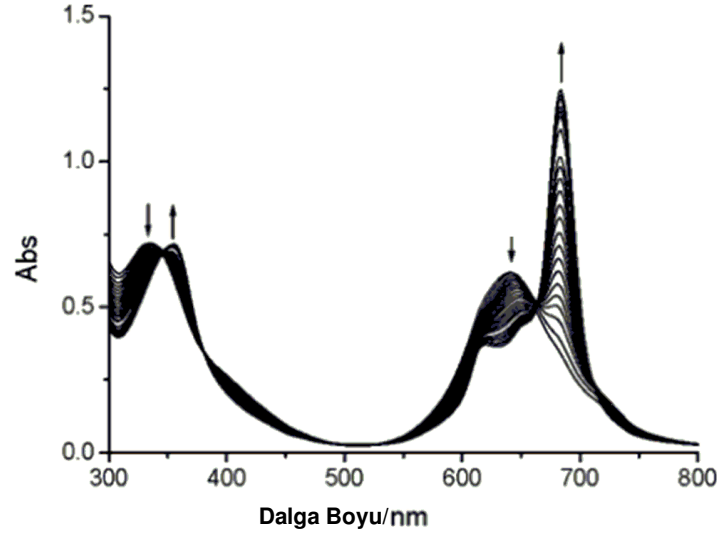


Şekil II.140 2,9,16,23-Tetrakis[4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum tuzu)]ftalosiyenin Bileşiği İçin Metanol: Su Karışımında Agregasyon Çalışması

Hidrofilik ve agrege olmayan ftalosiyaninleri meydana getirmek için uç hidrofilik gruplar içeren hacimli dendritik kısımların girişi gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Siklodekstrinlerin hidrofobik türlerin birçoğuna katılma özelliği vardır. Bu bileşikler misafir-ev sahibi etkileşimleri ile ftalosiyaninlerin π - π yığılmalarını ayırabilir ve sulu ortamda agregasyonu önleyebilir. Siklodekstrinlerin sulu ortamda sülfonil veya karboksiftalosiyaninlerle oluşturduğu kompleksleri içeren az sayıda çalışma vardır. Oktakis(4-karboksifenoksi)ftalosiyanin ile β -siklodekstrin bileşiklerinin kompleks oluşumu incelenmiştir. Bu çalışma ile misafir-ev sahibi etkileşimlerinin suda ftalosiyaninlerin agregasyonunu azalttığı ve singlet oksijen oluşumunu artırdığı tespit edilmiştir [113].



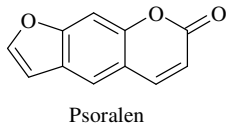
Şekil II.141 Oktakis(4-karboksifenoksi)ftalosiyanin ile β -Siklodekstrin Bileşikleri



Şekil II.142 Suda (pH:12) β -Siklodekstrin İlavesi ile Oktakis(4-karboksifenoksi)ftalosiyenin Bileşiğinin Absorpsiyon Spektrumundaki Değişim

II.8.7. Fotodinamik Tedavi (PDT)

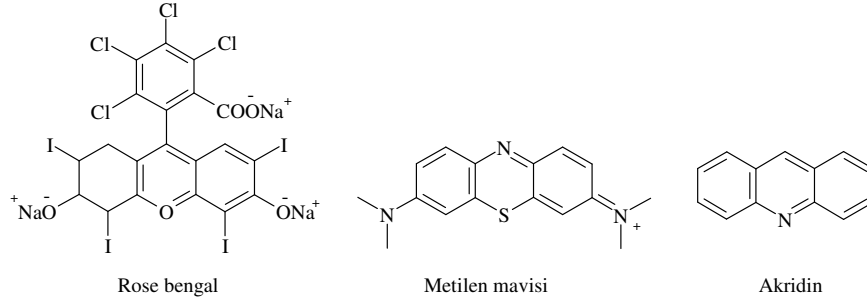
Hastalıkların tedavisinde ışığın kullanımı yüzyıllardır bilinmektedir. Eski Mısırlılar Amni Majus bitkisi ve güneş ışığından faydalanarak bir deri hastalığı olan *vitigo*'nun tedavisini yapmışlardır. Bu bitkinin aktif maddesi *psoralen*'dir ve günümüzde sedef hastalığının tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil II.143 Psoralen

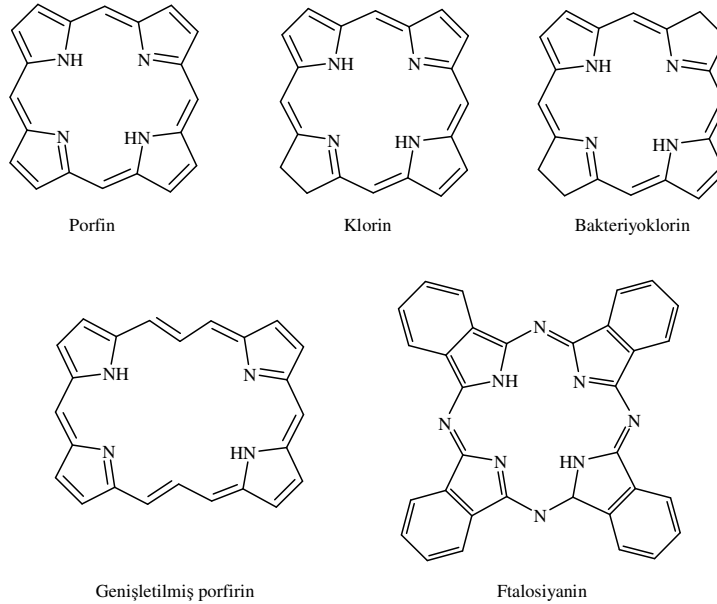
Fotodinamik tedavi (PDT), ışık ve bir kimyasal maddeyi (fotouyarıcı) içeren bir uygulamadır. Daha kesin bir ifade ile fotodinamik tedavi hastalıklı hücreler ve dokuların bölgesel olarak bertaraf edilmesinde seçici bir tedavi şeklidir. Seçicilik öncelikli olarak fotouyarıcının hastalıklı dokuda toplanma ve hedef hücre ölümü için etkili bir şekilde singlet oksijen veya radikaller gibi daha reaktif türler oluşturması yeteneğine bağlıdır. Fotouyarıcılar ışık enerjisi ile uyarıldıklarında kimyasal reaksiyonların neden olduğu enerjiden faydalanarak öldürücü toksik ajanlar üreten moleküllerdir.

Metilen mavisi, rose bengal ve akridin etkili singlet oksijen oluşturan (ve bu nedenle potansiyel fotodinamik tedavi ajanları olan) fotouyarıcılardır.



Şekil II.144 Singlet Oksijen Oluşturan Rose Bengal, Metilen Mavisi ve Akridin

Halkalı tetrapoller ve bu kromoforun yapısal türevleri (porfin, klorin, bakteriyoklorin, genişletilmiş porfirin ve ftalosiyanın türevleri) etkili fotouyarıcılardır [114].



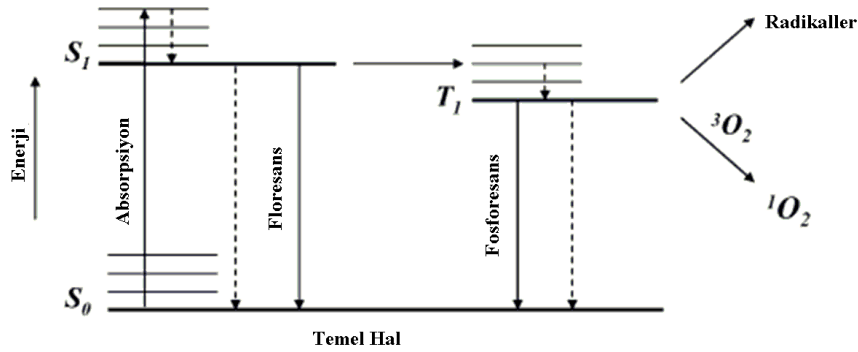
Şekil II.145 Halkalı Tetrapoller ve Yapısal Türevleri

İyi bir fotodinamik uyarıcı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [114]:

- 1) Elektromagnetik spektrumun kırmızı/yakın IR bölgesinde (600-850 nm) yüksek ekstinksiyon katsayısı ile güçlü absorpsiyona sahip olmalı.
- 2) Singlet oksijen ve diğer reaktif oksijen türlerini oluşturmada etkili olmalı.
- 3) Uygun fotofiziksel özelliklere sahip olmalı: yüksek triplet kuantum verimi ($\phi_T \geq 0.5$), yüksek singlet oksijen kuantum verimi ($\phi_\Delta \geq 0.5$), uzun triplet hal ömrü (τ_T , mikrosaniye), yüksek triplet hal enerjisi ($\geq 94 \text{ KJ mol}^{-1}$).
- 4) Sağlıklı dokuya göre hastalıklı dokuda daha fazla alıkonma.

- 5) Vücuttan çabuk temizlenme.
- 6) Tek, iyi karakterize edilmiş ve değişmez yapıda olma.
- 7) Basit ve kararlı ilaç oluşturma.
- 8) Kısa süreli ve yüksek verimde elde edilebilme.
- 9) Biyolojik ortamda çözünme.

PDT süresince üstün sitotoksik ajan olan singlet oksijen üretilir. Singlet oksijen, fotouyarıcı elektronik uyarmaya uğradığı zaman oluşur. Bu sırada temel halden (S_0) uyarılmış hale (S_1) geçiş olur. S_1 hali oldukça kararsızdır ve hızlıca sistemler arası geçişe uğrayarak uzun ömürlü uyarılmış triplet hale (T_1) geçer [102]. Fotouyarıcı fotoaktivasyonunu takip eden iki temel reaksiyon oluşabilir. Birinci mekanizma serbest radikal oluşumunu içerir (tip I fotokimyasal reaksiyon), ikinci mekanizmada singlet oksijen oluşur, $O_2 (^1\Delta_g)$, (tip II) [115]. Singlet oksijen ($^1O_2$), fotouyarılmış sensitizer'den triplet oksijen ($^3O_2$)'e enerji transferi ile meydana gelir [$^3O_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow ^1O_2 (^1\Delta_g)$] [116]. Reaktif oksijen türlerinin kısa ömrü ($<0.04 \mu s$) ve hareketin etki alanından ($<0.02 \mu s$) dolayı zarar bölgesi reaktif oksijen türlerinin üretildiği alanla sınırlıdır. Bu yüzden PDT'nin önemli avantajları seçici tedavi etkisi olması, öncelikli olarak tümörlü dokuda fotouyarıcının birikmesini sağlaması, normal dokuyu kuşatmaması ve hedef dokuya lazer ışının sınırlı olmasıdır [115].



Şekil II.146 Uyarıcıdan Oksijen Molekülüne Enerji Transfer Diyagramı

Ftalosiyanınler triplet uyarılmış halde uzun ömre sahip olduklarından singlet oksijen, $^1O_2 (^1\Delta_g)$ üretiminde oldukça etkilidirler. Çinko ftalosiyanın ve sülfonlu alüminyum ftalosiyanın (Fotosens) bileşikler ile ilgili deri, göğüs, akciğer hastalıklarına ve mide-bağırsak-karaciğer bölge kanserlerine karşı klinik denemeler yapılmıştır. Ftalosiyanın silisyum bileşiği de kolon, göğüs ve yumurtalık

kanserlerine karşı araştırılmaktadır. Ftalosiyaninlerin fotofiziksel özellikleri merkezdeki metal atomundan büyük ölçüde etkilenir. Koordinasyon geçiş metalleri kısa triplet ömürlü metal kompleksleri verir. Çinko, alüminyum ve galyum gibi diyamanyetik metaller yüksek triplet kuantum verimli ($\phi_T \geq 0,4$), kısa ömürlü (ZnPcS_4 τ_T : 490 Fs ve AlPcS_4 τ_T : 400 Fs) ve yüksek singlet oksijen kuantum verimli ($\phi_\Delta \geq 0,7$) metalli ftalosiyaninler oluşturur. Sonuç olarak çinko ve alüminyum metalli ftalosiyaninler tümörlere karşı aktif fotouyarıcıdırlar [114]. In vivo uygulamalar için ideal fotouyarıcı özelliği görünür spektrumun (650-780 nm) kırmızı bölgesindeki maksimum ışık absorpsiyonudur. Diğer yandan 800 nm'den uzun dalga boyları enerji olarak $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) üretiminde etkisizdir ve bu yüzden PDT'de kullanılmaz [115].

BÖLÜM III

ÇALIŞMALAR

III.1. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada yapılan reaksiyonlar için Heidolph marka MR Hei-Standard model magnetik karıştırıcılı ısıtıcı, tartımlar için Scaltec SPB 31 ve Ohaus Adventurer Pro marka hassas teraziler, kurutma işlemleri için Nüve marka FN400 model ve Ecocell marka etüvler ile Heraeus Vacutherm marka vakum etüvü kullanılmıştır.

Çözücülerin uzaklaştırılması için Buchi marka B-480 model ve Heidolph marka Laborota 4003 model rota evaporatörler, vakum için Buchi marka V-500 model vakum pompası, IR tabletlerini hazırlamak için Perkin Elmer ve Camilla marka presler kullanılmıştır. Erime noktalarının tayini için Gallenkamp ve Schorpp Geräte marka erime noktası tayin cihazları, FT-IR spektrumlarının alınmasında Shimadzu Fourier Transform FTIR-8300 ve Perkin Elmer Spectrum RX I FTIR Infrared Spektrofotometre cihazları, UV-Visible spektrumları için Shimadzu UV-1601 ve Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometre cihazları, floresans spektrumları için Hitachi F-7000 Floresans Spektrofotometre ve Jasco FP-750 Spektroflorimetre cihazları ve kütle spektrumları için de Bruker marka Autoflex III MALDI-TOF kütle spektrometresi kullanılmıştır.

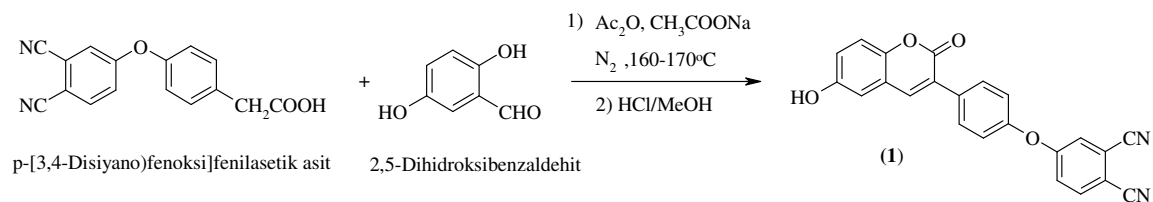
¹H-NMR spektrumları, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Geliştirme Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Varian Mercury-VX marka 400 MHz'lik NMR Spektrofotometresi ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan Varian Unity Inova 500 MHz NMR Spektrometre cihazında CDCl₃ ve DMSO-d₆ çözücülerıyla alınmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Fluka ve Acros gibi firmalardan sağlanırken, başlangıç bileşiklerinin sentezinde kullanılan 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşikleri Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

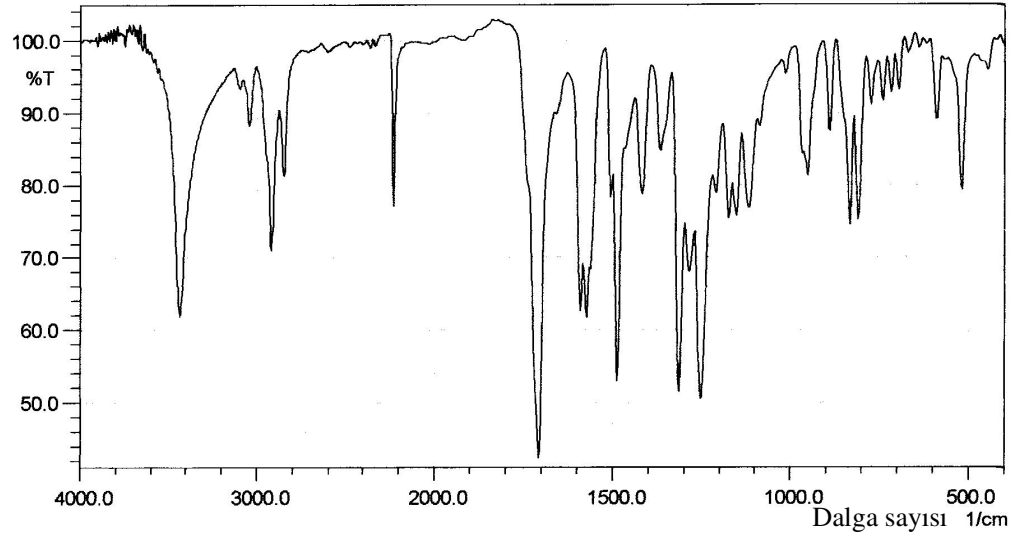
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)

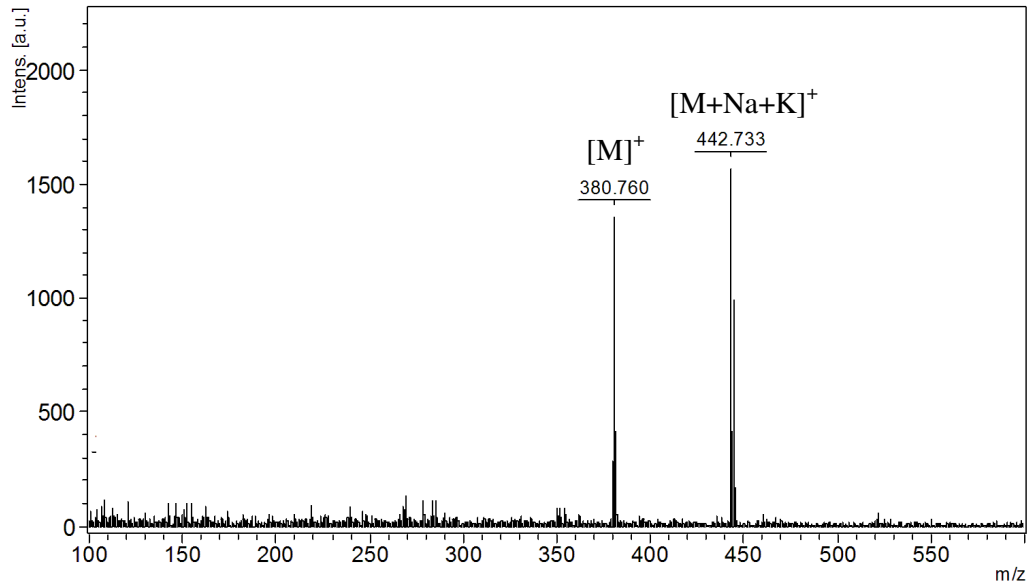
p-[(3,4-Disiyanofenoksi)fenil]asetik asit (2 g, 7.19 mmol), 2,5-dihidroksibenzaldehit (0.99 g, 7.19 mmol), susuz sodyum asetat (2.95 g, 35.95 mmol), asetik anhidrit (15 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170°C arasında, N₂ atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 6-asetoksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65°C'de, 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılarak deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu, silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 1.613 g, (% 72), **E.N.:** 284-286°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3440 (OH), 3105-3044 (Ar-CH), 2229 (-C≡N), 1709 (C=O lakton), 1626 (C=C), 1589-1488 (Ar C=C), 1258 (Ar-O-Ar). **¹H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_{H} :** 9.82 (s, 1H, -OH_c), 8.28 (s, 1H, lakton 4-H_e), 8.18 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_i), 7.91 (bd, J=8 Hz, 3H, Ar-H_a ve H_f), 7.51 (dd, J=9 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.34 (d, J=9 Hz, 3H, Ar-H_g ve H_i), 7.16 (bd, J=3 Hz, 1H, Ar-H_d), 7.10 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_b). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 319 (4.02), 374 (3.92). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 380 [M]⁺, 381 [M+H]⁺, 442 [M+Na+K]⁺. **Floresans (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.026.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 467; E_x (1.026.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 311, 366; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 148.



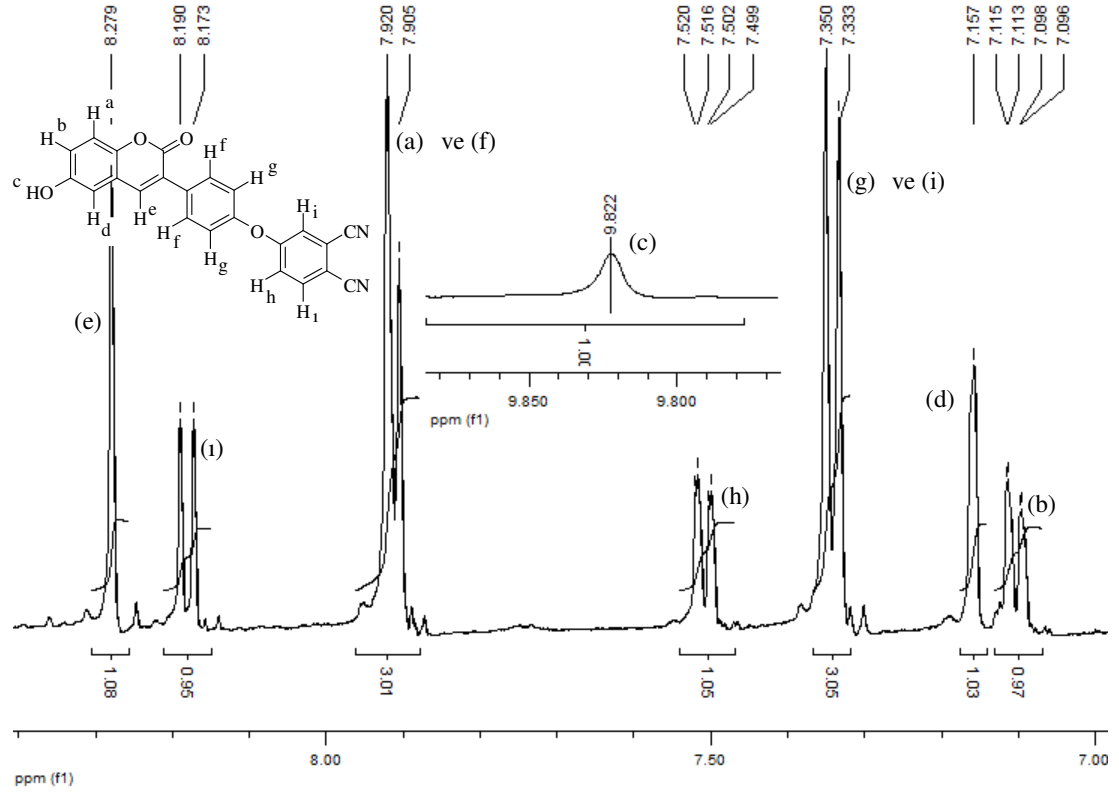
Şekil III.1 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in Sentezi



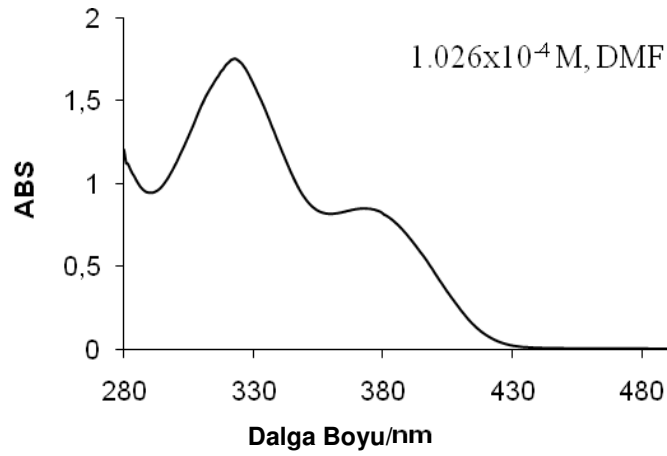
Şekil III.2 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**1**)'in FT-IR Spektrumu



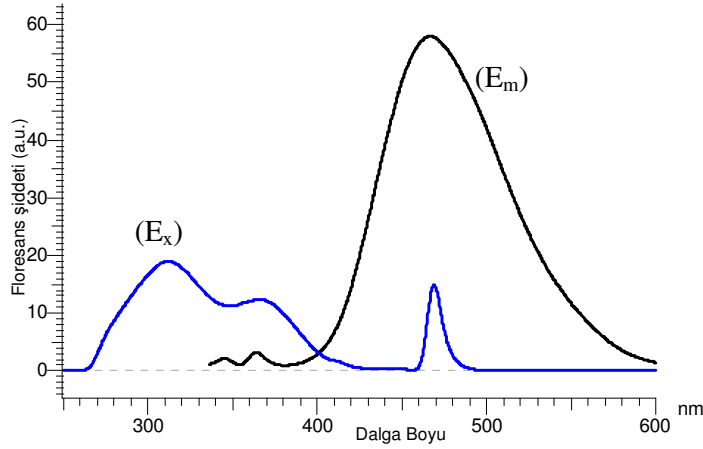
Şekil III.3 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**1**)'in MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.4 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in ¹H-NMR Spektrumu



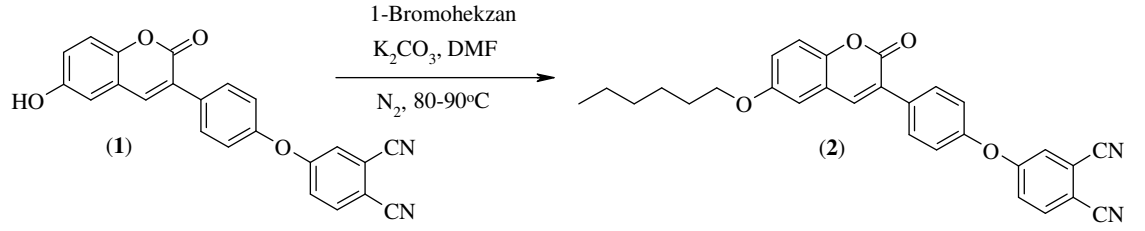
Şekil III.5 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)'in UV/Vis Spektrumu



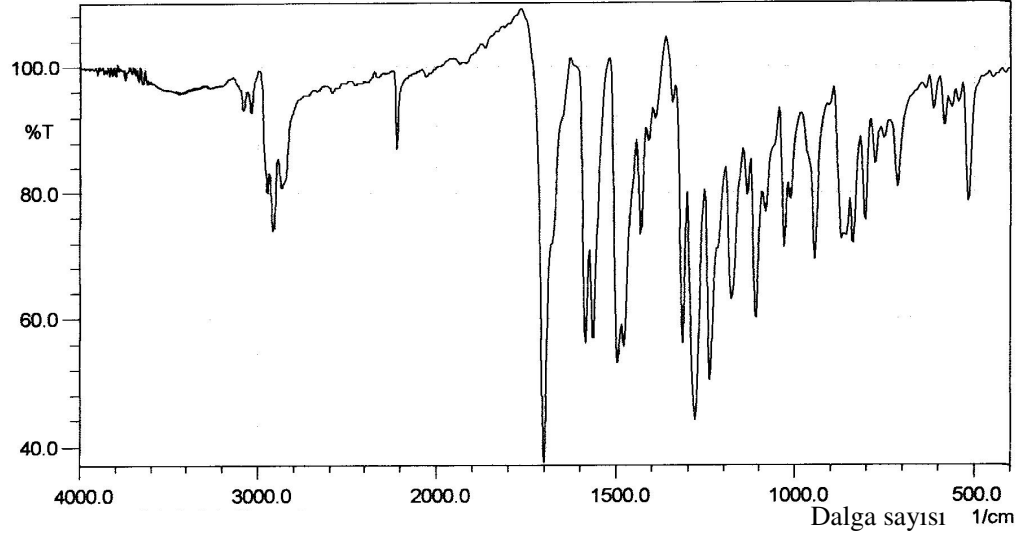
Şekil III.6 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**1**)'in Floresans Spektrumu

III.2.2. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**)

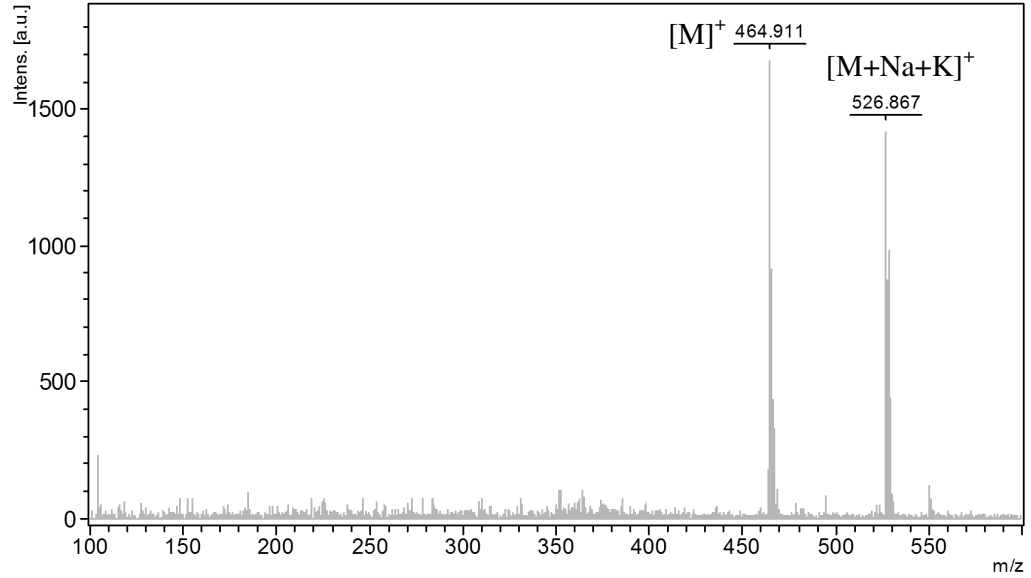
6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.61 g, 4.24 mmol), DMF'de (50 ml) çözüldü ve 1-bromoheksan (0.70 g, 4.24 mmol), potasyum karbonat (0.60 g, 4.34 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 5 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 1.76 g, (% 89), **E.N.:** 164-166°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ (cm⁻¹):** 3090-3044 (Ar-CH), 2962-2858 (alifatik CH), 2226 (-C≡N), 1701 (C=O lakton), 1607 (C=C), 1585-1496 (Ar C=C), 1281-1242 (Ar-O-Ar), 1130-1048 (Ar-O-C). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.88 (s, 1H, lakton 4-H_d), 7.85 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 7.79 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.39 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H_i), 7.35 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.34 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.20 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_f), 7.17 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 7.03 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H_c), 4.04 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 1.87-1.85 (m, 2H, -OCCH₂), 1.53-1.51 (m, 2H, -OCCCH₂), 1.41-1.40 (m, 4H, -OCCC(CH₂)₂), 0.96 (t, J=6 Hz, 3H, -CH₃). **UV/Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 304 (4.30), 355 (4.00). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 465 [M]⁺, 466 [M+H]⁺, 467 [M+2H]⁺, 526 [M+Na+K]⁺. **Floresans (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.013.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 445; E_x (1.013.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 308, 365; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 141.



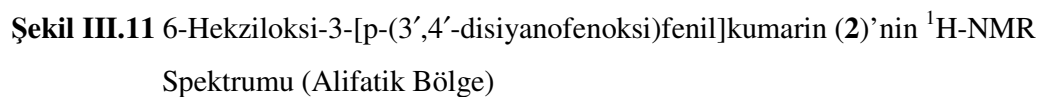
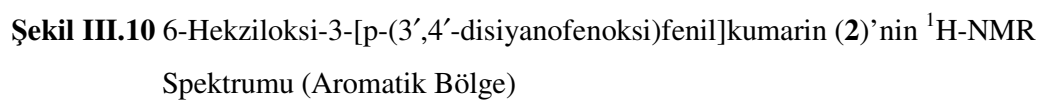
Şekil III.7 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin Sentezi

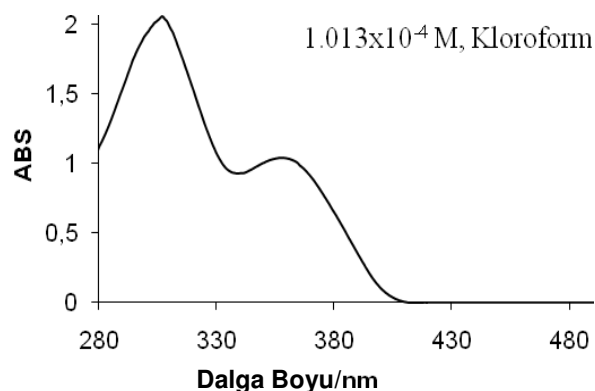


Şekil III.8 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin FT-IR Spektrumu

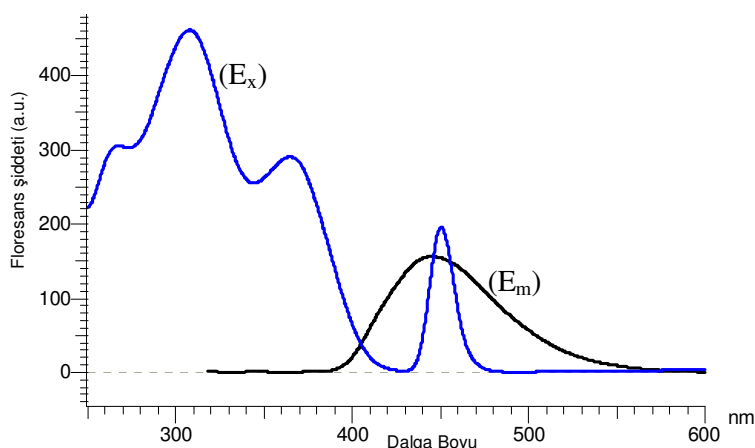


Şekil III.9 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)'nin MALDI-TOF Spektrumu





Şekil III.12 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**)'nin UV/Vis Spektrumu

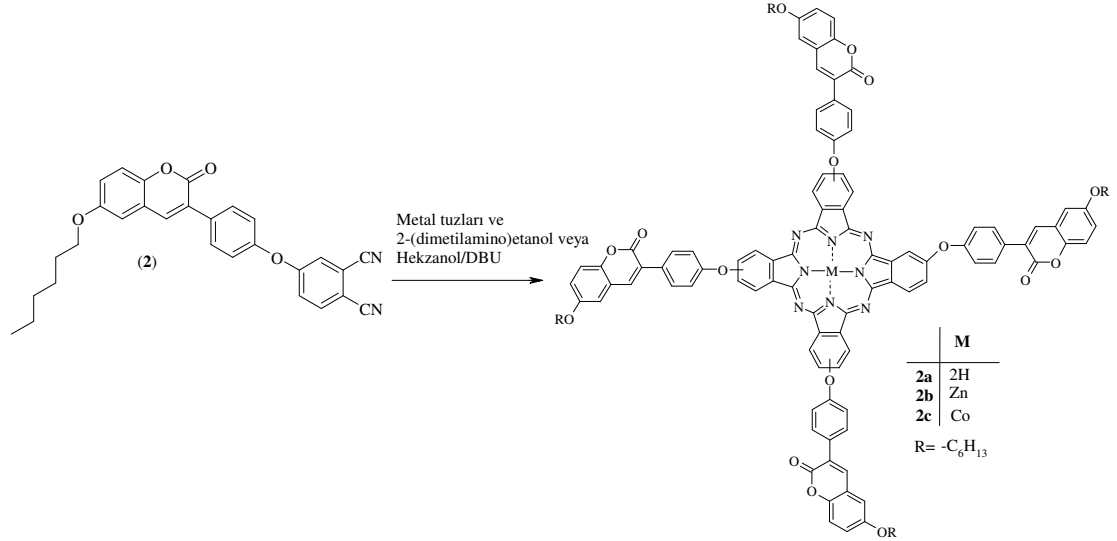


Şekil III.13 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**)'nin Floresans Spektrumu

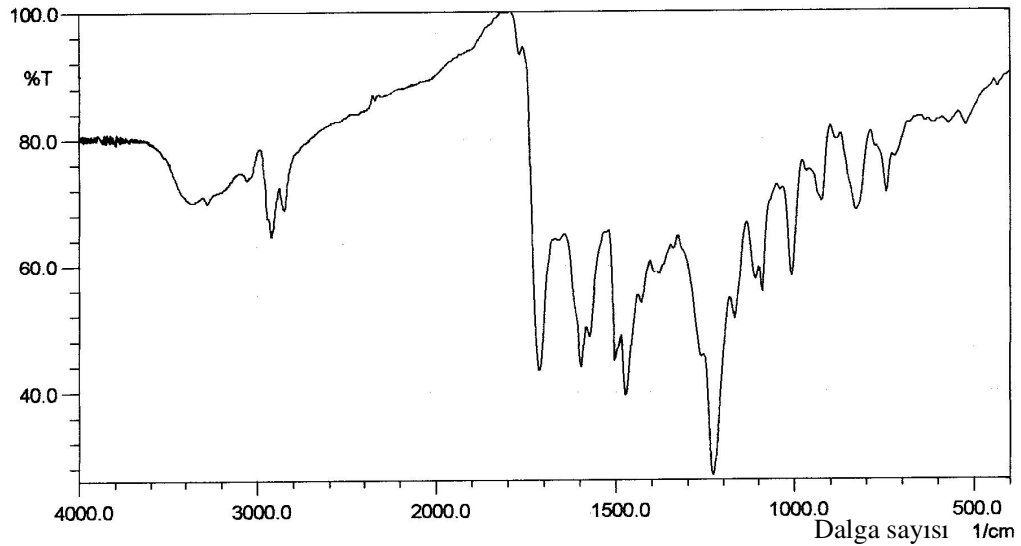
III.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**)

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol) ve susuz 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 48 saat karıştırılarak kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken yeşil renkli ürün santrifüjle toplandı ve su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.05 g, (% 50), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3283 (-NH), 3067-3044 (Ar-CH), 2932-2851 (alifatik CH), 1713 (C=O lakton), 1593 (C=C), 1573-1431 (Ar C=C),

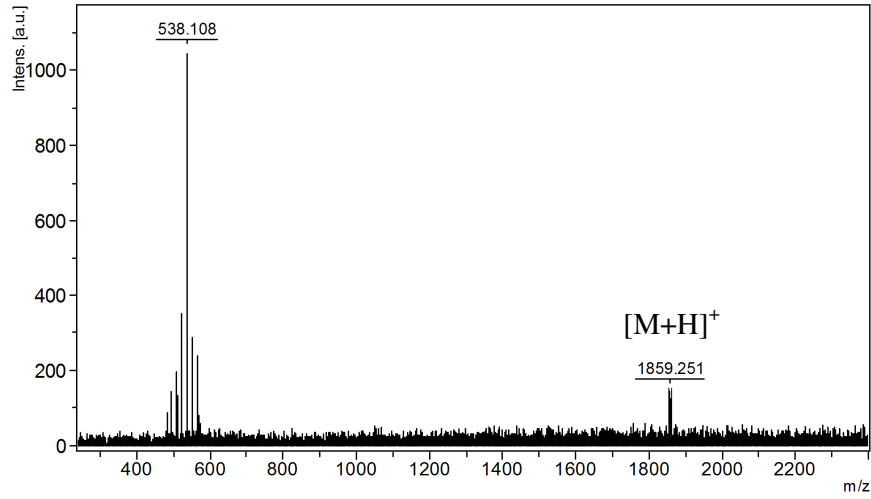
1269-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1095 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMAA) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 324 (5.22), 604 (omuz, 4.58), 630 (omuz, 4.71), 668 (4.83), 692 (4.71). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matriks) m/z:** 1858 [M]⁺, 1859 [M+H]⁺. **Floresans (DMAA) λ_{max} (nm):** E_m (1.076.10⁻⁵ M, 20 slitt) λ_{em} 711; E_x (1.076.10⁻⁶ M, 20 slitt) λ_{ex} 675, 707; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 19.



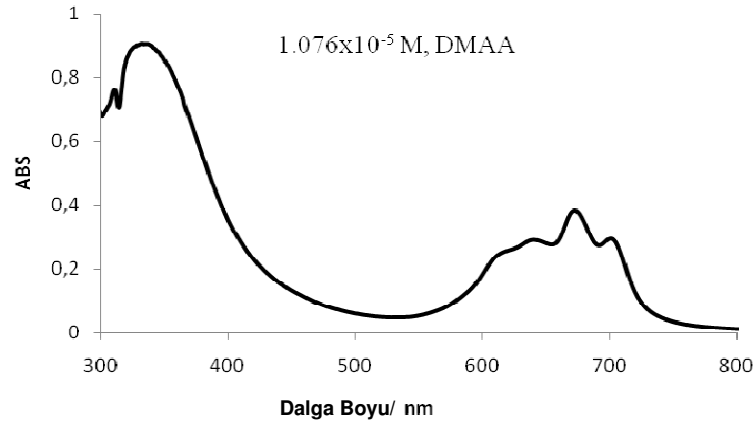
Şekil III.14 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**) ve Metal Komplekslerinin (**2b**, **2c**) Sentezi



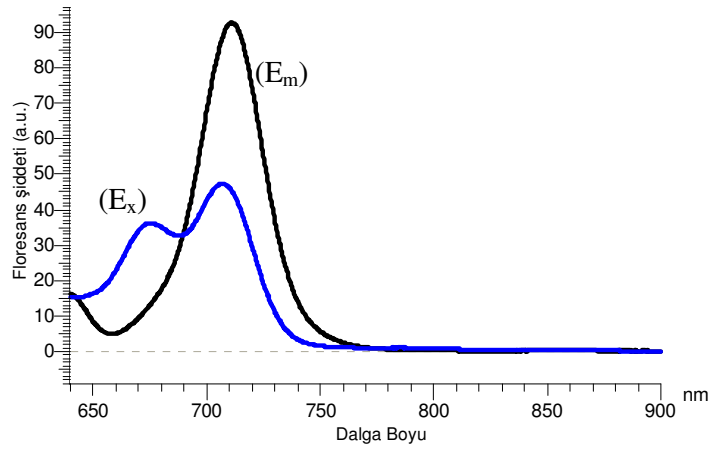
Şekil III.15 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.16 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**)’nın MALDI-TOF Spektrumu



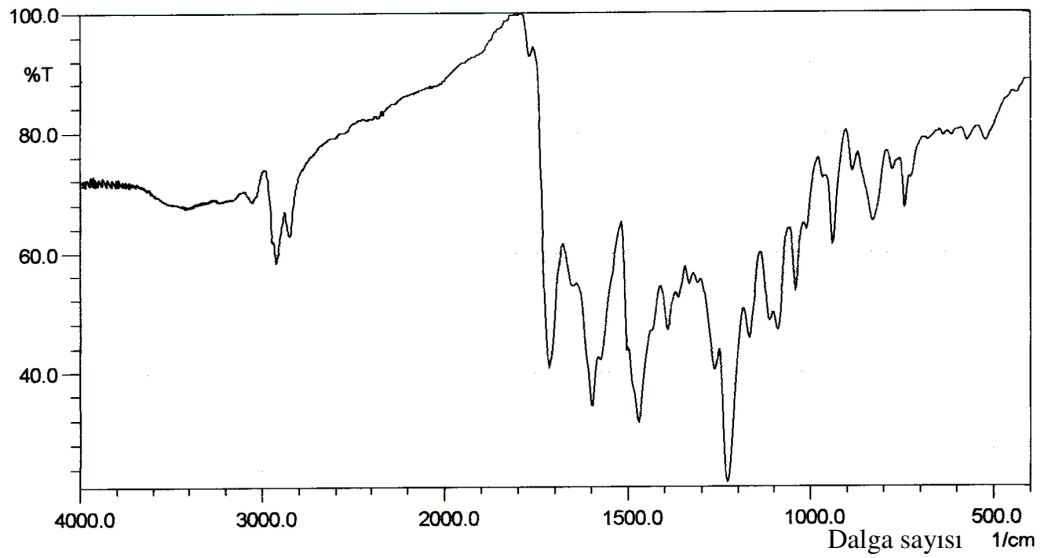
Şekil III.17 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**)’nın UV/Vis Spektrumu



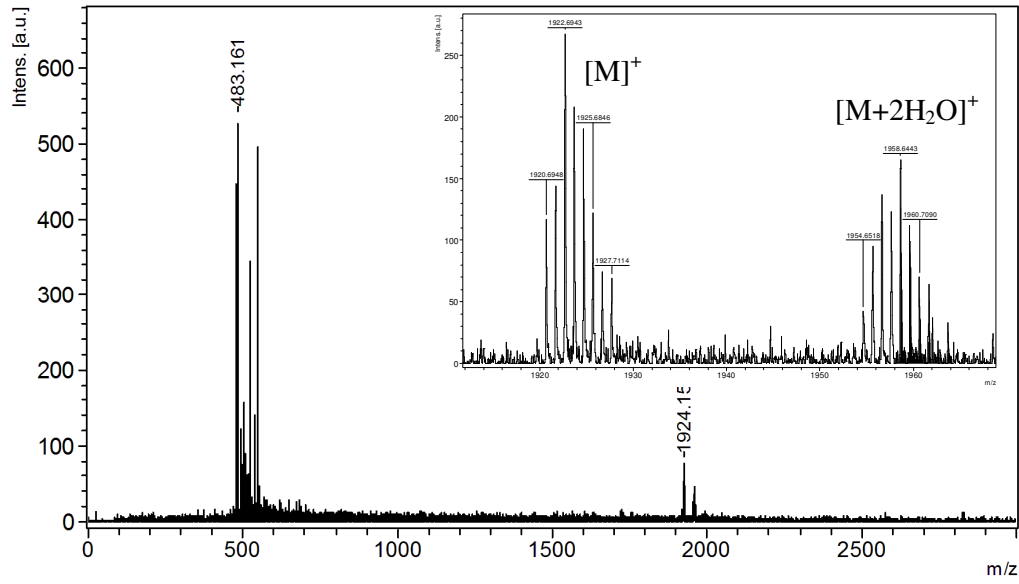
Şekil III.18 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (**2a**)’nın Floresans Spektrumu

III.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato çinko (II) (**2b**)

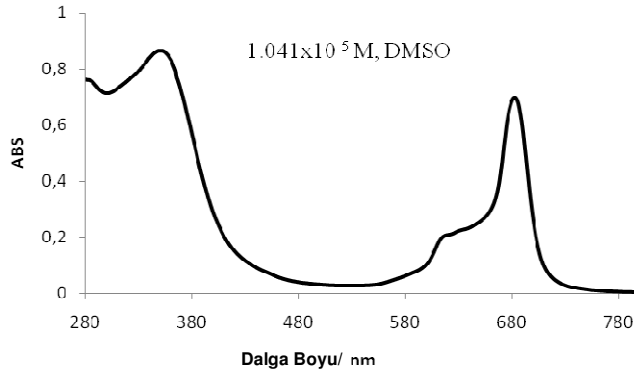
6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.012 g, 0.055 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.063 g (% 60), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3059-3044 (Ar-CH), 2916-2866 (alifatik CH), 1717 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1477-1331 (Ar C=C), 1261-1231 (Ar-O-Ar), 1172-1092 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 342 (4.91), 611 (omuz, 4.24), 679 (4.81). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matriks) m/z:** 1921 [M]⁺, 1922 [M+H]⁺, 1923 [M+2H]⁺, 1924 [M+3H]⁺, 1957 [M+2H₂O]⁺. **Floresans (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.041.10⁻⁵ M, 20 slitt) λ_{em} 691; E_x (1.041.10⁻⁶ M, 20 slitt) λ_{ex} 684; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 12.



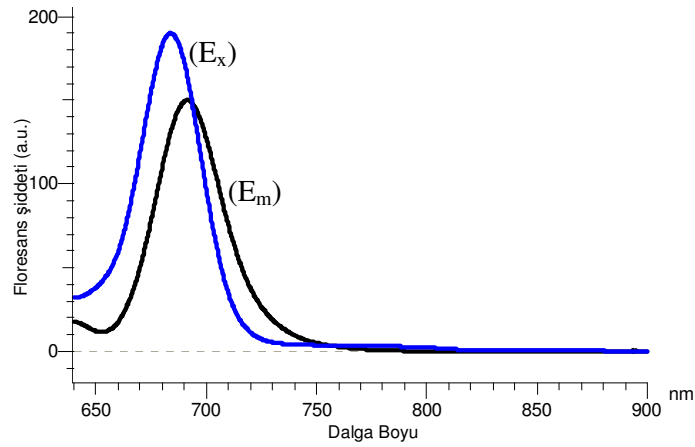
Şekil III.19 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato çinko (II) (**2b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.20 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**2b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



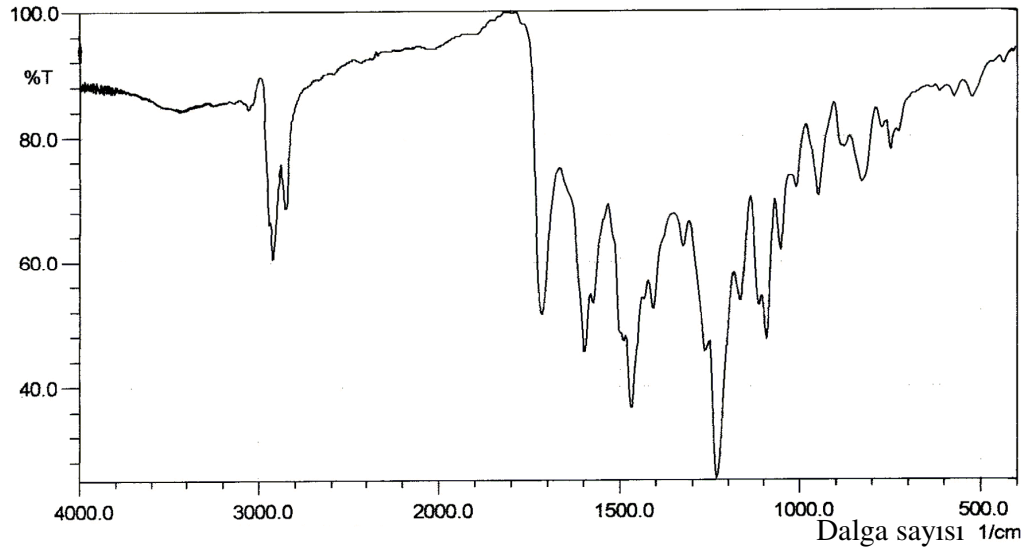
Şekil III.21 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**2b**)'nin UV/Vis Spektrumu



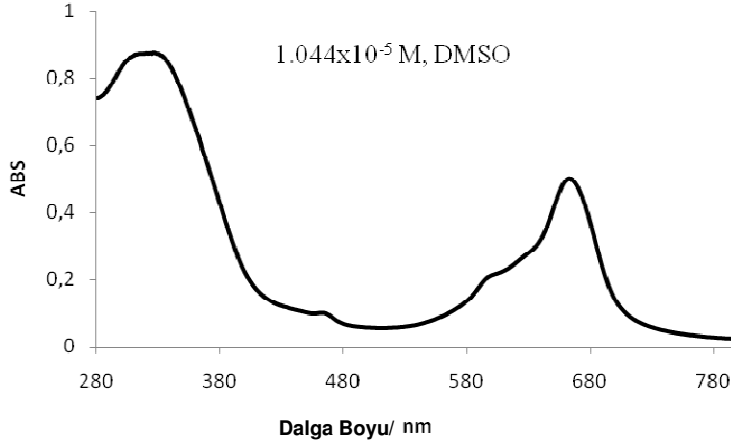
Şekil III.22 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**2b**)'nin Floresans Spektrumu

III.2.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato kobalt (II) (**2c**)

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol), CoCl₂.6H₂O (0.0134 g, 0.054 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimat çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.094 g (% 91), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3067-3036 (Ar-CH), 2932-2858 (alifatik CH), 1713 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1506-1469 (Ar C=C), 1253-1223 (Ar-O-Ar), 1191-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 312 (4.92), 590 (omuz, 0.185), 660 (4.66).



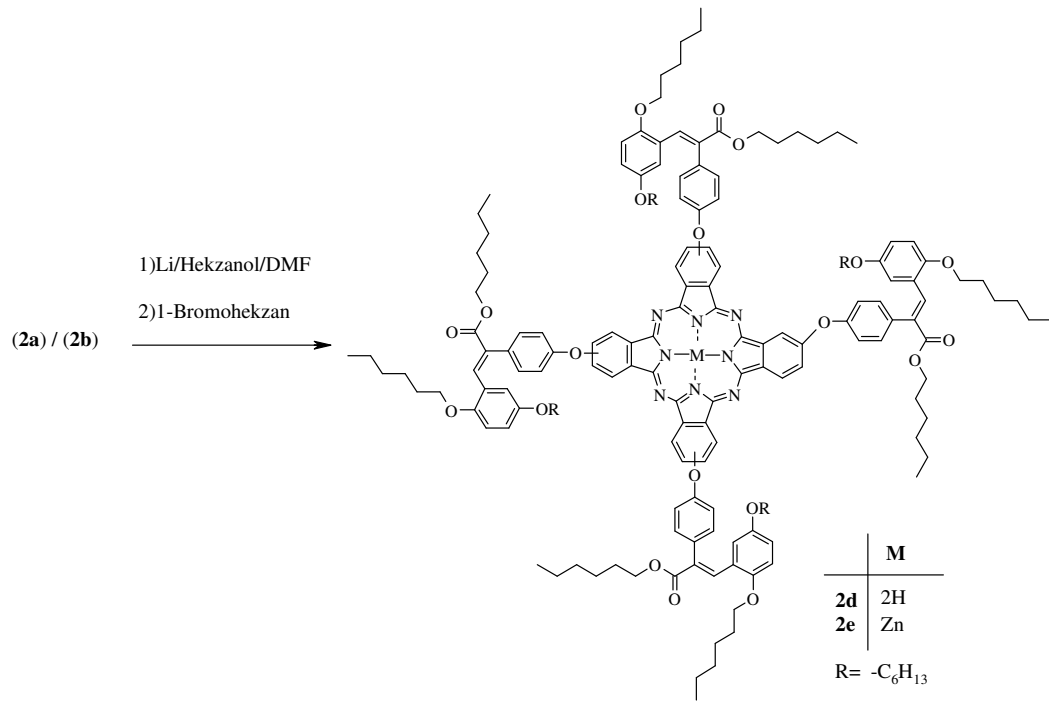
Şekil III.23 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato kobalt (II) (**2c**)'nin FT-IR Spektrumu



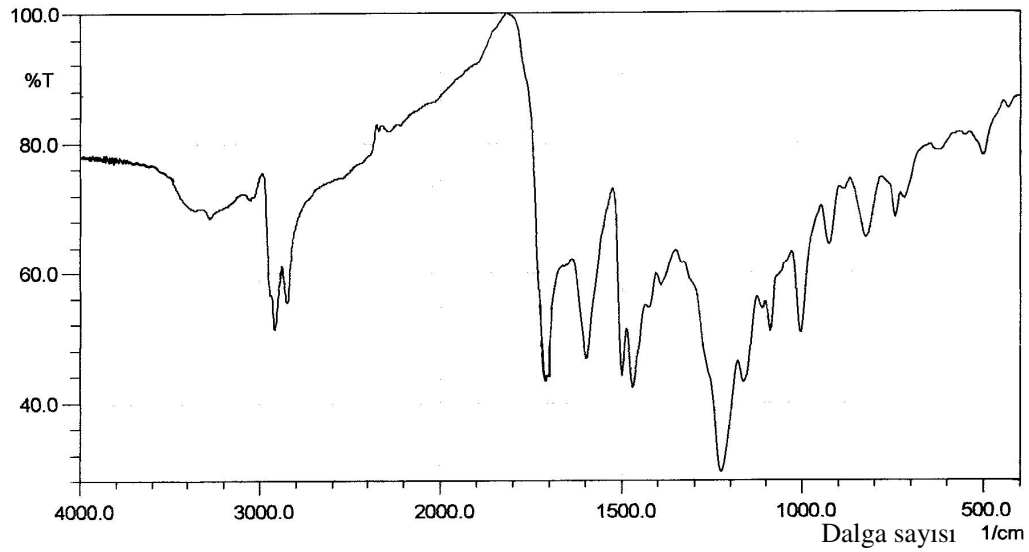
Şekil III.24 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato kobalt (II) (**2c**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato (**2d**)

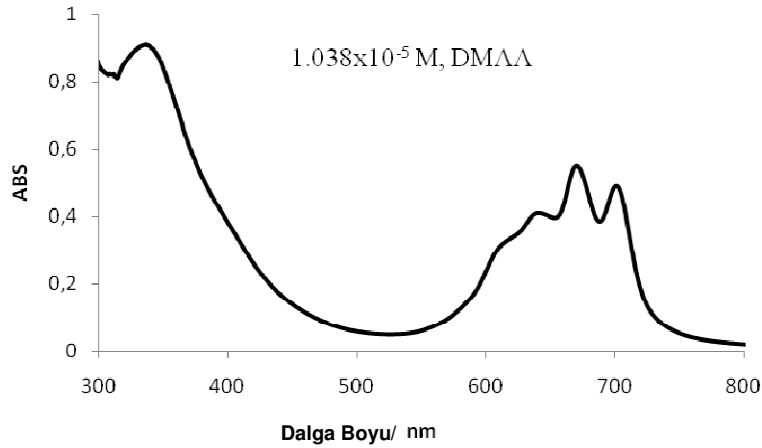
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato (0.025 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (1 ml) ve hekzanol (1 ml)’de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı, sonra oda sıcaklığına soğutulularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50°C’de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.015 g (% 43), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3298 (-NH), 3058-3074 (Ar-CH), 2916-2851 (alifatik CH), 1709 (C=O ester), 1597 (C=C), 1504-1466 (Ar C=C), 1269-1227 (Ar-O-Ar), 1165-1092 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 327 (4.93), 632 (omuz, 4.57), 666 (4.70), 698 (4.66). **Floresans (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.038.10⁻⁵ M, 20 slitt) λ_{em} 711; E_x (1.038.10⁻⁶ M, 20 slitt) λ_{ex} 675, 706; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 13.



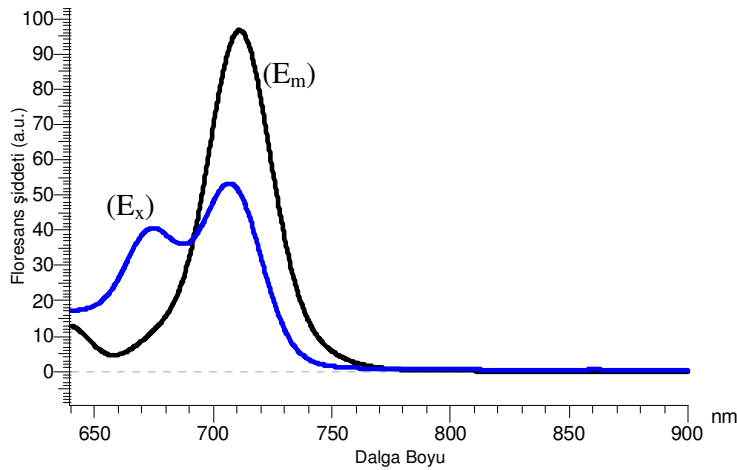
Şekil III.25 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (**2d**) ve Çinko Kompleksi (**2e**)'nin Sentezi



Şekil III.26 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (**2d**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.27 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**2d**)'nin UV/Vis Spektrumu

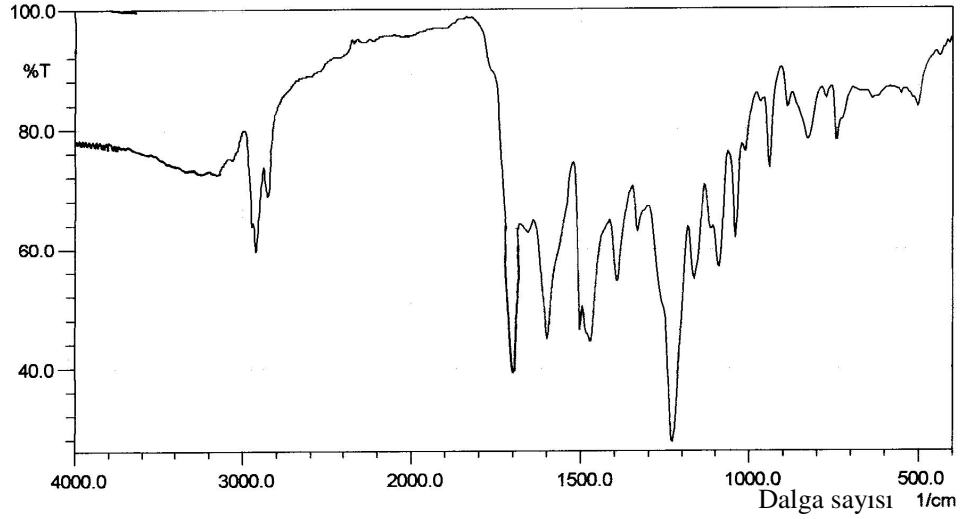


Şekil III.28 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**2d**)'nin Floresans Spektrumu

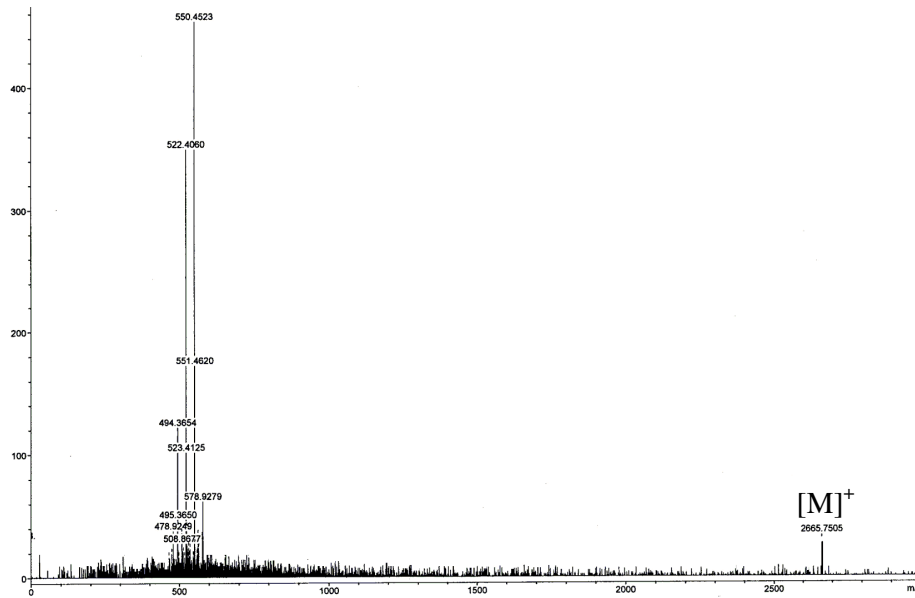
III.2.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (**2e**)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyeninatoçinko (0.030 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (1 ml) ve hekzanol (1 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50°C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

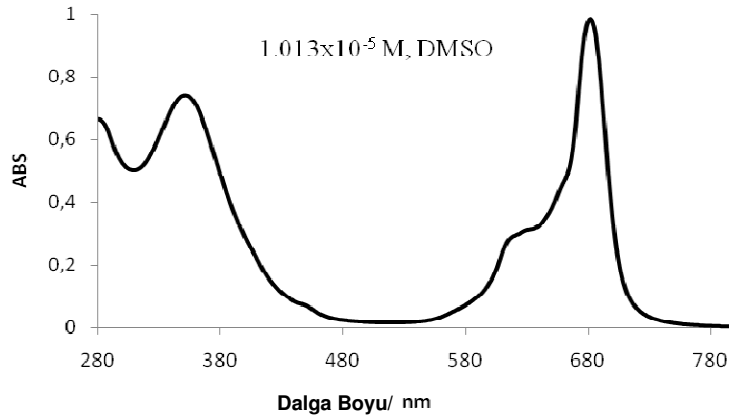
Verim: 0.009 g (% 22), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3036-3074 (Ar-CH), 2932-2866 (alifatik CH), 1709 (C=O ester), 1601 (C=C), 1501-1474 (Ar C=C), 1269-1231 (Ar-O-Ar), 1165-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 344 (4.85), 613 (omuz, 4.42), 681 (4.98). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matriks) m/z :** 2665 $[\text{M}]^+$. **Floresans (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m ($1.013 \cdot 10^{-5}$ M, 20 slitt) λ_{em} 710; E_x ($1.013 \cdot 10^{-6}$ M, 20 slitt) λ_{ex} 677, 706; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 29.



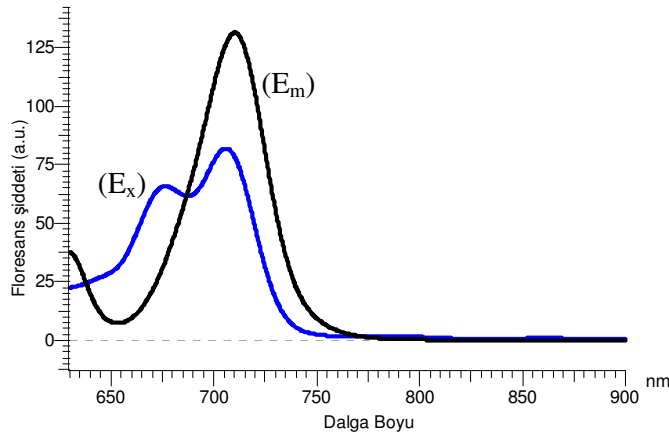
Şekil III.29 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**2e**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.30 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**2e**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.31 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**2e**)'nin UV/Vis Spektrumu

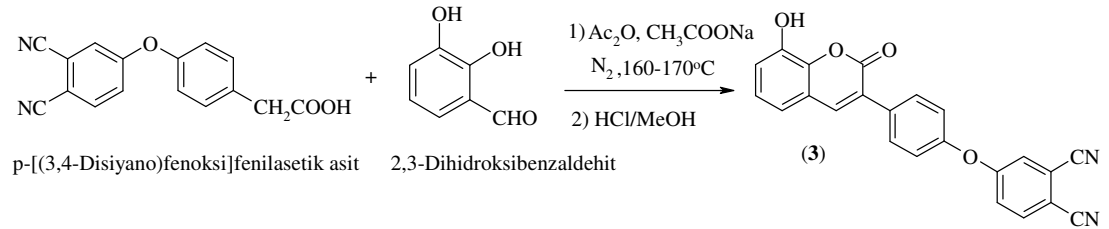


Şekil III.32 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**2e**)'nin Floresans Spektrumu

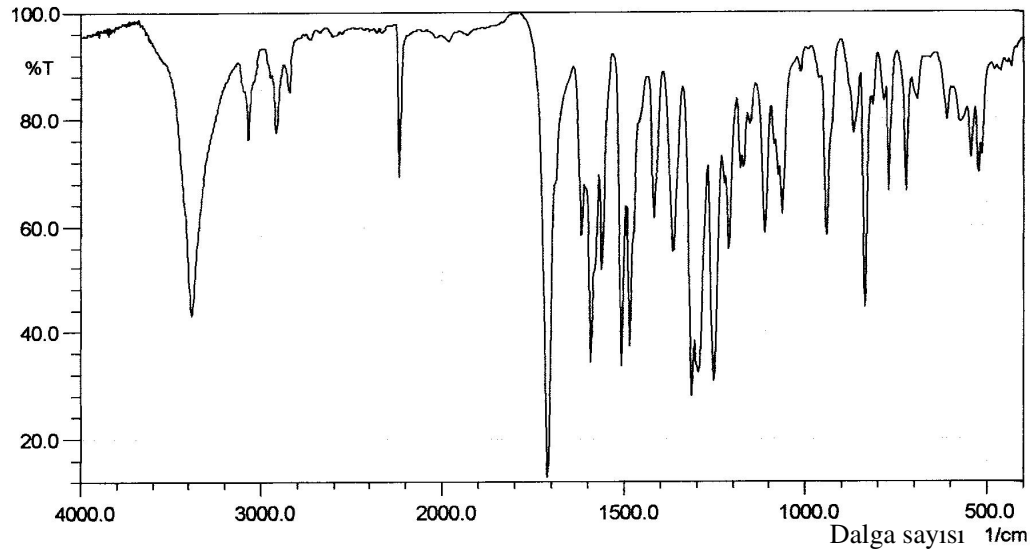
III.2.8. 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**)

p-[(3,4-Disiyanofenoksi)fenil]asetik asit (2.0 g, 7.19 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehit (0.99 g, 7.19 mmol), susuz sodyum asetat (2.95 g, 35.95 mmol), asetik anhidrit (15 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170°C arasında, N₂ atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 8-asetoksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65°C'de, 24 saat ısıtılarak deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzülüp, suyla yıkandı ve kurutuldu, silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 1.45 g (% 53), **E.N.:** 264-267°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3387 (OH), 3074-3044 (Ar-CH), 2237 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1709 (C=O lakton), 1616 (C=C), 1589-1485 (Ar C=C), 1258

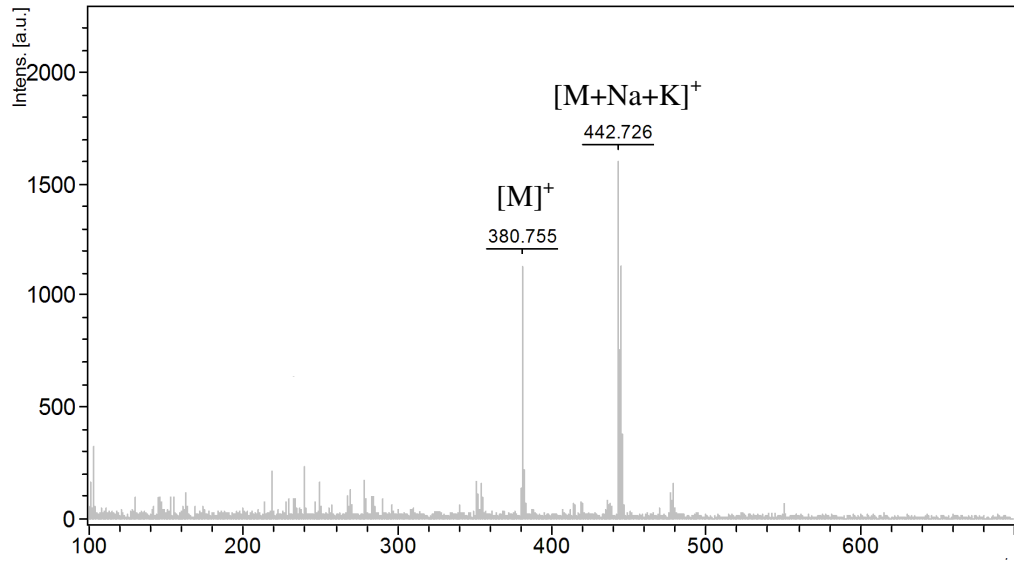
(Ar-O-Ar). **¹H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H :** 10.41 (s, 1H, -OH_a), 8.41 (s, 1H, lakton 4-H_e), 8.27 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H_c), 8.04 (bd, 1H, Ar-H_i), 8.02 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_f), 7.61 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.45 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_g), 7.36 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_d), 7.33 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_i), 7.26 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_b). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 317 (4.29). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 380 [M]⁺, 381 [M+H]⁺, 382 [M+2H]⁺, 442 [M+Na+K]⁺. **Floresans (DMF) λ_{max} (nm):** E_m (1.026.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 483; E_x (1.026.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 332; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 166.



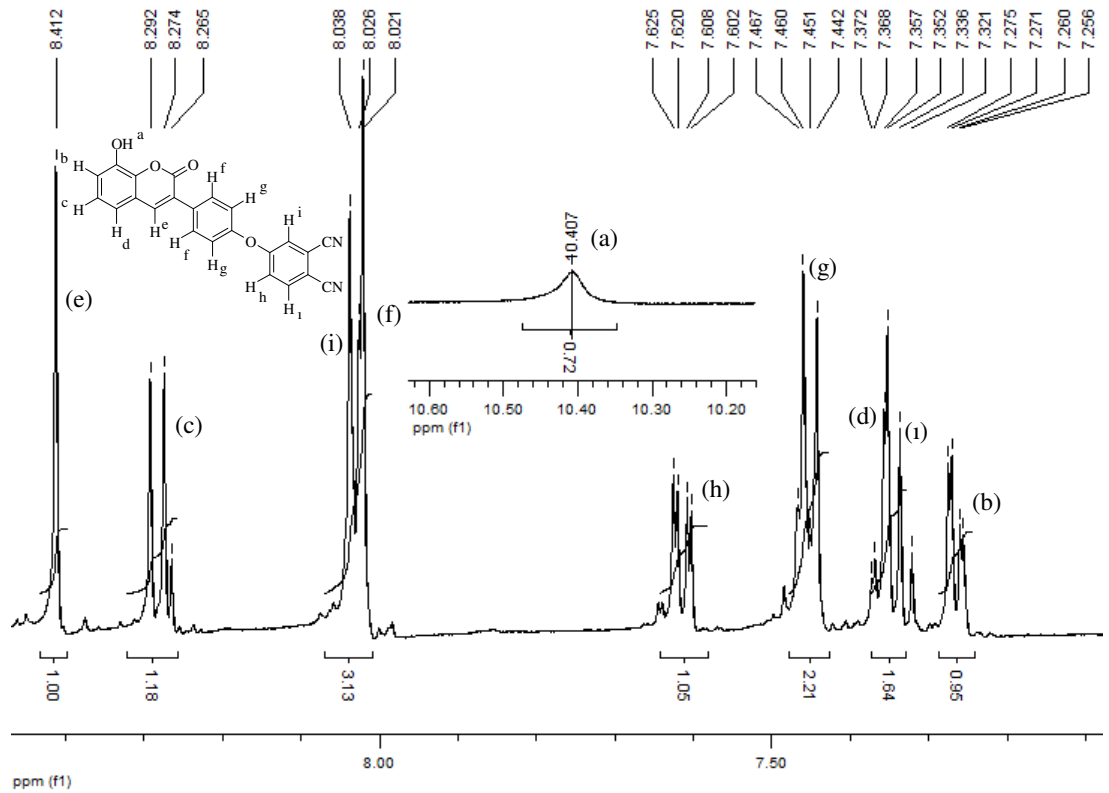
Şekil III.33 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün Sentezi



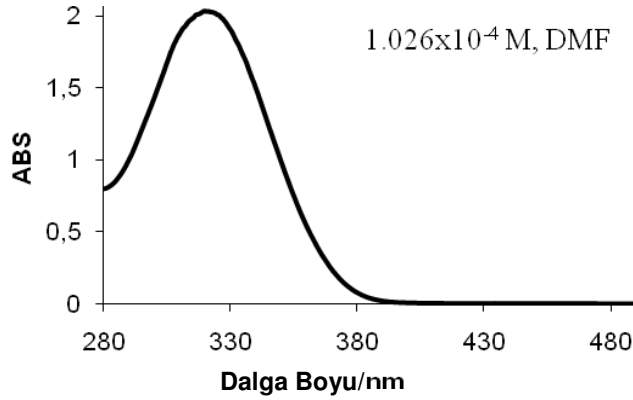
Şekil III.34 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)'ün FT-IR Spektrumu



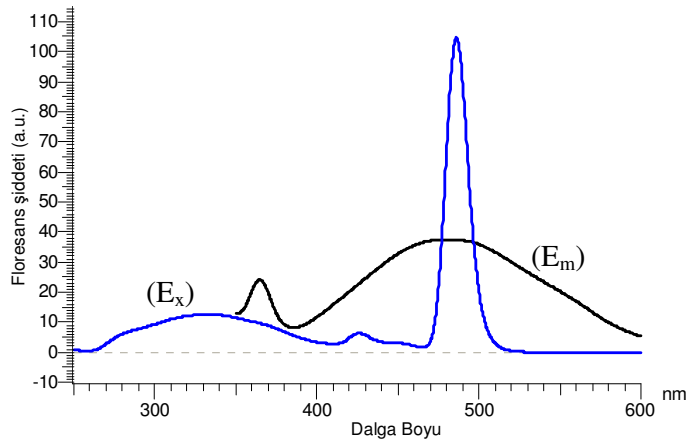
Şekil III.35 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**)'ün MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.36 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**)'ün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil III.37 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**)'ün UV/Vis Spektrumu

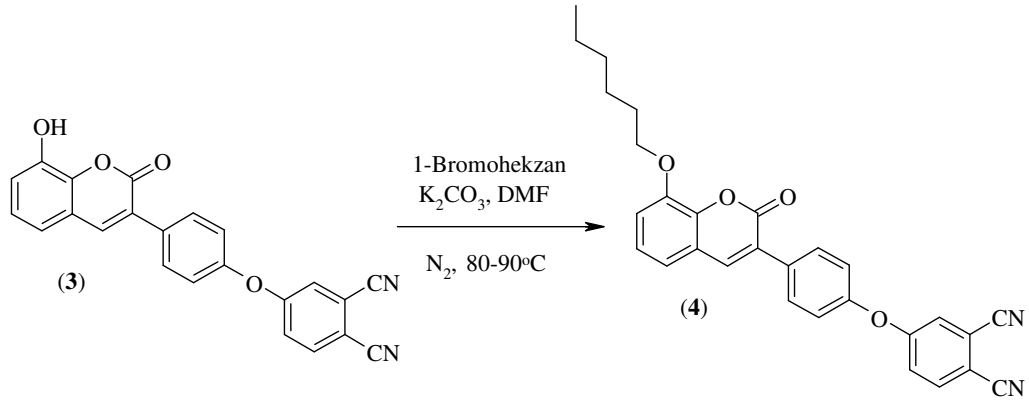


Şekil III.38 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**)'ün Floresans Spektrumu

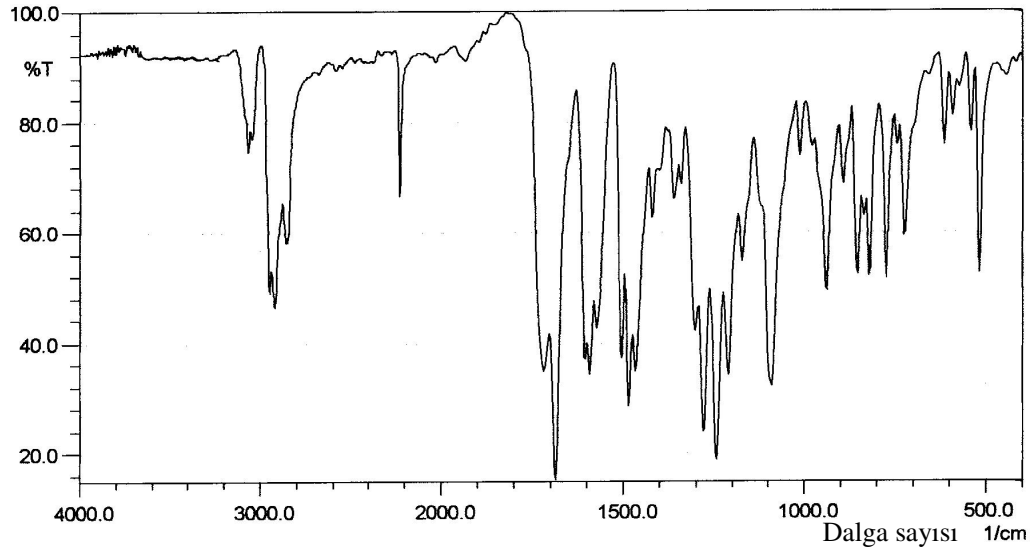
III.2.9. 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**4**)

8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.30 g, 3.42 mmol), DMF'de (50 ml) çözüldü ve 1-bromoheksan (0.57 g, 3.42 mmol), potasyum karbonat (0.47 g, 3.42 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 5 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 1.353 g (% 85), **E.N.:** 107-109°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3067-3051 (Ar-CH), 2939-2851 (alifatik CH), 2230 (-C≡N), 1720 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1593-1481 (Ar C=C), 1277-1245 (Ar-O-Ar), 1169-1078 (Ar-O-C). **¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.88 (s, 1H, lakton 4-H_d), 7.86 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 7.78 (dd,

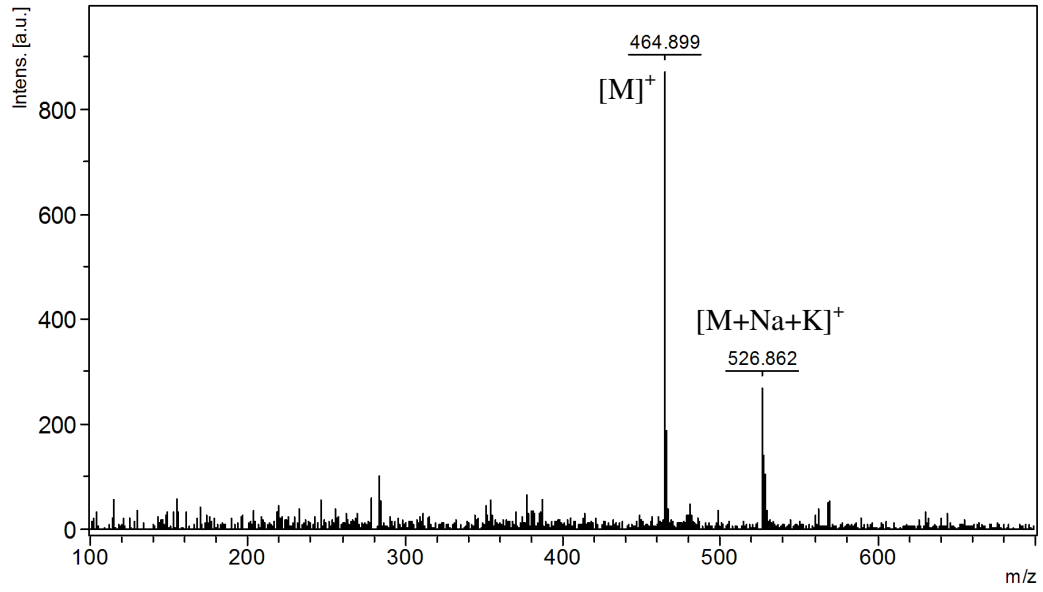
J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.40 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_c), 7.34 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_a), 7.25 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.20 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_f), 7.17 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H_i), 7.17 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H_b), 4.18 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 1.96-1.93 (m, 2H, -OCCH₂), 1.57-1.55 (m, 2H, -OCCCH₂), 1.41-1.40 (m, 4H, -OCCC(CH₂)₂), 0.96 (t, J=6 Hz, 3H, -CH₃). **UV/Vis (CHCl₃)** λ_{max} (nm) (log ϵ): 311 (4.36). **MS (MALDI-TOF) m/z**: 465 [M]⁺, 527 [M+Na+K]⁺. **Floresans (CHCl₃)** λ_{max} (nm): E_m (1.013.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 445; E_x (1.013.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 322; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 134.



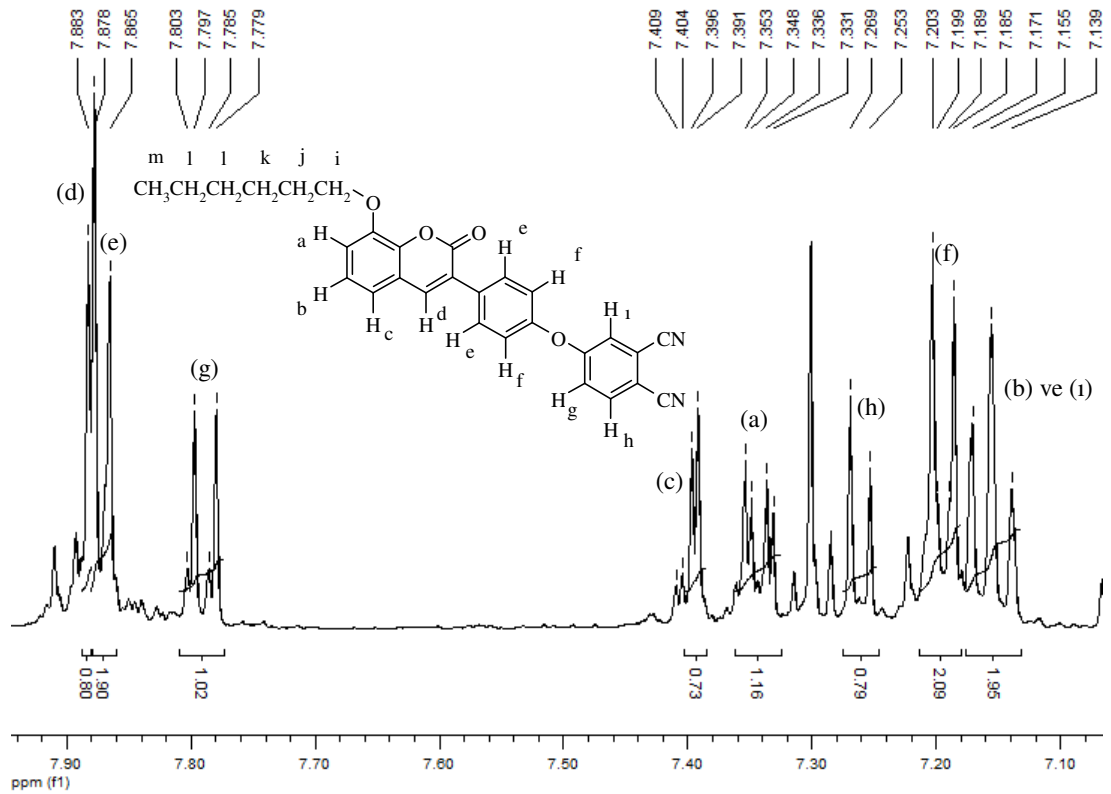
Şekil III.39 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün Sentezi



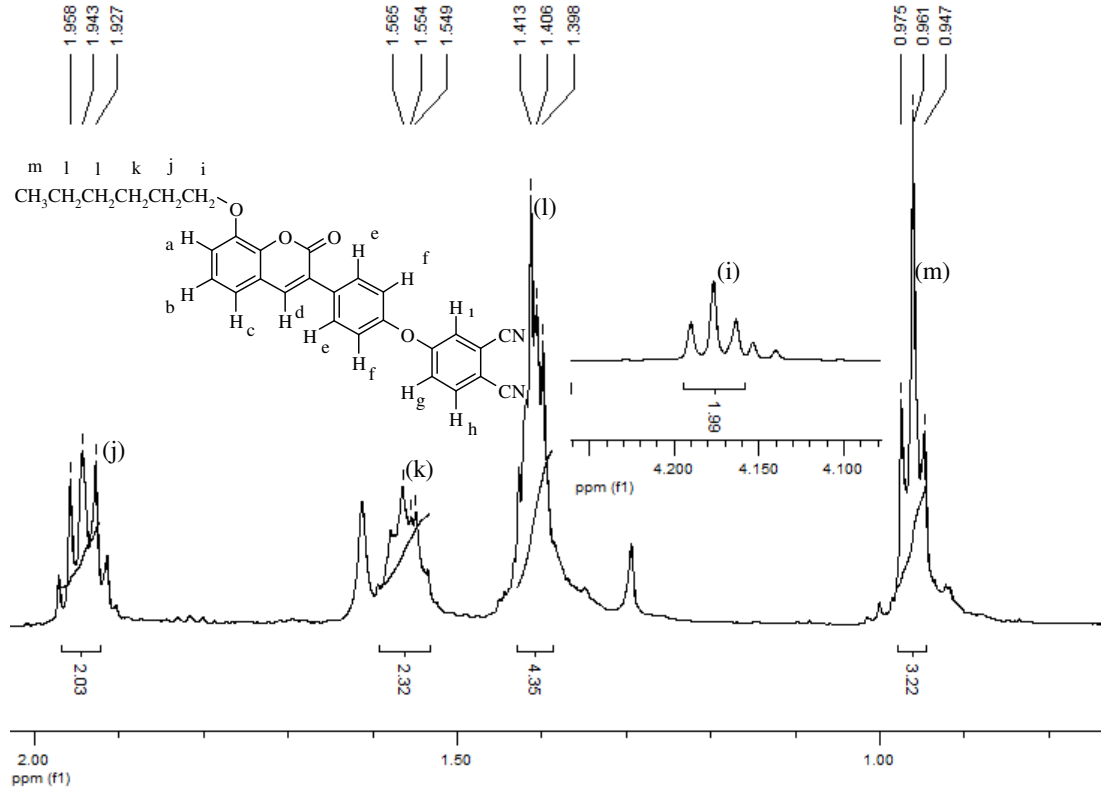
Şekil III.40 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün FT-IR Spektrumu



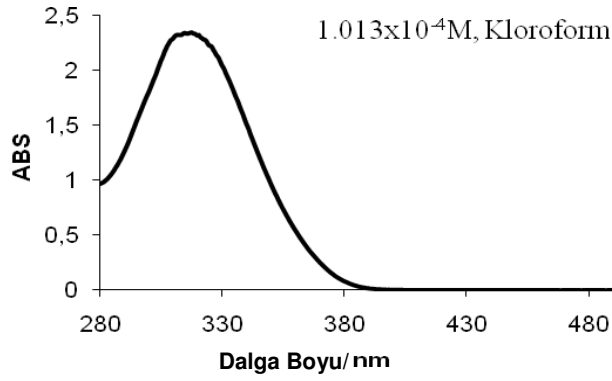
Şekil III.41 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**4**)'ün MALDI-TOF Spektrumu



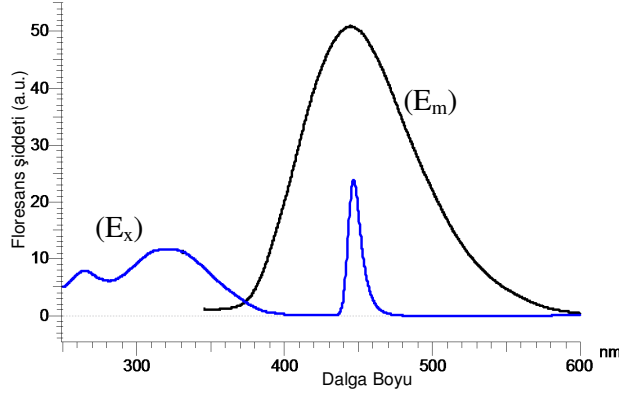
Şekil III.42 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**4**)'ün ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.43 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün ¹H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



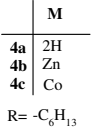
Şekil III.44 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)'ün UV/Vis Spektrumu



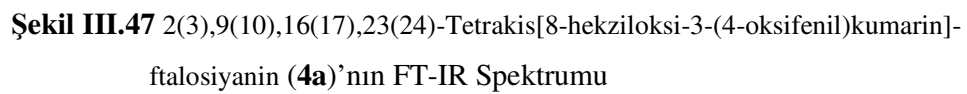
Şekil III.45 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**4**)'ün Floresans Spektrumu

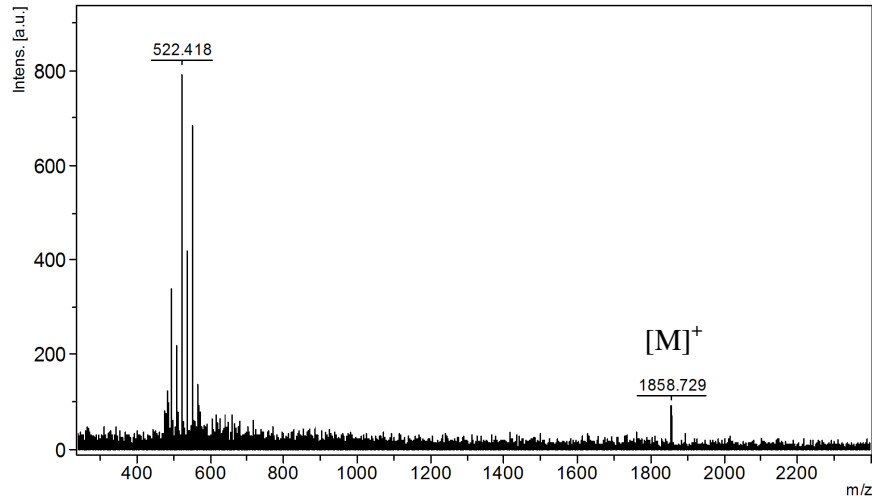
III.2.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanın (**4a**)

8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol) ve susuz 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 48 saat karıştırılarak kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken yeşil renkli ürün santrifüjle toplandı ve su, metanol, asetonyitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.033g (% 33), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3298 (-NH), 3051-3036 (Ar-CH), 2924-2866 (alifatik CH), 1709 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1504-1469 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1095 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 323 (5.01), 626 (omuz, 4.71), 667 (4.85), 690 (4.78). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matriks) m/z:** 1858 [M]⁺. **Floresans (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.076.10⁻⁵ M, 20 slitt) λ_{em} 709; E_x (1.076.10⁻⁶ M, 20 slitt) λ_{ex} 675, 704; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 19.

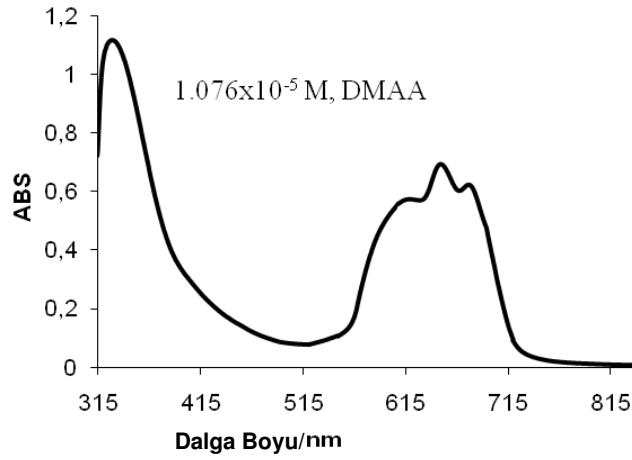


Şekil III.47 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanın (**4a**)’nın FT-IR Spektrumu

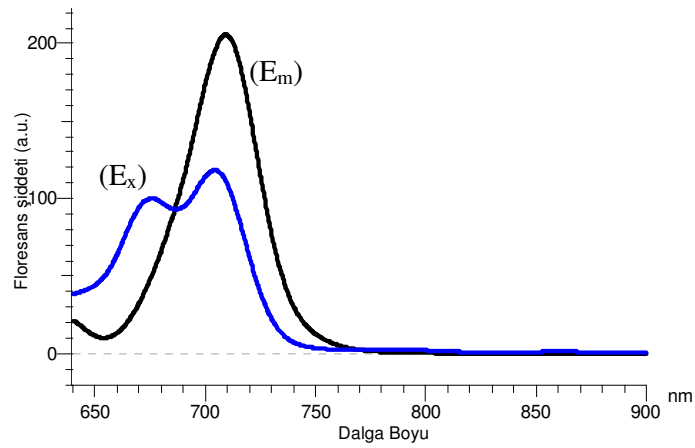




Şekil III.48 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (**4a**)’nın MALDI-TOF Spektrumu



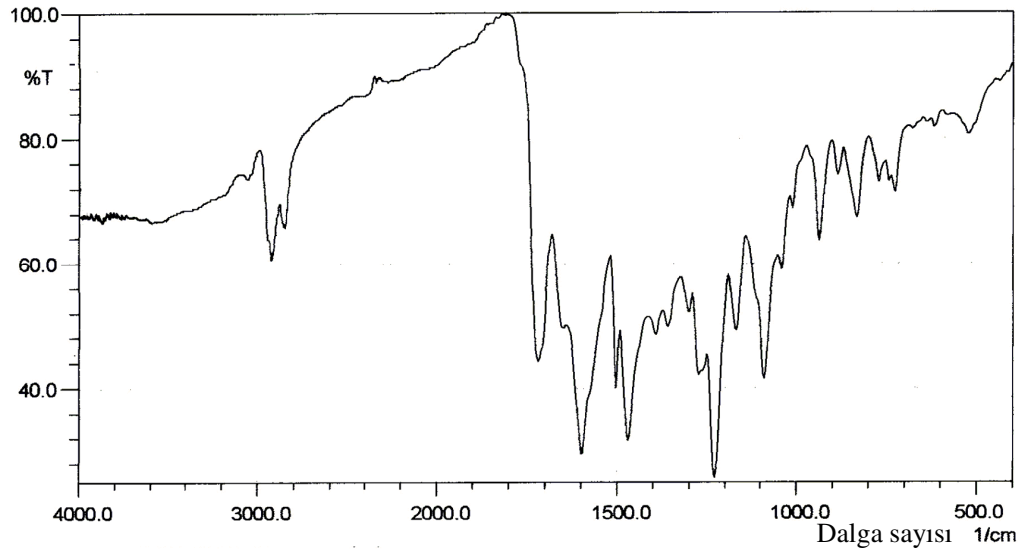
Şekil III.49 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (**4a**)’nın UV/Vis Spektrumu



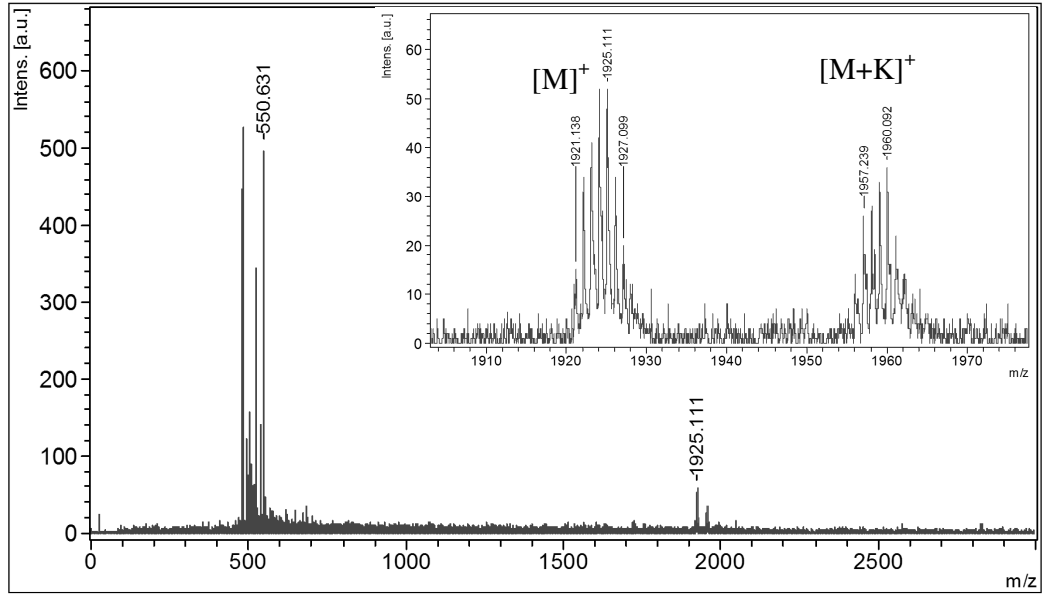
Şekil III.50 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanin (**4a**)’nın UV/Vis Spektrumu

III.2.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato çinko (II) (**4b**)

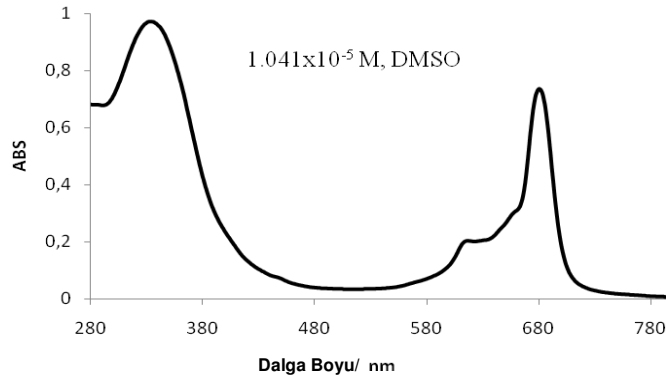
8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyano-fenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.012 g, 0.055 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.076 (% 73), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3067-3044 (Ar-CH), 2924-2843 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1500-1358 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1173-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 325 (4.96), 609 (omuz, 4.23), 678 (4.84). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matriks) m/z:** 1921 [M]⁺, 1922 [M+H]⁺, 1923 [M+2H]⁺, 1924 [M+3H]⁺, 1925 [M+4H]⁺, 1957 [M+2H₂O]⁺, 1960 [M+K]⁺. **Floresans (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.041.10⁻⁵ M, 20 slitt) λ_{em} 689; E_x (1.041.10⁻⁶ M, 20 slitt) λ_{ex} 682; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 11.



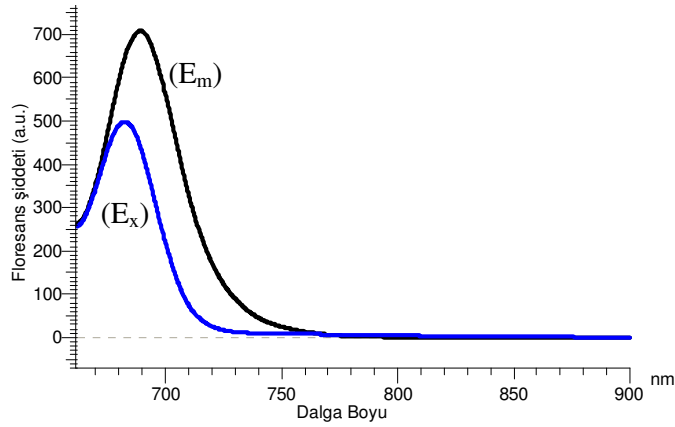
Şekil III.51 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyanimato çinko (II) (**4b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.52 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**4b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



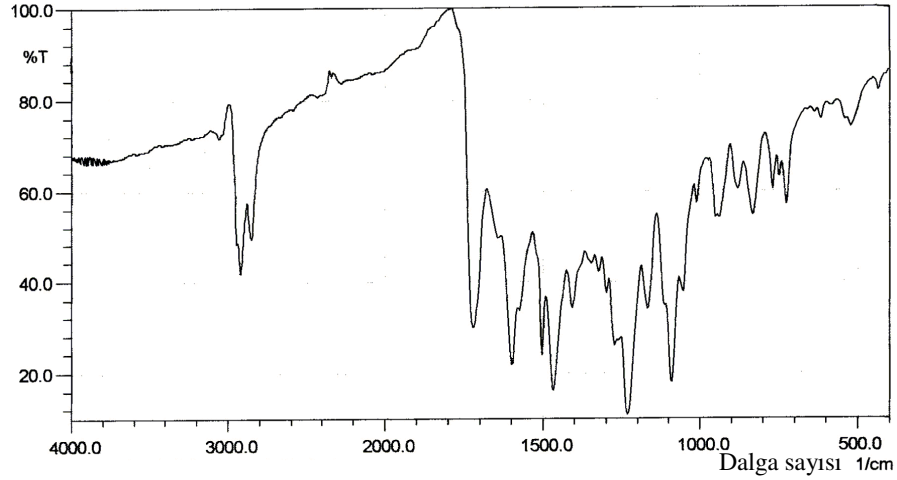
Şekil III.53 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**4b**)'nin UV/Vis Spektrumu



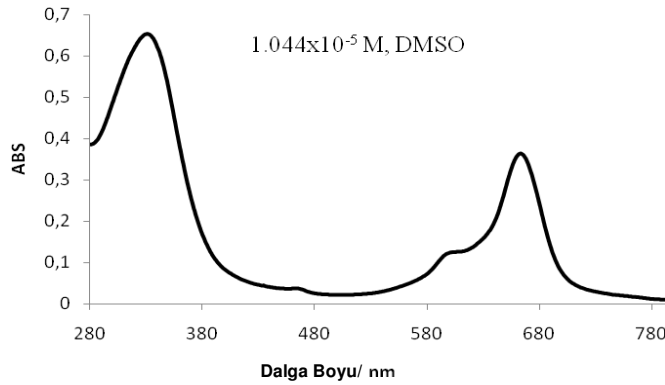
Şekil III.54 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**4b**)'nin Floresans Spektrumu

III.2.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyaninato kobalt (II) (**4c**)

8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol), CoCl₂.6H₂O (0.0134 g, 0.054 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.087 g (% 84), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3067-3036 (Ar-CH), 2916-2866 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1504-1469 (Ar C=C), 1247-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 323 (4.78), 591 (omuz, 4.00), 658 (4.52).



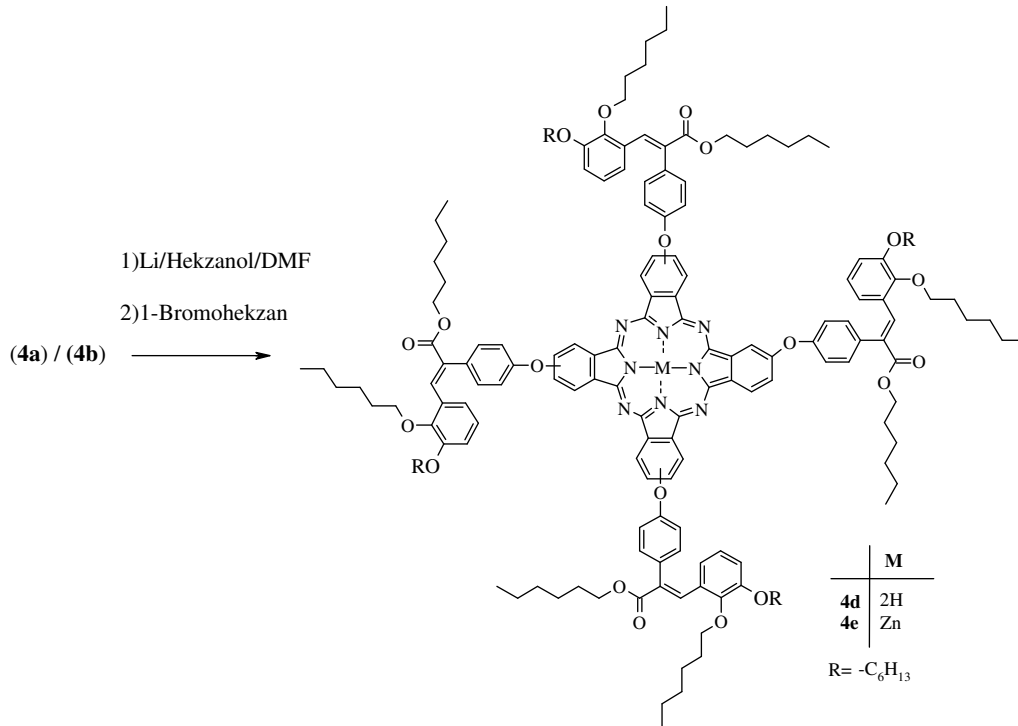
Şekil III.55 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyaninato kobalt (II) (**4c**)'nin FT-IR Spektrumu



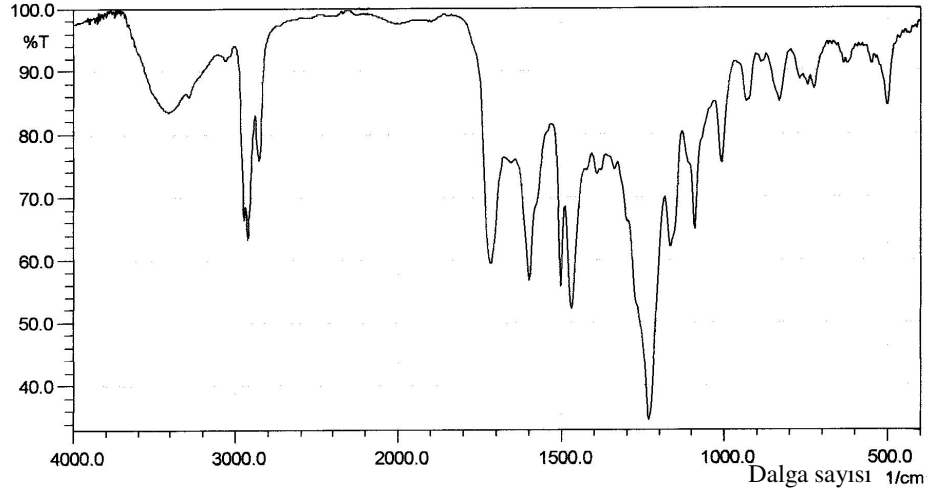
Şekil III.56 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-
ftalosiyaninato kobalt (II) (**4c**)'nin UV/Vis Spektrumu

III.2.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**4d**)

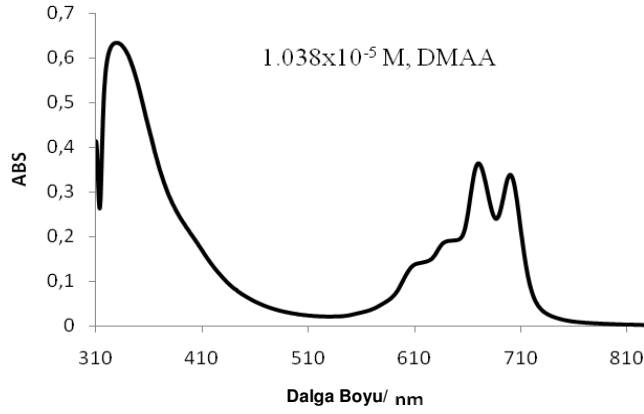
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (0.025 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (1 ml) ve hekzanol (1 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50°C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.005 g (% 15), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3290 (-NH), 3067-3044 (Ar-CH), 2932-2866 (alifatik CH), 1720 (C=O ester), 1597 (C=C), 1504-1474 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1165-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 323 (4.77), 602 (omuz, 4.05), 630 (omuz, 4.20), 667 (4.52), 697 (4.49). **Floresans (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m ($1.153 \cdot 10^{-5}$ M, 20 slitt) λ_{em} 709; E_x ($1.153 \cdot 10^{-6}$ M, 20 slitt) λ_{ex} 675, 705; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 12.



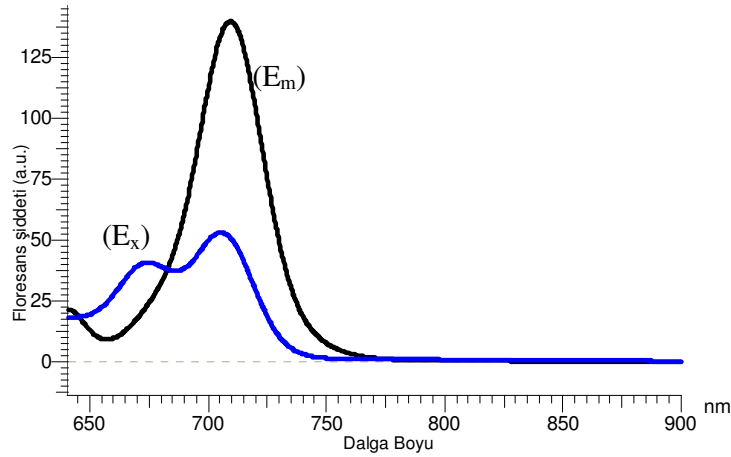
Şekil III.57 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**4d**) ve Çinko Kompleksinin (**4e**) Sentezi



Şekil III.58 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**4d**)'nin FT-IR Spektrumu



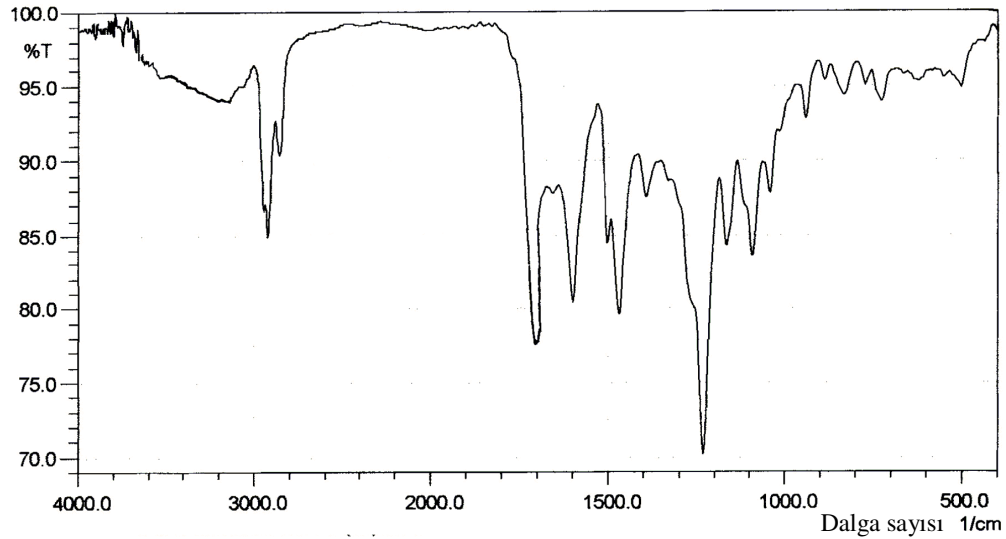
Şekil III.59 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**4d**)'nin UV/Vis Spektrumu



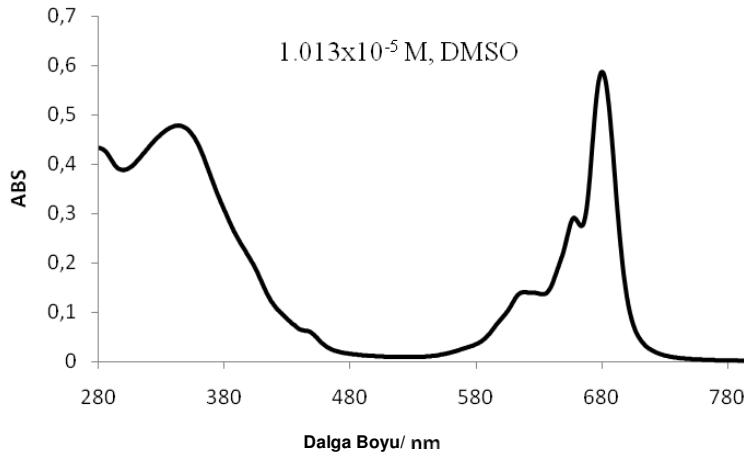
Şekil III.60 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (**4d**)'nin Florsans Spektrumu

III.2.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**4e**)

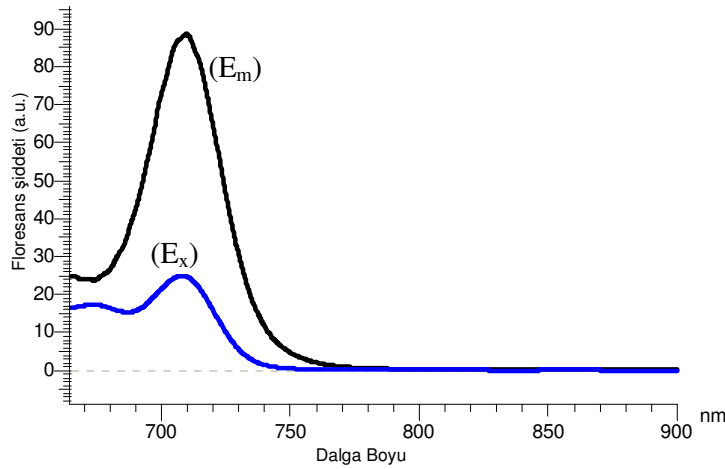
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimatoçinko (0.030 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (1 ml) ve hekzanol (1 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012 g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50°C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.005 g (% 12), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3036-3059 (Ar-CH), 2932-2858 (alifatik CH), 1720 (C=O ester), 1601 (C=C), 1504-1466 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1161-1096 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 335 (4.67), 610 (omuz, 4.08), 655 (omuz, 4.44), 678 (4.75). **Floresans (DMSO) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m ($1.051 \cdot 10^{-5}$ M, 20 slitt) λ_{em} 710; E_x ($1.051 \cdot 10^{-6}$ M, 20 slitt) λ_{ex} 708; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 32.



Şekil III.61 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**4e**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.62 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**4e**)’nin UV/Vis Spektrumu

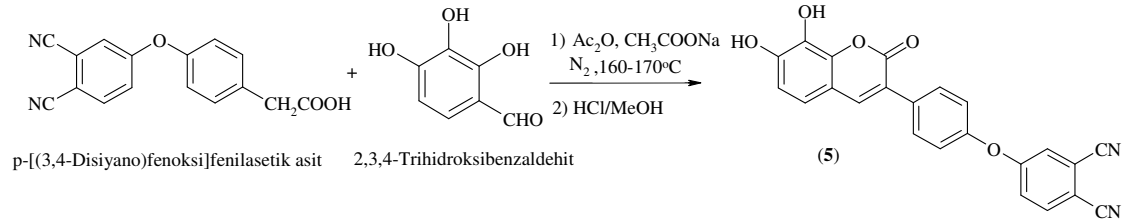


Şekil III.63 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**4e**)’nin Floresans Spektrumu

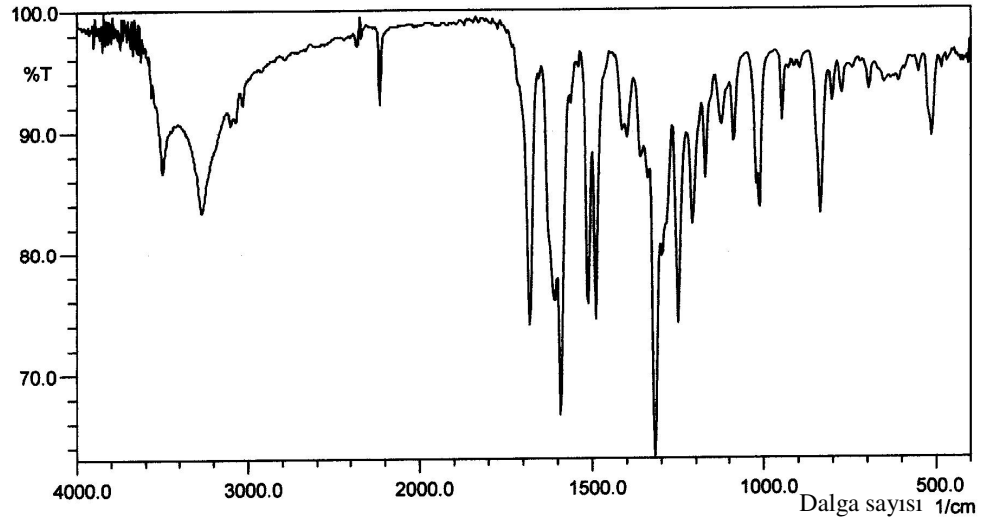
III.2.15. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**)

p-[(3,4-Disiyanofenoksi)fenil]asetik asit (2.71 g, 9.74 mmol), 2,3,4-trihidroksibenzaldehit (1.50 g, 9.74 mmol), susuz sodyum asetat (3.99 g 48.70 mmol), asetik anhidrit (15 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170°C arasında, N₂ atmosferinde, 9 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 7,8-diasetoksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65°C'de, 24 saat reflüks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.850 g (% 51), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr),**

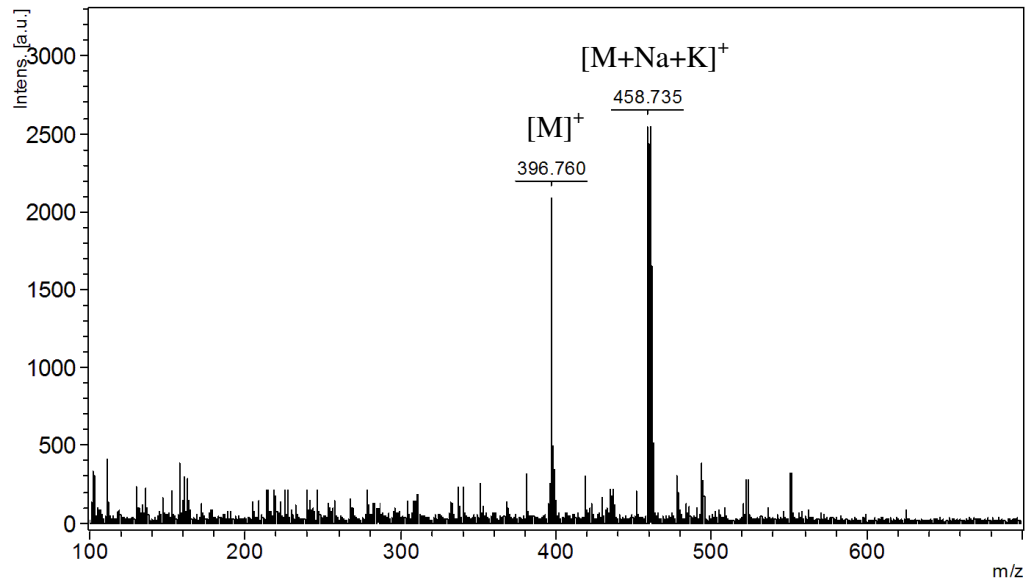
$\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3499, 3267 (OH), 3105-3036 (Ar-CH), 2237 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1678 ($\text{C}=\text{O}$ lakton), 1612 ($\text{C}=\text{C}$), 1596-1489 (Ar $\text{C}=\text{C}$), 1319 (Ar-O-Ar). $^1\text{H-NMR}$ (d-DMSO, 500 MHz) δ_{H} : 10.16 (s, $-\text{OH}_{\text{a}}$), 9.54 (s, $-\text{OH}_{\text{a}}$), 8.22 (s, 1H, lakton 4- H_{d}), 8.17 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar- H_{h}), 7.89 (bd, $J=9$ Hz, 2H, Ar- H_{e}), 7.89 (d, $J=2$ Hz, 1H, Ar- H_{i}), 7.49 (dd, $J=8$ ve 2 Hz, 1H, Ar- H_{g}), 7.31 (d, $J=8$ Hz, 2H, Ar- H_{f}), 7.15 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar- H_{c}), 6.89 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar- H_{b}). UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 349 (4.10). MS (MALDI-TOF) m/z : 396 $[\text{M}]^+$, 397 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 398 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 458 $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$. Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm): E_{m} ($1.01 \cdot 10^{-5}$ M, 5 slitt) λ_{em} 444; E_{x} ($1.01 \cdot 10^{-6}$ M, 5 slitt) λ_{ex} 363; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 95.



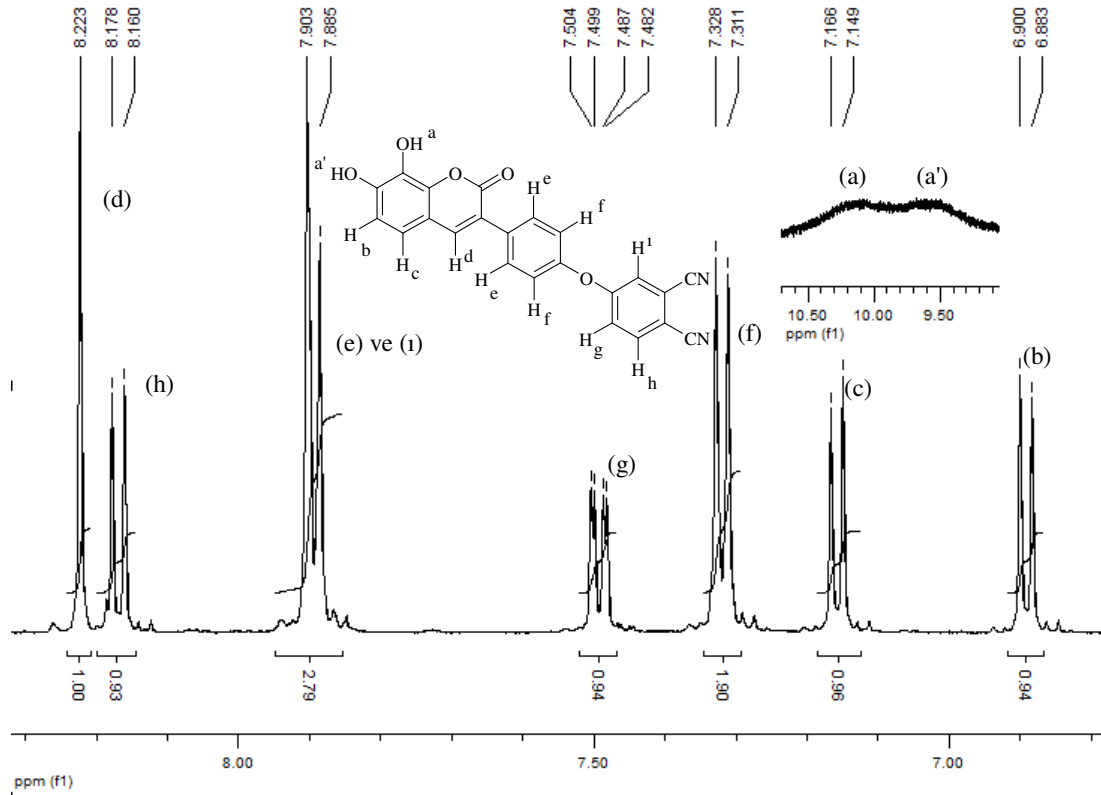
Şekil III.64 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in Sentezi



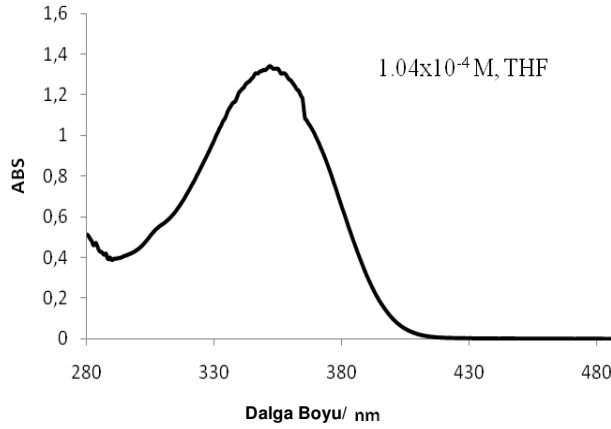
Şekil III.65 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)'in FT-IR Spektrumu



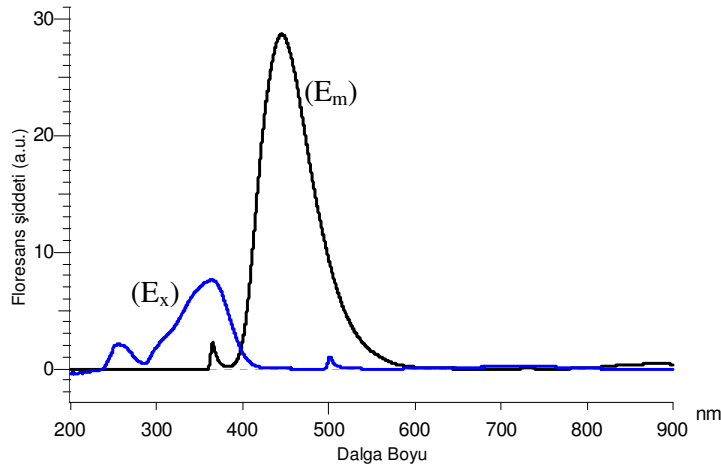
Şekil III.66 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**)'in MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.67 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**)'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil III.68 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**)'in UV/Vis Spektrumu

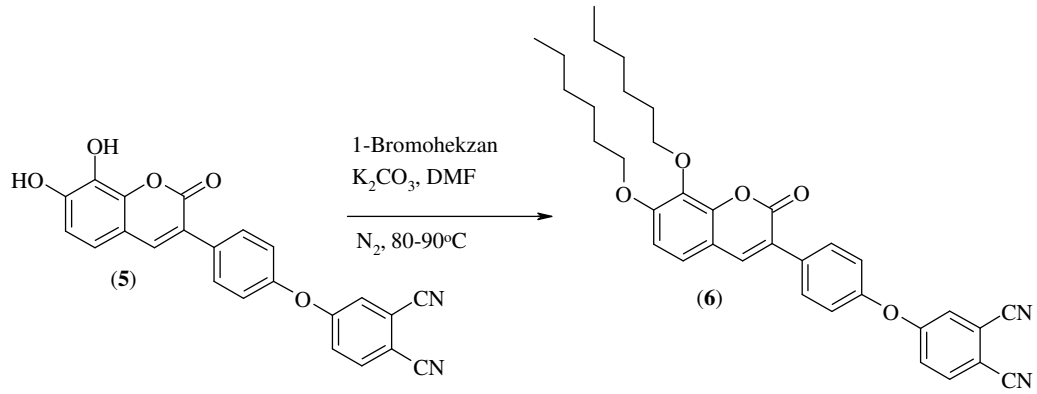


Şekil III.69 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**)'in Floresans Spektrumu

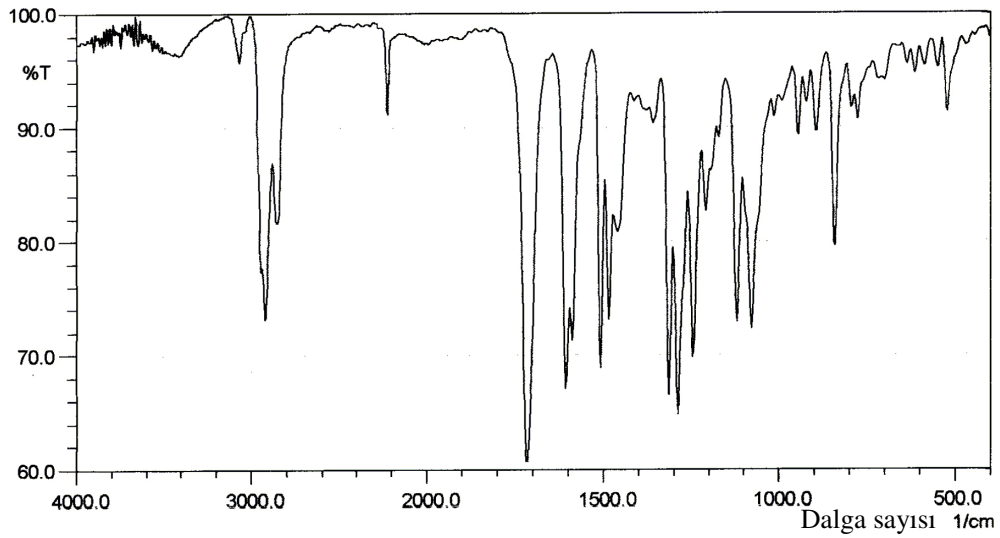
III.2.16. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**6**)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.80 g, 2.02 mmol), DMF'de (50 ml) çözüldü ve 1-bromohekzan (0.333 g, 4.04 mmol), potasyum karbonat (0,56 g 4.04 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 5 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.865 g (% 76), **E.N.:** 107-110°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3074 (Ar-CH), 2924-2858 (alifatik CH), 2230 (-C≡N), 1713 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1596-1481 (Ar C=C), 1288-1250 (Ar-O-Ar), 1138-1076 (Ar-O-C). **¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)**

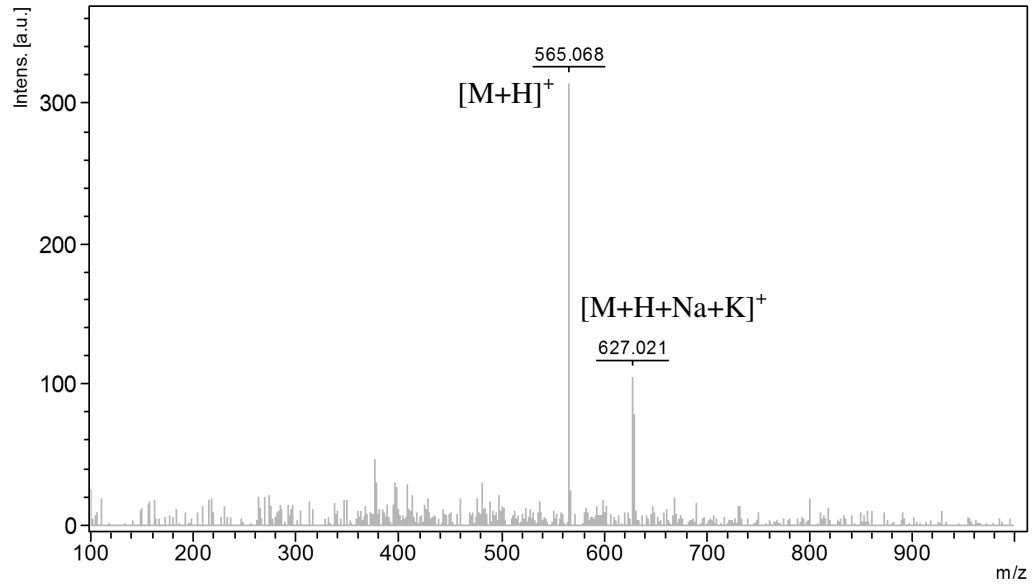
δ_H : 7.80 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_d), 7.77 (s, 1H, lakton 4-H_c), 7.74 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.35 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.29 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_f), 7.21 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.13 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 6.89 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 4.16 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.09 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 1.80-1.90 (m, 4H, -OCCH₂), 1.49-1.55 (m, 4H, -OCCCH₂), 1.30-1.40 (m, 8H, -OCCC(CH₂)₂), 0.96-0.93 (m, 6H, -CH₃). **UV/Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 340 (4.12). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 565 [M+H]⁺, 566 [M+2H]⁺, 627 [M+H+Na+K]⁺. **Floresans (THF) λ_{max} (nm):** E_m (1.0106.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 431; E_x (1.0106.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 353; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 91.



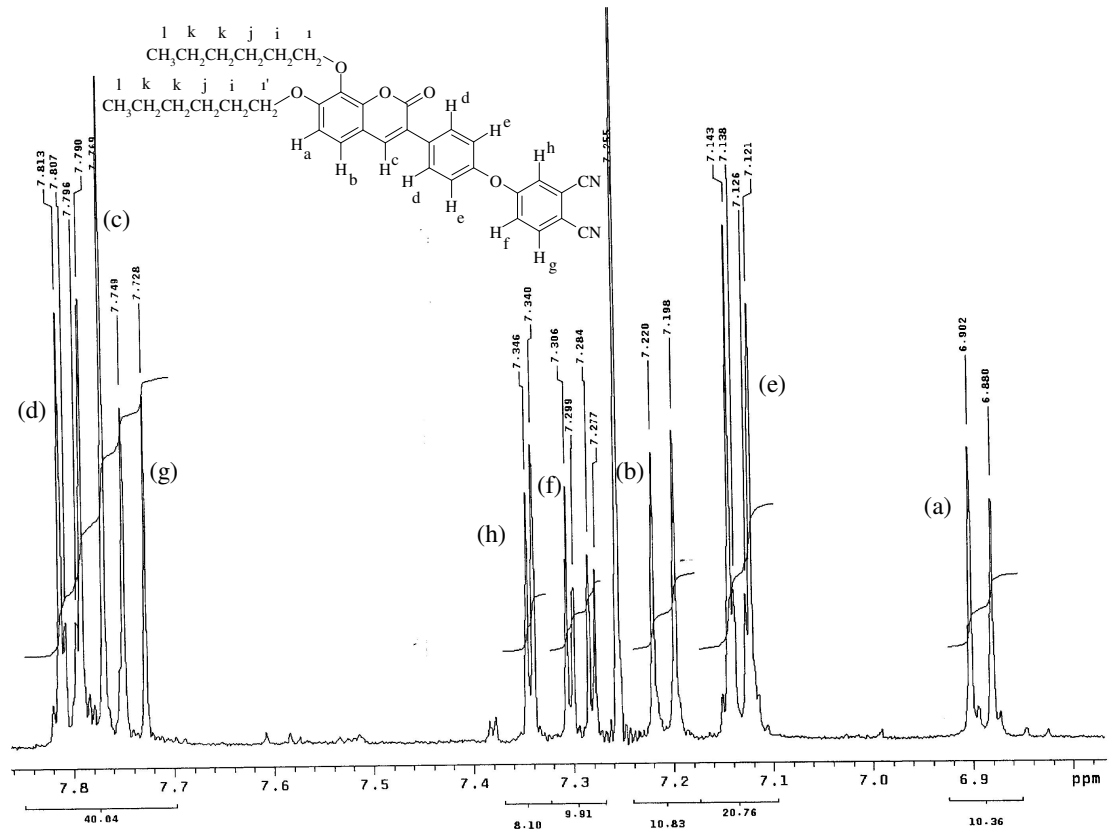
Şekil III.70 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın Sentezi



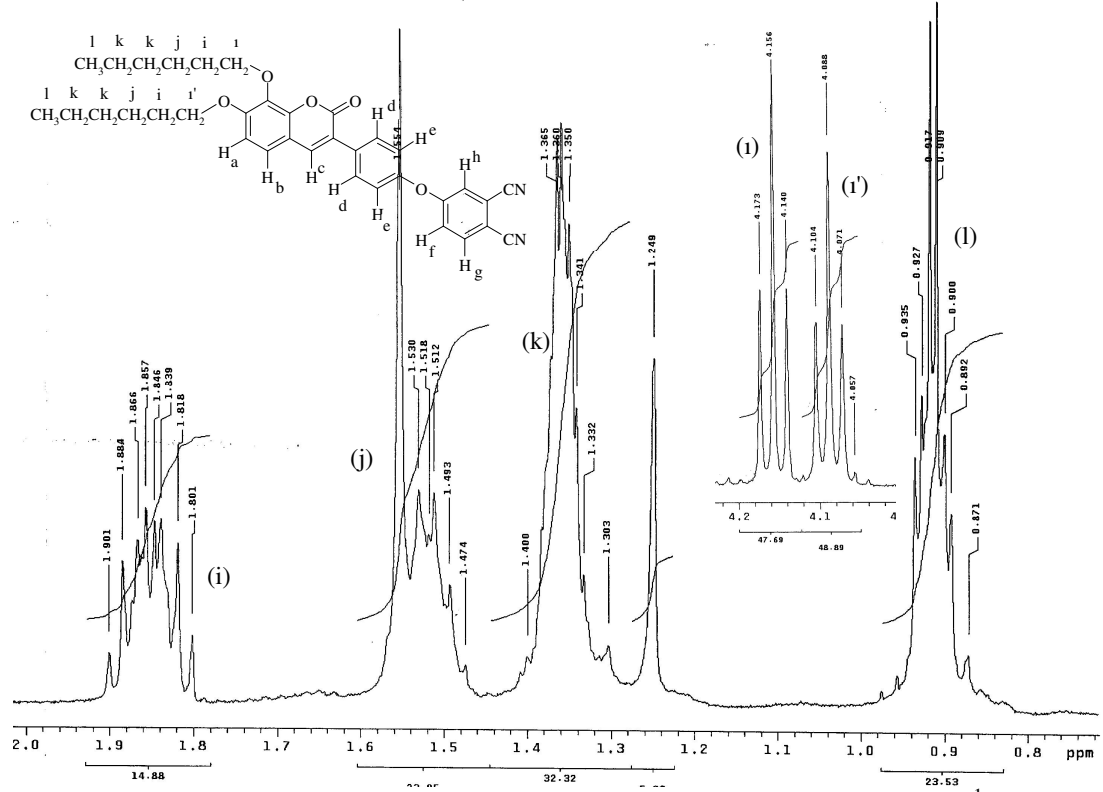
Şekil III.71 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın FT-IR Spektrumu



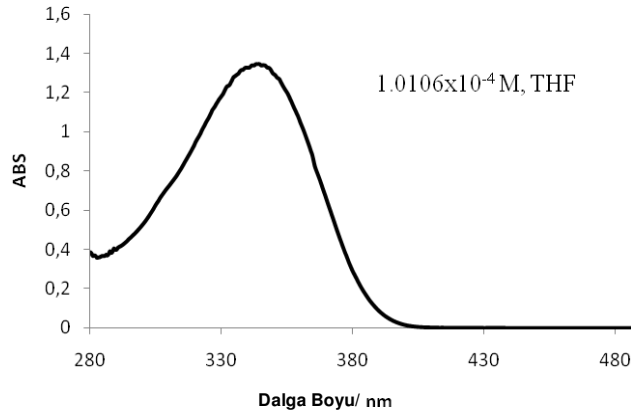
Şekil III.72 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın MALDI-TOF Spektrumu



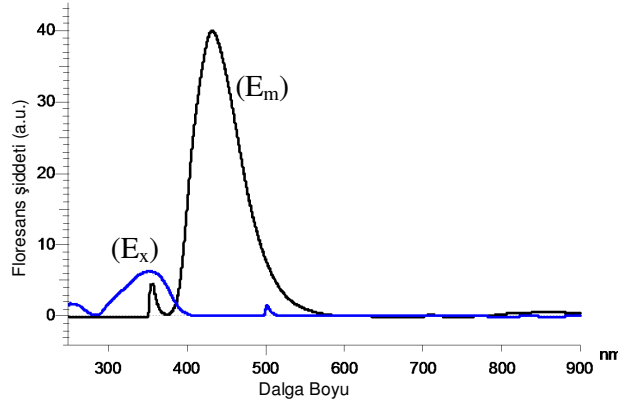
Şekil III.73 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.74 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



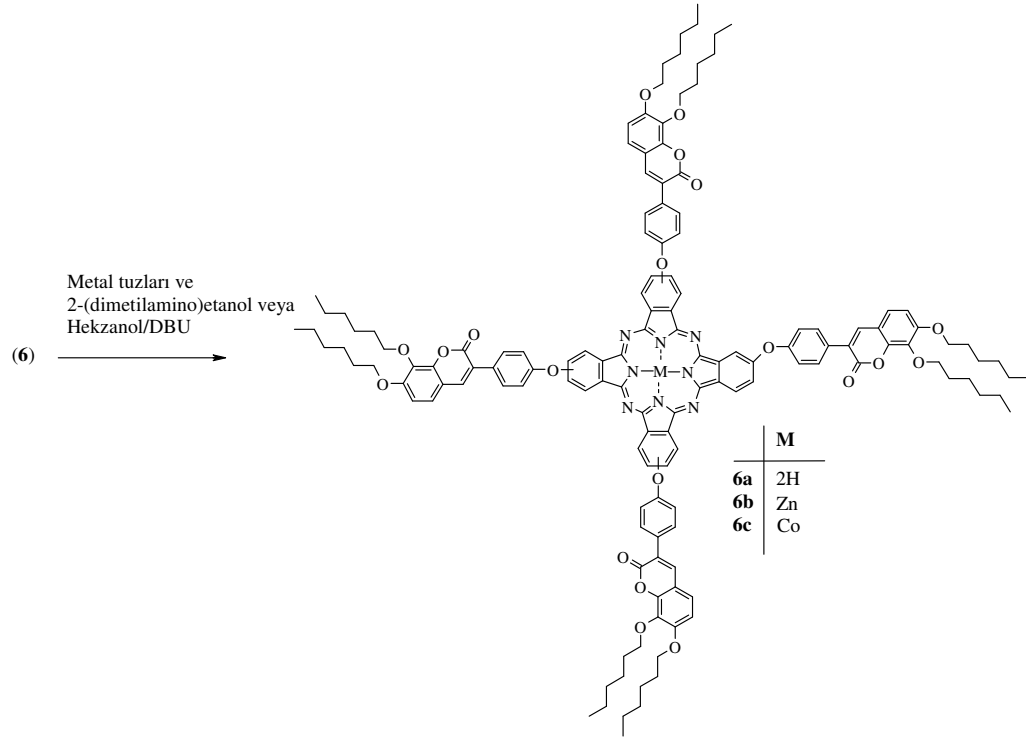
Şekil III.75 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)'nın UV/Vis Spektrumu



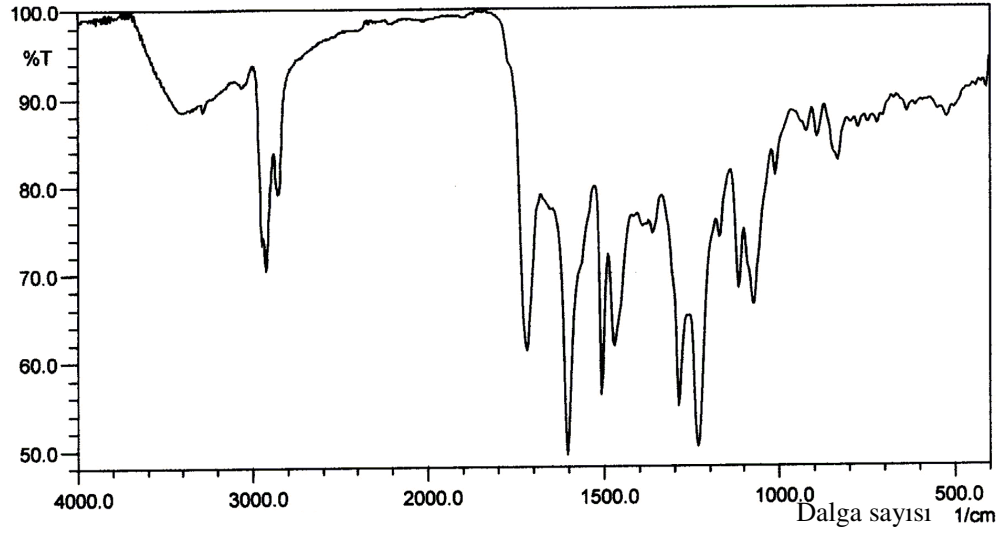
Şekil III.76 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**6**)'nın UV/Vis Spektrumu

III.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**6a**)

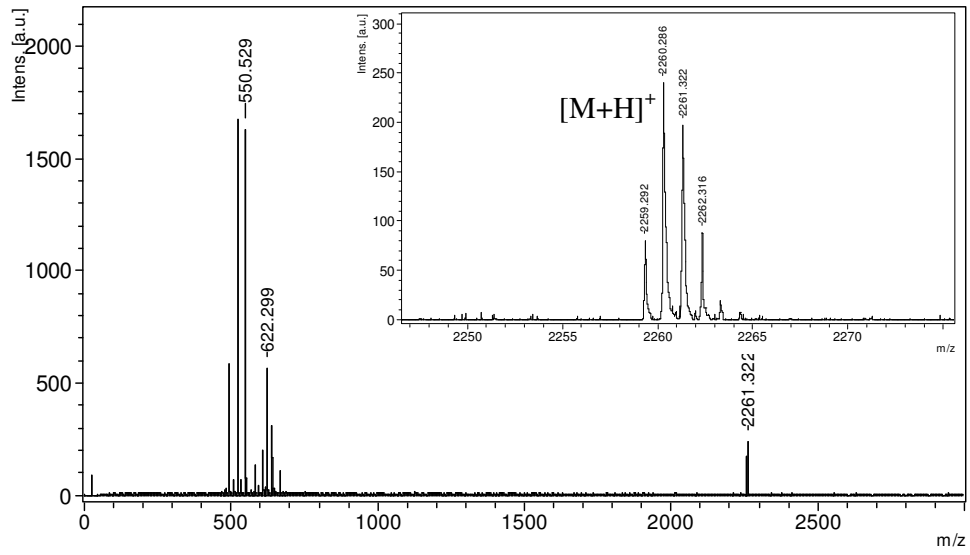
7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.20 g, 0.355 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (3 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetronitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.065 g (% 32), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3283 (-NH), 3066-3044 (Ar-CH), 2932-2866 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1504-1462 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1115-1072 (Ar-O-C). **UV/Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 340 (4.88), 599 (omuz, 4.24), 630 (omuz, 4.38), 667 (4.82), 696 (4.85). **MS (MALDI-TOF, 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks) m/z:** 2259 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2260 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 2261 $[\text{M}+3\text{H}]^+$. **Floresans (THF) λ_{max} (nm):** E_m ($1.0186 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 708; E_x ($1.0186 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 671, 704; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 12.



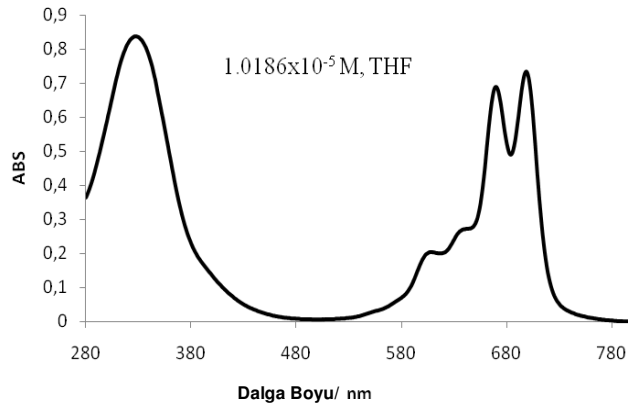
Şekil III.77 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (**6a**) ve Metal Komplekslerinin (**6b** ve **6c**) Sentezi



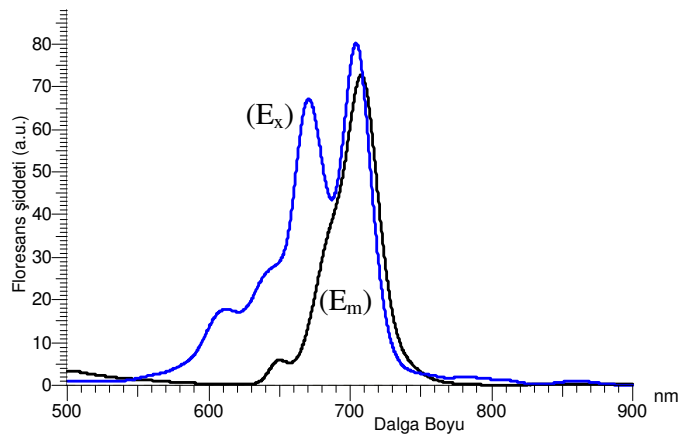
Şekil III.78 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-diheksiloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (**6a**)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.79 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**6a**)'nın MALDI-TOF Spektrumu



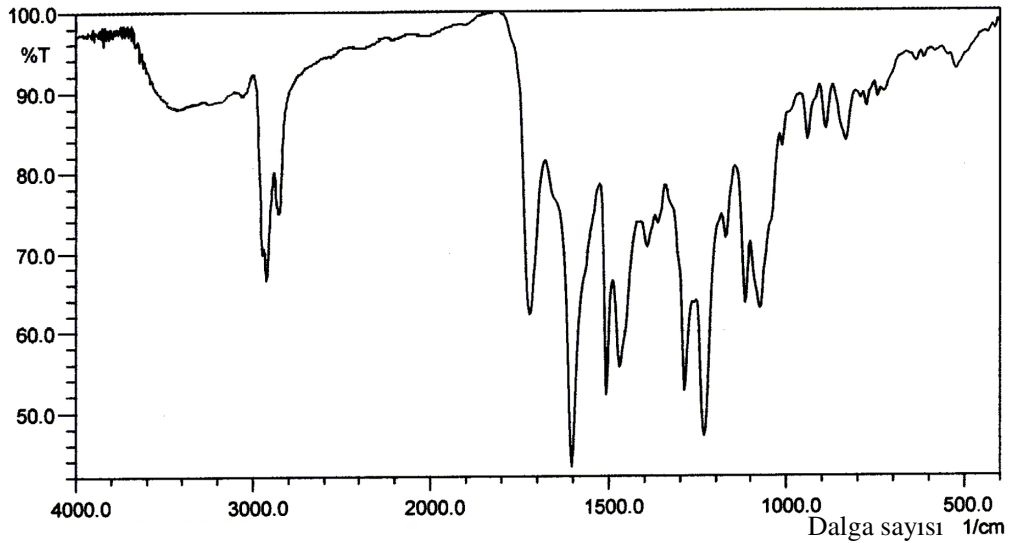
Şekil III.80 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**6a**)'nın UV/Vis Spektrumu



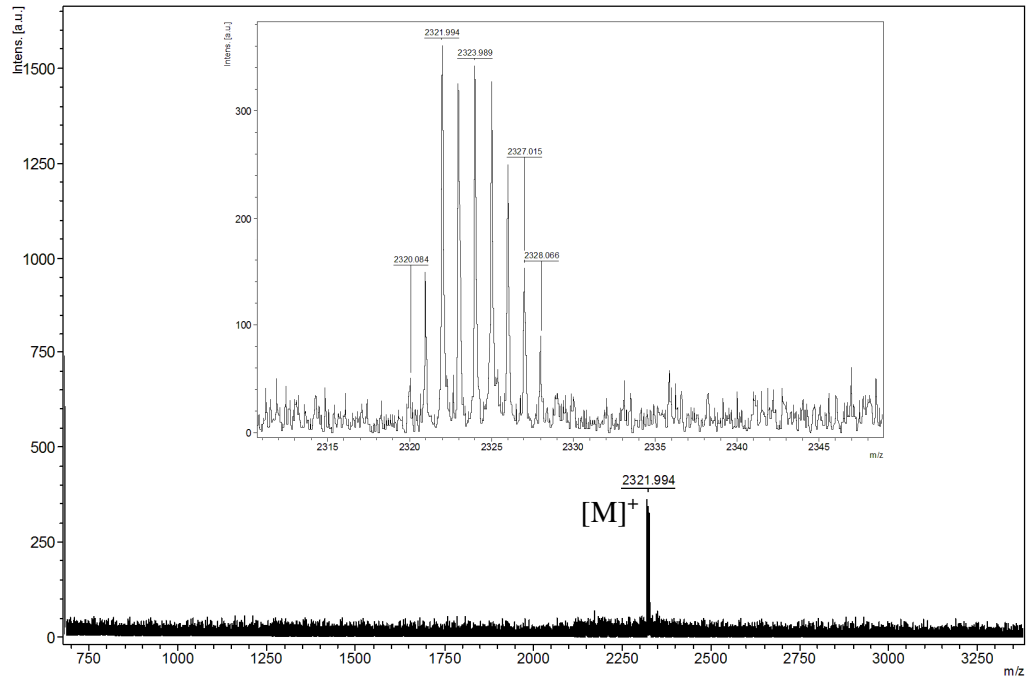
Şekil III.81 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**6a**)'nın Floresans Spektrumu

III.2.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**6b**)

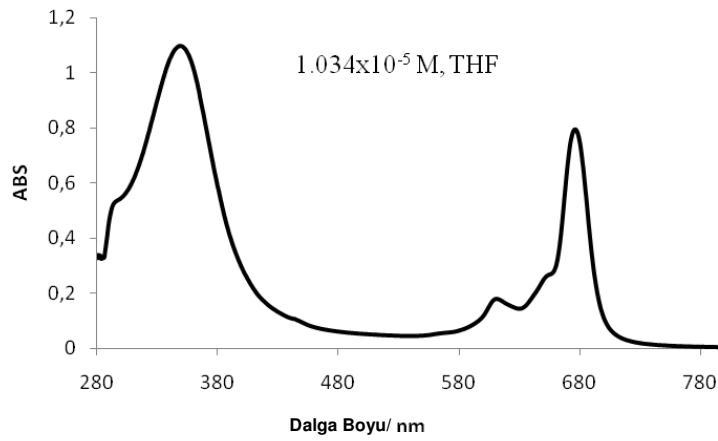
7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.1773 mmol), Zn(AcO)₂·2H₂O (0.0097 g, 0,044 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.048 g (% 46.6), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3082-3028 (Ar-CH), 2924-2858 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1504-1462 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1119-1072 (Ar-O-C). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 343 (5.02), 604 (omuz, 4.15), 674 (4.87). **MS (MALDI-TOF, 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks) m/z:** 2321 [M]⁺, 2322 [M+H]⁺, 2323 [M+2H]⁺, 2324 [M+3H]⁺. **Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.034.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 688; E_x (1.034.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 680; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 14.



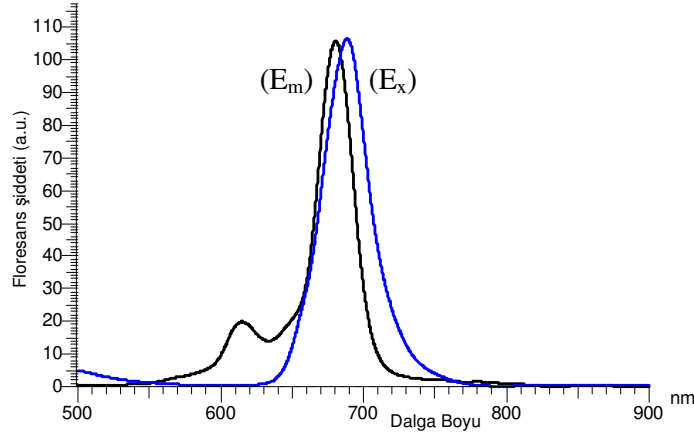
Şekil III.82 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**6b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.83 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**6b**)’nin MALDI-TOF Spektrumu



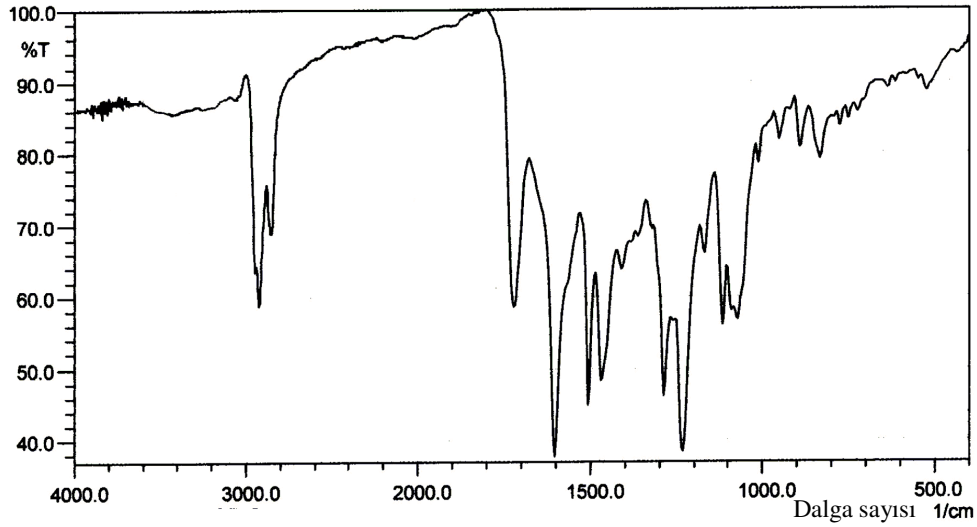
Şekil III.84 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**6b**)’nin UV/Vis Spektrumu



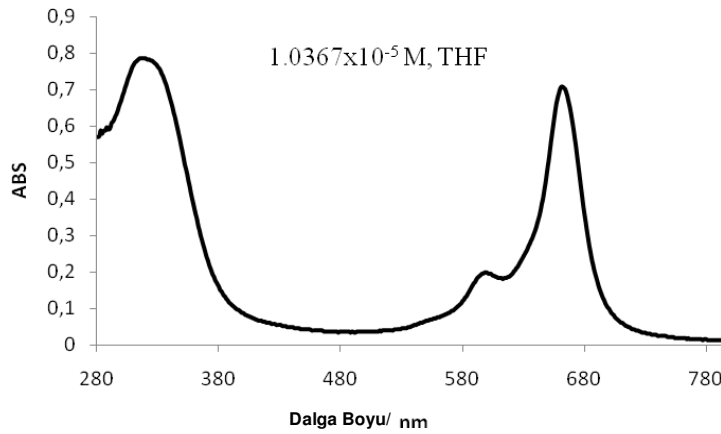
Şekil III.85 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**6b**)’nin Floresans Spektrumu

III.2.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**6c**)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.1773 mmol), CoCl₂.6H₂O (0.011 g, 0.044 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160°C’de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.056 g (% 54.4), **E.N.**>300°C. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3066-3028 (Ar-CH), 2932-2858 (alifatik CH), 1724 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1508-1466 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1119-1076 (Ar-O-C). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 338 (4.87), 590 (omuz, 4.22), 659 (4.82).



Şekil III.86 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**6c**)’nin FT-IR Spektrumu

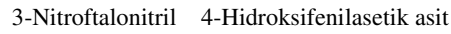


Şekil III.87 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**6c**)’nin UV/Vis Spektrumu

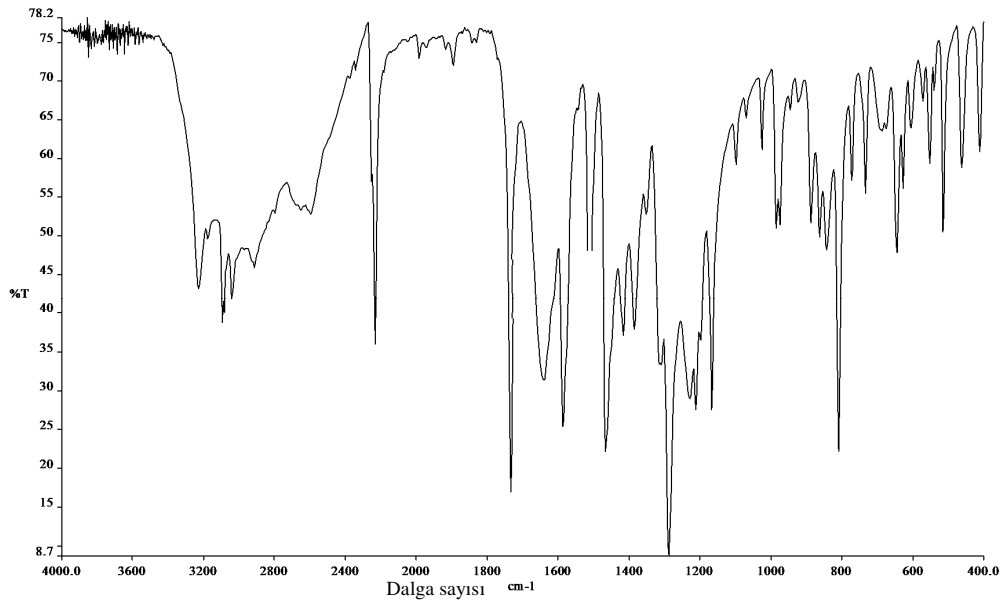
III.2.20. p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**7**)

3-Nitroftalonitril (3.0 g, 17.34 mmol), 4-hidroksifenilasetik asit (2.6358 g, 17.34 mmol), potasyum karbonat (4.7861 g, 34.68 mmol) ve kuru DMF (50 ml) karışımı, 250 ml’lik tek boyunlu balonda, azot atmosferinde, 50-60°C’de, 6 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken saf ürün süzüldü, nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. **Verim:** 3.01 g (% 62), **E.N:** 161-163°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3230 (-COOH), 3096-3042 (Ar-CH), 2920-2865 (alifatik CH), 2233 (-C≡N), 1736 (C=O asit), 1640-1467 (C=C), 1242 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):**

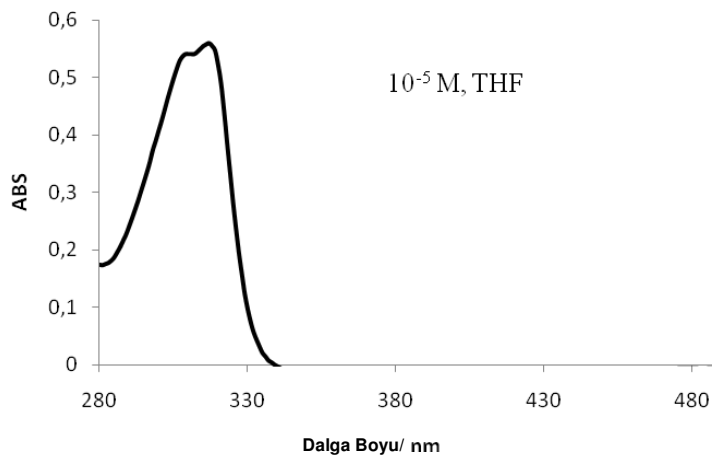
E_x (1.10^{-6} M, 5 slitt) λ_{ex} 270, 300; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 37.



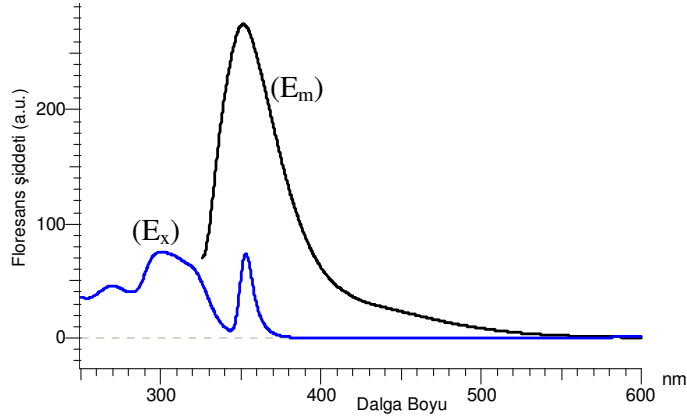
Şekil III.88 p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**7**)'in Sentezi



Şekil III.89 p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**7**)'in FT-IR Spektrumu



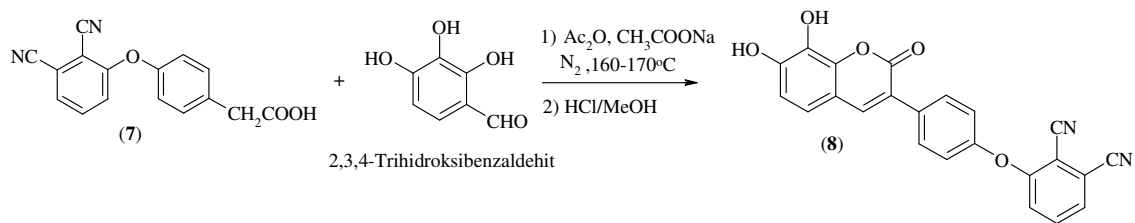
Şekil III.90 p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**7**)'in UV/Vis Spektrumu



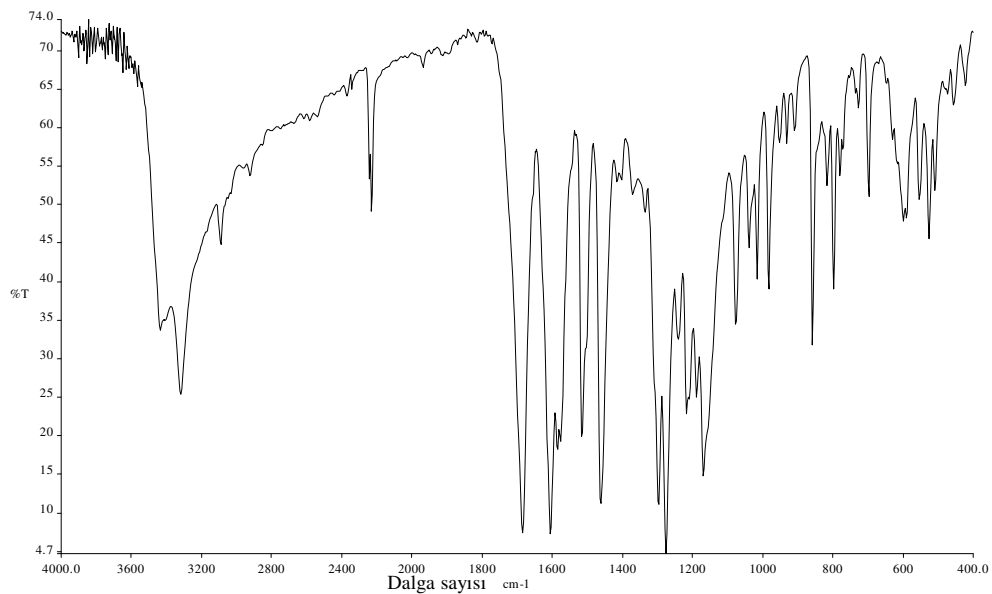
Şekil III.91 p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (7)'in Floresans Spektrumu

III.2.21. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)

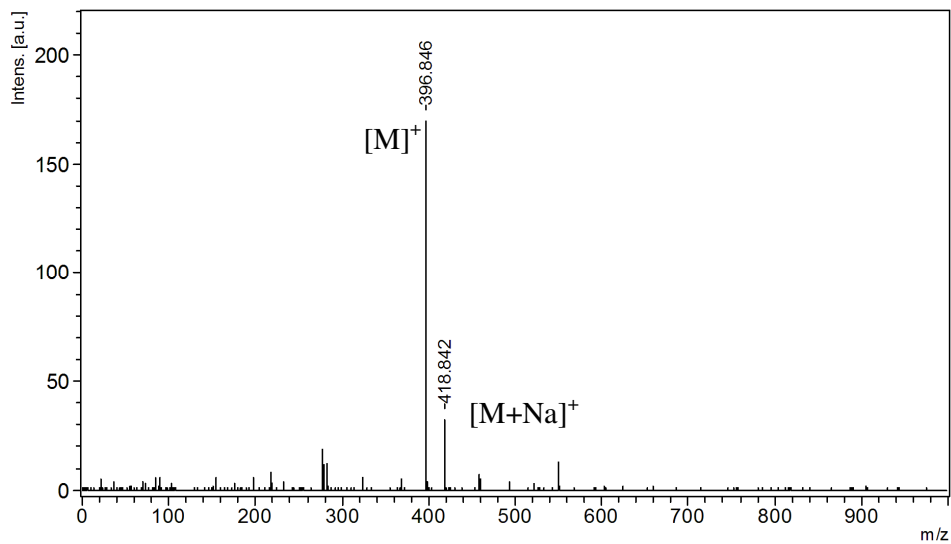
p-[(2,3-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (2.71 g, 9.74 mmol), 2,3,4-trihidroksibenzaldehit (1.50 g, 9.74 mmol), susuz sodyum asetat (3.99 g, 48.70 mmol), asetik anhidrit (15 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170°C arasında, N₂ atmosferinde, 9 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 7,8-diasetoksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65°C'de, 24 saat reflüks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 3.784 g (% 96), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3320 (OH), 3092 (Ar-CH), 2229 (-C≡N), 1686 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1586-1463 (Ar C=C), 1298 (Ar-O-Ar). **¹H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H :** 10.15 (bs, 1H, -OH_a), 9.45 (bs, 1H, -OH_{a'}), 8.22 (s, 1H, lakton 4-H_d), 7.92-7.89 (m, 4H, Ar-H_{e, g, h}), 7.41 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_i), 7.35 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H_f), 7.16 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_c), 6.89 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_b). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 346 (4.13). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 396 [M]⁺, 419 [M+Na]⁺. **Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.0101.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 445; E_x (1.0101.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 362; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 99.



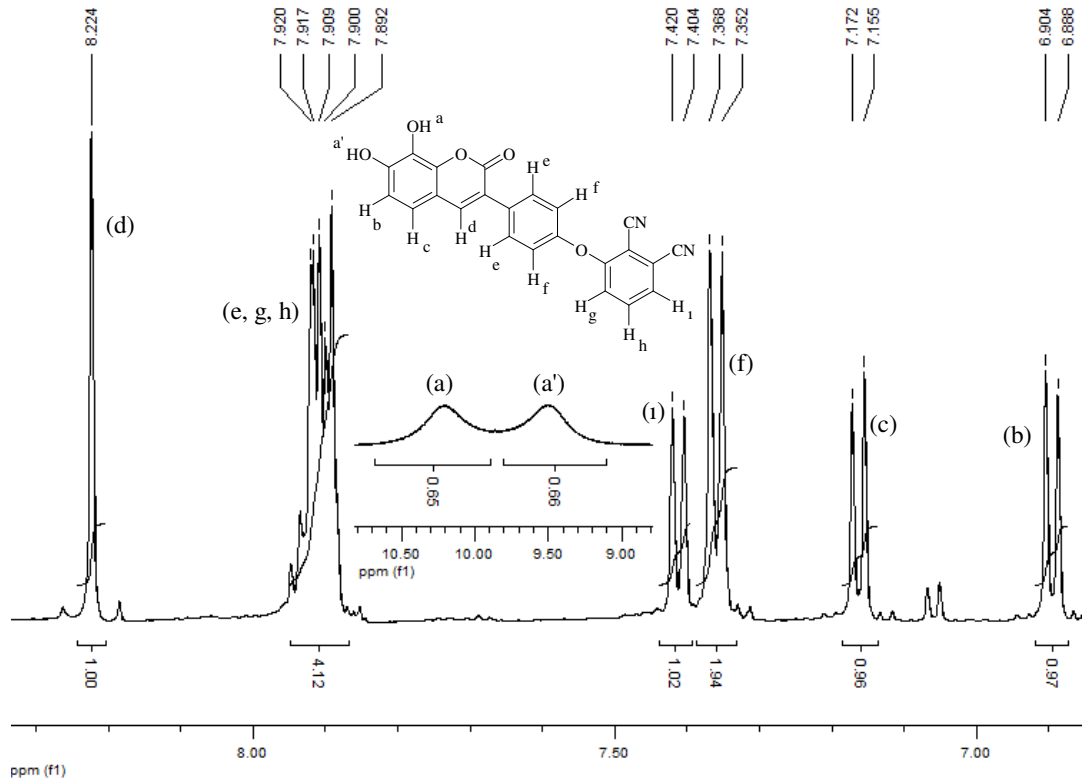
Şekil III.92 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in Sentezi



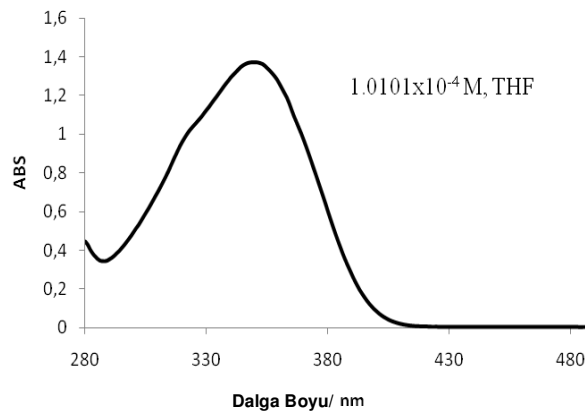
Şekil III.93 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in FT-IR Spektrumu



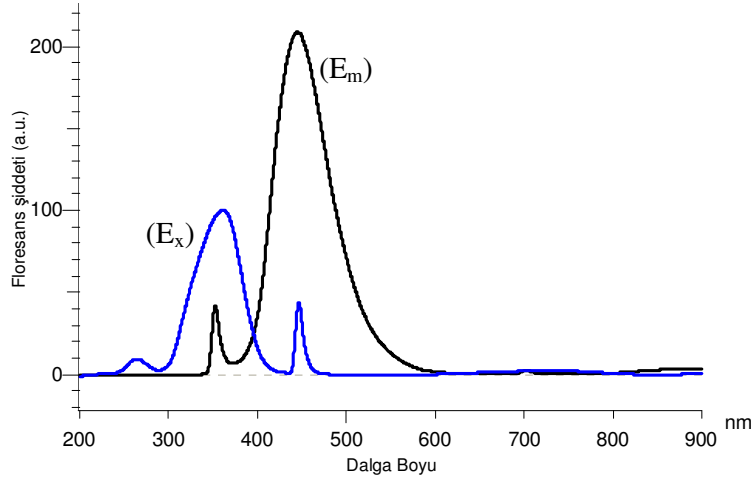
Şekil III.94 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.95 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in ¹H-NMR Spektrumu



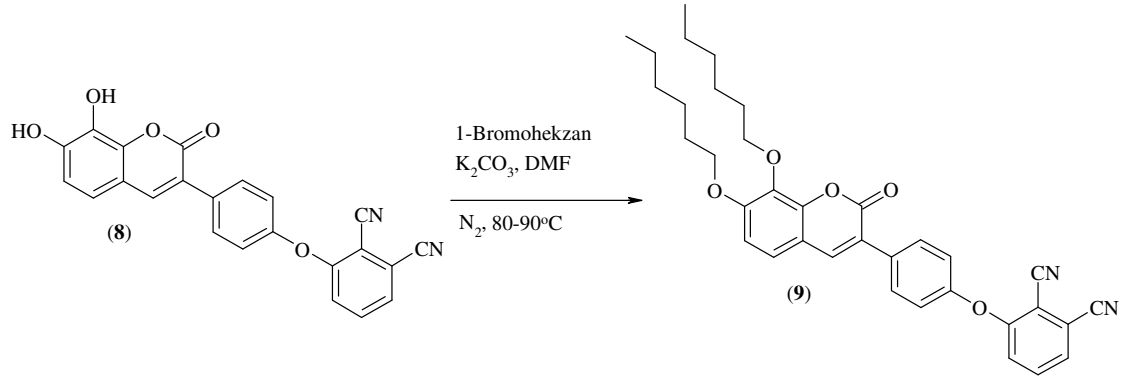
Şekil III.96 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)'in UV/Vis Spektrumu



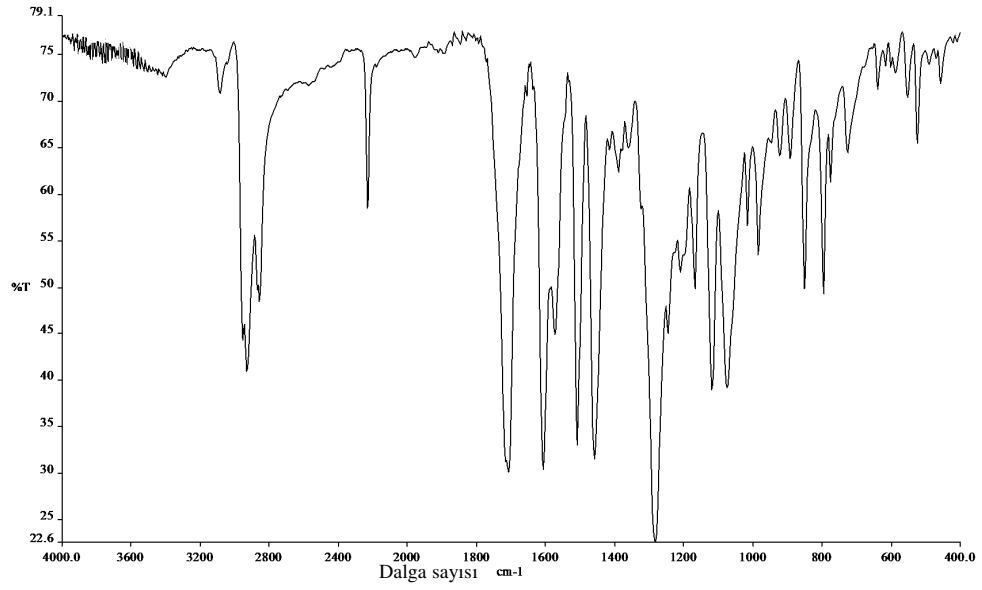
Şekil III.97 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**8**)'in Floresans Spektrumu

III.2.22. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**9**)

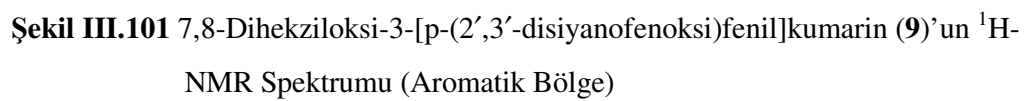
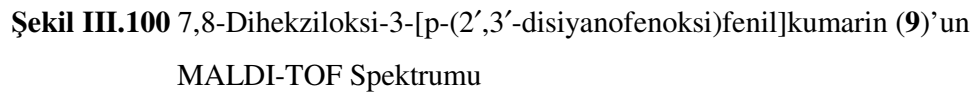
7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3.0 g, 7.57 mmol), DMF'de (50 ml) çözüldü ve 1-bromohekzan (2.5 g, 15.15 mmol), potasyum karbonat (2.09 g, 15.15 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 4 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 3.658 g (% 85), **E.N.:** 122.5-123.5°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3087 (Ar-CH), 2930-2858 (alifatik CH), 2230 (-C≡N), 1708 (C=O lakton), 1608 (C=C), 1573-1459 (Ar C=C), 1284 (Ar-O-Ar), 1170-1075 (Ar-O-C). **¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.84 (s, 1H, lakton 4-H_c), 7.82 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_d), 7.64 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.53 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_f), 7.25 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.23 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.19 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 6.94 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 4.20 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.14 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 1.93-1.87 (m, 4H, -OCCH₂), 1.58-1.55 (m, 4H, -OCCCH₂), 1.41-1.39 (m, 8H, -OCCC(CH₂)₂), 0.95-0.93 (m, 6H, -CH₃). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 338 (4.12). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 565 [M+H]⁺, 627 [M+H+Na+K]⁺. **Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.0106.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 431; E_x (1.0106.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 350; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 93.

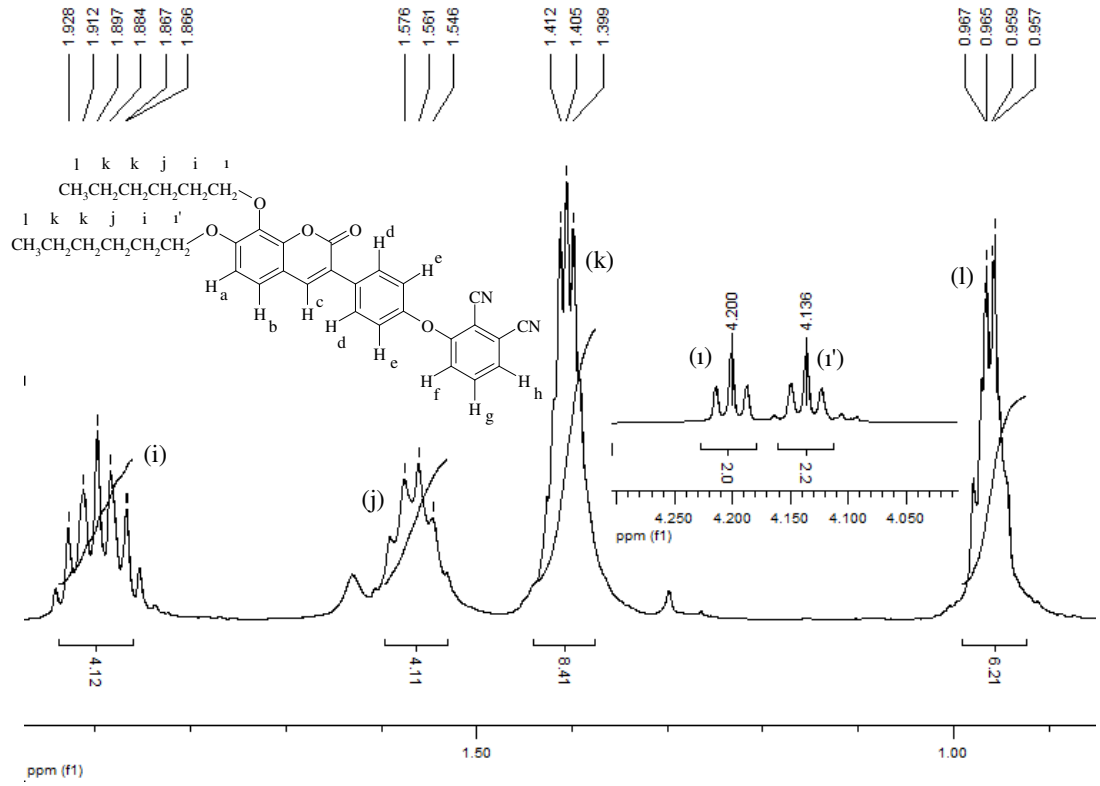


Şekil III.98 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un Sentezi

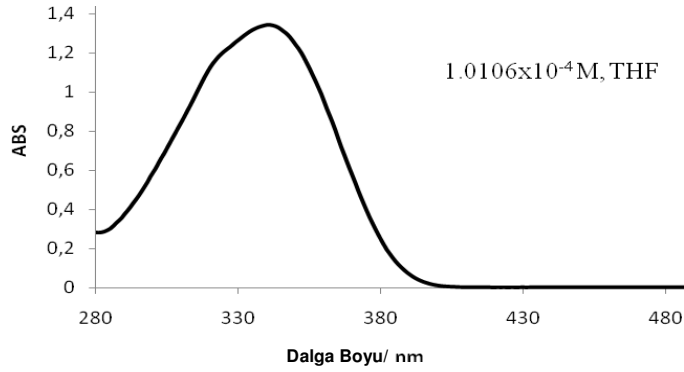


Şekil III.99 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un FT-IR Spektrumu

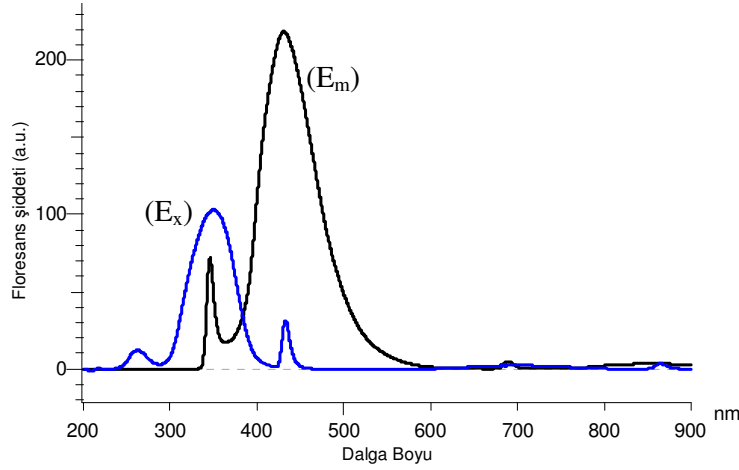




Şekil III.102 7,8-Dihexziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



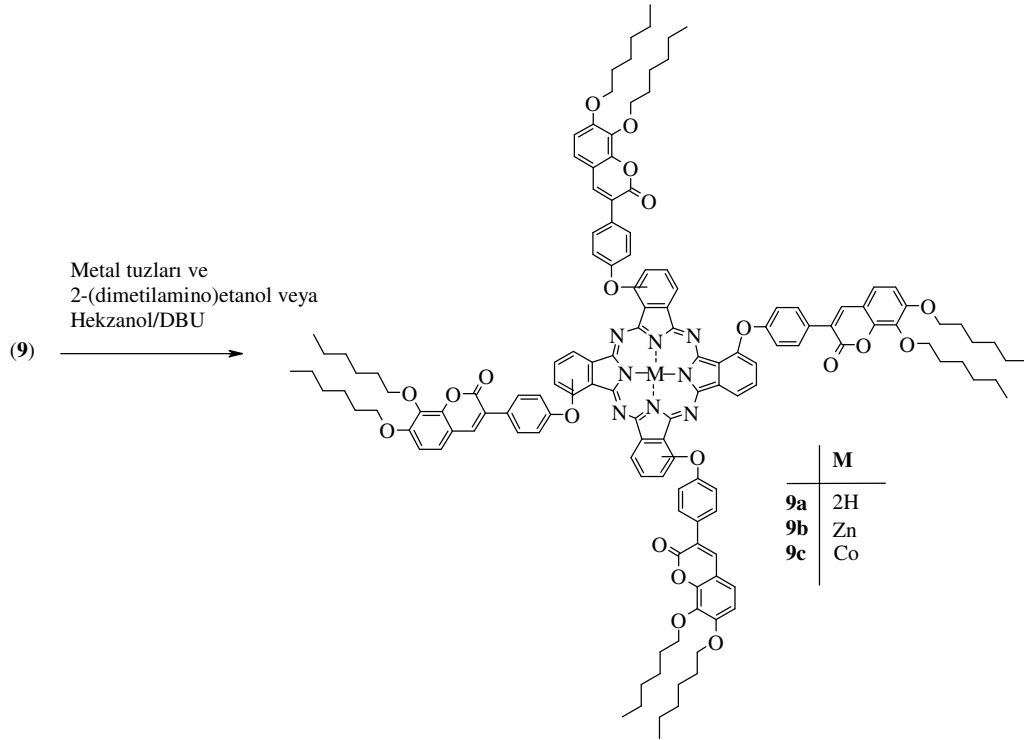
Şekil III.103 7,8-Dihexziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)'un UV/Vis Spektrumu



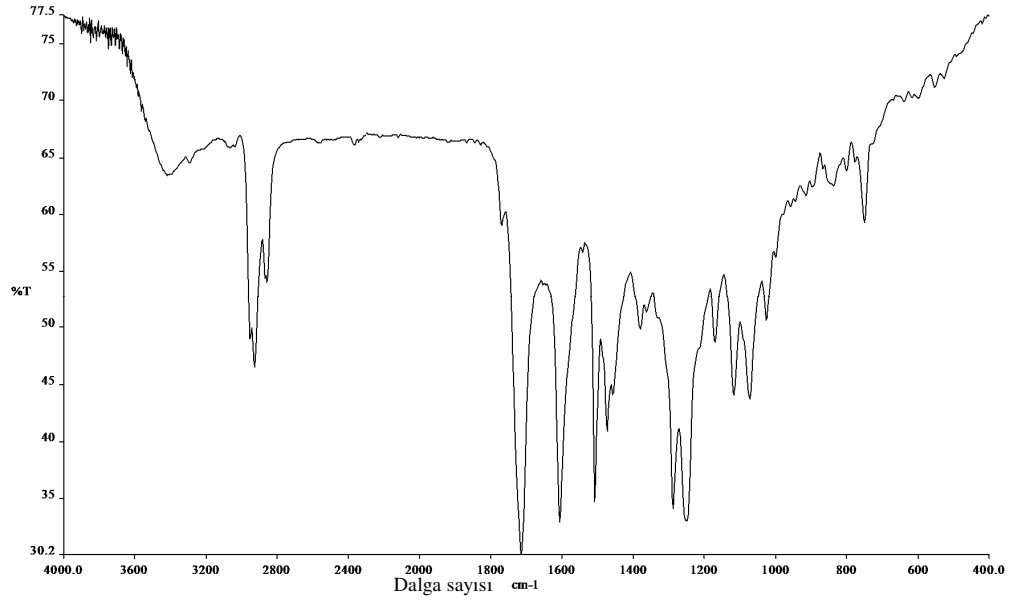
Şekil III.104 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**9**)'un Floresans Spektrumu

III.2.23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**9a**)

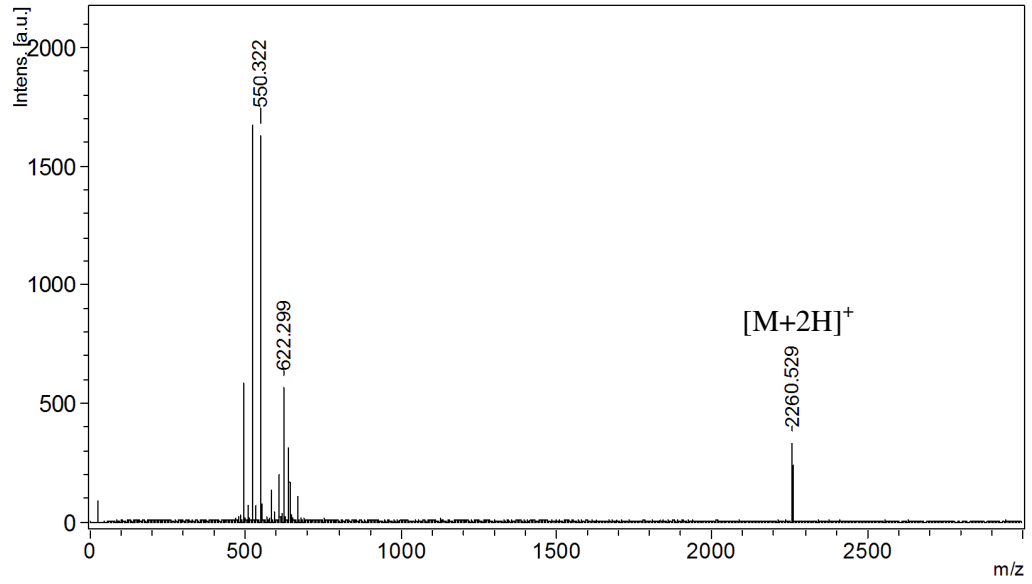
7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.20 g, 0.355 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (3 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.063 g (% 31), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3283 (-NH), 3078-3036 (Ar-CH), 2929-2857 (alifatik CH), 1715 (C=O lakton), 1607 (C=C), 1504-1474 (Ar C=C), 1288-1251 (Ar-O-Ar), 1118-1074 (Ar-O-C). **UV/Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 336 (4.90), 617 (omuz, 4.26), 646 (omuz, 4.37), 684 (4.82), 713 (4.85). **MS (MALDI-TOF, 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks) m/z:** 2260 $[\text{M}+2\text{H}]^+$. **Floresans (THF) λ_{max} (nm):** E_m ($1.0186 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 722; E_x ($1.0186 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 678, 718; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 9.



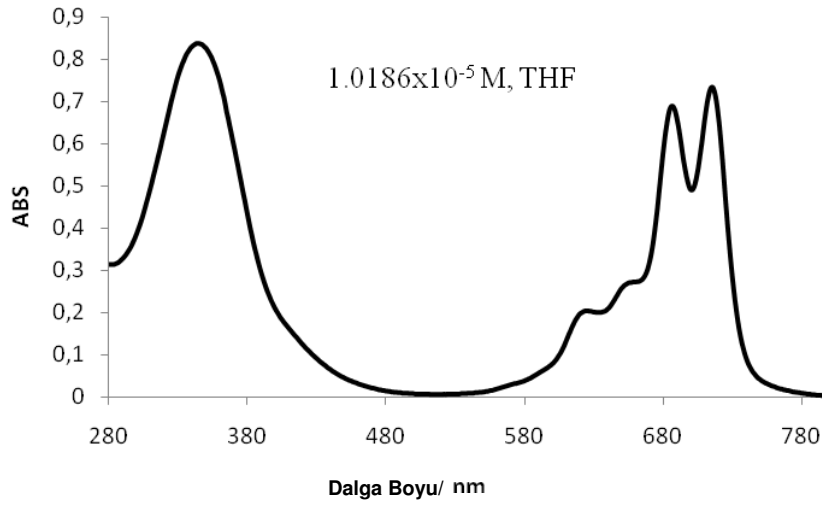
Şekil III.105 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (**9a**) ve Metal Komplekslerinin (**9b** ve **9c**) Sentezi



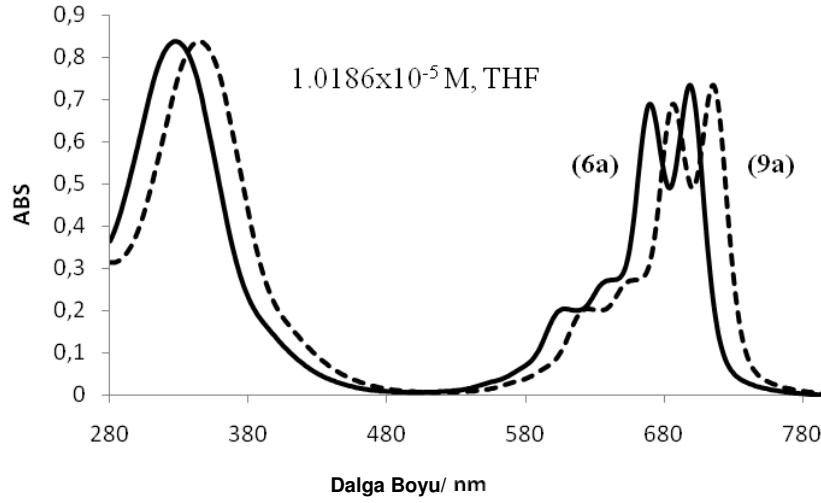
Şekil III.106 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (**9a**)'nın FT-IR Spektrumu



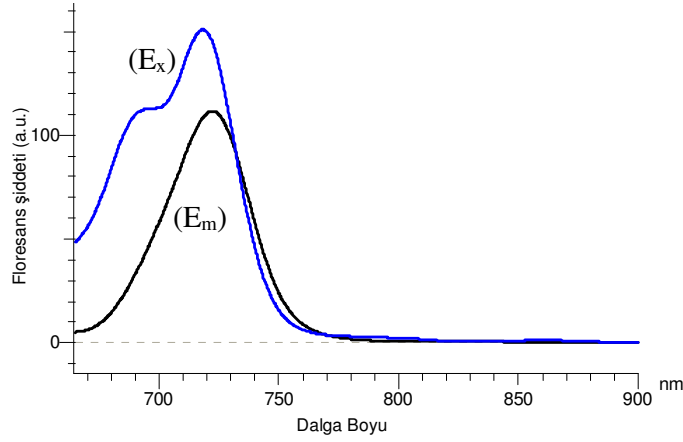
Şekil III.107 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**9a**)’nın MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.108 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**9a**)’nın UV/Vis Spektrumu



Şekil III.109 (6a) ve (9a)'nın UV/Vis Spektrumu

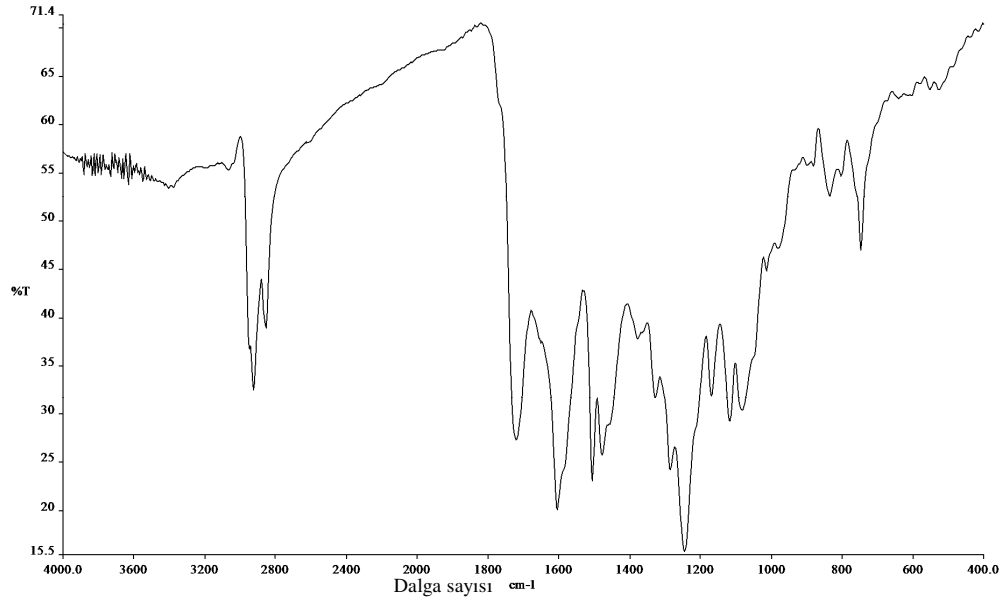


Şekil III.110 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanın (9a)'nın Floresans Spektrumu

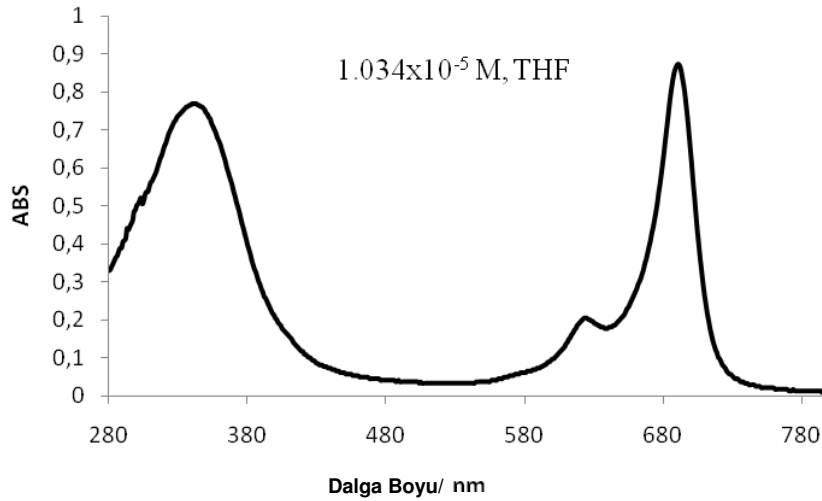
III.2.24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanınato çinko (II) (9b)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.1773 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.0097 g, 0.044 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.031 g (% 30), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3070-3036 (Ar-CH), 2927-2857 (alifatik CH), 1721 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1506-1478 (Ar C=C), 1283-1245 (Ar-O-Ar), 1118-1083 (Ar-O-

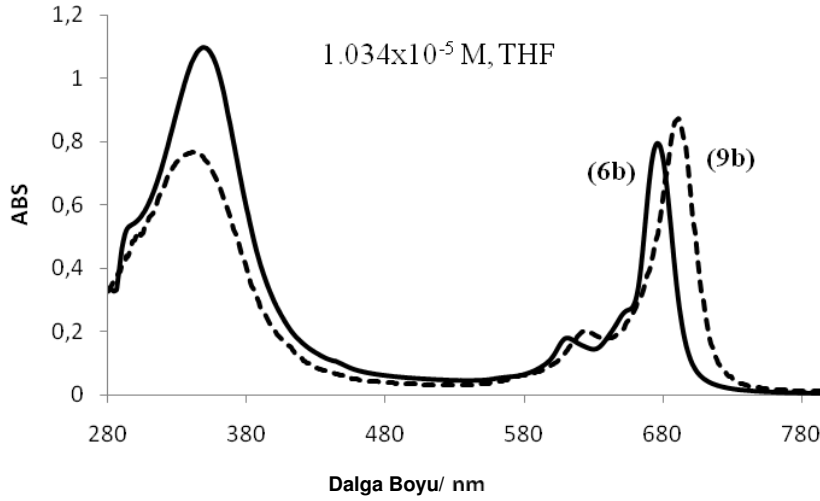
C). UV/Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 333 (4.86), 617 (omuz, 4.23), 689 (4.92).
Floresans (THF) λ_{max} (nm): E_m ($1.034 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 705; E_x ($1.034 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 697; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 16.



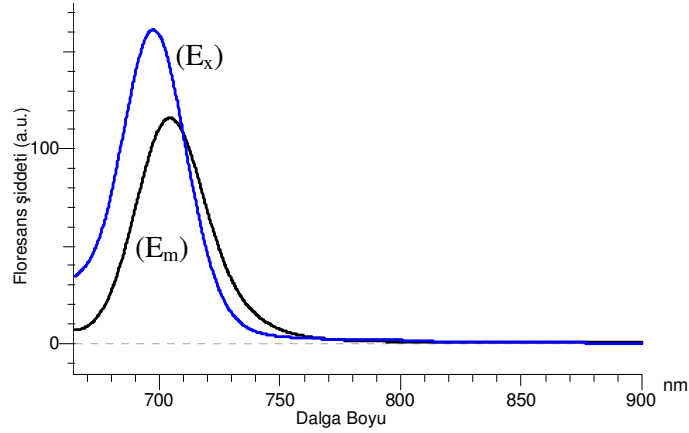
Şekil III.111 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**9b**)’nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.112 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**9b**)’nin UV/Vis Spektrumu



Şekil III.113 (6b) ve (9b)'nin UV/Vis Spektrumu

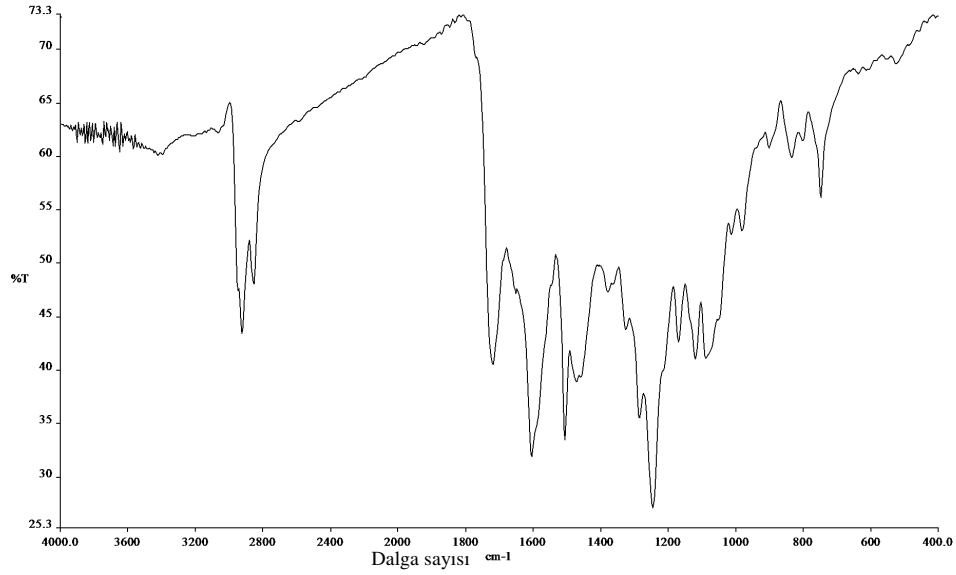


Şekil III.114 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (9b)'nin Floresans Spektrumu

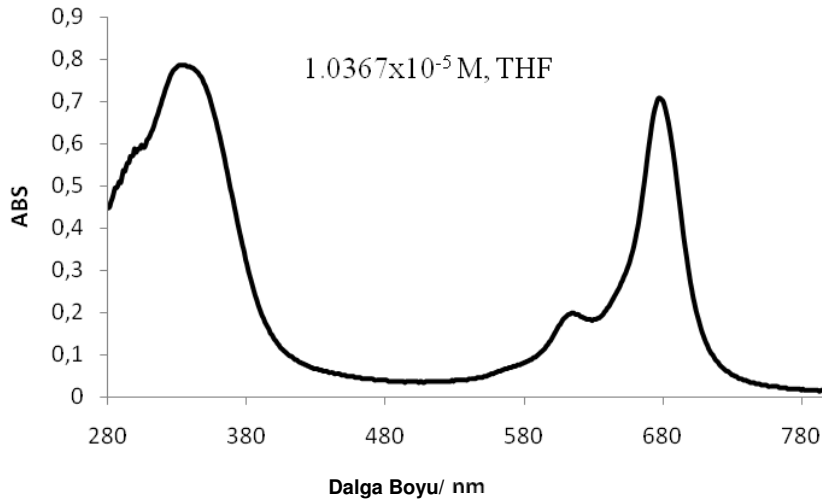
III.2.25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (9c)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.1773 mmol), CoCl₂.6H₂O (0.011 g, 0.044 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.022 g (% 21.4), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$:** 3076-3036 (Ar-CH), 2927-2857 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1506-1471 (Ar C=C), 1284-1246 (Ar-O-Ar),

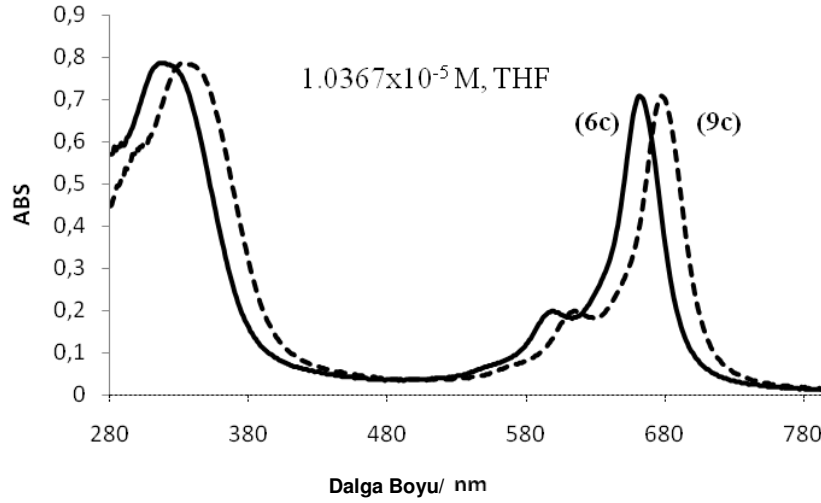
1120-1089 (Ar-O-C). UV/Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 326 (4.87), 606 (omuz,4.22), 675 (4.82).



Şekil III.115 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**9c**)'nin FT-IR Spektrumu



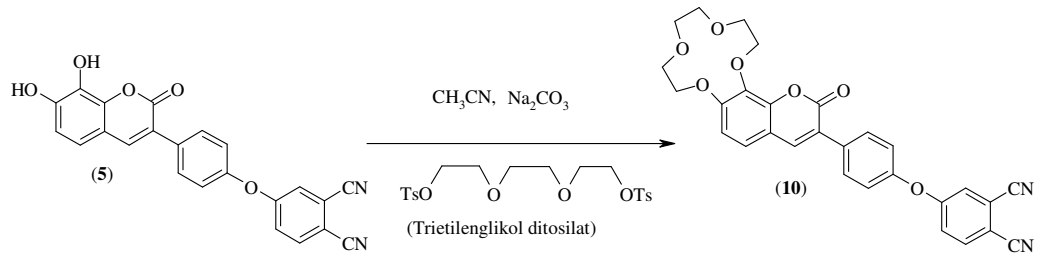
Şekil III.116 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**9c**)'nin UV/Vis Spektrumu



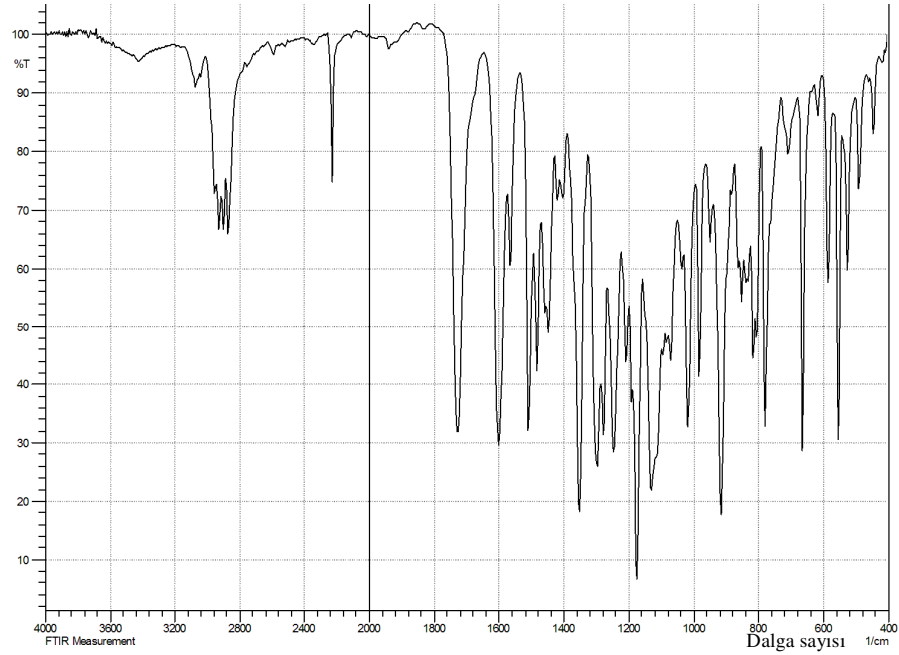
Şekil III.117 (6c) ve (9c)'nin UV/Vis Spektrumu

III.2.26. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)

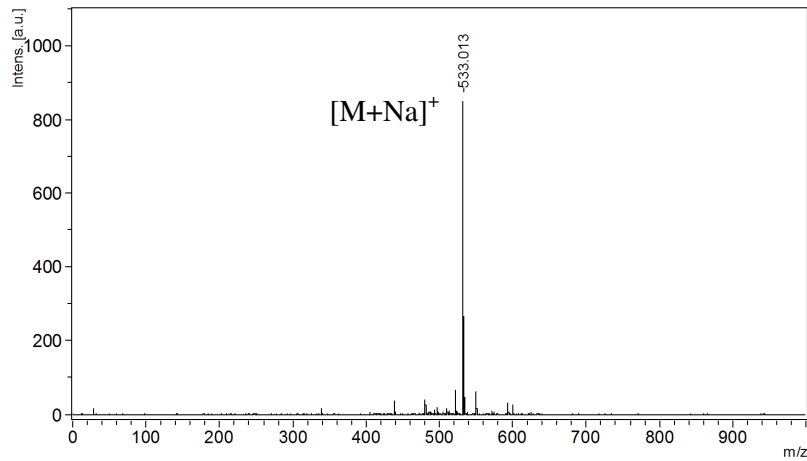
7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol), trietilenglikolditosilat (1.158 g, 2.52 mmol) ve sodyum karbonat (0.535 g, 5.05 mmol) asetonitril içinde (100 ml), N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve asetonitril rotada buharlaştırıldı. Kalan ürün kloroformda çözüldü ve önce %5'lik HCl, sonra nötralleşene kadar su ile ekstrakte edildi. Kloroform rota evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.2275 g (% 17.66), **E.N.:** 208°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3070-3055 (Ar-CH), 2955-2870 (alifatik CH), 2227(-C≡N), 1728 (C=O lakton), 1600 (C=C), 1576-1454 (Ar C=C), 1298-1246 (Ar-O-Ar), 1176-1109 (Ar-O-C). **¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.85 (s, 1H, lakton 4-H_c), 7.83 (bd, 2H, Ar-H_d), 7.78 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.38 (bd, 1H, Ar-H_b), 7.35 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H_f), 7.30 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.18 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 6.94 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 4.46 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.29 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.03 (t, J=6 Hz, 2H, -OCCH₂), 3.90 (t, J=6 Hz, 2H, -OCCH₂), 3.87 (m, 4H, -OCCO(CH₂)₂). **UV/Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 341 (4.82). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 533 [M+Na]⁺. **Floresans (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 433; E_x (1.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 268, 350; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 92.



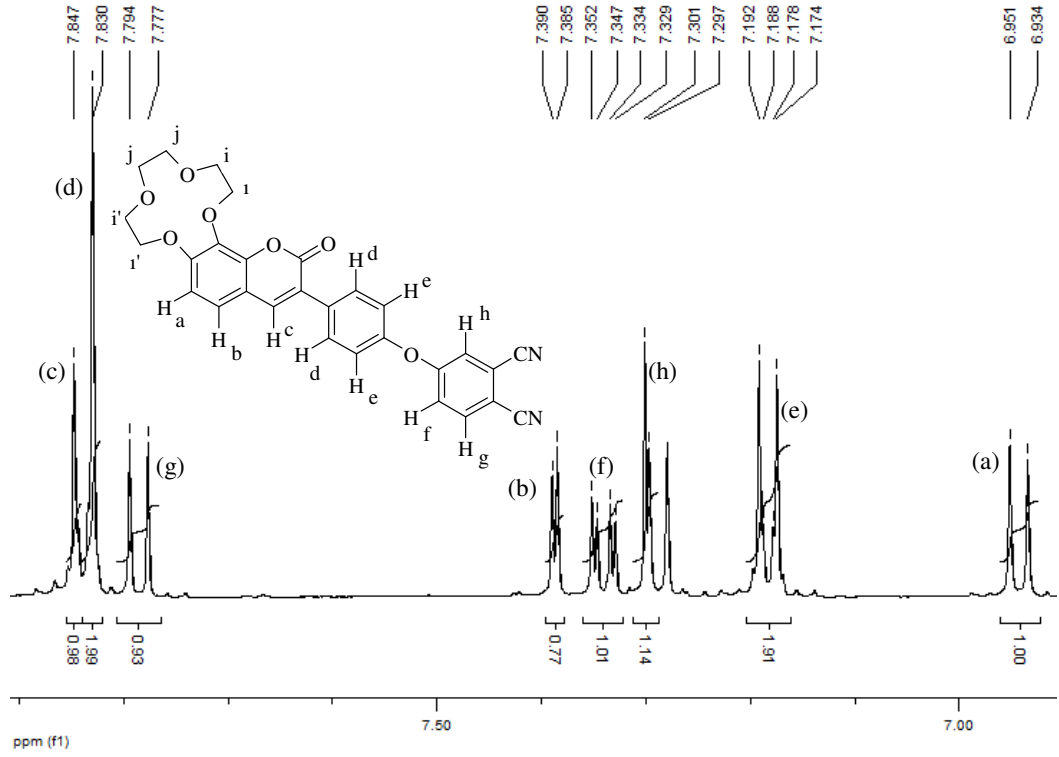
Şekil III.118 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un Sentezi



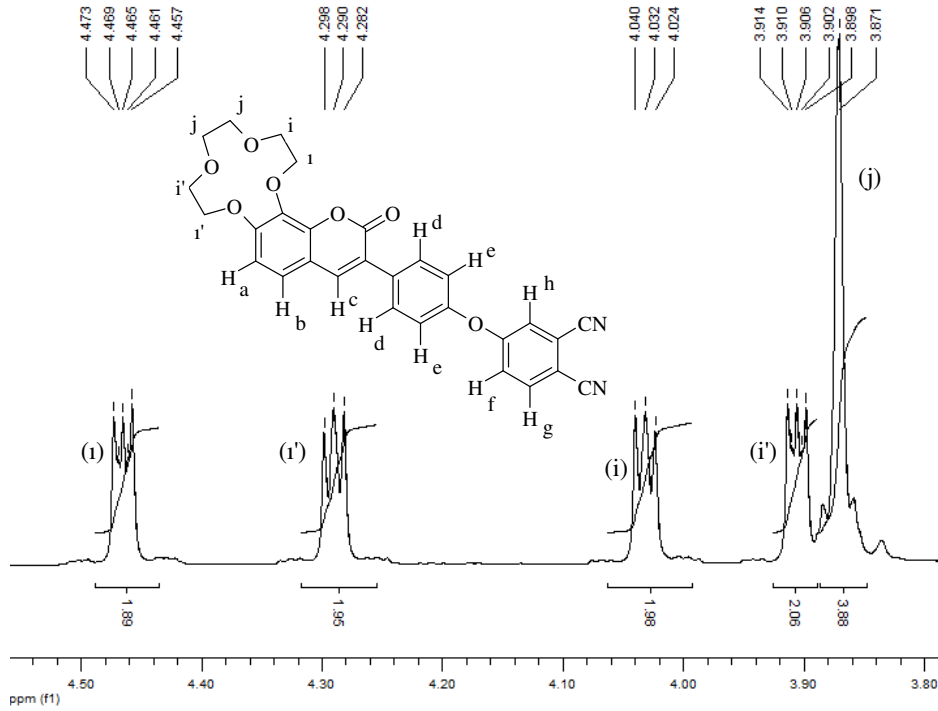
Şekil III.119 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un FT-IR Spektrumu



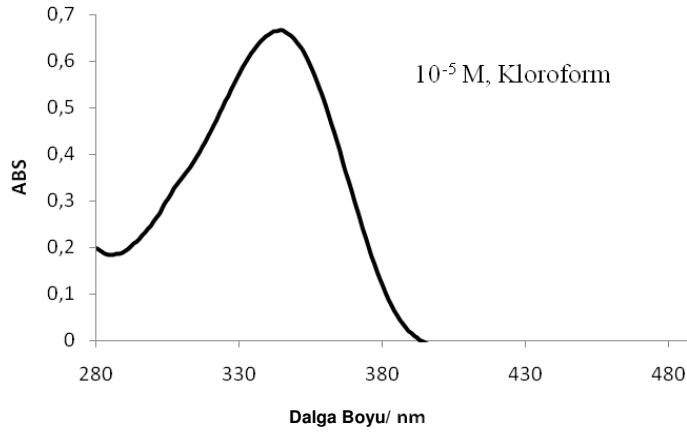
Şekil III.120 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un MALDI-TOF Spektrumu



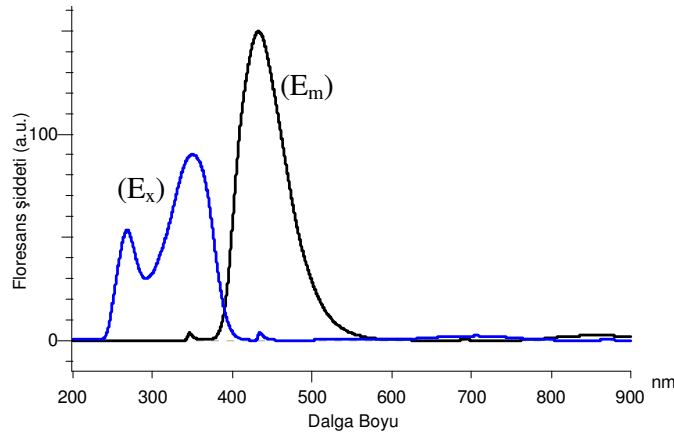
Şekil III.121 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.122 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)'un ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



Şekil III.123 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**10**)'un UV/Vis Spektrumu

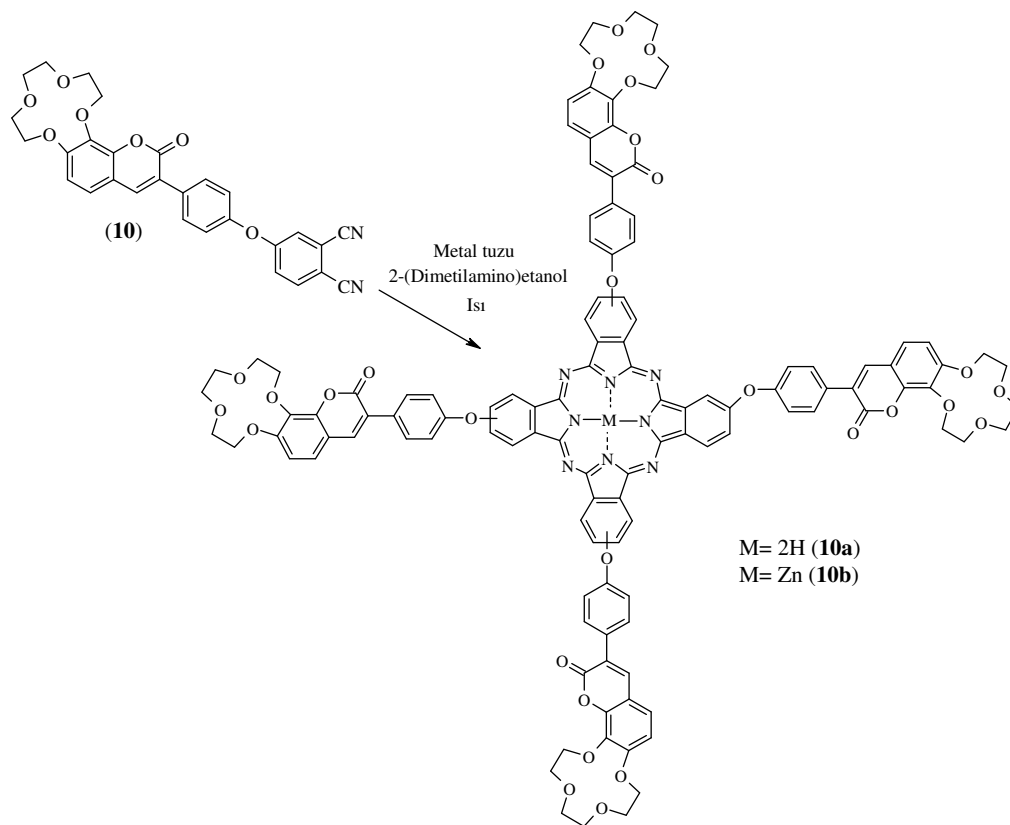


Şekil III.124 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**10**)'un Floresans Spektrumu

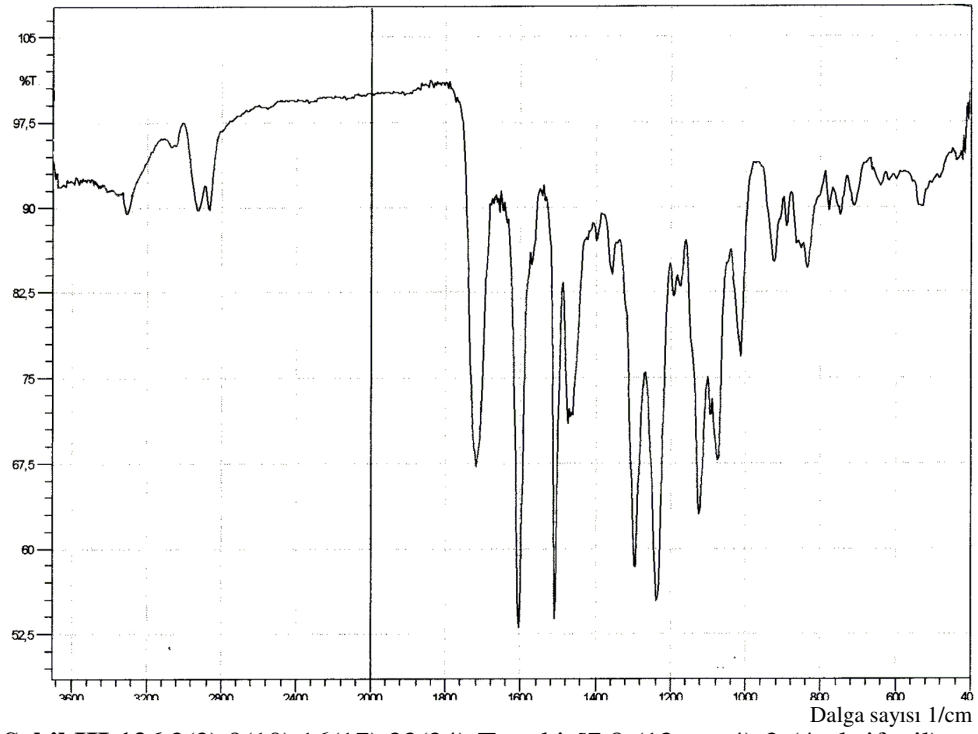
III.2.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**)

7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.196 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0376 g (% 37.56), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3292 (-NH), 3082-3046 (Ar-CH), 2928-2864 (alifatik CH), 1719 (C=O lakton), 1604 (C=C), 1510-1464 (Ar C=C), 1296-1238 (Ar-O-Ar), 1124-1080 (Ar-O-C). **UV/Vis (CHCl₃)**

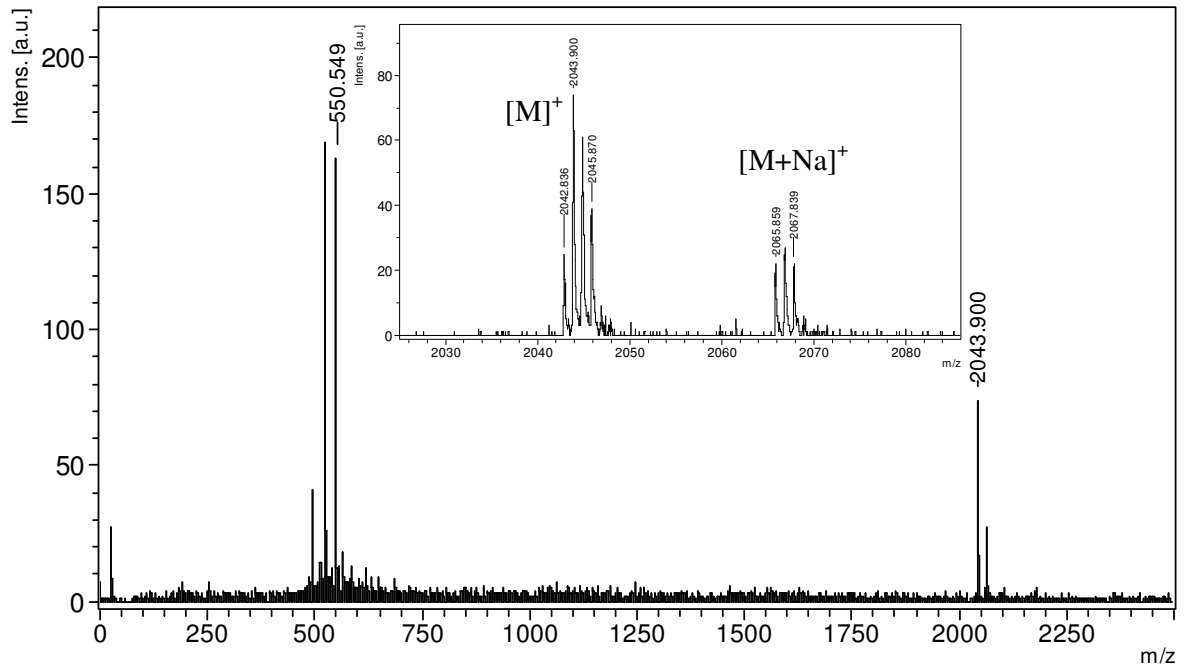
λ_{max} (nm) (log ϵ): 341 (4.89), 599 (omuz, 4.15), 633 (omuz, 4.33), 665 (4.63), 700 (4.65). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2042 [M]⁺, 2043 [M+H]⁺, 2044 [M+2H]⁺, 2045 [M+3H]⁺, 2065 [M+Na]⁺. Floresans (CHCl₃) λ_{max} (nm): E_m (1.0284.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 711; E_x (1.0284.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 672, 709; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 11.



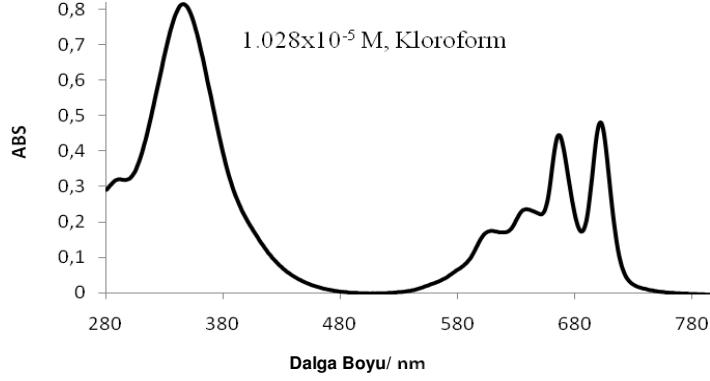
Şekil III.125 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**) ve Çinko Kompleksinin (**10b**) Sentezi



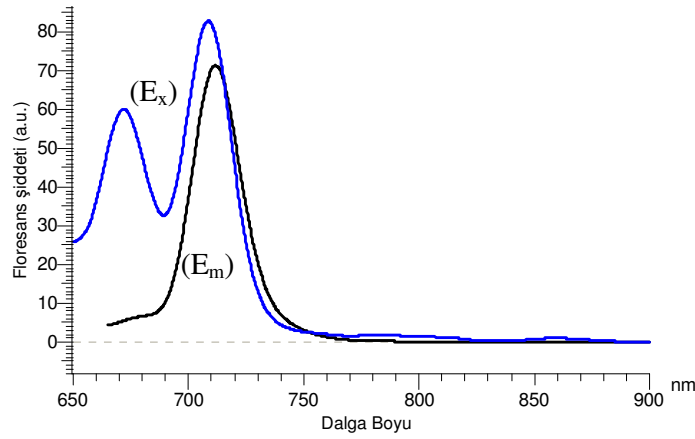
Şekil III.126 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.127 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**)'nın MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.128 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**)’nın UV/Vis Spektrumu

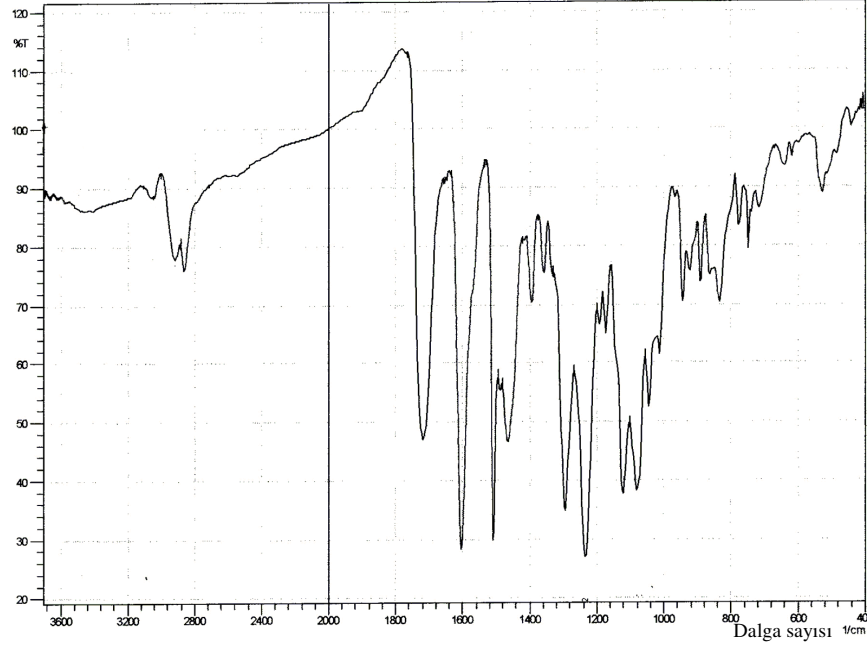


Şekil III.129 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**10a**)’nın Floresans Spektrumu

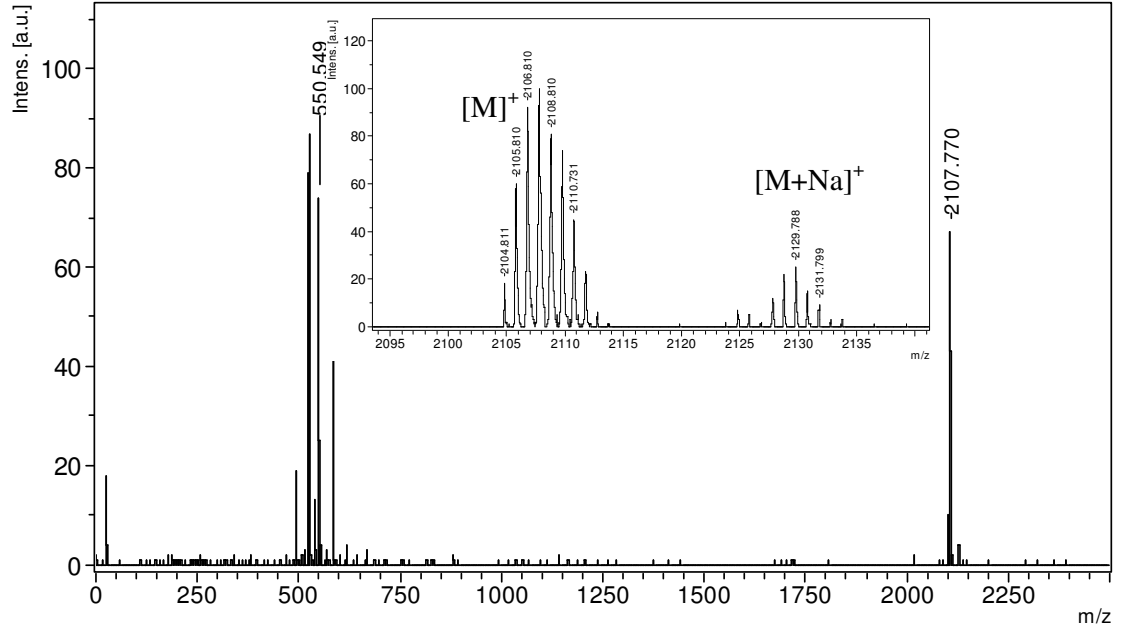
III.2.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenato çinko (II) (**10b**)

7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.050 g, 0.098 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.0054 g, 0.0245 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C’de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.0434 g (% 84.12), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3059-300 (Ar-CH), 2914-2860 (alifatik CH), 1717 (C=O lakton), 1602 (C=C), 1508-1464 (Ar C=C), 1294-1234 (Ar-O-Ar), 1122-1080 (Ar-O-C). **UV/Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 342 (5.05), 607 (omuz, 4.17), 675 (4.79).

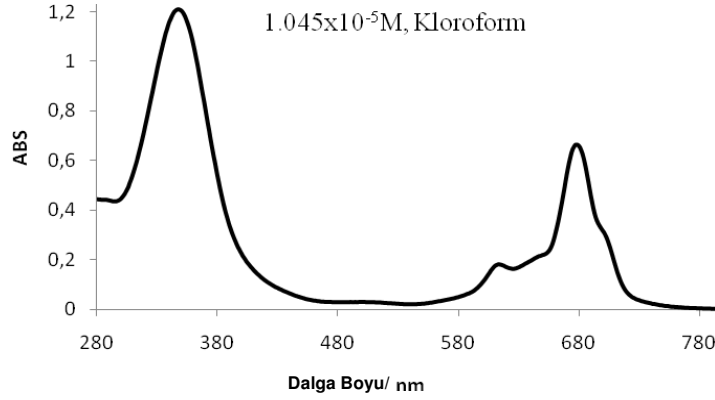
MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2105 $[M]^+$, 2106 $[M+H]^+$, 2107 $[M+2H]^+$, 2108 $[M+3H]^+$, 2128 $[M+Na]^+$. **Floresans ($CHCl_3$) λ_{max} (nm):** E_m ($1.0451 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 699; E_x ($1.0451 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 683, 700; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 24.



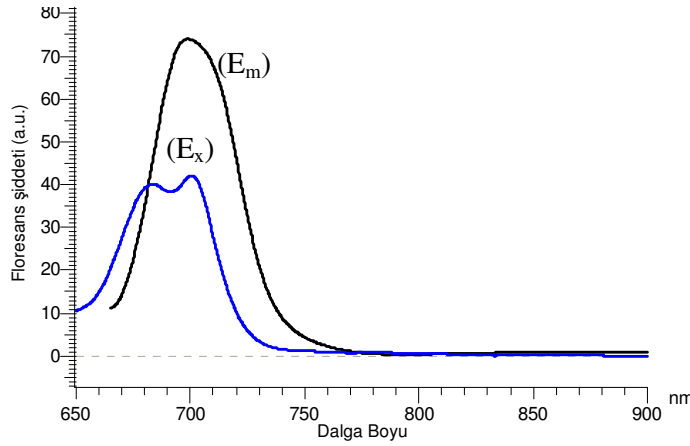
Şekil III.130 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-tağ-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**10b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.131 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-tağ-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**10b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.132 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**10b**)’nin UV/Vis Spektrumu

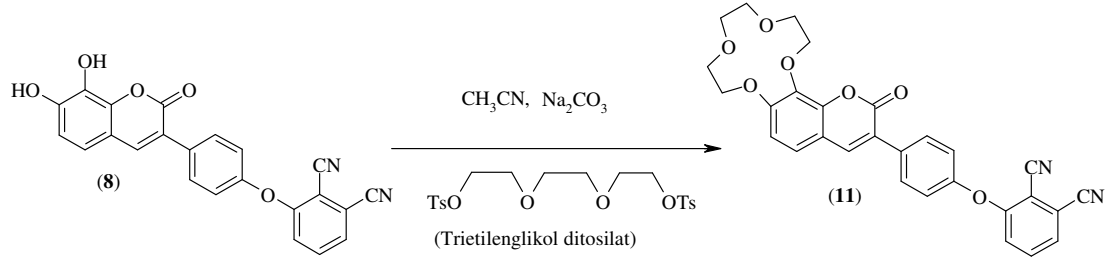


Şekil III.133 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**10b**)’nin Floresans Spektrumu

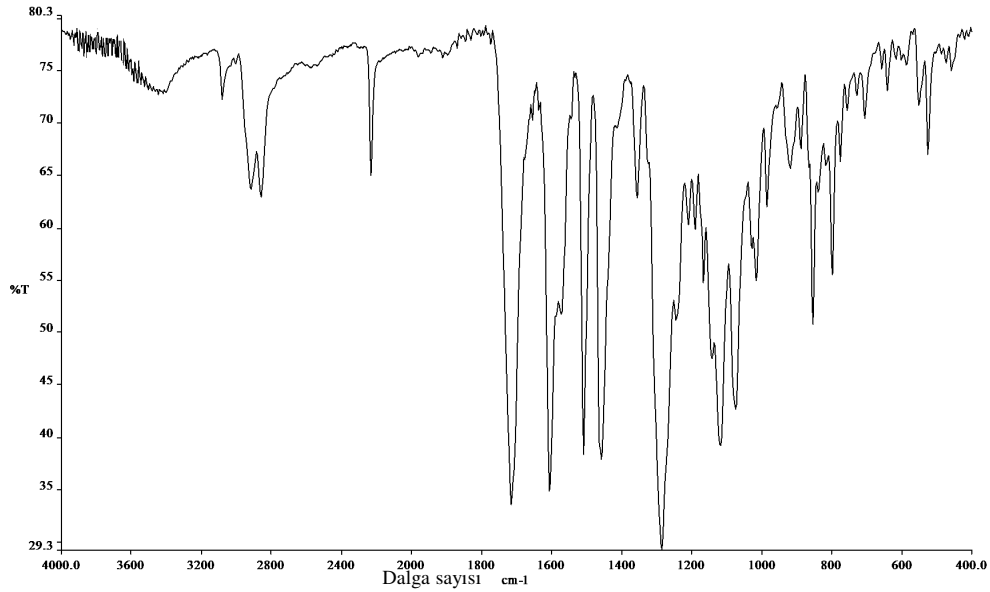
III.2.29. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol), trietilenglikolditosilat (1.158 g, 2.52 mmol) ve sodyum karbonat (0.535 g, 5.05 mmol) asetonitril içinde (100 ml), N₂ atmosferinde, 80-90°C’de, 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve asetonitril rotada buharlaştırıldı. Kalan ürün kloroformda çözüldü ve önce %5’lik HCl, sonra nötralleşene kadar su ile ekstrakte edildi. Kloroform rotaevaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.140 g (% 10.87), **E.N.:** 202-204°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3076 (Ar-CH), 2913-2861 (alifatik CH), 2232 (-C≡N), 1716 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1509-1458 (C=C), 1281 (Ar-O-Ar), 1118-1074 (Ar-C-O). **¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H :** 7.83 (s, 1H, lakton 4-H_c), 7.81 (bd, 2H, Ar-

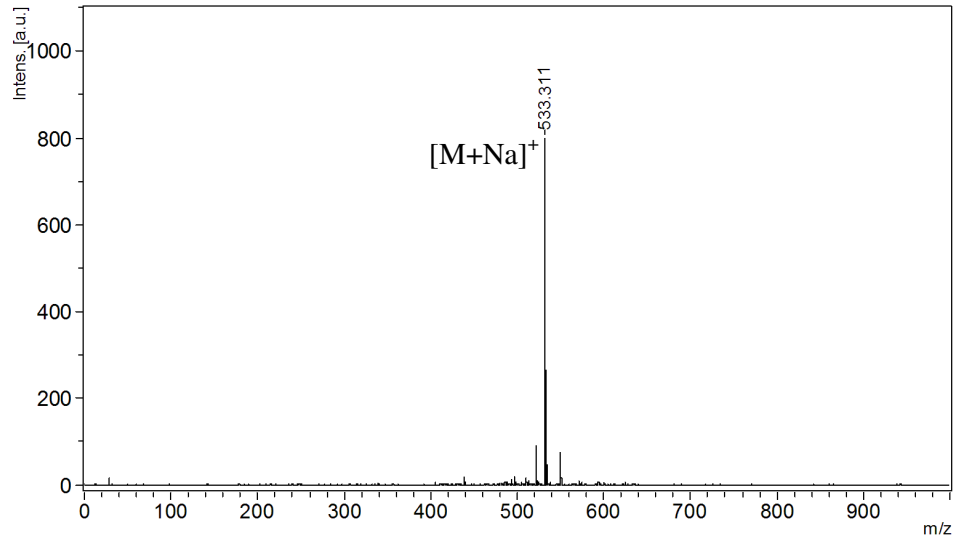
H_d), 7.64 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.53 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_f), 7.30 (bd, 1H, Ar-H_h), 7.23 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.19 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 6.94 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 4.46 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.29 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.03 (t, J=6 Hz, 2H, -OCCH₂), 3.90 (t, J=6 Hz, 2H, -OCCH₂), 3.87-3.75 (m, 4H, -OCCO(CH₂)₂). **UV/Vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ε):** 339 (4.09). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 533 [M+Na]⁺. **Floresans (CHCl₃) λ_{max} (nm):** E_m (1.0196.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 432; E_x (1.0196.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 348; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 93.



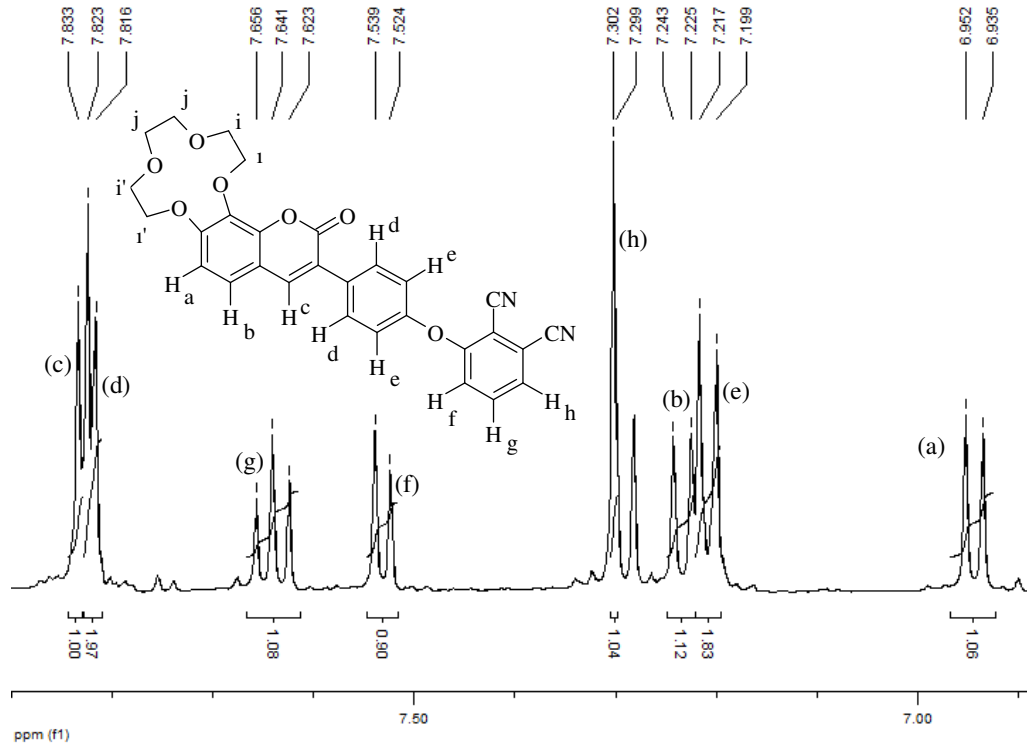
Şekil III.134 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in Sentezi



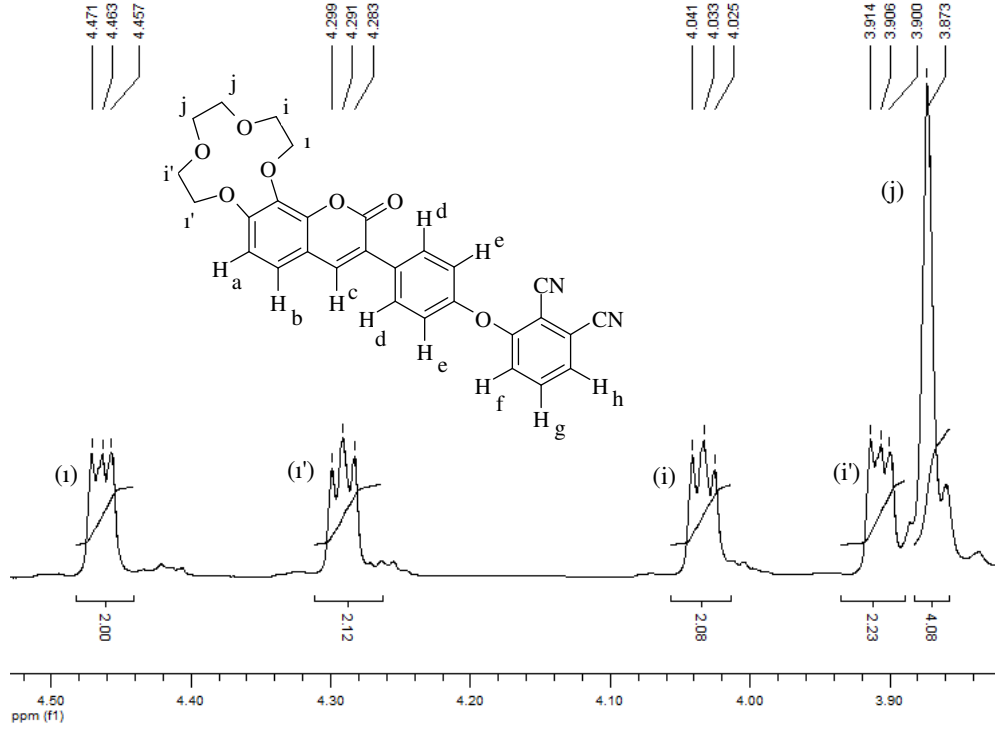
Şekil III.135 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in FT-IR Spektrumu



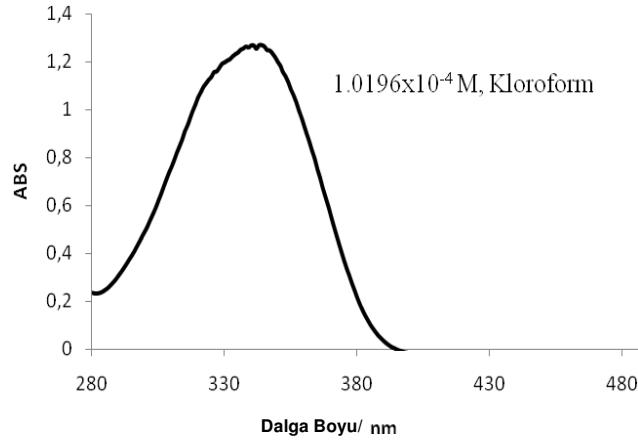
Şekil III.136 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in MALDI-TOF Spektrumu



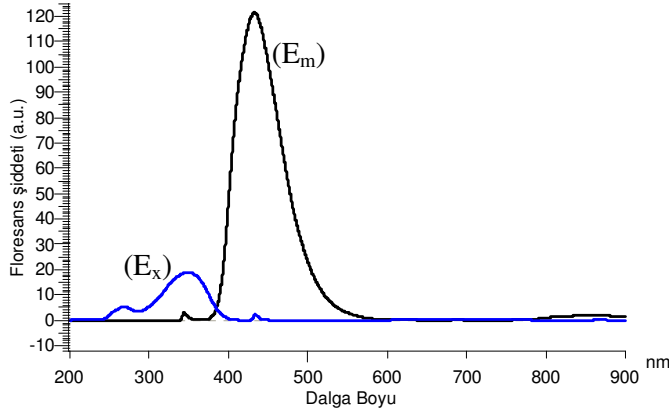
Şekil III.137 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.138 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



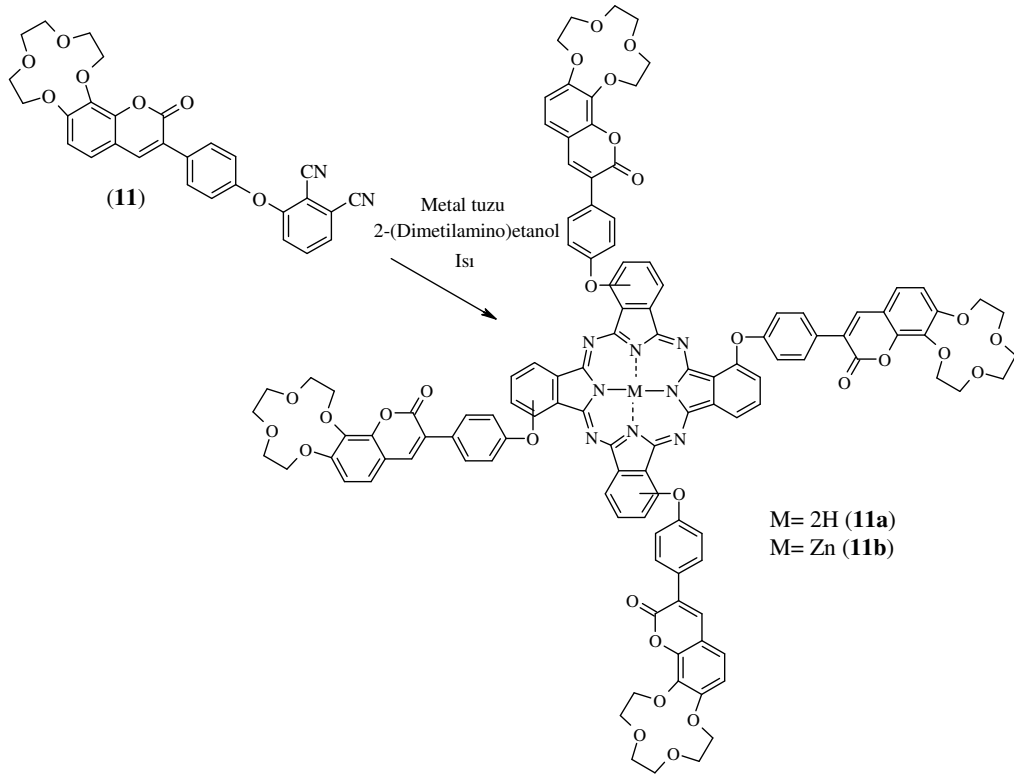
Şekil III.139 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)'in UV/Vis Spektrumu



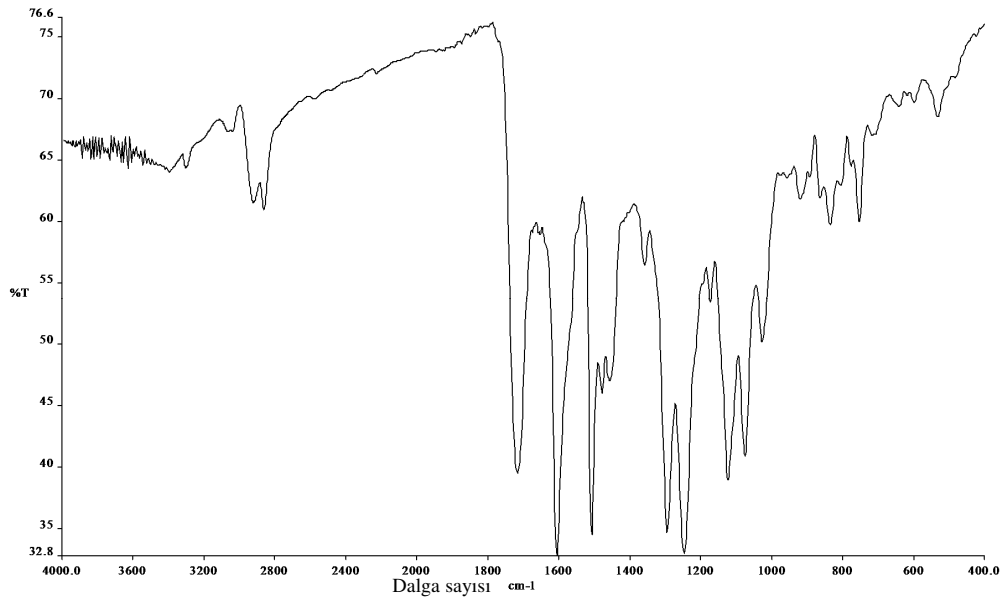
Şekil III.140 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**)'in Floresans Spektrumu

III.2.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**11a**)

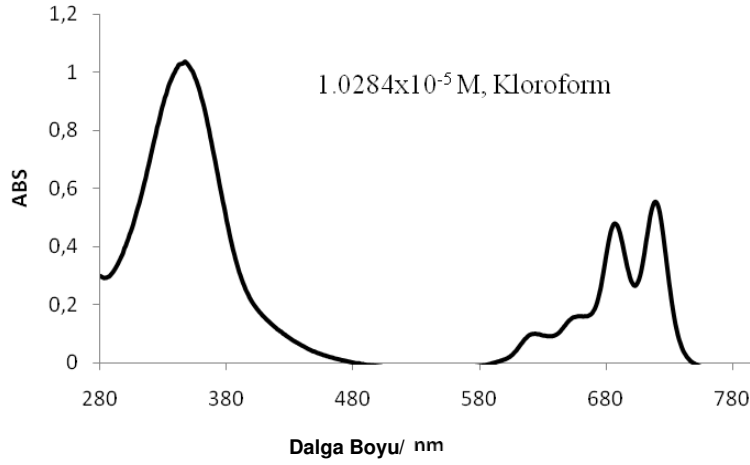
7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.196 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.023 g (% 23), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3288 (-NH), 3053-3046 (Ar-CH), 2924-2861 (alifatik CH), 1715 (C=O lakton), 1603 (C=C), 1507-1452 (Ar C=C), 1294-1246 (Ar-O-Ar), 1122-1074 (Ar-O-C). **UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 339 (4.99), 614 (omuz, 3.83), 648 (omuz, 4.10), 684 (4.65), 717 (4.72). **Floresans (CHCl_3) λ_{max} (nm):** E_m ($1.0284 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 730; E_x ($1.0284 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 693, 725; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 13.



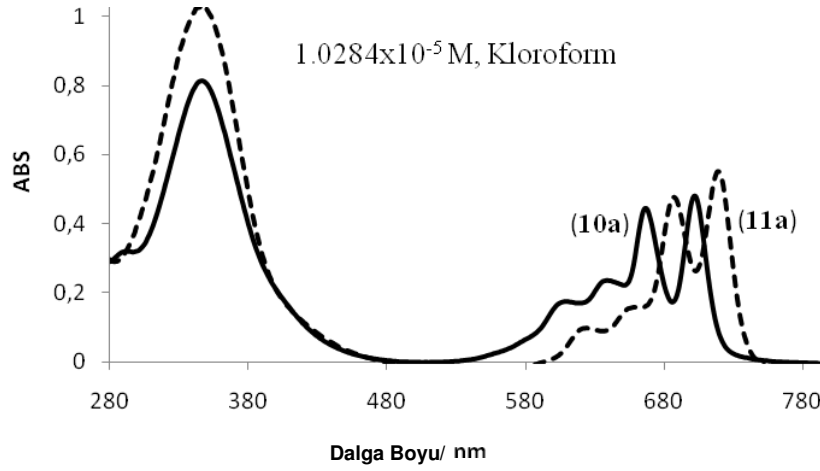
Şekil III.141 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (11a) ve Çinko Kompleksinin (11b) Sentezi



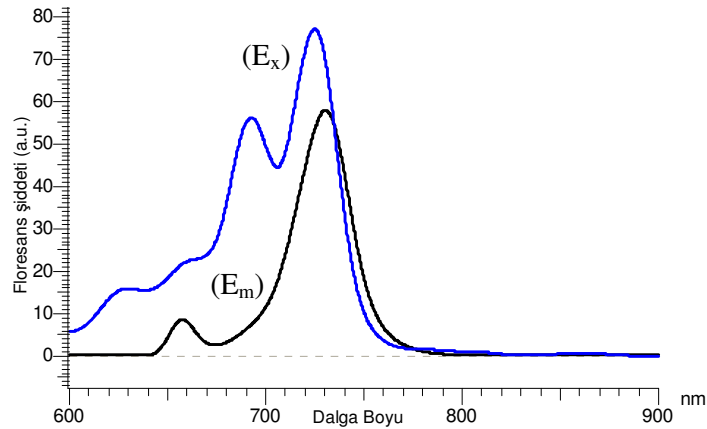
Şekil III.142 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (11a)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.143 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**11a**)’nın UV/Vis Spektrumu



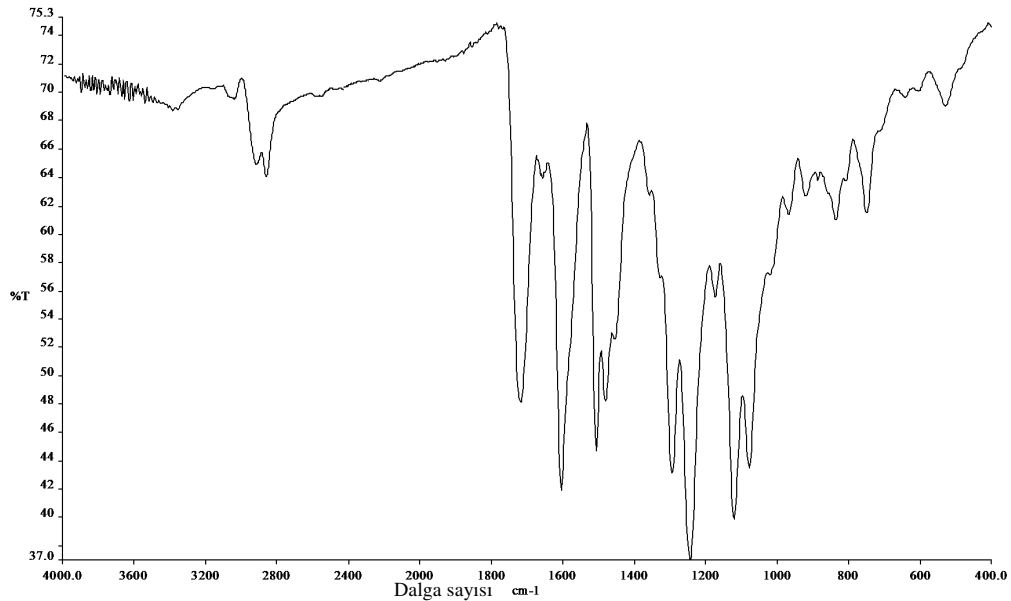
Şekil III.144 (10a) ve (11a)’nın UV/Vis Spektrumu



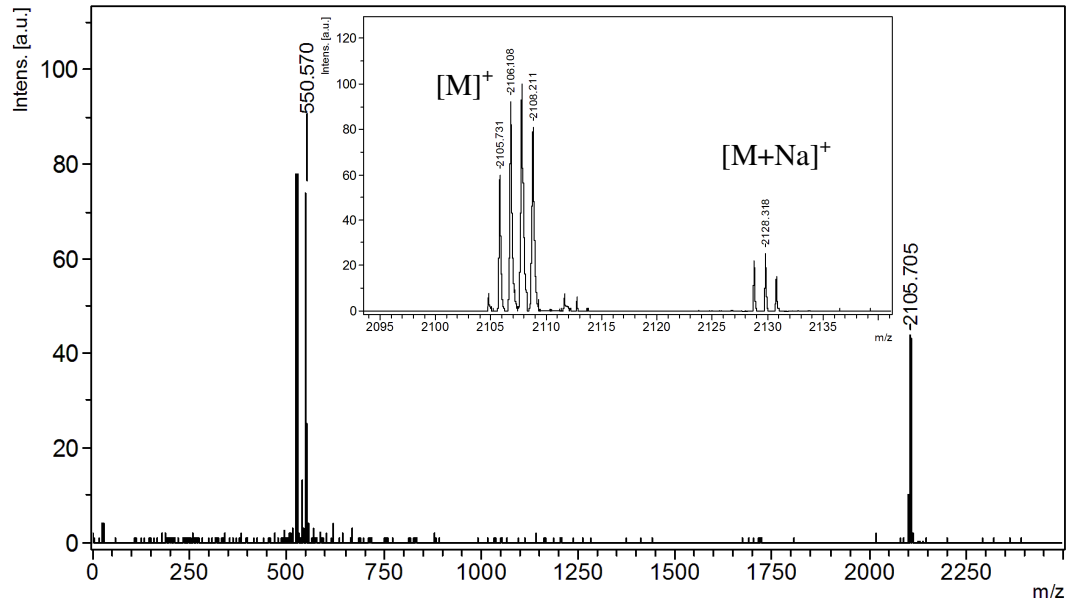
Şekil III.145 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (**11a**)’nın Floresans Spektrumu

III.2.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (**11b**)

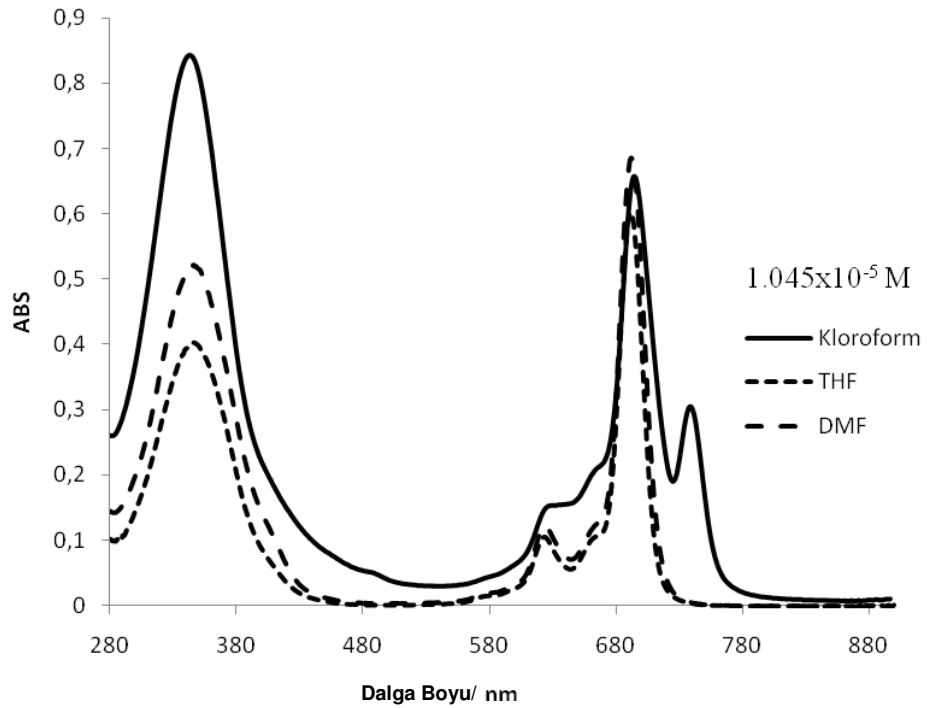
7,8-(12-Ta-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.104 g, 0.204 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.011 g, 0.051 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0821 g (% 76.5), **E.N.** >300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3048-3016 (Ar-CH), 2913-2859 (alifatik CH), 1717 (C=O lakton), 1603 (C=C), 1505-1479 (Ar C=C), 1294-1242 (Ar-O-Ar), 1120-1077 (Ar-O-C). **UV/Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 337 (4.90), 620 (omuz, 4.11), 658 (omuz, 4.26), 692 (4.79), 736 (omuz, 4.45). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 341 (4.69), 621 (omuz, 4.05), 691 (4.81). **MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z:** 2105 [M]⁺, 2106 [M+H]⁺, 2107 [M+2H]⁺, 2108 [M+3H]⁺, 2128 [M+Na]⁺. **Floresans (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.045.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 705, 749; E_x (1.045.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 715, 749; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 14. **Floresans (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.045.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 707; E_x (1.045.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 698; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 16.



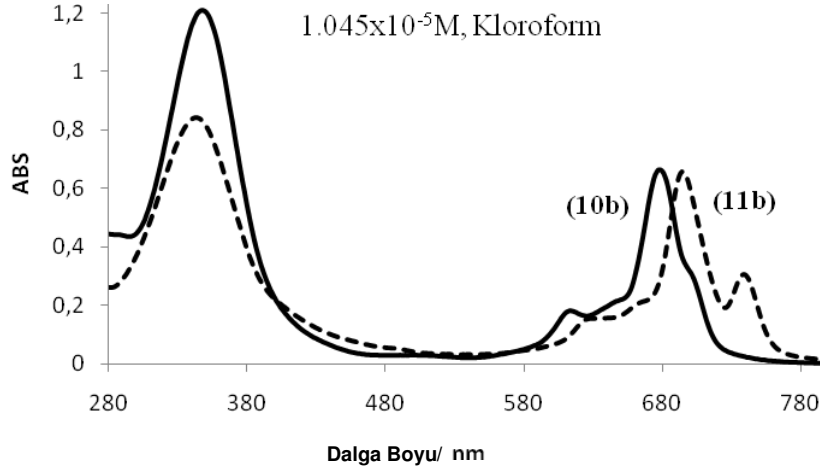
Şekil III.146 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (**11b**)'nin FT-IR Spektrumu



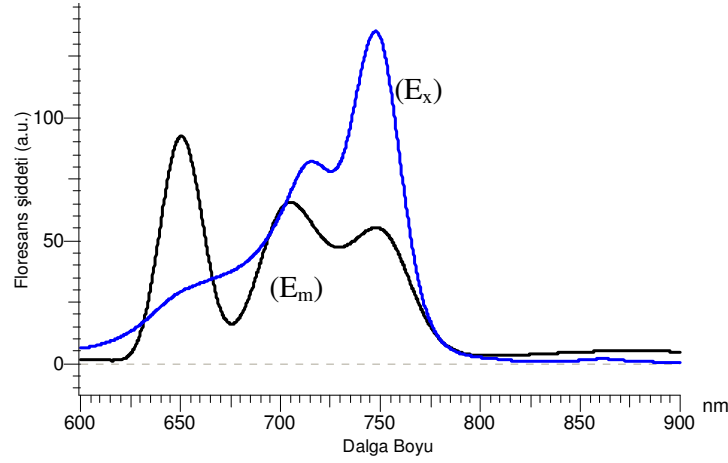
Şekil III.147 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**11b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



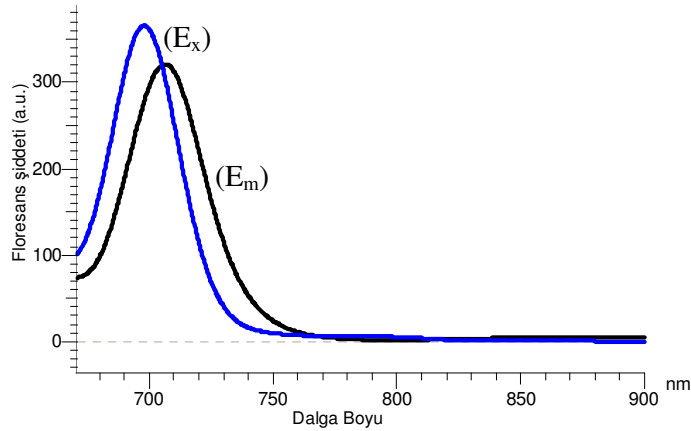
Şekil III.148 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**11b**)'nin UV/Vis Spektrumu



Şekil III.149 (10b) ve (11b)'nin UV/Vis Spektrumu



Şekil III.150 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (11b)'nin Kloroform İçinde Floresans Spektrumu

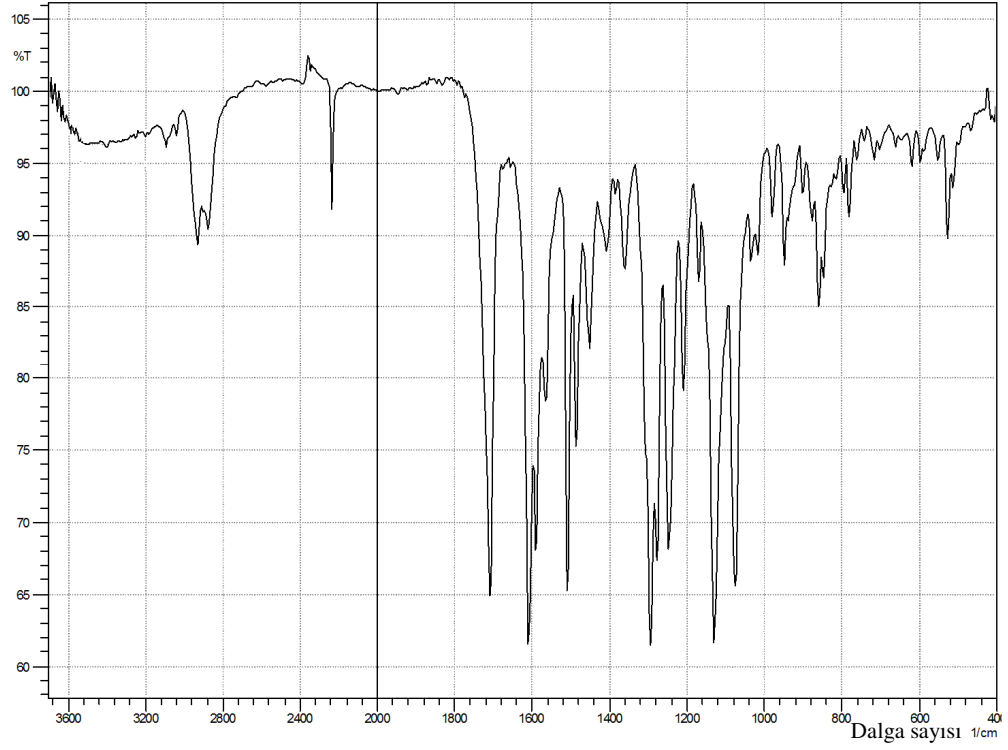


Şekil III.151 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (11b)'nin DMF İçinde Floresans Spektrumu

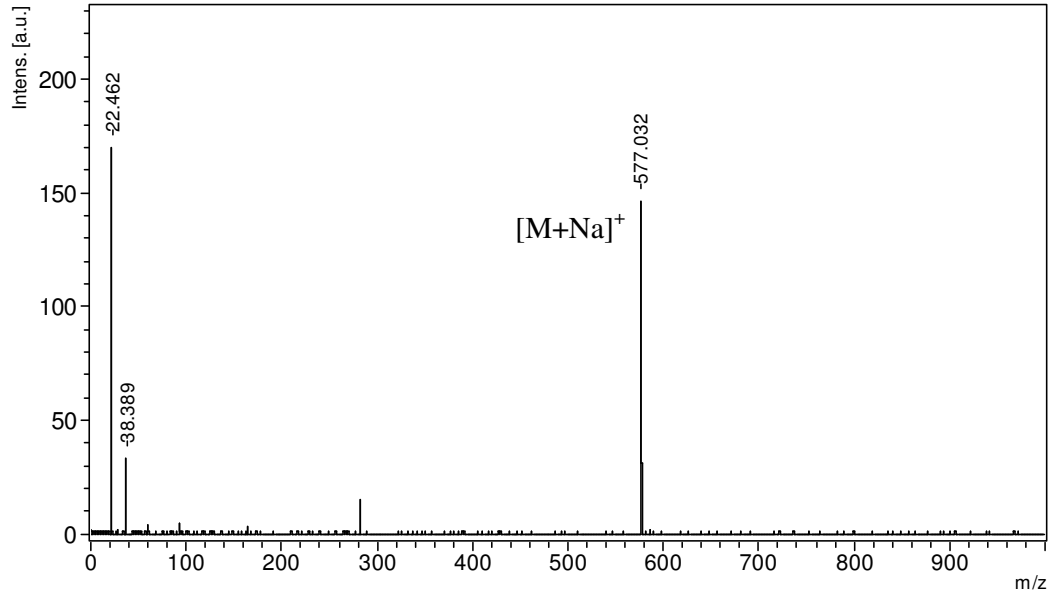
7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol),

Reaction scheme showing the synthesis of compound **12** from compound **5** using Tetraäthylenglykol ditosilat (1,4-bis(4-toluenesulfonyloxy)butane-1,4-diol) in CH_3CN with Na_2CO_3 .

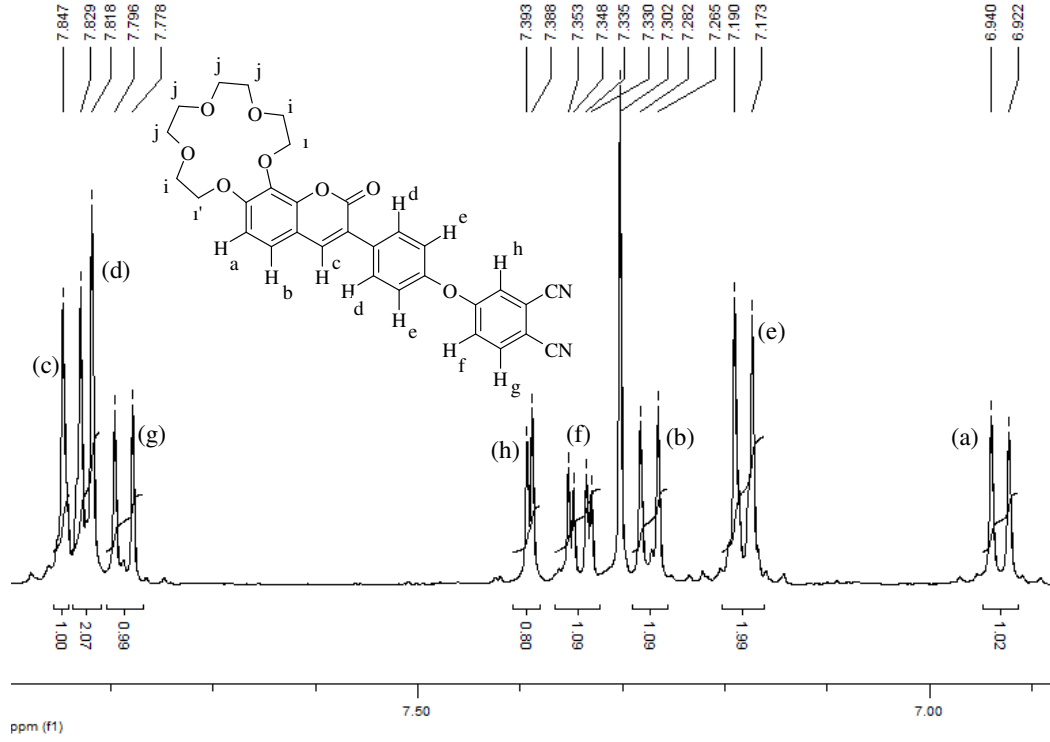
194



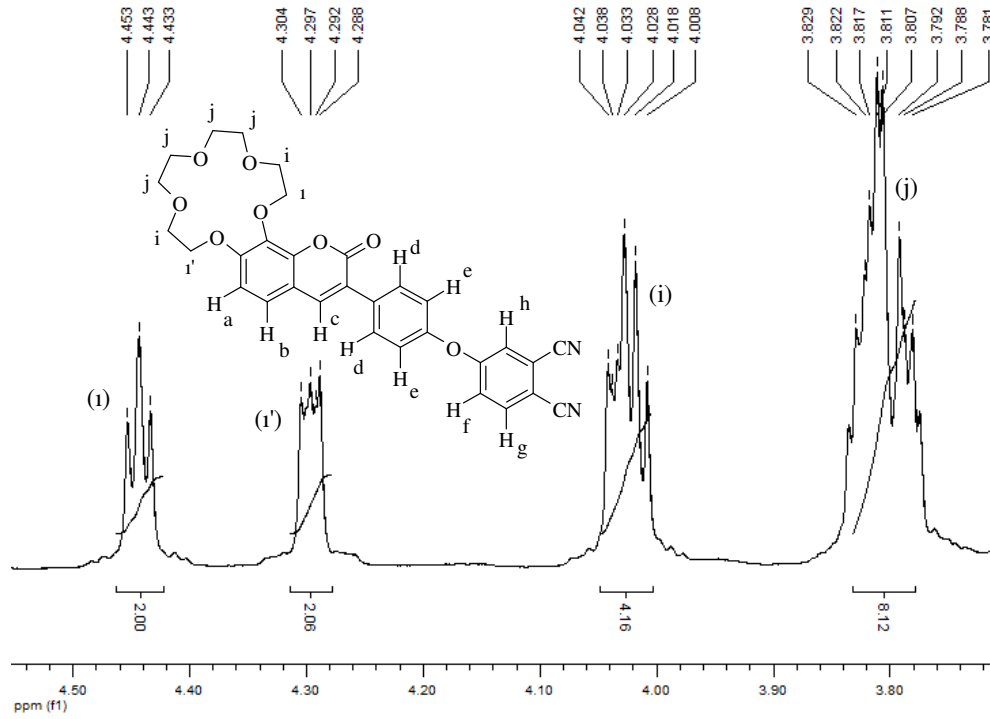
Şekil III.153 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**)'nin FT-IR Spektrumu



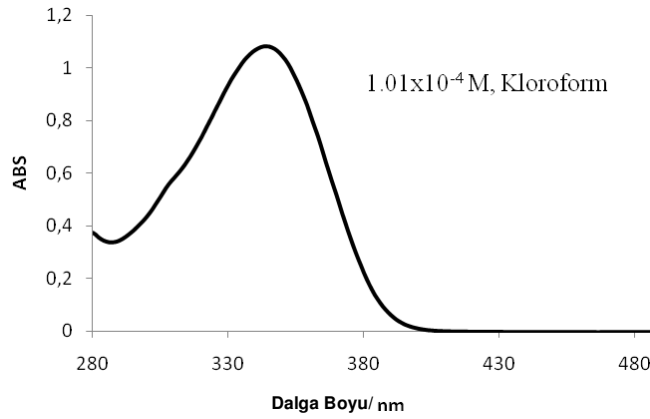
Şekil III.154 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



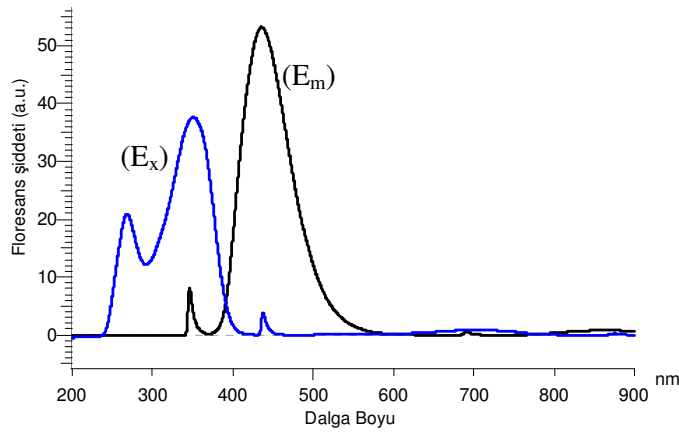
Şekil III.155 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin ¹H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.156 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12)'nin ¹H-NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



Şekil III.157 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**)'nin UV/Vis Spektrumu

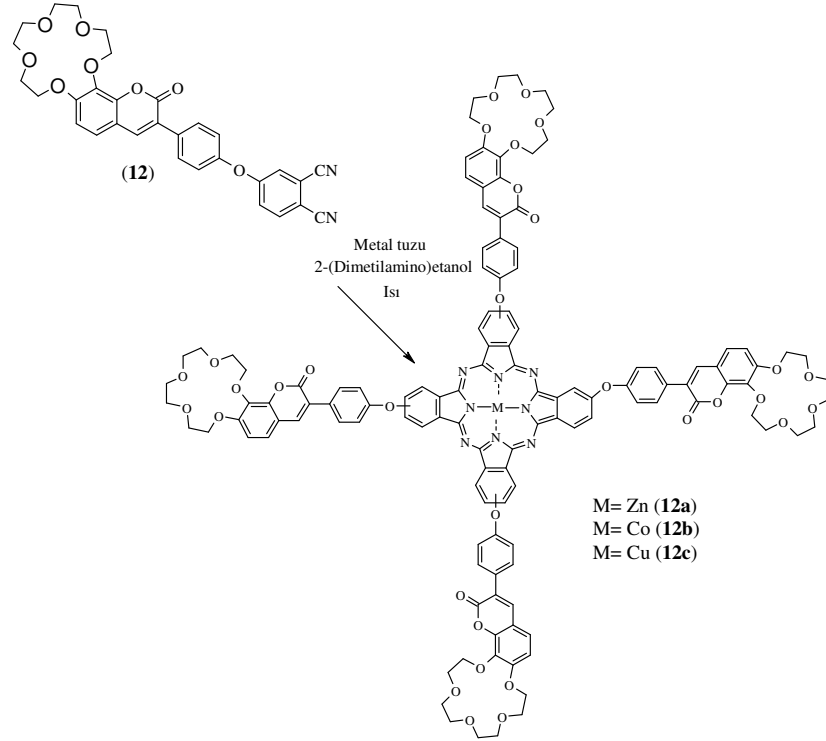


Şekil III.158 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**)'nin Floresans Spektrumu

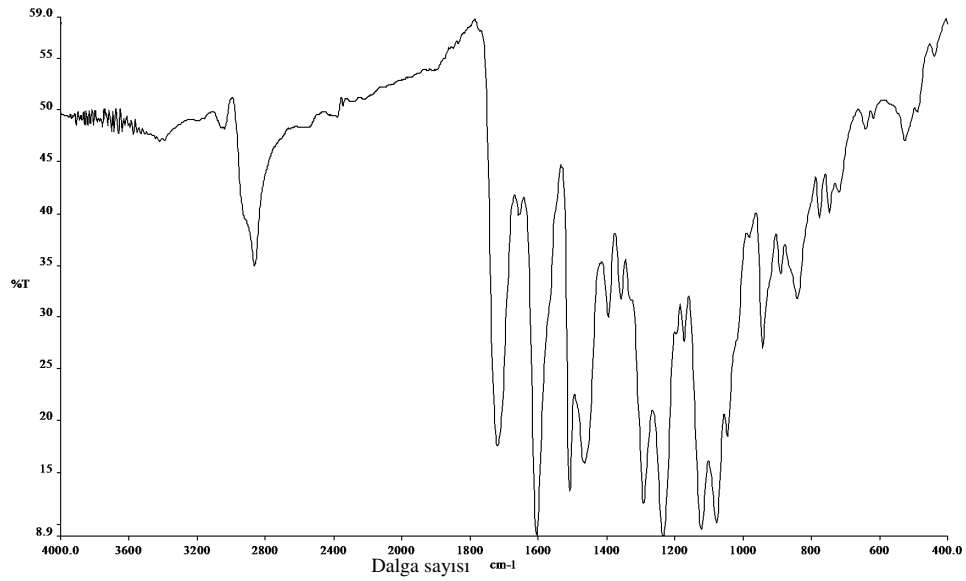
III.2.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**12a**)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Zn(AcO)₂·2H₂O (0.01 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0886 g (% 86.08), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3036 (Ar-CH), 2863 (alifatik CH), 1719 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1508-1463 (Ar C=C), 1291-1233 (Ar-O-Ar), 1122-1077 (Ar-O-C). **UV/Vis**

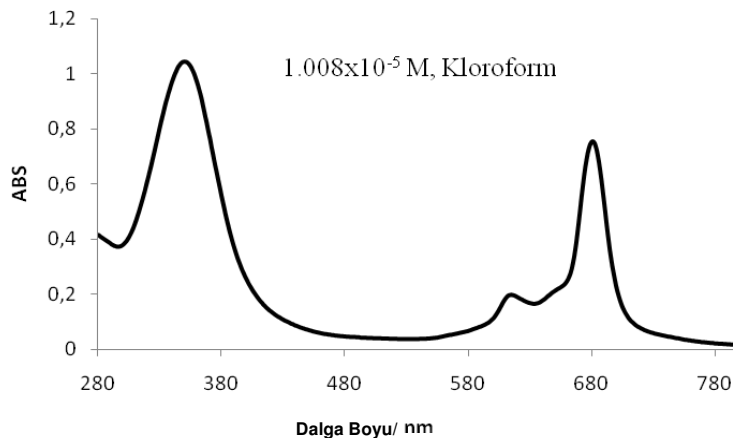
(CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 345 (5.01), 609 (omuz, 4.24), 679 (4.87). Floresans (CHCl₃) λ_{max} (nm): E_m (1.008.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 693; E_x (1.008.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 695; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 14.



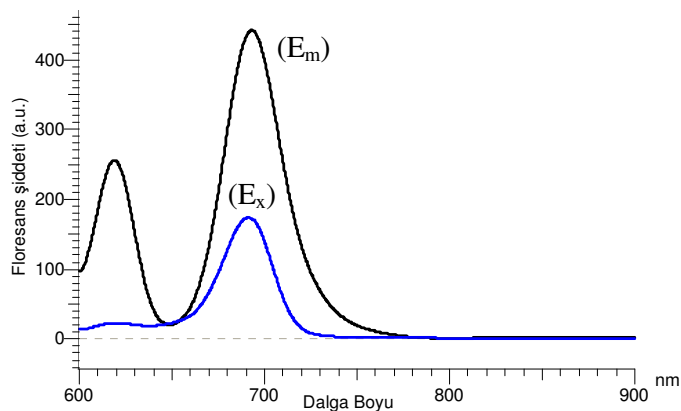
Şekil III.159 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaniyan Metal Komplekslerinin (**12a**, **12b** ve **12c**) Sentezi



Şekil III.160 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaniyanato çinko (II) (**12a**)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.161 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**12a**)’nın UV/Vis Spektrumu

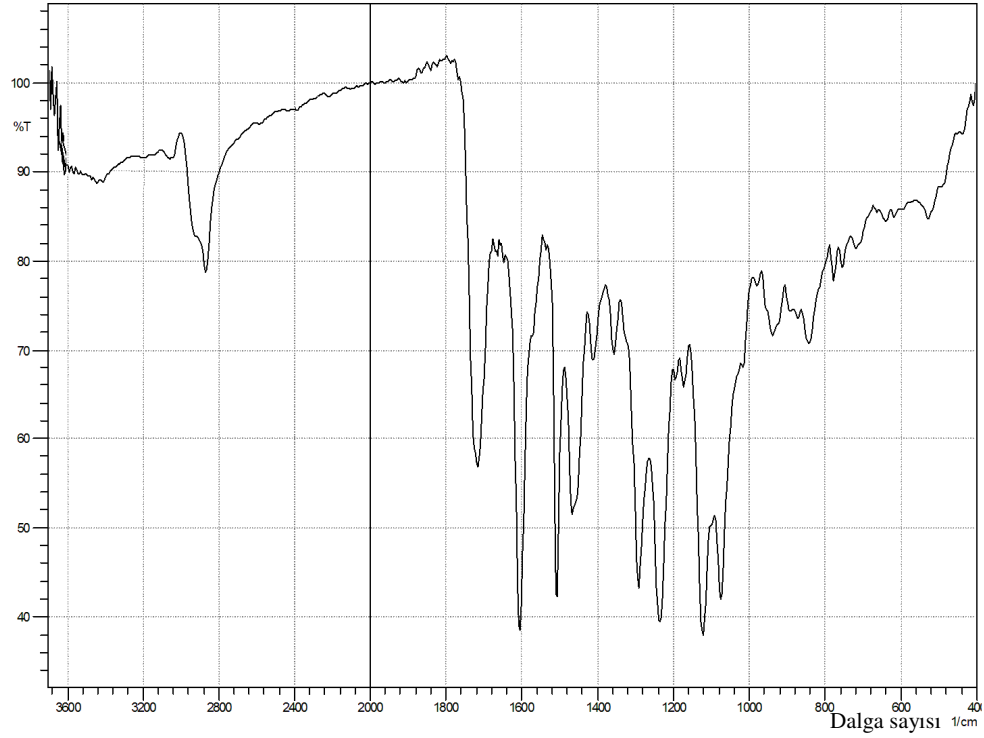


Şekil III.162 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**12a**)’nın Floresans Spektrumu

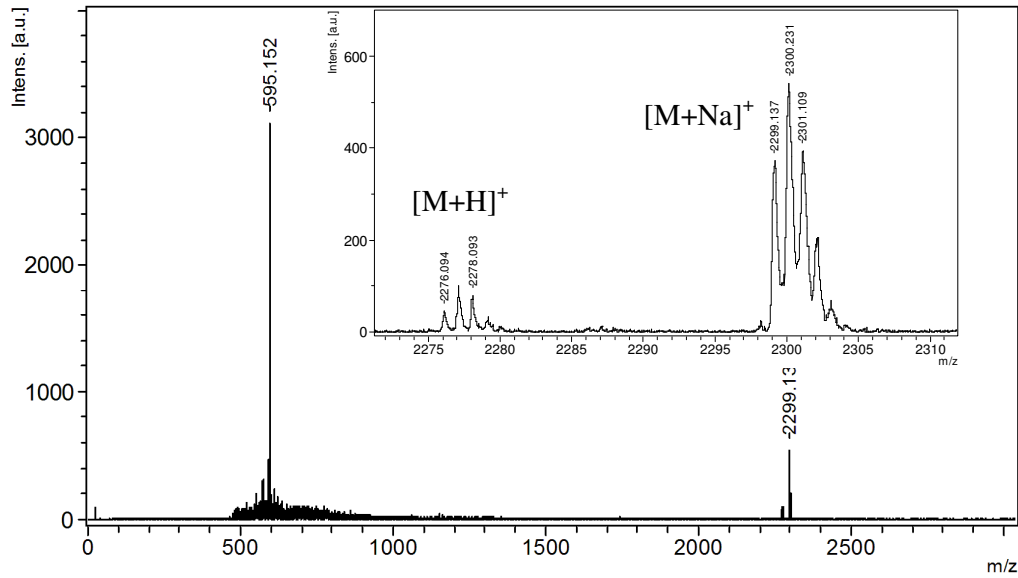
III.2.34. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**12b**)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Co(AcO)₂.4H₂O (0.0112 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C’de, 24 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimat çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.0629 g (% 61.27), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), ν_{max} /(cm⁻¹):** 3085-3050 (Ar-CH), 2958-2874 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1512-1465 (Ar C=C), 1295-1240 (Ar-O-Ar), 1120-1040 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMF)**

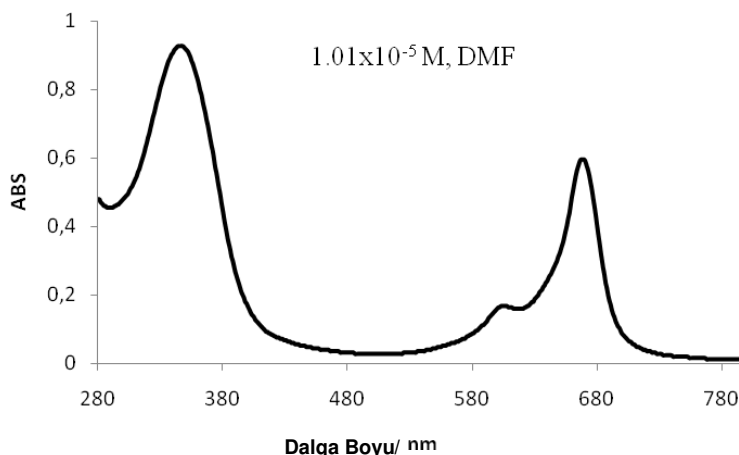
λ_{max} (nm) (log ϵ): 339 (4.95), 595 (omuz, 4.14), 665 (4.76). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matrisi) m/z: 2276 [M+H]⁺, 2277 [M+2H]⁺, 2278 [M+3H]⁺, 2299 [M+Na+H]⁺, 2300 [M+Na+2H]⁺.



Şekil III.163 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**12b**)'nin FT-IR Spektrumu



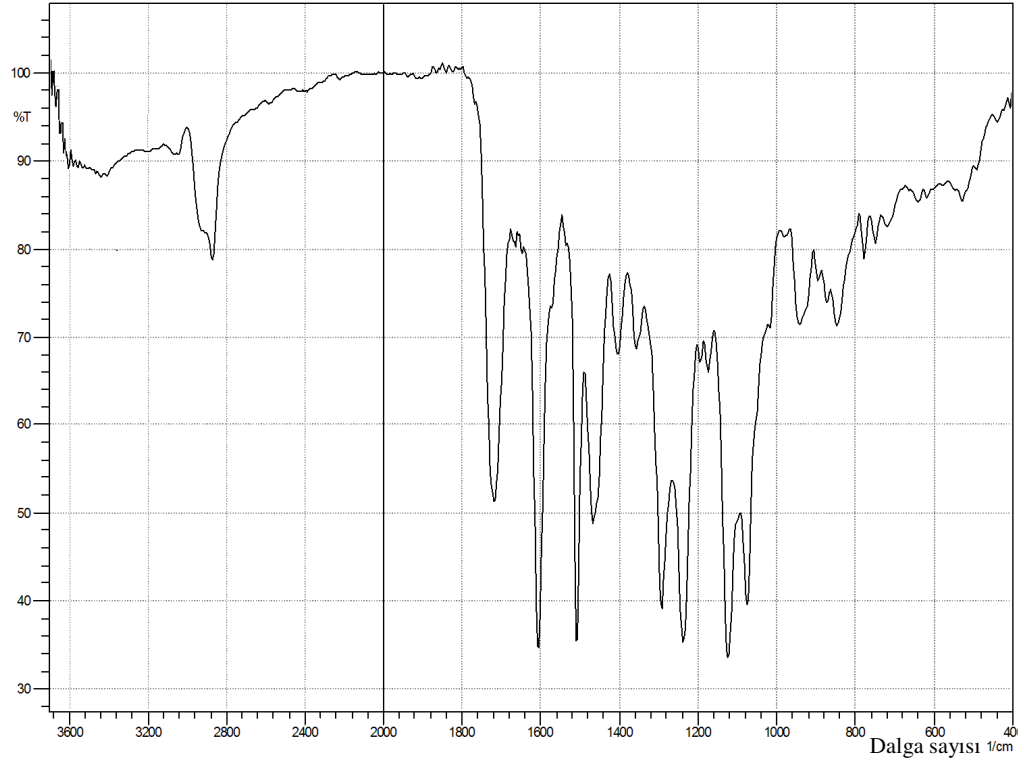
Şekil III.164 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**12b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



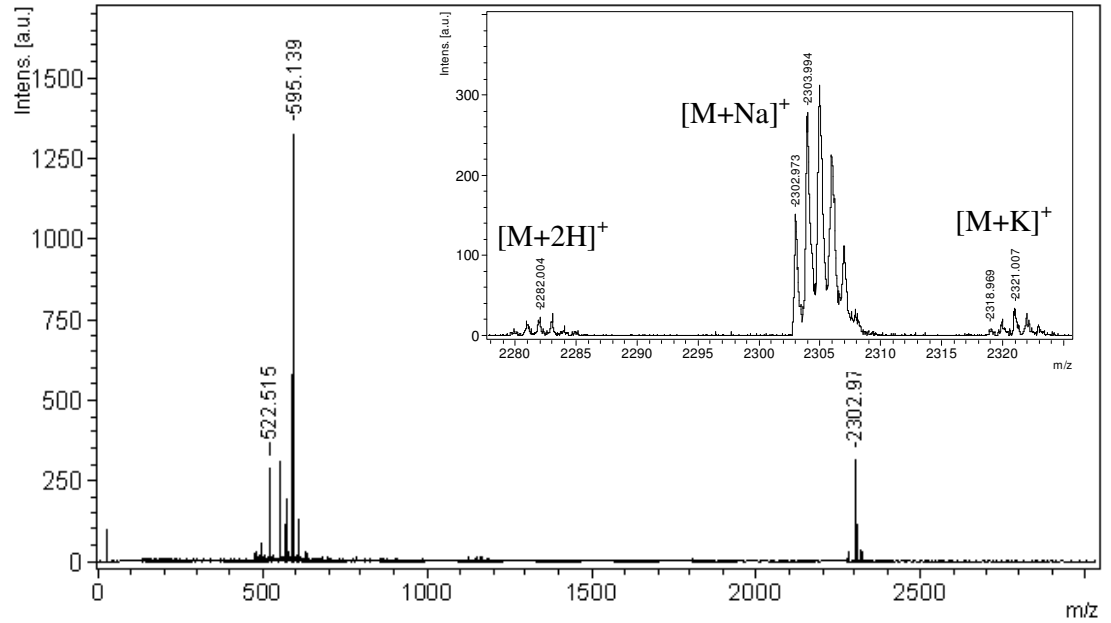
Şekil III.165 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**12b**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**12c**)

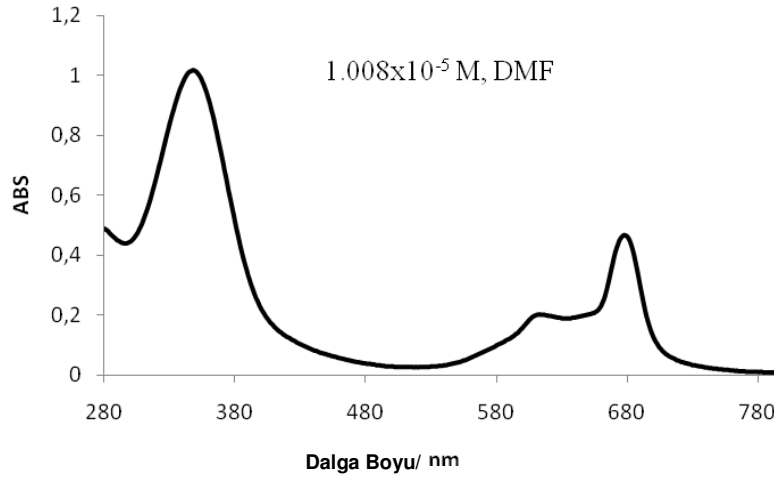
7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Cu(AcO)₂ (0.0082 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C’de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimat çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.0625 g (% 60.75), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3080-3065 (Ar-CH), 2960-2848 (alifatik CH), 1722 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1510-1445 (Ar C=C), 1295-1238 (Ar-O-Ar), 1120-1040 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 341 (4.99), 603 (omuz, 4.24), 673 (4.64). **MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matrisi) m/z:** 2281 [M+2H]⁺, 2282 [M+3H]⁺, 2303 [M+Na]⁺, 2304 [M+Na+H]⁺, 2319 [M+K]⁺, 2320 [M+K+H]⁺.



Şekil III.166 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**12c**)'nin FT-IR Spektrumu



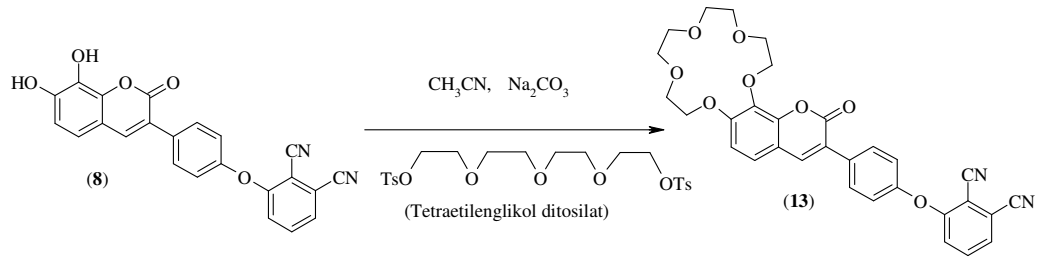
Şekil III.167 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**12c**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



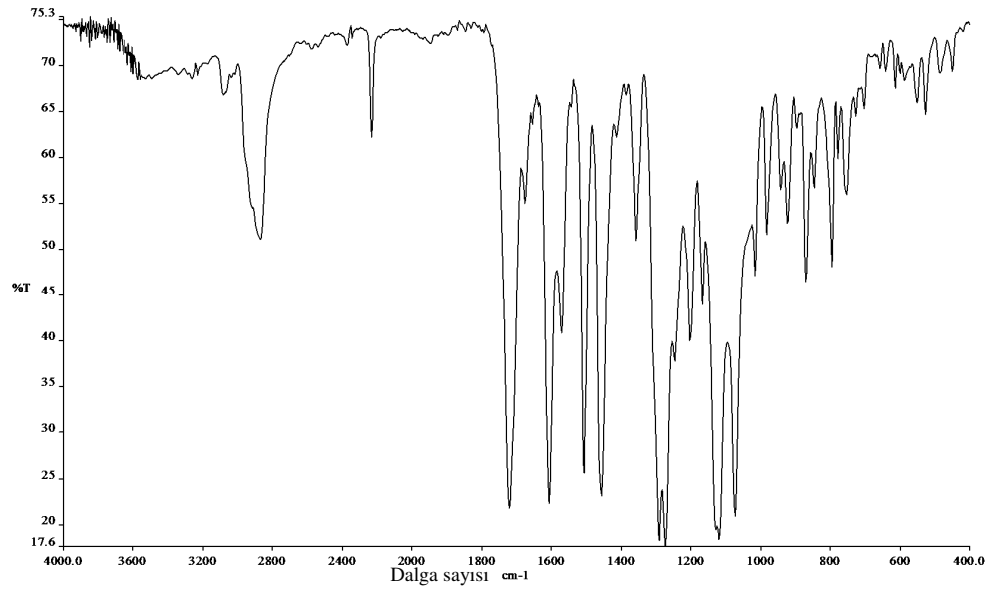
Şekil III.168 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**12c**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.36. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**)

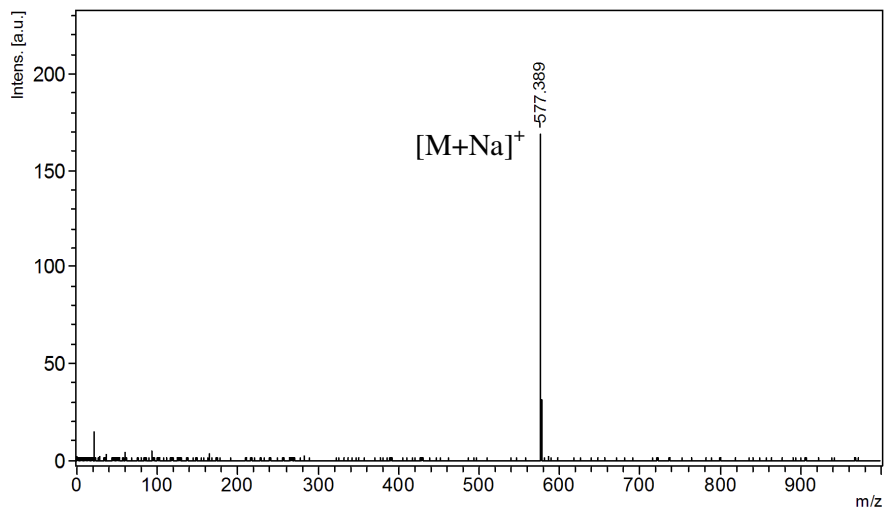
7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol), tetraetilenglikolditosilat (1.2691 g, 2.52 mmol) ve sodyum karbonat (0.5354 g, 5.05 mmol) asetonitril içinde (100 ml), N₂ atmosferinde, 80-90°C’de, 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve asetonitril rotada buharlaştırıldı. Kalan ürün kloroformda çözüldü ve önce %5’lik HCl, sonra nötralleşene kadar su ile ekstrakte edildi. Kloroform rotaevaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.340 g (% 24.3), **E.N.:** 170°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3070 (Ar-CH), 2870 (alifatik CH), 2230 (-C≡N), 1720 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1507-1457 (Ar C=C), 1292-1272 (Ar-O-Ar), 1119-1074 (Ar-O-C). **¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.83 (s, 1H, lakton 4-H_c), 7.81 (bd, 2H, Ar-H_d), 7.64 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H_g), 7.53 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_f), 7.27 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_h), 7.22 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_b), 7.20 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_e), 6.93 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H_a), 4.43 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.29 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH₂), 4.04-4.01 (m, 4H, -OC(CH₂)₂), 3.83-3.78 (m, 8H, -OCCO(CH₂)₂O(CH₂)₂). **UV/Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 340 (4.06). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 577 [M+Na]⁺. **Floresans (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.0108.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 436; E_x (1.0108.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 348; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 96.



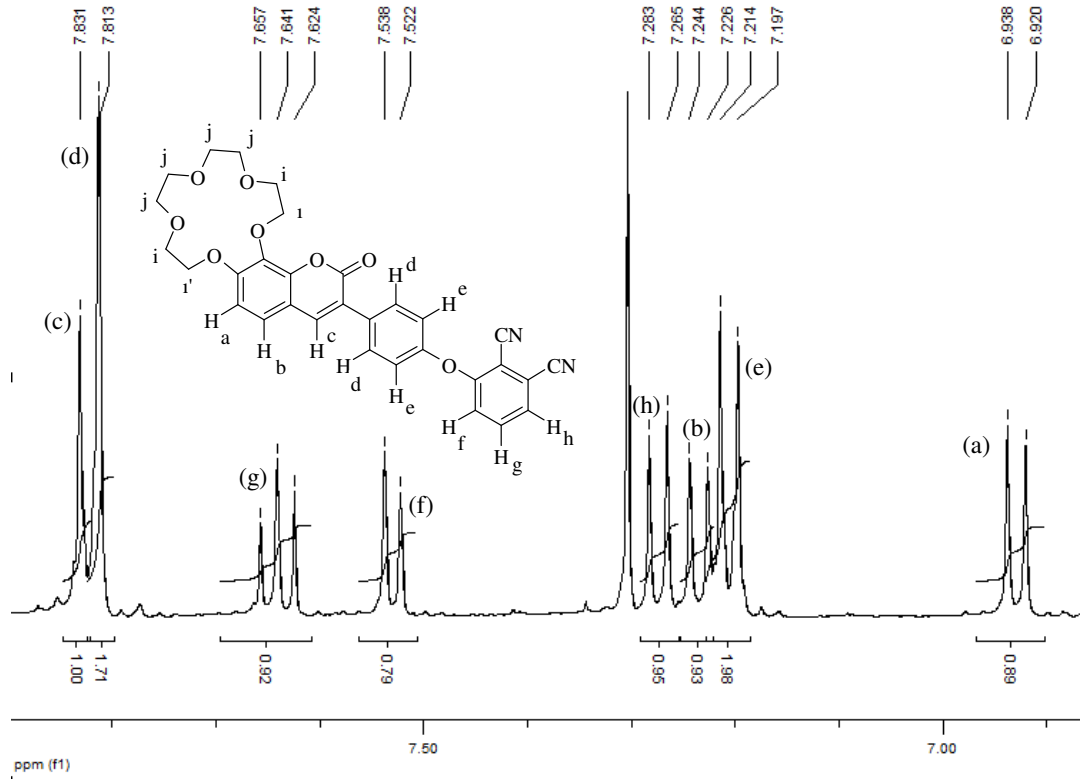
Şekil III.169 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)'ün Sentezi



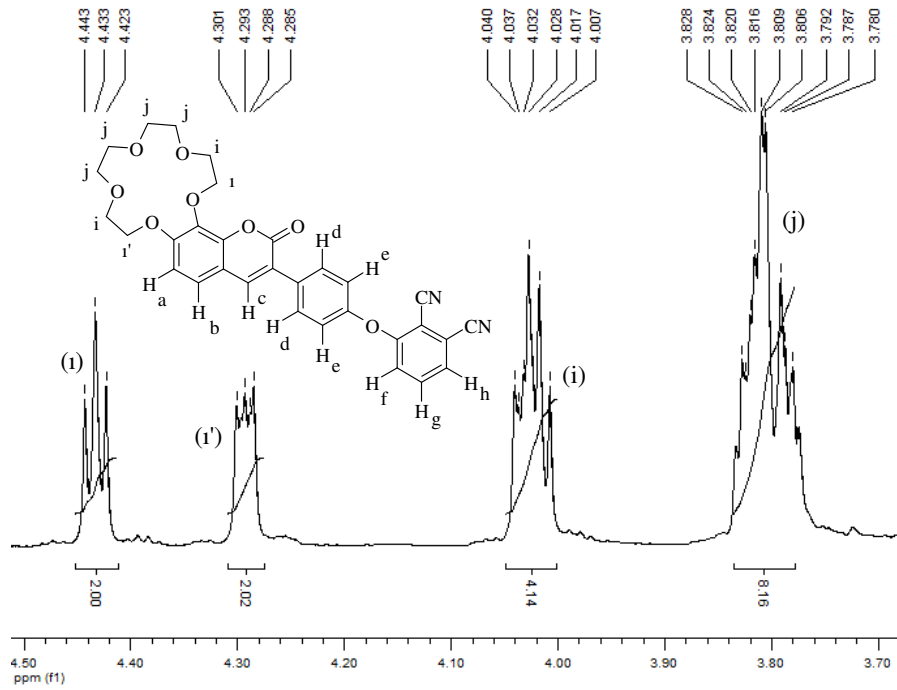
Şekil III.170 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)'ün FT-IR Spektrumu



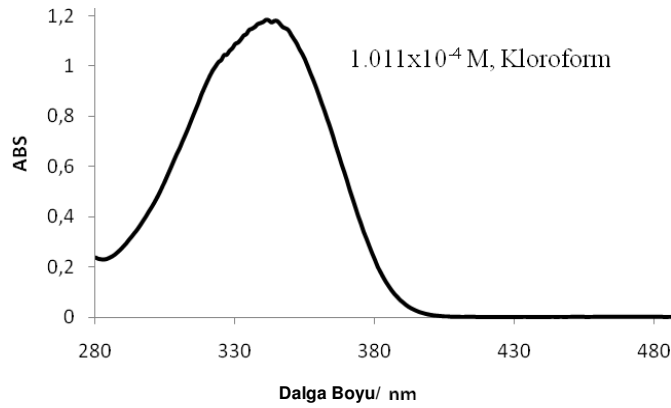
Şekil III.171 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)'ün MALDI-TOF Spektrumu



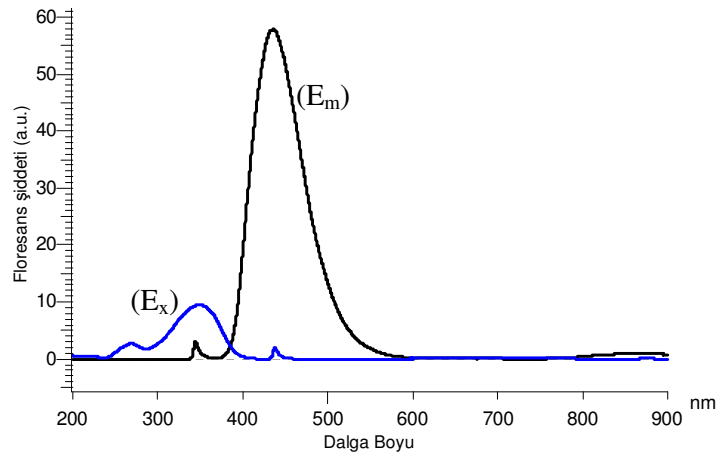
Şekil III.172 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)'ün ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik bölge)



Şekil III.173 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)'ün ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik bölge)



Şekil III.174 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**)'ün UV/Vis Spektrumu

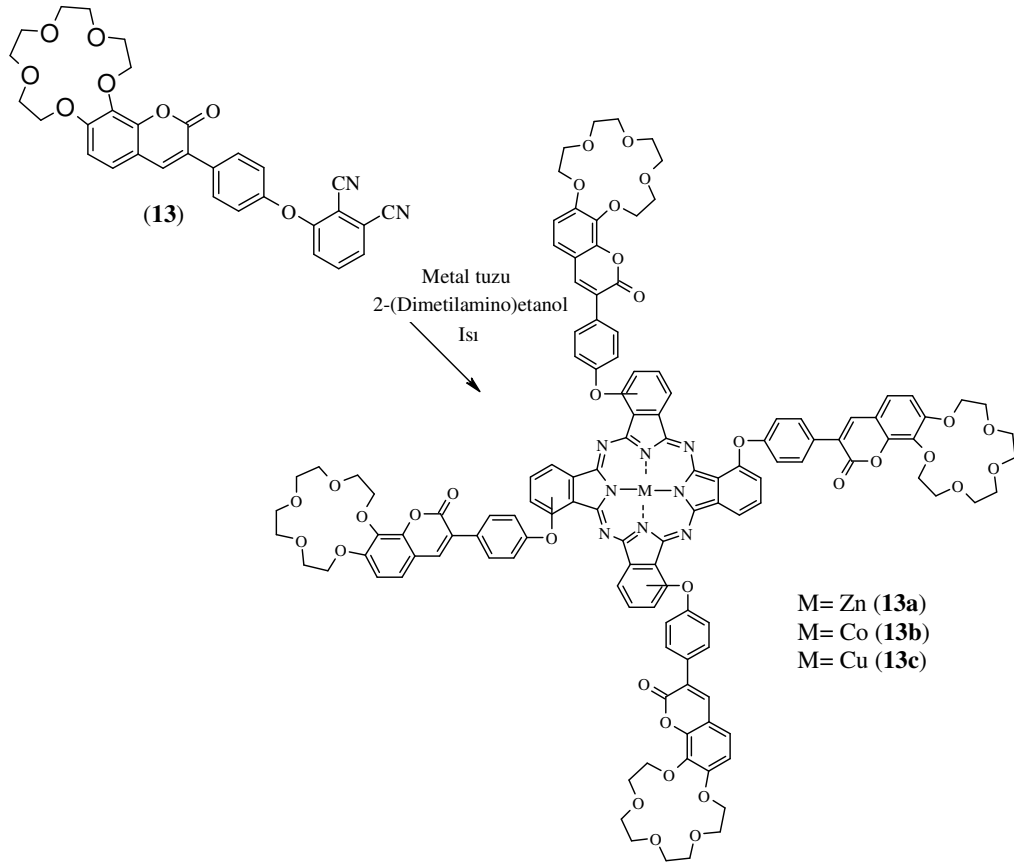


Şekil III.175 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**)'ün Floresans Spektrumu

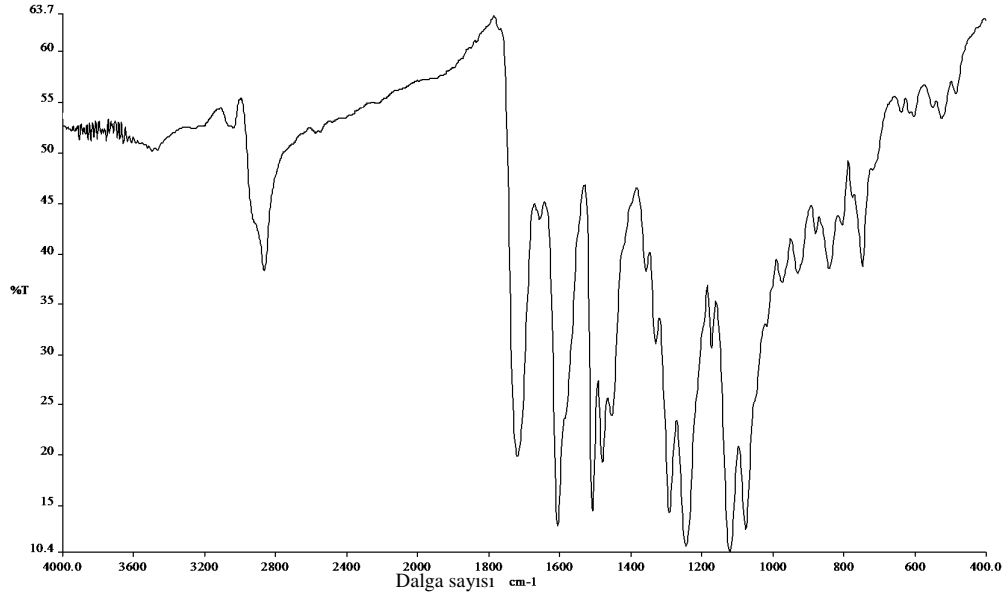
III.2.37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**13a**)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Zn(AcO)₂.2H₂O (0.01 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.057 g (% 55.38), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3053 (Ar-CH), 2863 (alifatik CH), 1719 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1507-1479 (Ar C=C), 1292-1244 (Ar-O-Ar), 1122-1076 (Ar-O-C). **UV/Vis**

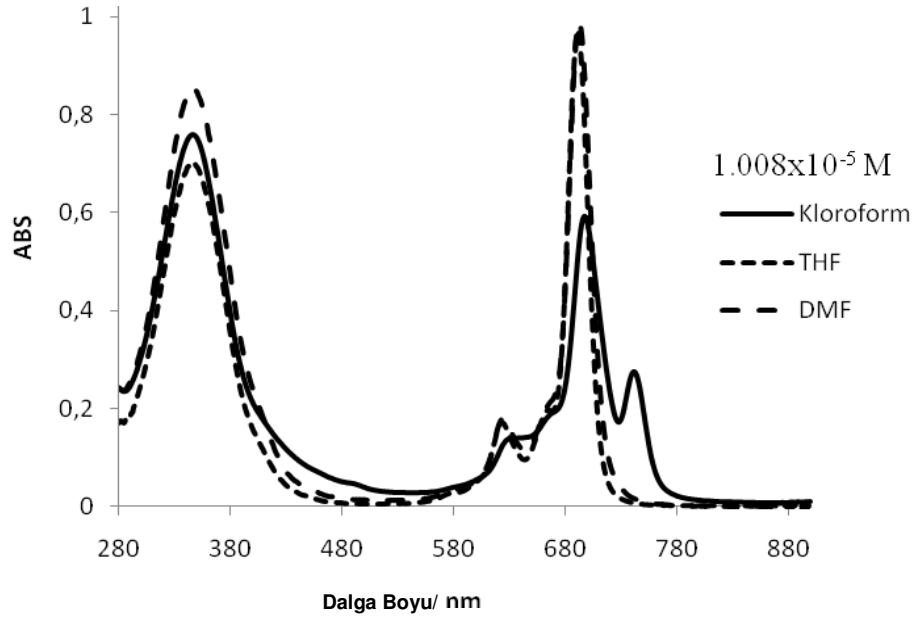
(CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 339 (4.86), 623 (omuz, 4.08), 659 (omuz, 4.21), 695 (4.76), 739 (omuz, 4.42). UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 341 (4.92), 620 (omuz, 4.21), 691 (4.99). Floresans (CHCl₃) λ_{max} (nm): E_m (1.008.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 705, 750; E_x (1.008.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 718, 751; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 10. Floresans (DMF) λ_{max} (nm): E_m (1.008.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 702; E_x (1.008.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 697; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 11.



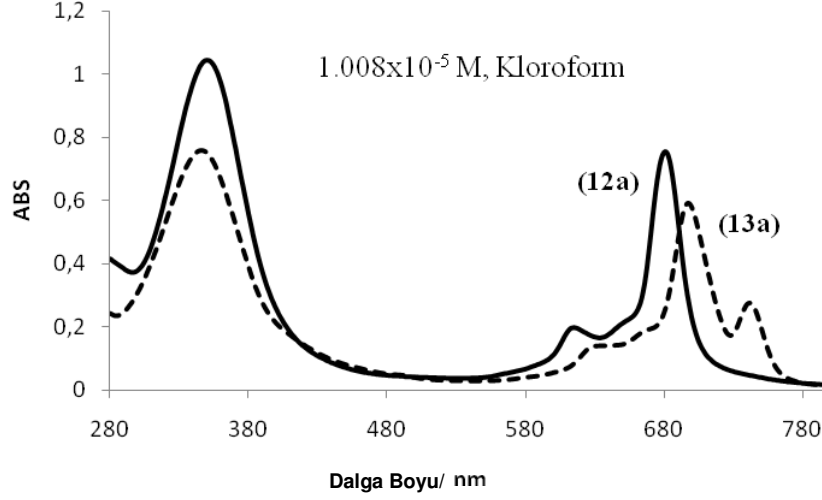
Şekil III.176 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin Metal Komplekslerinin (**13a**, **13b** ve **13c**) Sentezi



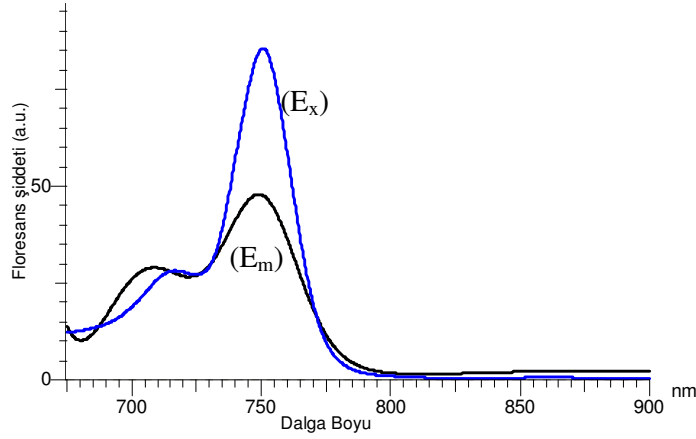
Şekil III.177 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**13a**)'nın FT-IR Spektrumu



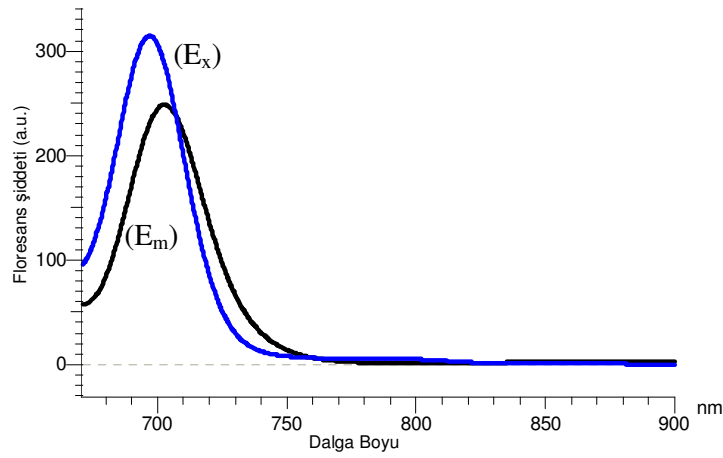
Şekil III.178 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**13a**)'nın UV/Vis Spektrumu



Şekil III.179 (12a) ve (13a)'nın UV/Vis Spektrumu



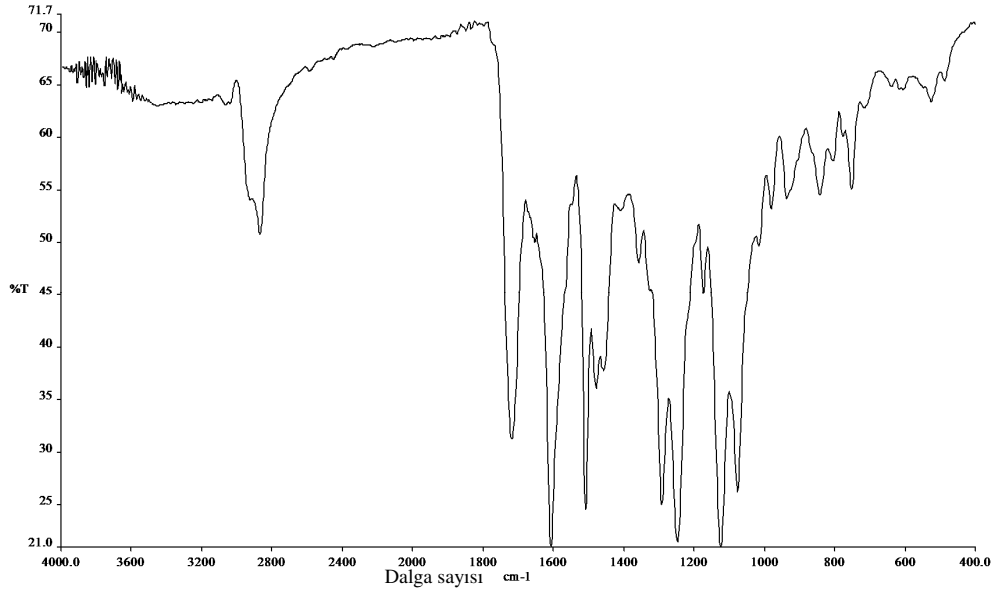
Şekil III.180 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (13a)'nın Kloroform İçinde Floresans Spektrumu



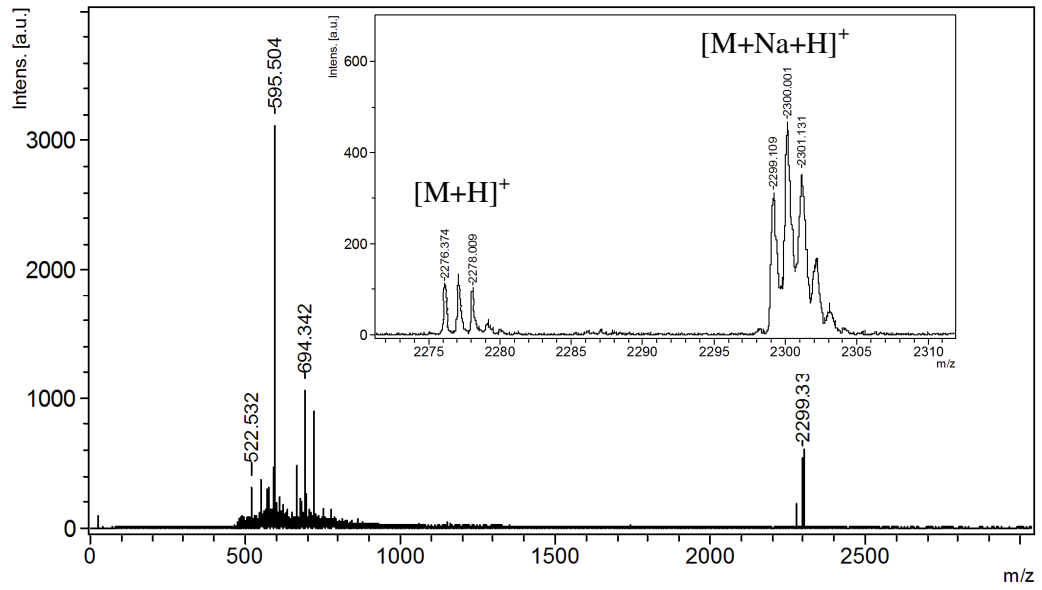
Şekil III.181 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (13a)'nın DMF İçinde Floresans Spektrumu

III.2.38. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**13b**)

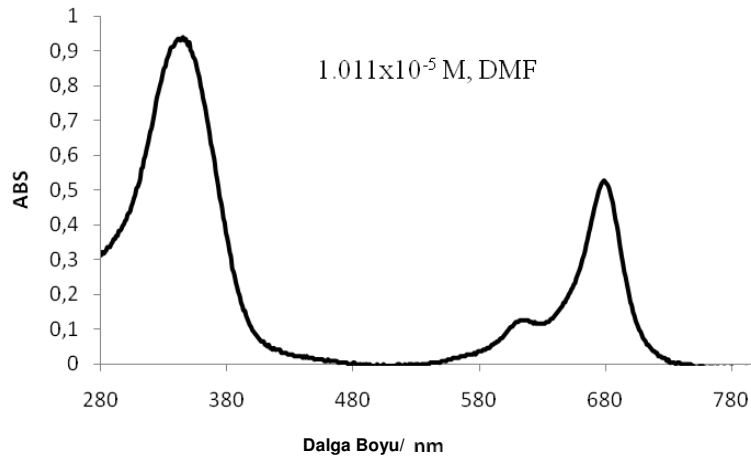
7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Co(AcO)₂.4H₂O (0.0112 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0763 g (% 74.32), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3048 (Ar-CH), 2868 (alifatik CH), 1718 (C=O lakton), 1608 (C=C), 1508-1478 (Ar C=C), 1292-1247 (Ar-O-Ar), 1122-1076 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 336 (4.76), 604 (omuz, 3.82), 676 (4.51). **MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z:** 2276 [M+H]⁺, 2277 [M+2H]⁺, 2278 [M+3H]⁺, 2299 [M+Na+H]⁺, 2300 [M+Na+2H]⁺.



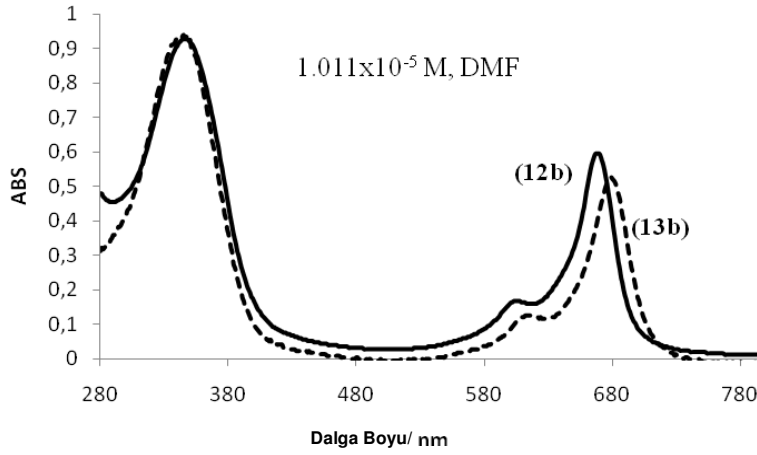
Şekil III.182 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-
kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**13b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.183 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**13b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



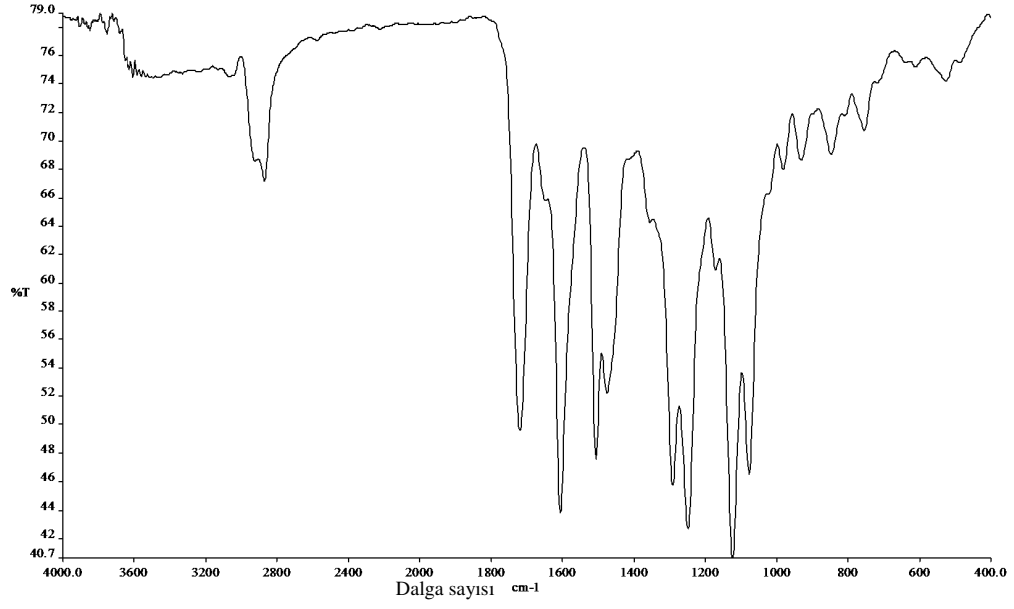
Şekil III.184 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**13b**)'nin UV/Vis Spektrumu



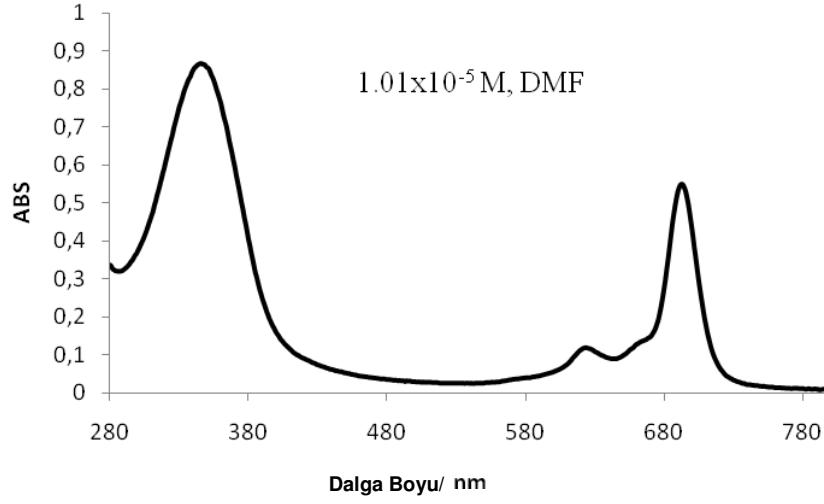
Şekil III.185 (12b) ve (13b)'nin UV/Vis Spektrumu

III.2.39. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (13c)

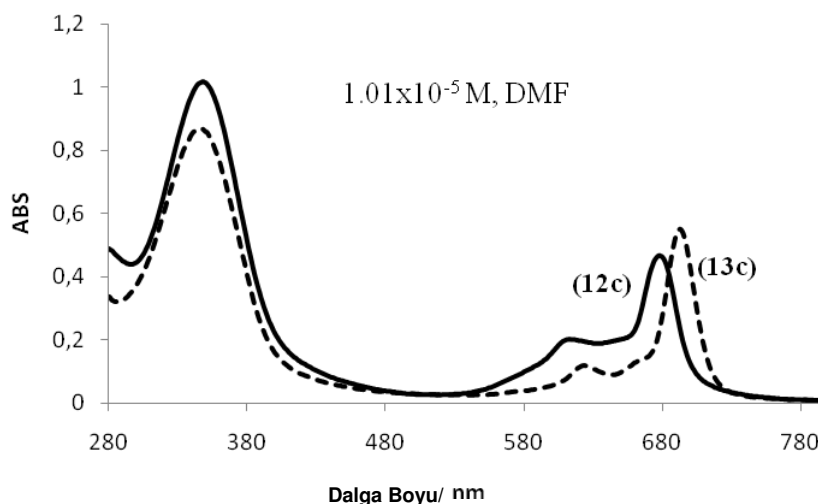
7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), Cu(AcO)₂ (0.0082 g, 0.0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanimin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0523 g (% 50.84), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3053 (Ar-CH), 2924-2870 (alifatik CH), 1719 (C=O lakton), 1605 (C=C), 1506-1474 (Ar C=C), 1291-1248 (Ar-O-Ar), 1125-1076 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 339 (4.92), 615 (omuz, 3.98), 691 (4.73).



Şekil III.186 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**13c**)’nin FT-IR Spektrumu



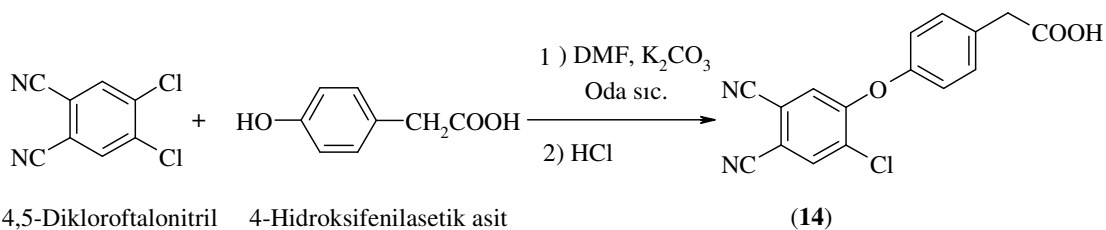
Şekil III.187 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**13c**)’nin UV/Vis Spektrumu



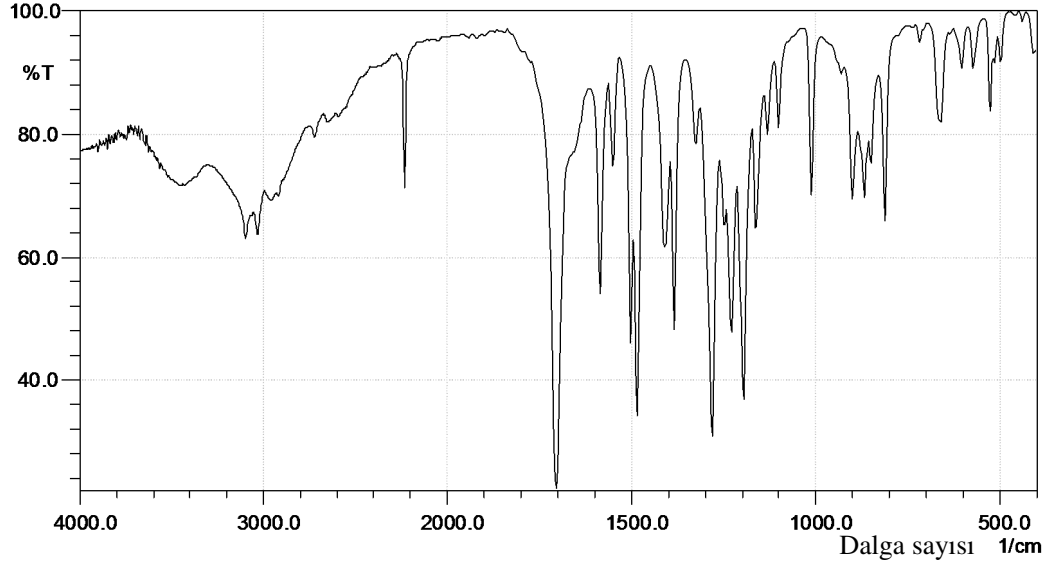
Şekil III.188 (12c) ve (13c)'nin UV/Vis Spektrumu

III.2.40. 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)

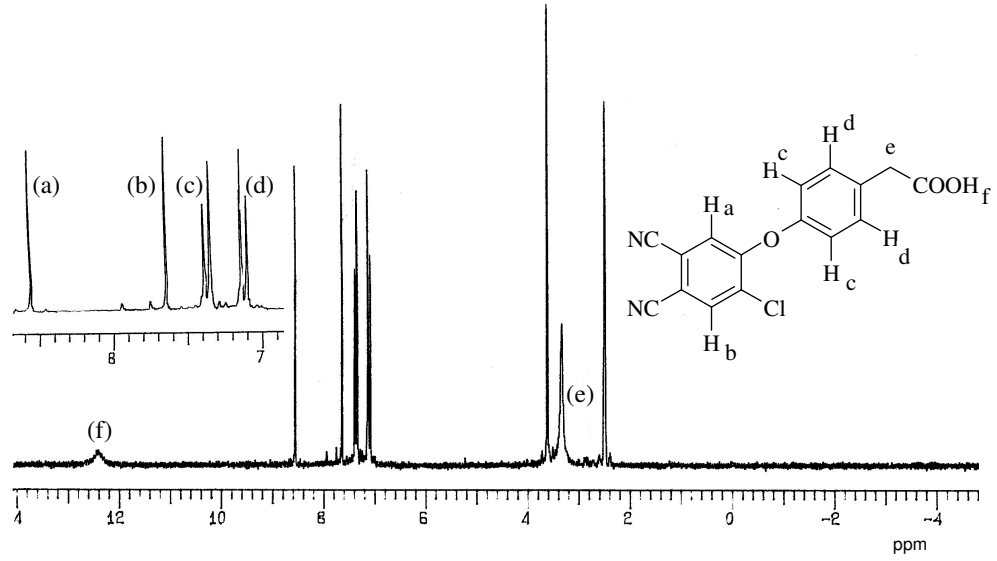
4,5-Dikloroftalonitril (1.00 g, 5.08 mmol) ve 4-hidroksifenilasetik asit (1.54 g, 10.16 mmol) susuz DMF'de (20 ml) çözüldü ve K_2CO_3 (2.80 g, 20.29 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 gün karıştırıldı. Reaksiyon bitince karışım buz banyosunda, seyreltik HCl ile muamele edildi. Çöken ürün süzülde, nötralleşene kadar saf suyla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün silikajel kolonda, kloroform ile saflaştırıldı. **Verim:** 1.31 g (% 83), **E.N:** 202-205°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$:** 3449 (-COOH), 3098-3028 (Ar-CH), 2970-2916 (alifatik CH), 2226 ($-C\equiv N$), 1709 (C=O asit), 1582-1481 (Ar C=C), 1281 (Ar-O-Ar), 872 (C-Cl). **^1H NMR (d-DMSO, 400 MHz) δ_H :** 12.40 (s, 1H, -COOH_f), 8.57 (s, 1H, Ar-H_a), 7.65 (s, 1H, Ar-H_b), 7.38 (dd, J=8 ve 3 Hz, 2H, Ar-H_c), 7.13 (dd, J=8 ve 3 Hz, 2H, Ar-H_d), 3.35 (s, 2H, -CH₂COO). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 276 (4.09). **Floresans (DMF) λ_{max} (nm):** E_m (1.024.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 410, 548; E_x (1.024.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 338; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 134.



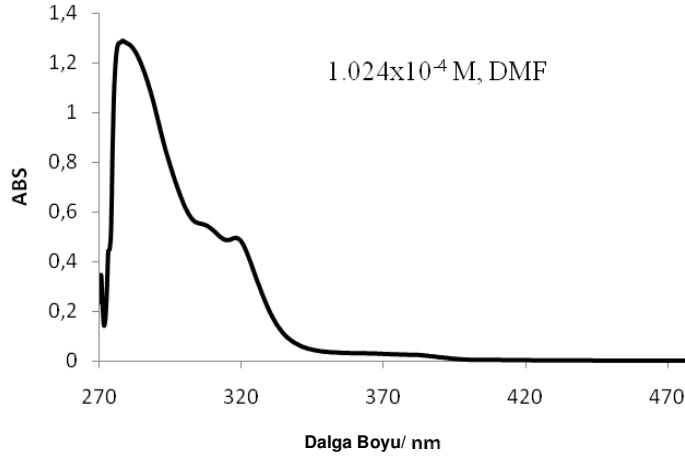
Şekil III.189 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)'ün Sentezi



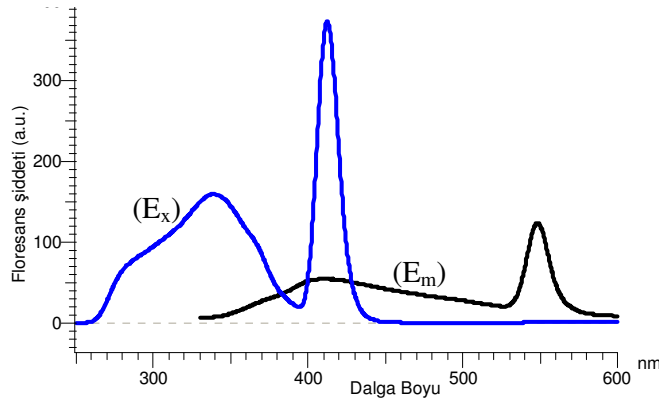
Şekil III.190 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)'ün FT-IR Spektrumu



Şekil III.191 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)'ün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil III.192 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)'ün UV/Vis Spektrumu

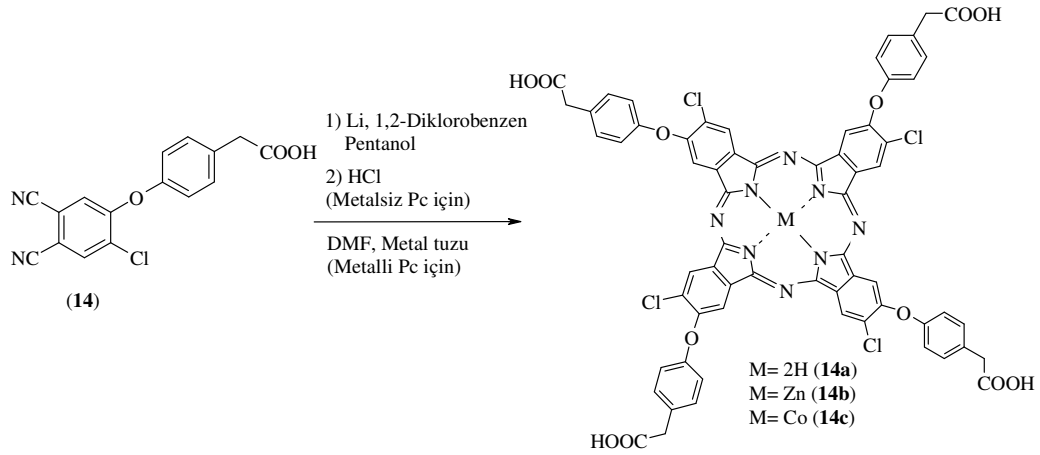


Şekil III.193 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)'ün Floresans Spektrumu

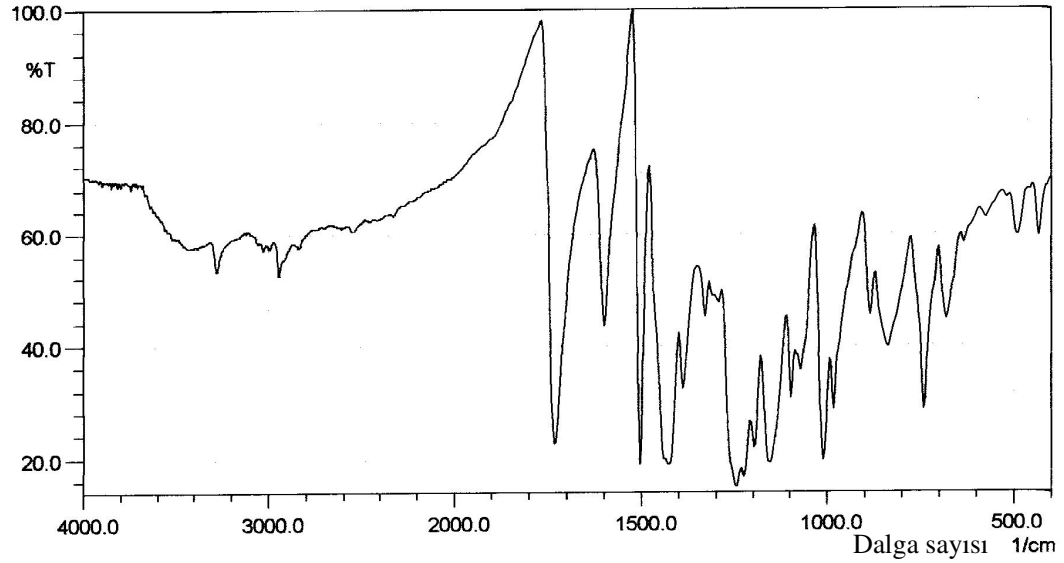
III.2.41. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyenin (**14a**)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (0.250 g, 0.8 mmol), lityum metali (0,08 g, 11.43 mmol), pentanol (1 ml) ve 1,2-diklorobenzen (1 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, vakumda, 170°C'de, 5 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutuldu ve aseton ilavesiyle çöktürüldü. Santrifüjle toplanan ürün saf su, aseton ile yıkandı ve metanolde çözüldükten sonra sey. HCl ile çöktürüldü. Çöken ftalosiyenin önce nötralleşene kadar saf suyla, sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün THF, DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) çözünmektedir. **Verim:** 0.135 g (% 54), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$:** 3425 (-COOH), 3283 (-NH), 3036 (Ar-CH), 2932-2843 (alifatik CH), 1732 (C=O

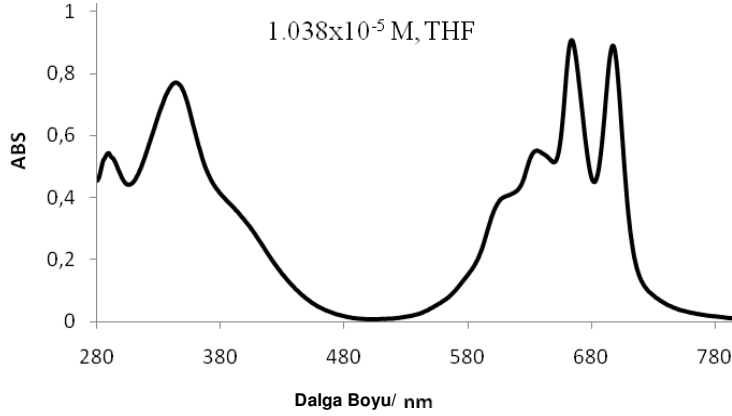
asit), 1601-1435 (Ar C=C), 1250 (Ar-O-Ar), 737 (C-Cl). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm)** (**log ϵ**): 285 (4.70), 338 (4.86), 602 (omuz, 4.55), 630 (omuz, 4.70), 663 (4.94), 696 (4.93). **Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm)**: E_m ($1.038 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 709; E_x ($1.038 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 670, 703; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 13.



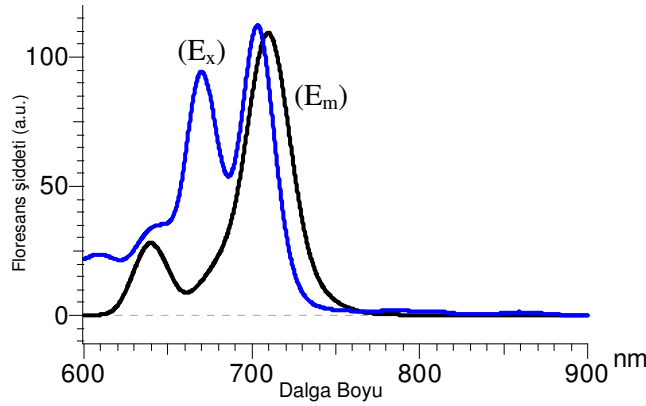
Şekil III.194 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanın (14a) ve Metal Komplekslerinin (14b ve 14c) Sentezi



Şekil III.195 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanın (14a)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.196 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (**14a**)’nın UV/Vis Spektrumu

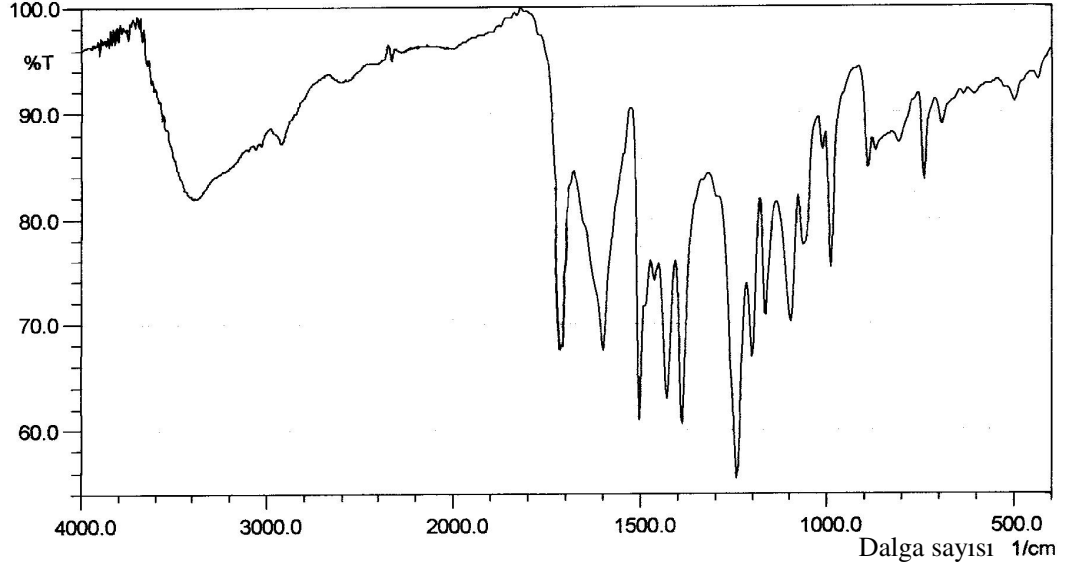


Şekil III.197 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyenin (**14a**)’nın Floresans Spektrumu

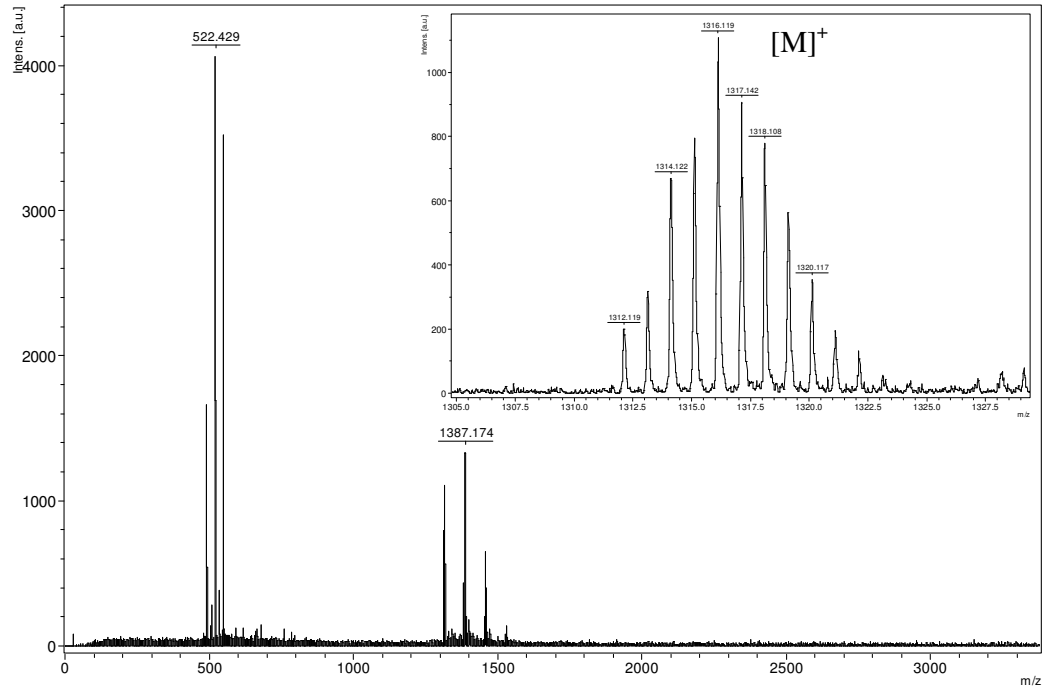
III.2.42. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyeninato çinko (II) (**14b**)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (0.100 g, 0.32 mmol) sızdırmaz bir cam tüp içinde kuru DMF’de (1.5 ml) çözüldü ve $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.013 g, 0.06 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon $155\text{--}160^\circ\text{C}$ ’de 24 saat devam ettirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım sey. HCl ile muamele edildiğinde yeşil renkli ürün çöktü. Santrifüjle toplanan ürün nötralleşene kadar saf suyla, daha sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün THF, DMF, DMSO, piridin ve suda ($\text{pH} > 7$) çözünmektedir. **Verim:** 0.021 g (% 20), **E.N.** $> 300^\circ\text{C}$. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3379 (-COOH), 3067-3036 (Ar-CH), 2947-2916 (alifatik CH), 1728 (C=O asit), 1601-1458 (Ar C=C), 1242 (Ar-O-Ar), 741 (C-Cl). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$):** 345 (4.80), 611 (omuz, 4.48), 677

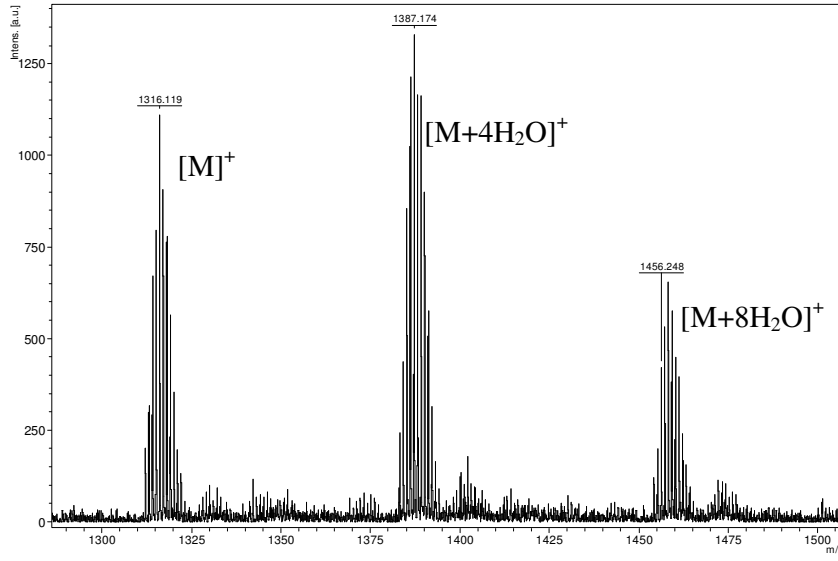
(5.05). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z : 1315 $[M]^+$, 1316 $[M+H]^+$, 1317 $[M+2H]^+$, 1318 $[M+3H]^+$, 1387 $[M+4H_2O]^+$, 1459 $[M+8H_2O]^+$. Floresans (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm): E_m ($1.06 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 690; E_x ($1.06 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 683; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 13.



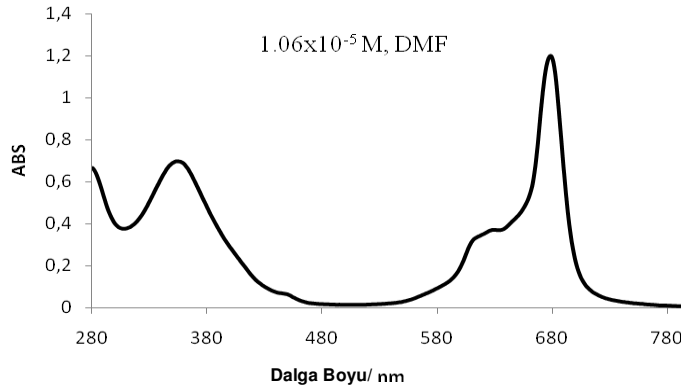
Şekil III.198 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato çinko (II) (**14b**)'nin FT-IR Spektrumu



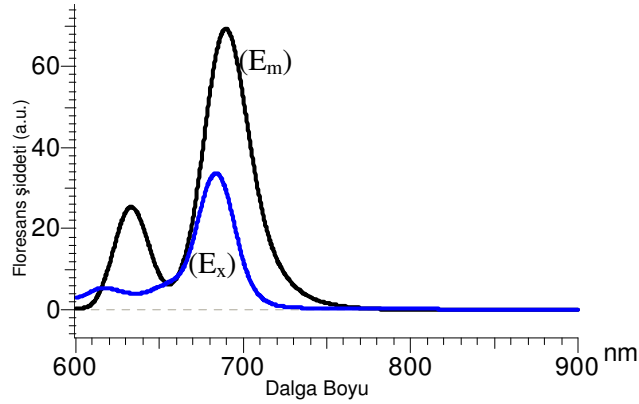
Şekil III.199 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato çinko (II) (**14b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.199 (Devam) 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyaninato çinko (II) (**14b**)'nin MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.200 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyaninato çinko (II) (**14b**)'nin UV/Vis Spektrumu

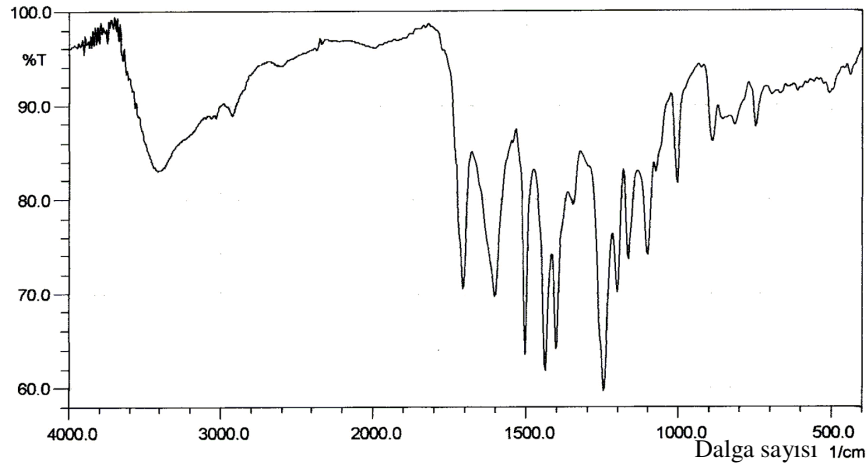


Şekil III.201 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyaninato çinko (II) (**14b**)'nin Floresans Spektrumu

III.2.43. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

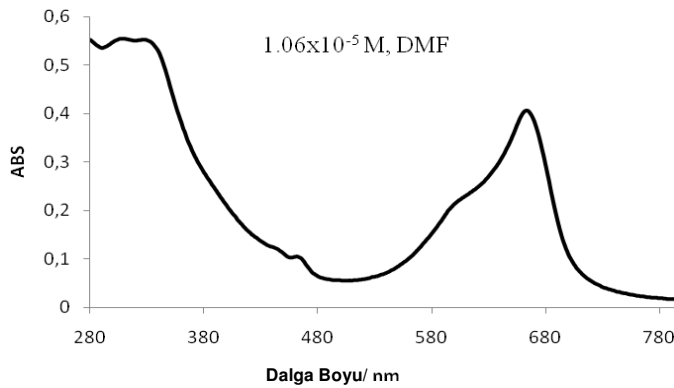
ftalosiyaninato kobalt (II) (**14c**)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (0.100 g, 0.32 mmol) sızdırmaz bir cam tüp içinde kuru DMF’de (1.5 ml) çözüldü ve Co(AcO)₂.4H₂O (0.0145 g, 0.058 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon 155-160°C’de 24 saat devam ettirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım sey. HCl ile muamele edildiğinde yeşil renkli ürün çöktü. Santrifüjle toplanan ürün nötralleşene kadar saf suyla, daha sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF, DMSO ve piridin’de çözünmektedir. **Verim:** 0.051 g (% 48), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3410 (-COOH), 3067-3036 (Ar-CH), 2924-2876 (alifatik CH), 1709 (C=O asit), 1605-1439 (Ar C=C), 1250 (Ar-O-Ar), 752 (C-Cl). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 297 (4.71), 322 (4.72), 596 (omuz, 4.28), 659 (4.57).



Şekil III.202 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

ftalosiyaninato kobalt (II) (**14c**)’nin FT-IR Spektrumu



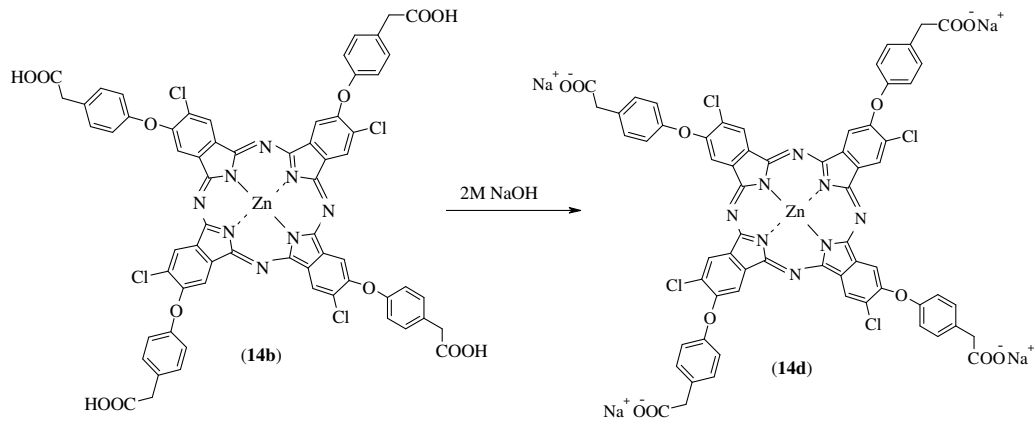
Şekil III.203 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

ftalosiyaninato kobalt (II) (**14c**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.44. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

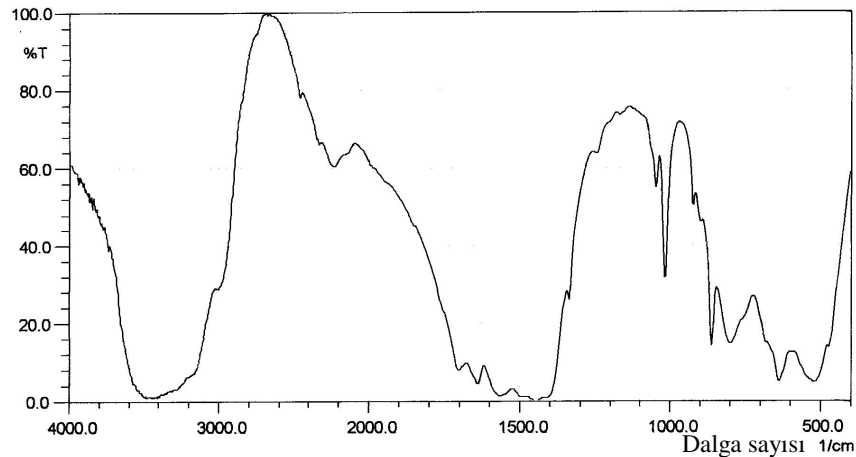
ftalosiyaninato çinko (II) Sodyum Tuzu (**14d**)

2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyaninato-çinko (II) (0.02 g, 0.015 mmol), sodyum hidroksit çözeltisinde (5 ml, 2M) ısıtılarak çözüldü. Oda sıcaklığına soğutulan karışım etanole döküldüğünde ürün çöktü. Çöken ürün santrifüjle toplandı, aseton ve etanolle yıkanıp vakumda kurutuldu. Ürün suda çözünmektedir. **Verim:** 0.017 g (% 80), **E.N.**>300⁰C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3441, 3001, 1647, 1566, 1501, 1450, 1412, 1246, 1204, 1165, 1053, 1018, 922, 864. **UV/Vis (Su) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 280 (4.40), 334 (4.40), 617 (4.23); **(Su/EtOH:1/1) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 280 (4.32), 341 (4.45), 628 (4.37), 658 (4.29).



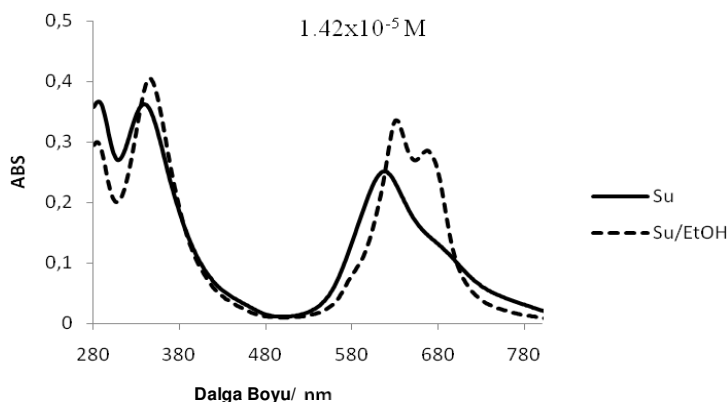
Şekil III.204 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

ftalosiyaninato çinko (II) Sodyum Tuzu (**14d**)'nin Sentezi



Şekil III.205 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

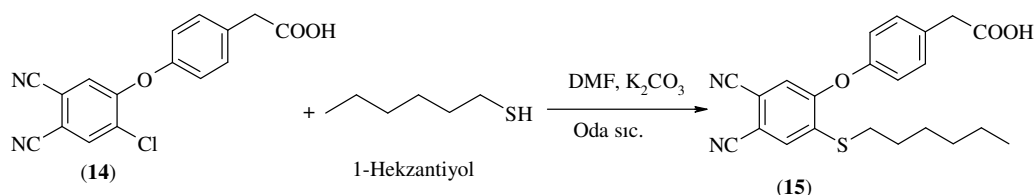
ftalosiyaninato çinko (II) Sodyum Tuzu (**14d**)'nin FT-IR Spektrumu



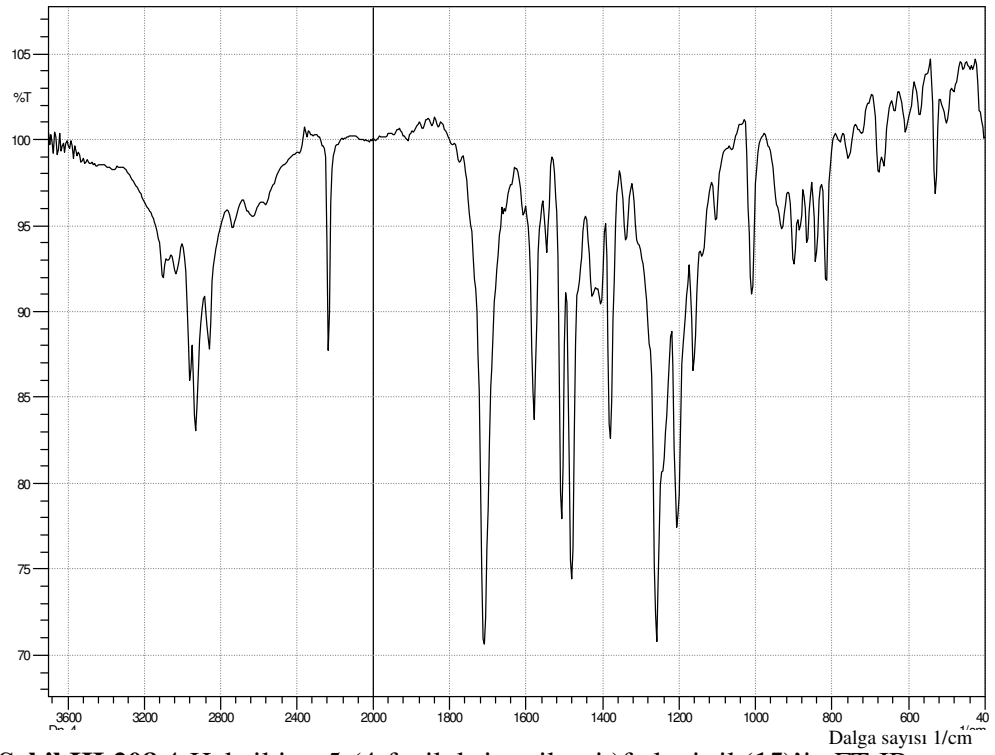
Şekil III.206 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (**14d**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.45. 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**15**)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (1.00 g, 3.2 mmol) ve 1-hekzantiyol (0.46 ml, 3.2 mmol) susuz DMF’de (20 ml) çözüldü ve K_2CO_3 (0.4416 g, 3.2 mmol) ilave edilerek vakum uygulandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı. Reaksiyon bitince karışım buz banyosunda, seyreltik HCl ile muamele edildi. Oluşan vaks ürün etil asetat ile ekstrakte edildi. Ürün silikajel kolonda, kloroform ile saflaştırıldı. **Verim:** 0.160 g (% 12.69), **E.N:** 106-109°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$:** 3092-3038 (Ar-CH), 2965-2864 (alifatik CH), 2237 ($-C\equiv N$), 1709 ($C=O$ asit), 1578-1483 (Ar $C=C$), 1252 (Ar-O-Ar). **^1H NMR (d-DMSO, 400 MHz) δ_H :** 12.28 (s, 1H, $-COOH_f$), 8.04 (s, 1H, Ar- H_b), 7.36 (s, 1H, Ar- H_a), 7.33 (dd, 2H, J=8 ve 3 Hz, Ar- H_c), 7.03 (dd, 2H, J=8 ve 3 Hz, Ar- H_d), 3.58 (s, 2H, $-CH_2COO$), 3.11 (t, 2H, J=6Hz, $-SCH_2R$), 1.64-1.58 (m, 2H, $-SCCH_2R$), 1.44-1.35 (m, 2H, $-SCCCH_2R$), 1.30-1.20 (m, 4H, $-SCCCCH_2CH_2R$), 0.86 (t, 3H, J=6Hz, $-CH_3$). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 315 (4.19). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 417 $[M+Na]^+$, 433 $[M+K]^+$, 466 $[M+4H_2O]^+$. **Floresans (DMF) λ_{max} (nm):** E_m ($1.015 \cdot 10^{-5}$ M, 5 slitt) λ_{em} 410; E_x ($1.015 \cdot 10^{-6}$ M, 5 slitt) λ_{ex} 311, 368; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 95.

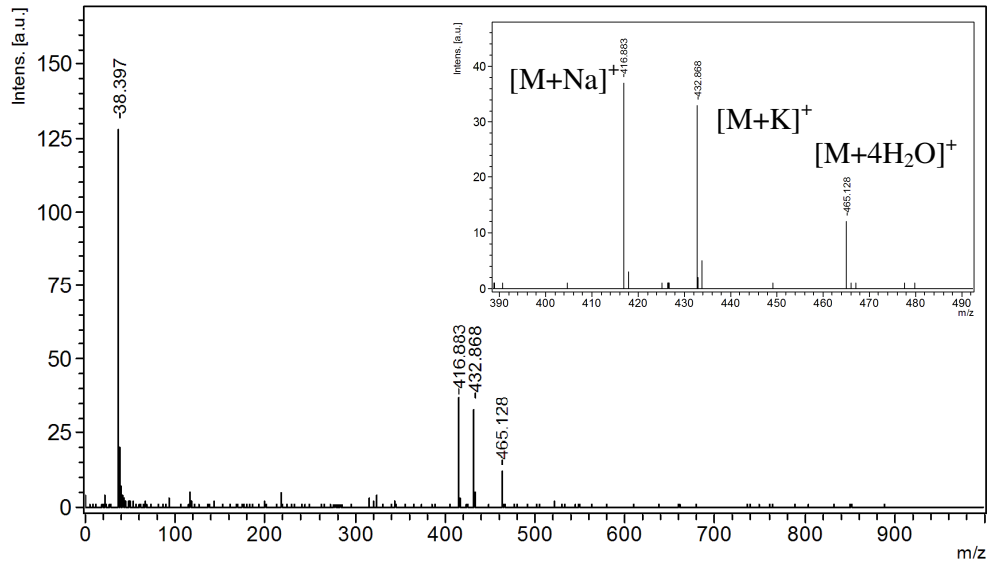


Şekil III.207 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**15**)’in Sentezi



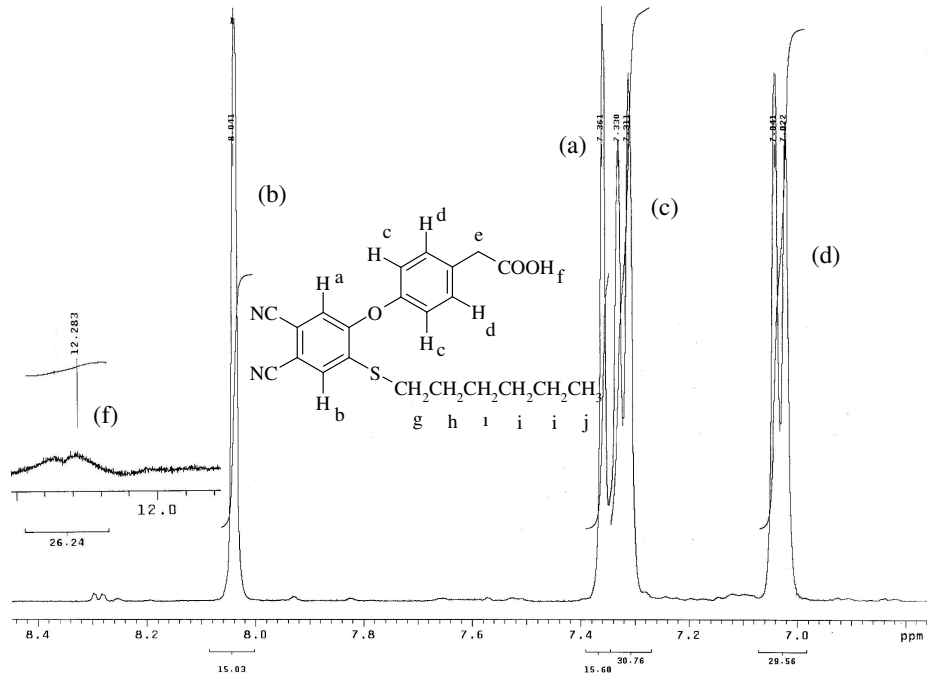
Şekil III.208 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in FT-IR

Spektrumu

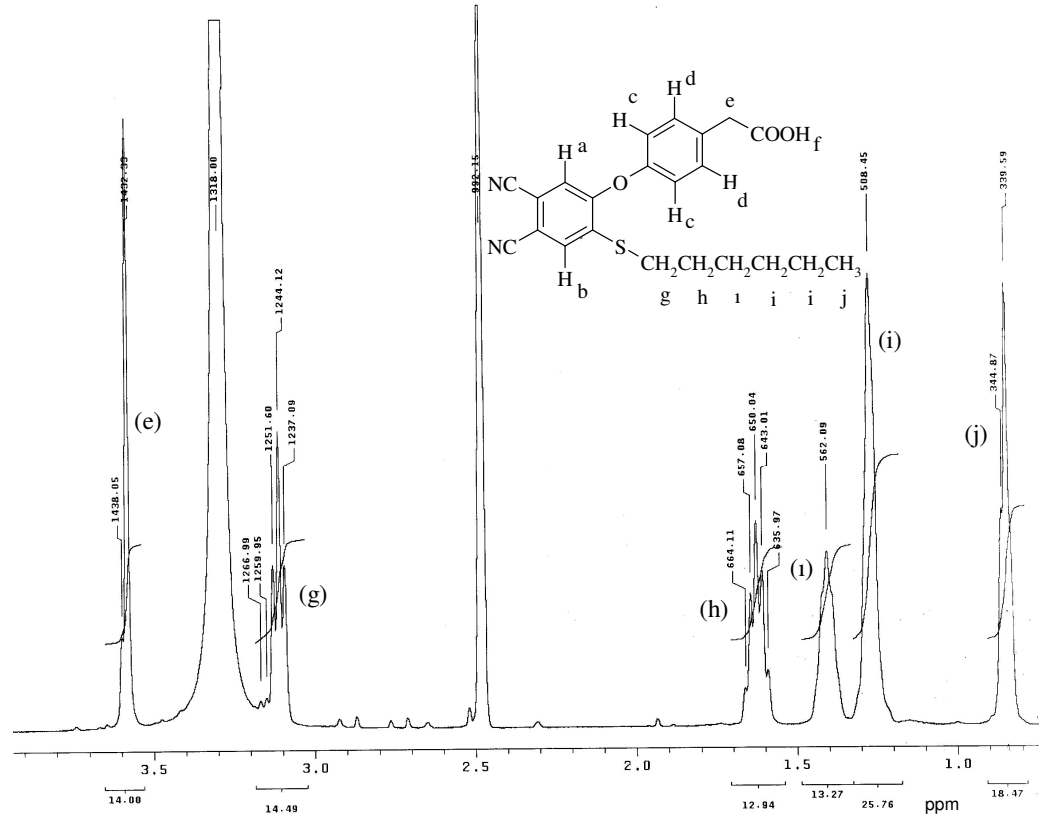


Şekil III.209 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in MALDI-TOF

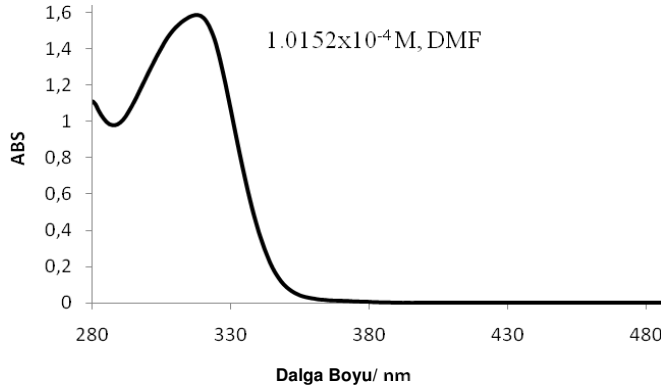
Spektrumu



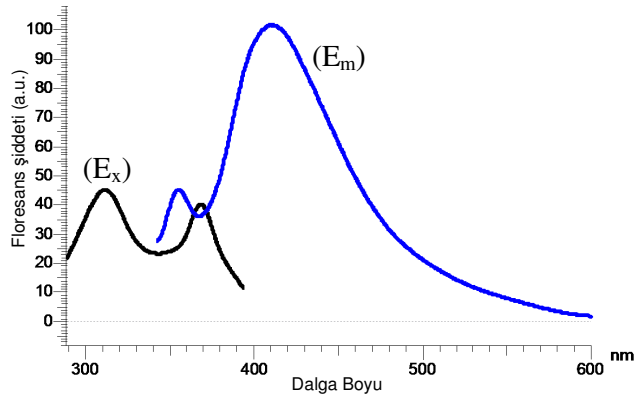
Şekil III.210 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik bölge)



Şekil III.211 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)'in ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik bölge)



Şekil III.212 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**15**)'in UV/Vis Spektrumu

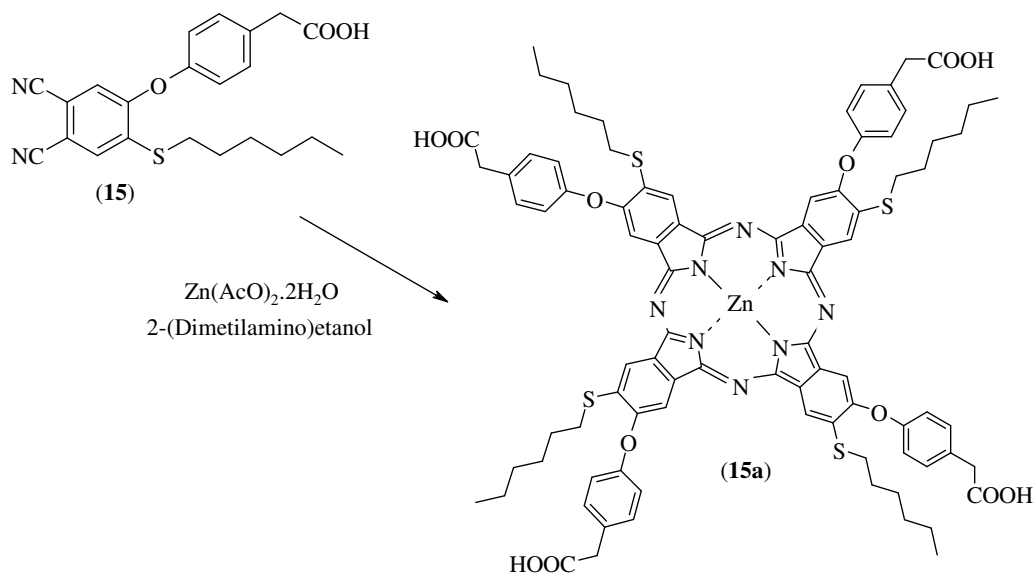


Şekil III.213 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**15**)'in Floresans Spektrumu

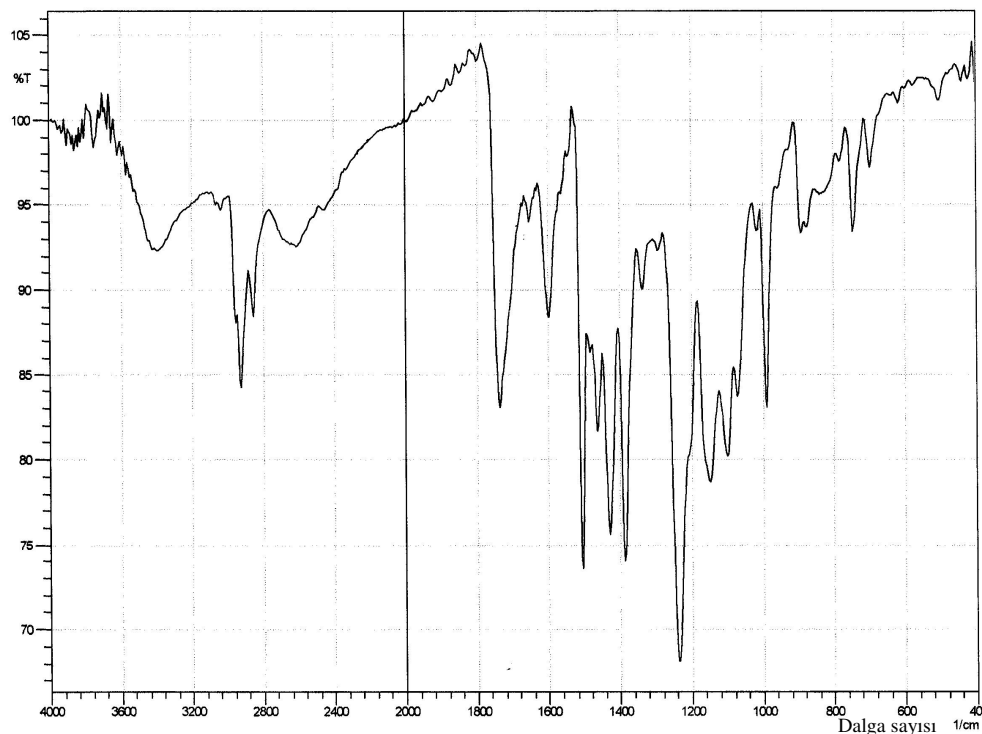
III.2.46. 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (**15a**)

4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (0.100 g, 0.253 mmol) sızdırmaz bir cam tüp içinde kuru 2-(dimetilamino)etanol'de (1.5 ml) çözüldü ve $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0139 g, 0.063 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon $155\text{-}160^\circ\text{C}$ 'de 24 saat devam ettirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım sey. HCl ile muamele edildiğinde yeşil renkli ürün çöktü. Santrifüjle toplanan ürün nötralleşene kadar saf suyla yıkandı. Ürün THF'de çözüldü ve CHCl_3 ile çöktürüldü. Süzülen ürün CHCl_3 ile yıkandı, kurutuldu. Ürün metanol, etil asetat, aseton, asetik asit, DMF, DMSO, piridin ve DMAA'da çözünmektedir. **Verim:** 0.0261 g (% 26.9), **E.N.** $>300^\circ\text{C}$. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3404 (-COOH), 3067-3028 (Ar-CH), 2924-2857 (alifatik CH), 1734 (C=O asit), 1599-1383 (Ar C=C), 1238 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 356 (4.64), 615 (omuz, 4.21), 686 (4.91).

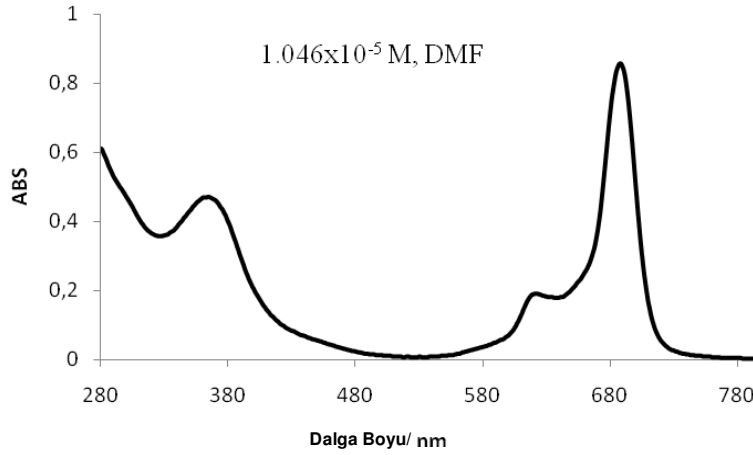
Floresans (DMF) λ_{max} (nm): E_m ($1.046 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 701; E_x ($1.046 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 694; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 15.



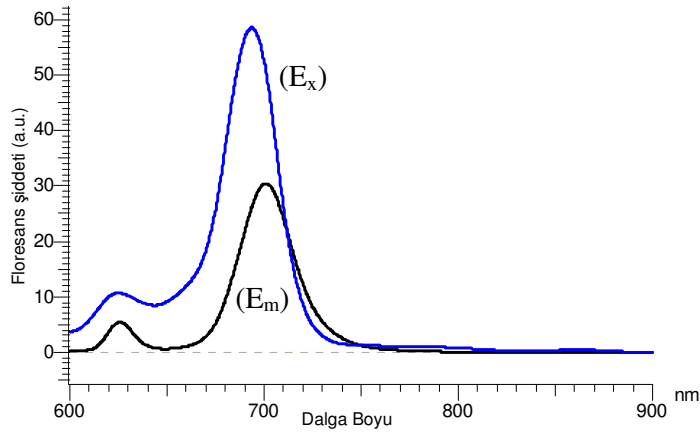
Şekil III.214 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyaninato çinko (II) (**15a**)'nın Sentezi



Şekil III.215 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyaninato çinko (II) (**15a**)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.216 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (**15a**)'nın UV/Vis Spektrumu

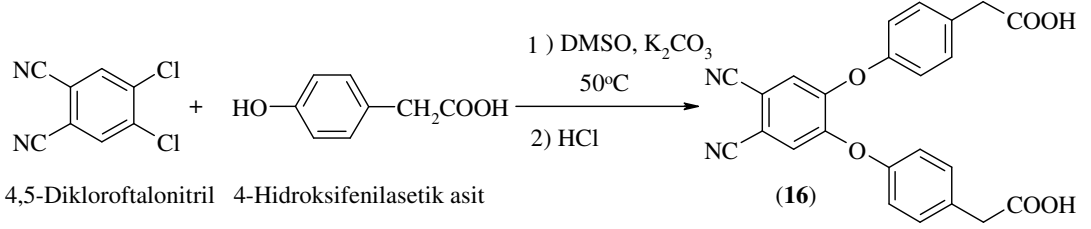


Şekil III.217 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (**15a**)'nın Floresans Spektrumu

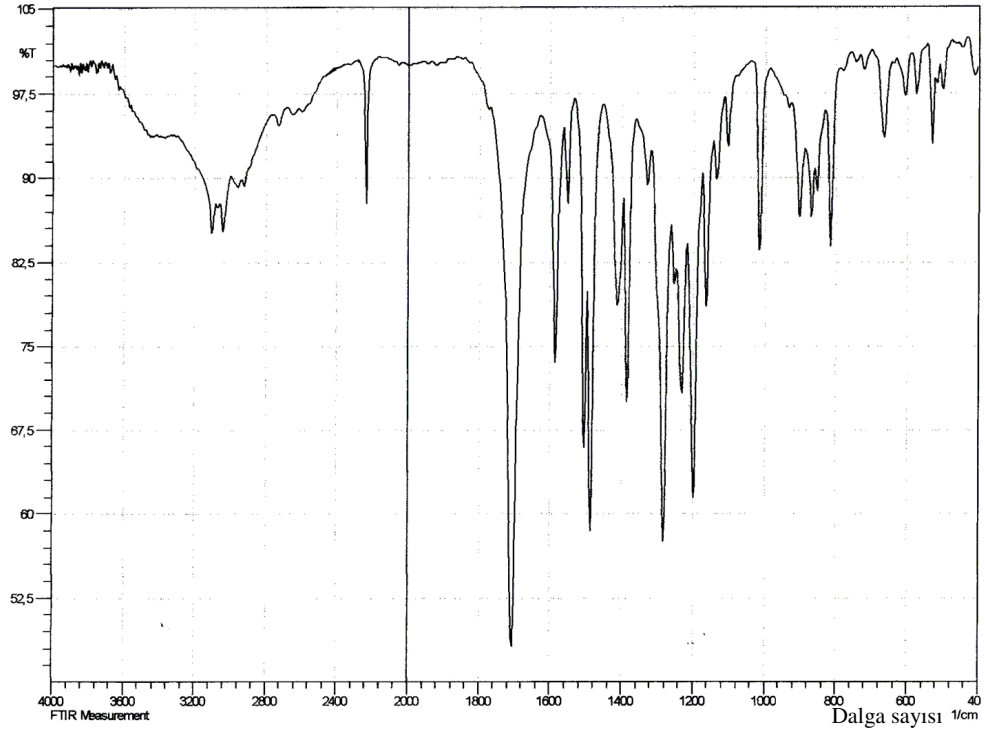
III.2.47. 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**)

4,5-Dikloroftalonitril (1.00 g, 5.08 mmol) ve 4-hidroksifenilasetik asit (2.7005 g, 17.76 mmol) susuz DMSO'da (20 ml) çözüldü ve K₂CO₃ (2.64 g, 19.14 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon karışımı 50°C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon bitince karışım buz banyosunda, seyreltik HCl ile muamele edildi. Çöken ürün süzüldü, nötralleşene kadar saf suyla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün silikajel kolonda, kloroform ile saflaştırıldı. **Verim:** 0.929 g (% 42.76), **E.N:** 214-216°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3462 (-COOH), 3105-3038 (Ar-CH), 2960-2933 (alifatik CH), 2240 (-C≡N), 1705 (C=O asit), 1589-1489 (Ar C=C), 1281 (Ar-O-Ar). **¹H NMR (d-DMSO, 400 MHz) δ_{H} :** 12.35 (s, 2H, -COOH_e), 8.53 (s, 2H, Ar-H_a),

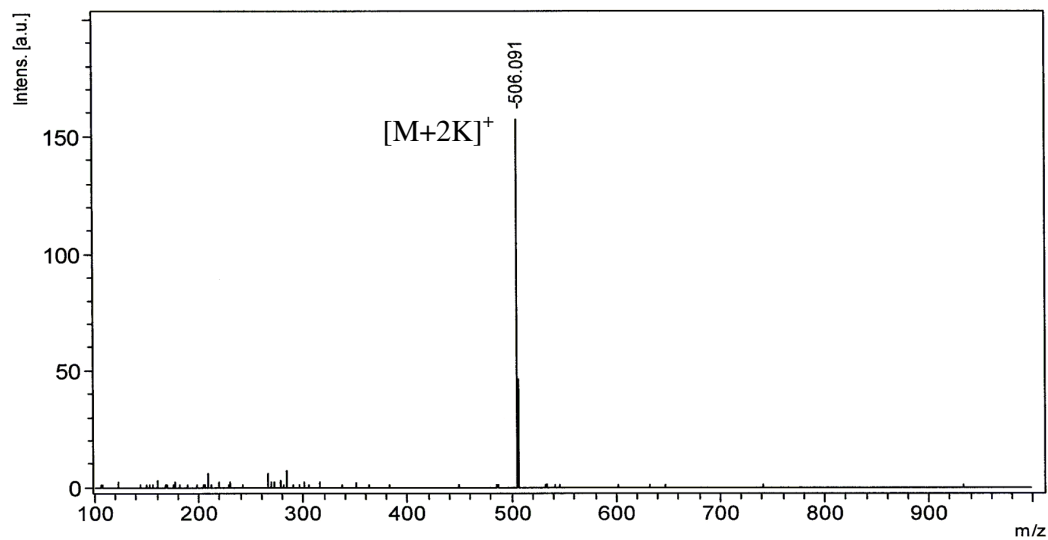
7.35 (dd, 4H, J=8 ve 3 Hz, Ar-H_b), 7.10 (dd, 4H, J=8 ve 3 Hz, Ar-H_c), 3.32 (s, 4H, -CH₂COO). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 265 (4.16). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 506 [M+2K]⁺. **Floresans (DMF) λ_{max} (nm):** E_m (1.005.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 478, 548; E_x (1.005.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 311, 364; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 213.



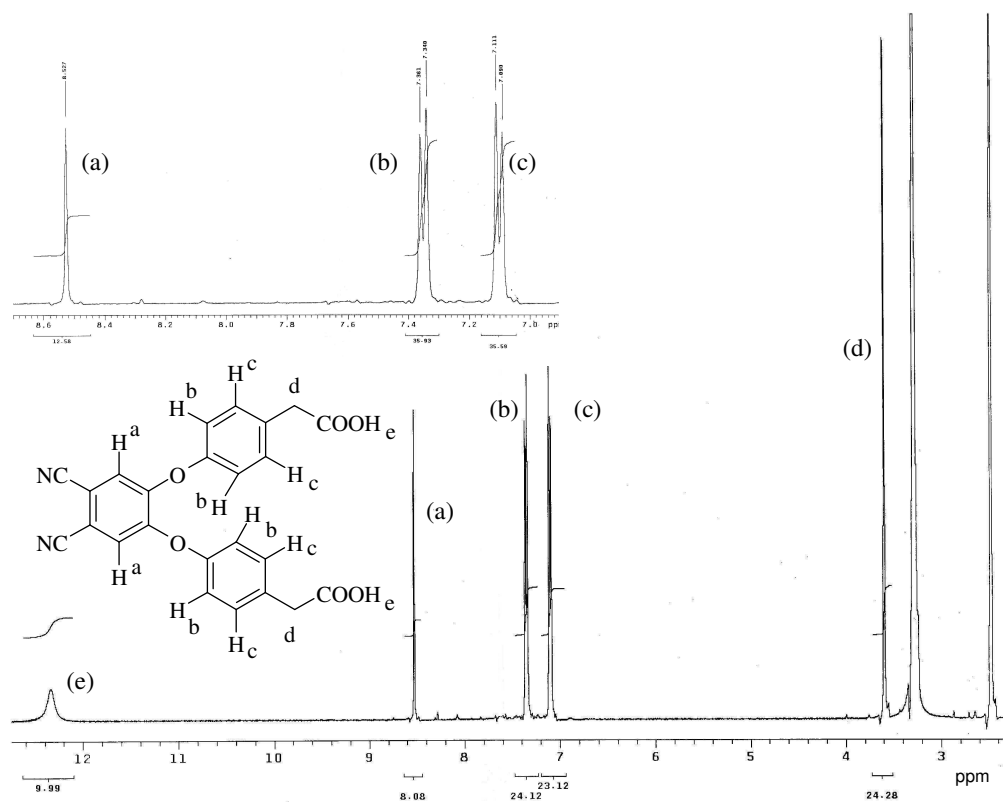
Şekil III.218 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın Sentezi



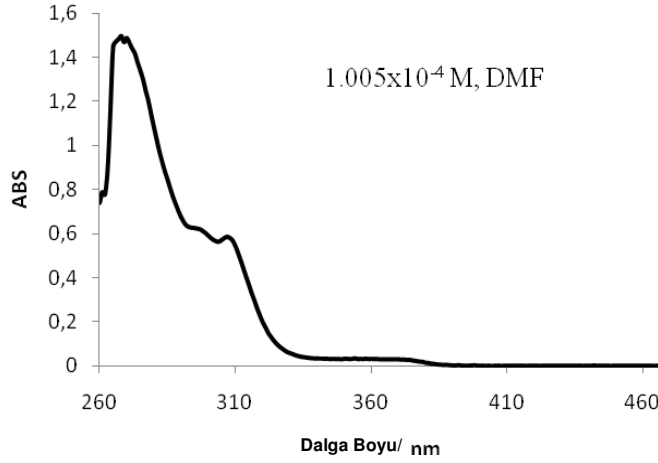
Şekil III.219 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)'nın FT-IR Spektrumu



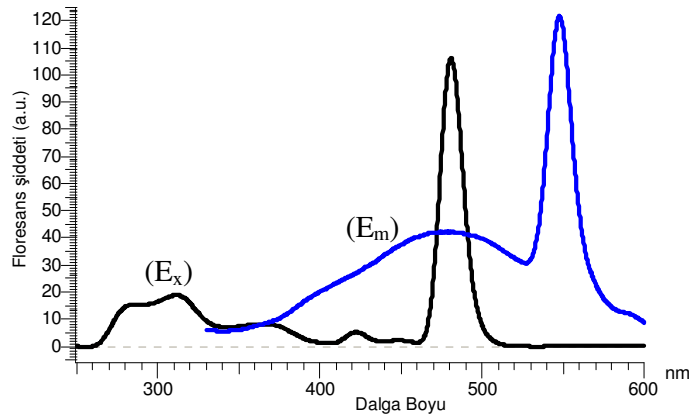
Şekil III.220 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**)'nın MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.221 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**)'nın ^1H -NMR Spektrumu



Şekil III.222 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**)'nın UV/Vis Spektrumu

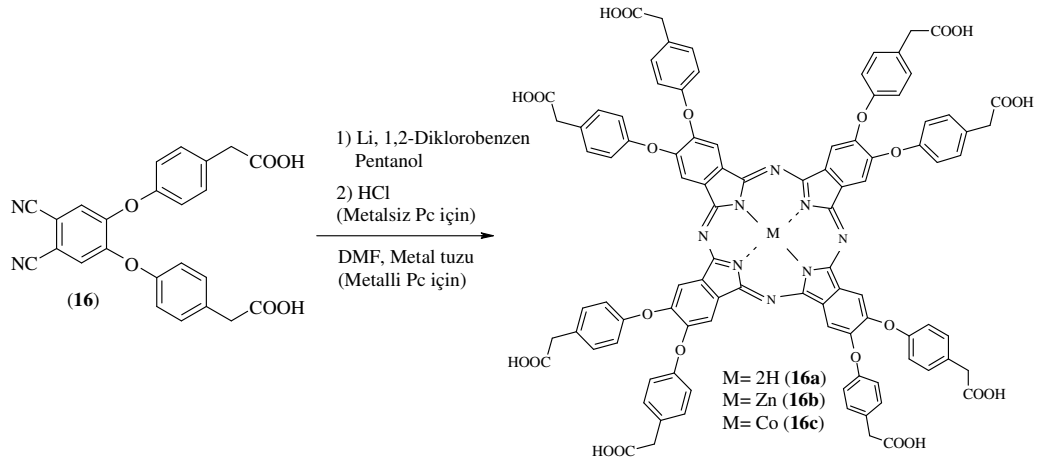


Şekil III.223 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**)'nın Floresans Spektrumu

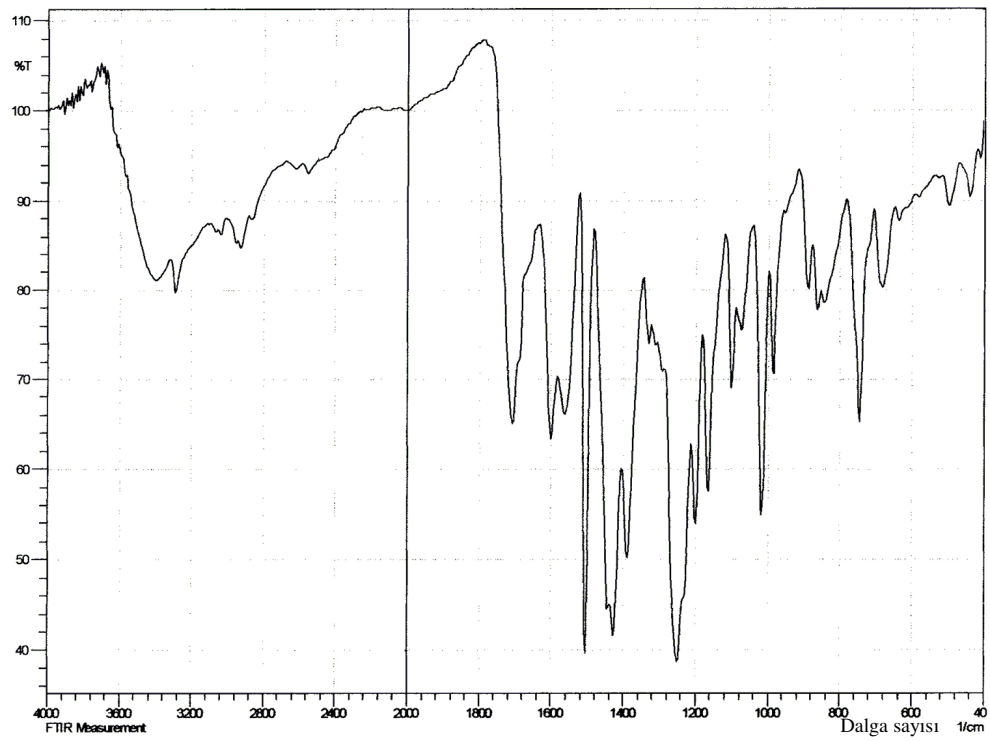
III.2.48. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyenin (**16a**)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (0.200 g, 0.467 mmol), lityum metali (0.065 g, 9.35 mmol), hekzanol (1 ml) ve 1,2-diklorobenzen (1 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, vakumda, 170°C'de, 5 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutuldu ve aseton ilavesiyle çöktürüldü. Santrifüjle toplanan ürün saf su, aseton ile yıkandı ve metanolde çözüldükten sonra sey. HCl ile çöktürüldü. Çöken ftalosiyenin önce nötralleşene kadar saf suyla, sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF, DMSO, piridin, DMAA ve suda (pH>7) çözünmektedir. **Verim:** 0.0913 g (% 45.6), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}$ /(cm⁻¹):** 3414 (-COOH), 3288 (-NH), 3066 (Ar-CH), 2953-2930 (alifatik CH), 1707 (C=O asit), 1601-1425 (Ar C=C), 1250 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (DMAA) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 337 (4.81), 600 (omuz, 4.32), 627 (omuz, 4.44), 654 (4.91), 705 (4.94). **Floresans**

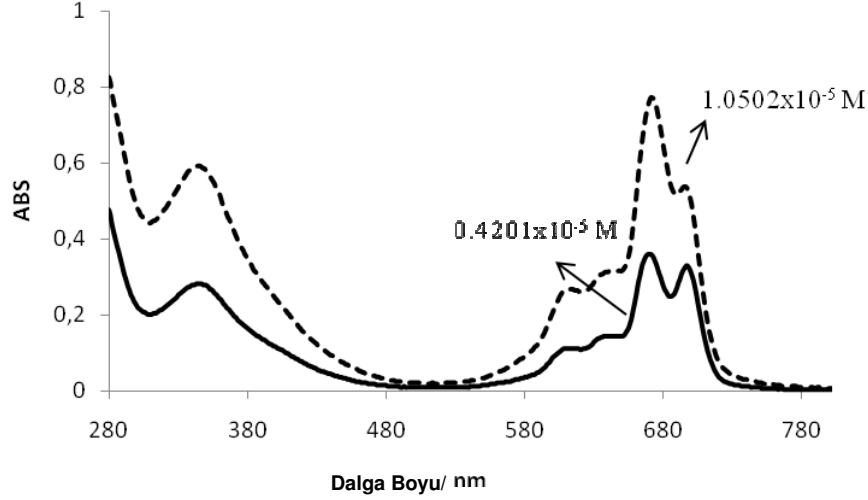
(DMF) λ_{max} (nm): E_m ($1.05 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 690; E_x ($1.05 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 683; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 18.



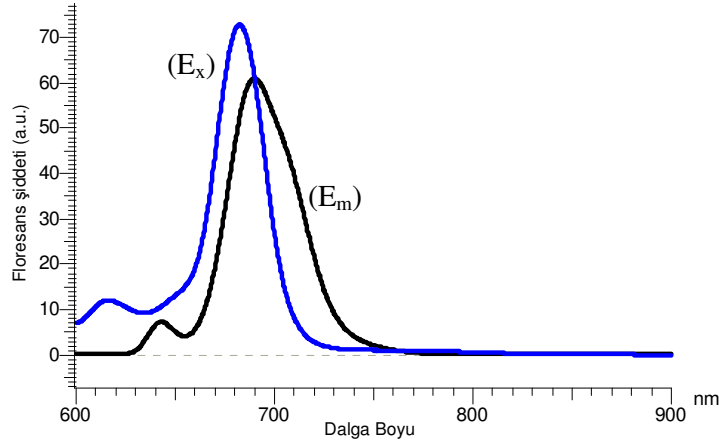
Şekil III.224 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanin (16a) ve Metal Komplekslerinin (16b ve 16c) Sentezi



Şekil III.225 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanin (16a)'nın FT-IR Spektrumu



Şekil III.226 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyenin (16a)'nın UV/Vis Spektrumu

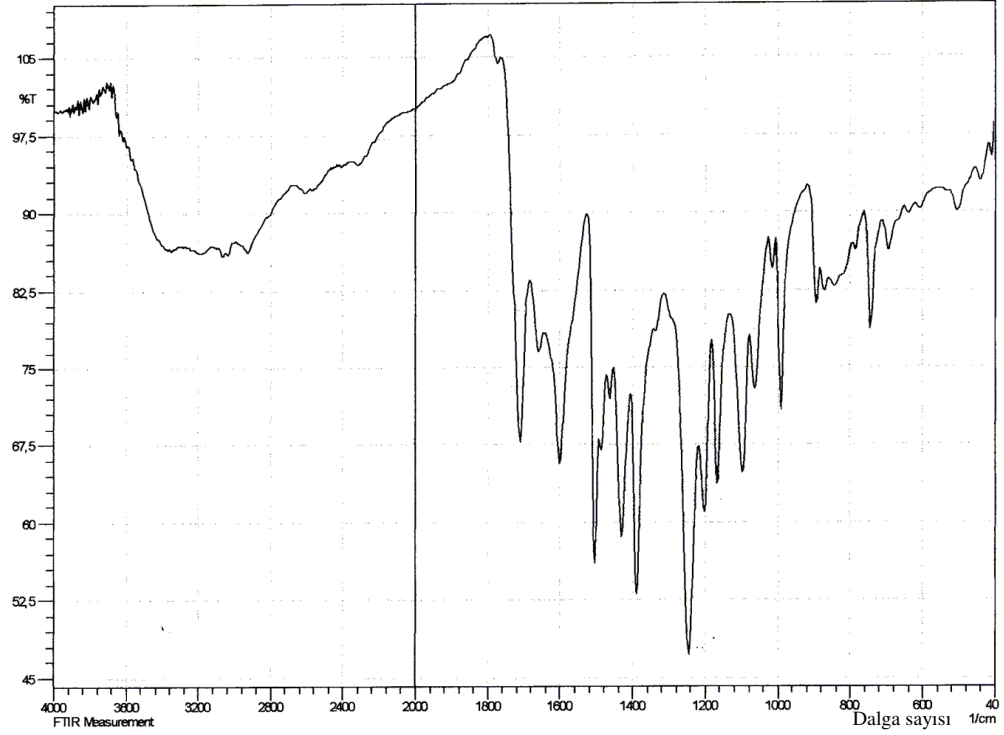


Şekil III.227 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyenin (16a)'nın Floresans Spektrumu

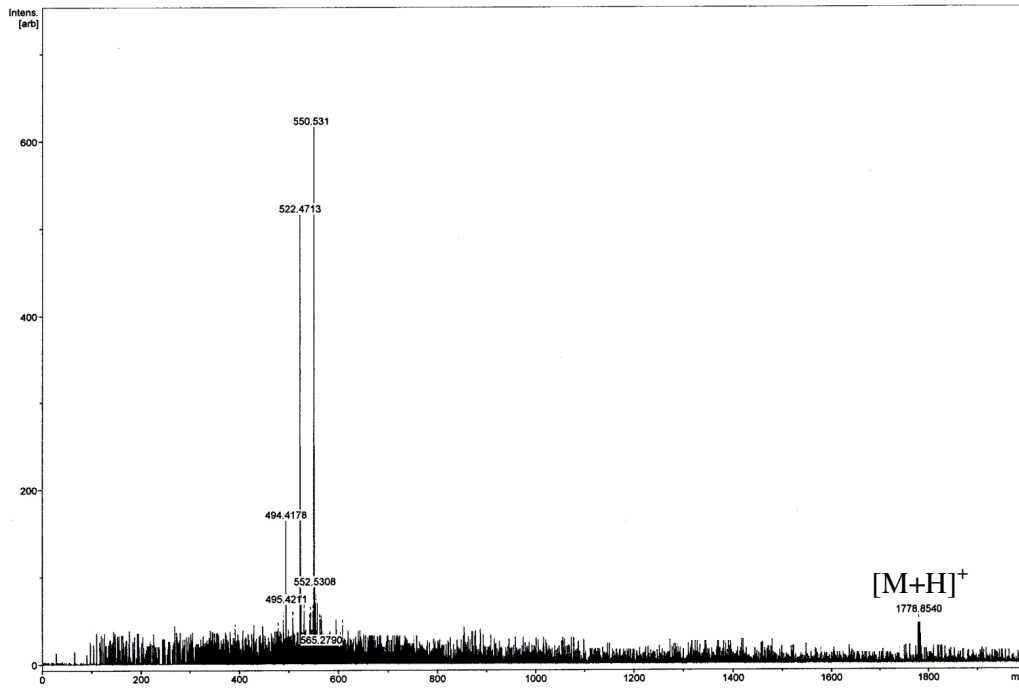
III.2.49. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyaninato çinko (II) (16b)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (0.100 g, 0.233 mmol) sızdırmaz bir cam tüp içinde kuru DMF'de (1.5 ml) çözöldü ve $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0128 g, 0.058 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon 155-160°C'de 24 saat devam ettirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım sey. HCl ile muamele edildiğinde yeşil renkli ürün çöktü. Santrifüjle toplanan ürün nötralleşene kadar saf suyla, daha sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF, DMSO, piridin, DMAA ve suda (pH>7) çözünmektedir. **Verim:** 0.0657 g (%)

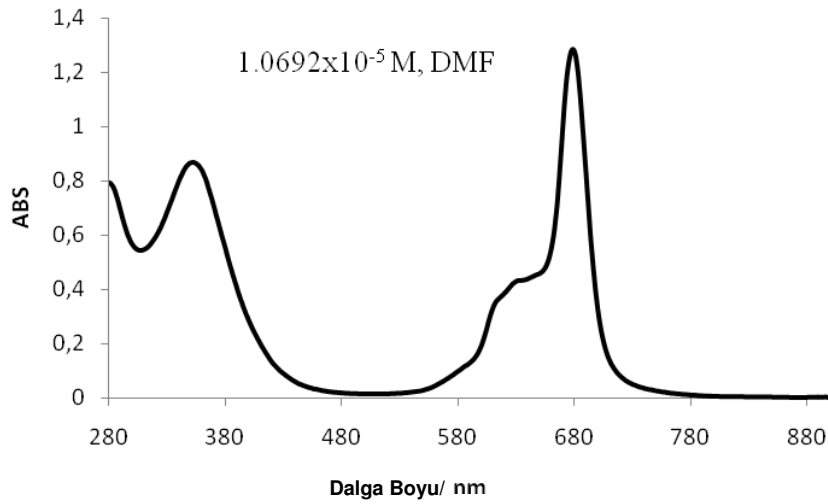
63.3), E.N.>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3385 (-COOH), 3076-3028 (Ar-CH), 2970-2924 (alifatik CH), 1711 (C=O asit), 1604-1392 (Ar C=C), 1248 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 344 (4.89), 621 (omuz, 4.56), 676 (5.07). **MS (MALDI-TOF, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matrisi) m/z:** 1778 [M+H]⁺. **Floresans (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.069.10⁻⁵ M, 10 slitt) λ_{em} 692; E_x (1.069.10⁻⁶ M, 10 slitt) λ_{ex} 684; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 16.



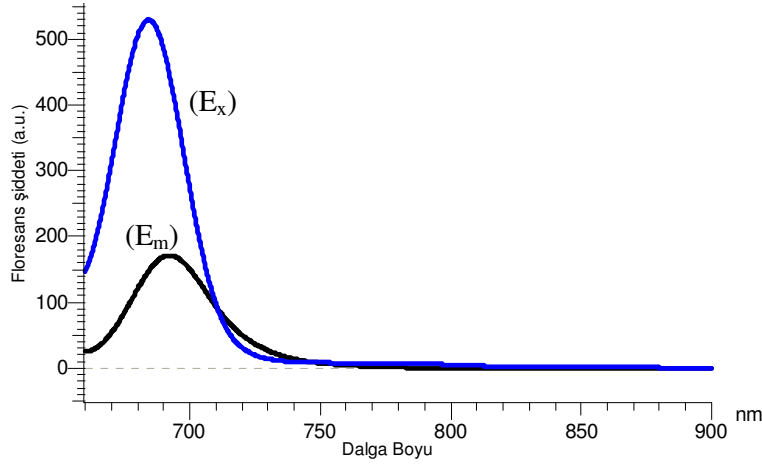
Şekil III.228 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (**16b**)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil III.229 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (**16b**)’nin MALDI-TOF Spektrumu



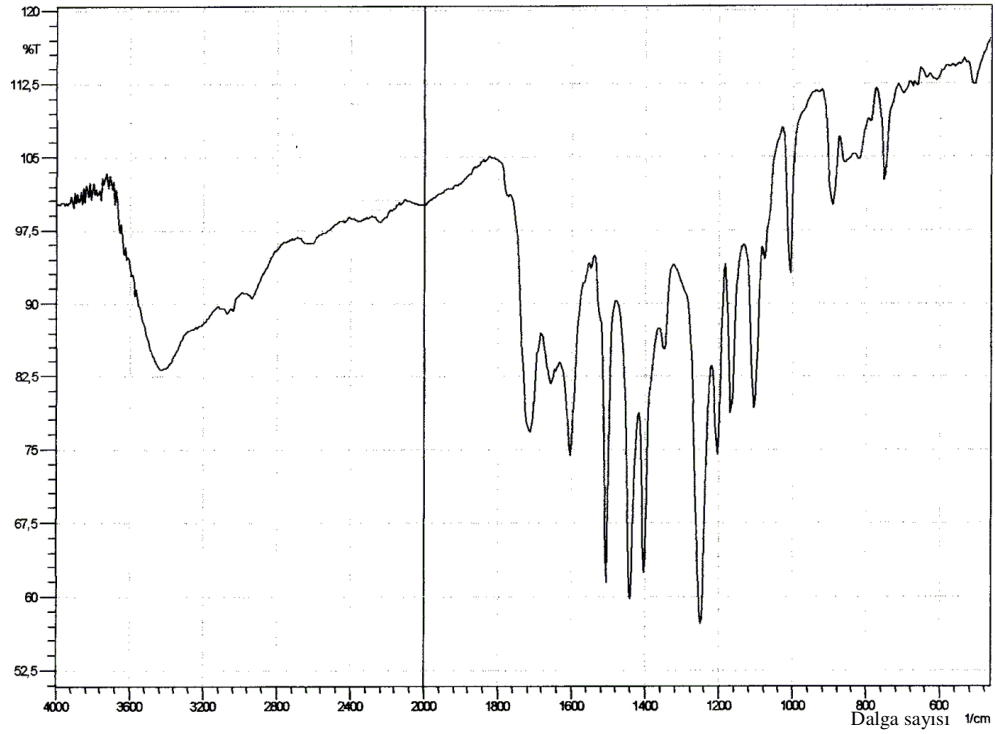
Şekil III.230 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (**16b**)’nin UV/Vis Spektrumu



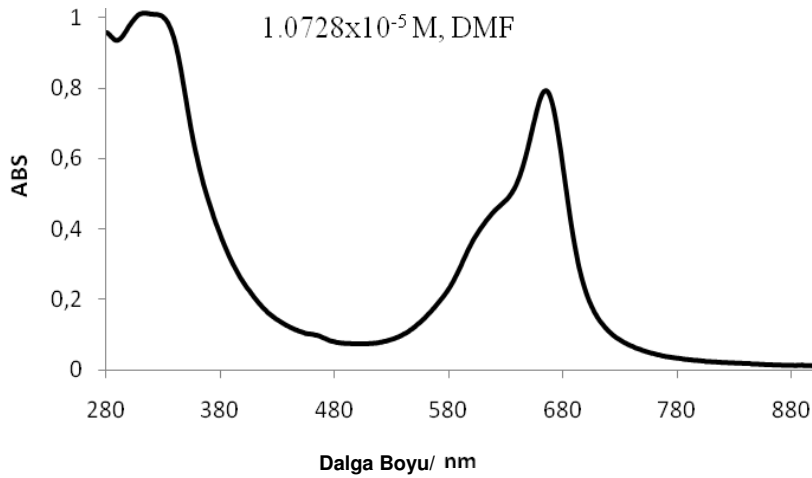
Şekil III.231 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (**16b**)’nin Floresans Spektrumu

III.2.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (**16c**)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (0.100 g, 0.233 mmol) sızdırmaz bir cam tüp içinde kuru DMF’de (1.5 ml) çözüldü ve $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0145 g, 0.058 mmol) eklenerek vakum uygulandı. Reaksiyon $155\text{-}160^\circ\text{C}$ ’de 24 saat devam ettirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım sey. HCl ile muamele edildiğinde yeşil renkli ürün çöktü. Santrifüjle toplanan ürün nötralleşene kadar saf suyla, daha sonra asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF, DMSO, piridin, DMAA ve suda ($\text{pH} > 7$) çözünmektedir. **Verim:** 0.0462 g (% 45), **E.N.** $> 300^\circ\text{C}$. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3433 (-COOH), 3076-3047 (Ar-CH), 2953-2933 (alifatik CH), 1714 (C=O asit), 1604-1406 (Ar C=C), 1248 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 300 (4.96), 317 (4.98), 606 (omuz, 4.56), 660 (4.86).



Şekil III.232 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (**16c**)'nin FT-IR Spektrumu

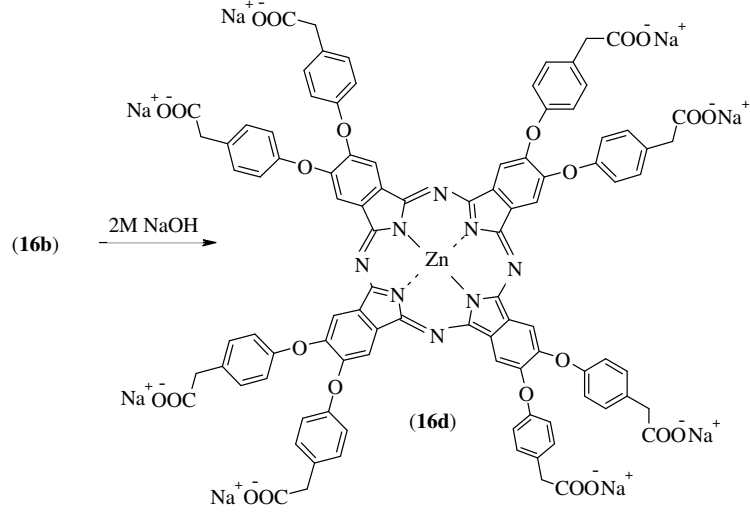


Şekil III.233 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (**16c**)'nin UV/Vis Spektrumu

III.2.51. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (**16d**)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (0.02 g, 0.0112 mmol), sodyum hidroksit çözeltisinde (5 ml, 2M) ısıtılarak çözüldü.

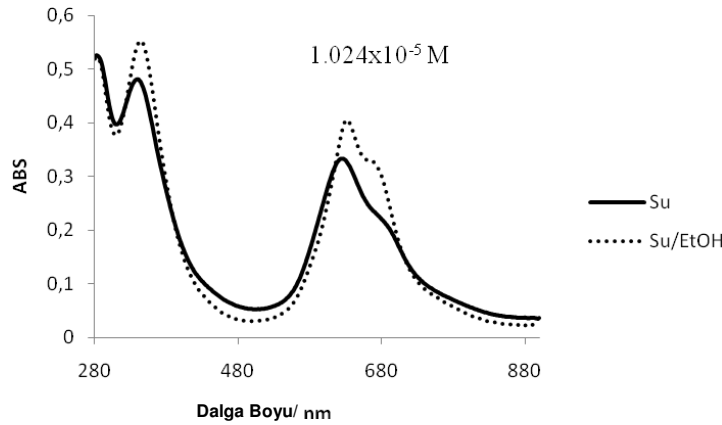
Oda sıcaklığına soğutulan karışım etanole döküldüğünde ürün çöktü. Çöken ürün santrifüjle toplandı, aseton ve etanolle yıkanıp vakumda kurutuldu. Ürün suda çözünmektedir. **Verim:** 0.0124 g (% 56.4), **E.N.**>300°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3334, 2964, 1732, 1667, 1449, 1200, 1046, 824. **UV/Vis (Su) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 328 (4.66), 615 (4.49); **(Su/EtOH:1/1) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 338 (4.72), 626 (4.58), 655 (4.52).



Şekil III.234 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (**16d**)'nin Sentezi



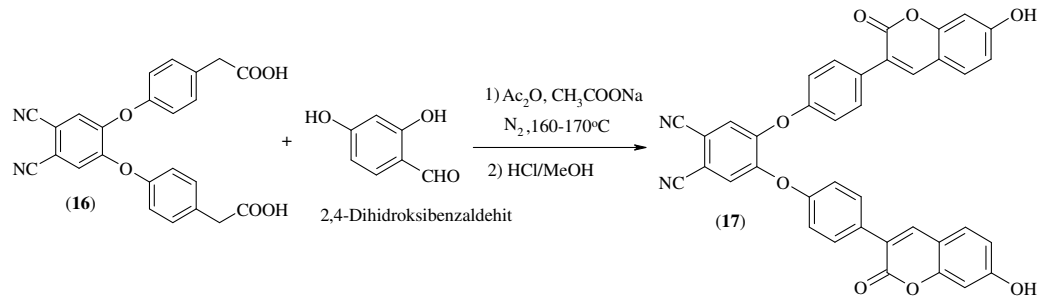
Şekil III.235 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (**16d**)'nin FT-IR Spektrumu



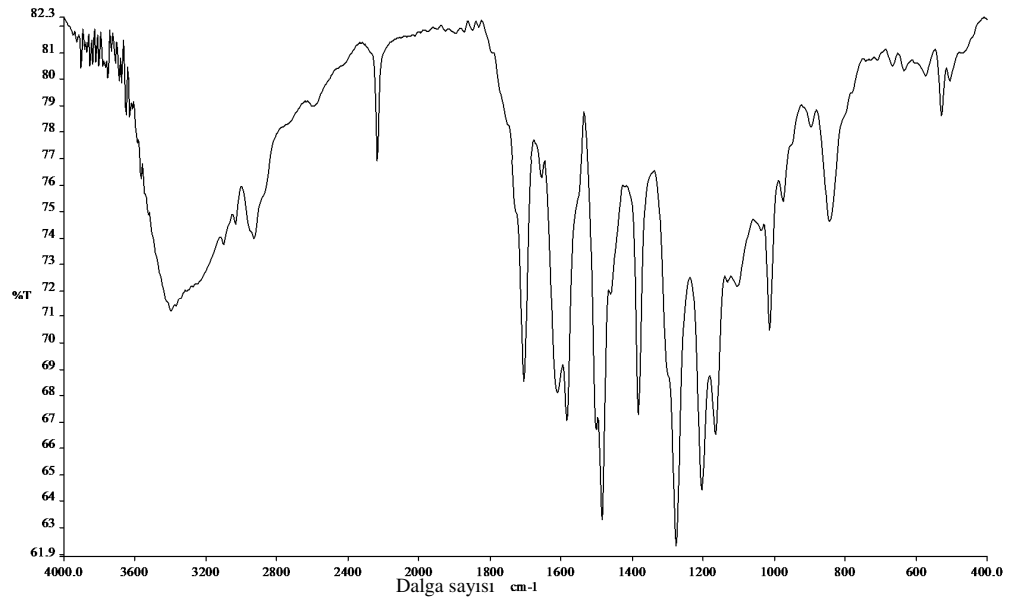
Şekil III.236 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyeninato çinko (II) Sodyum Tuzu (**16d**)’nin UV/Vis Spektrumu

III.2.52. 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**)

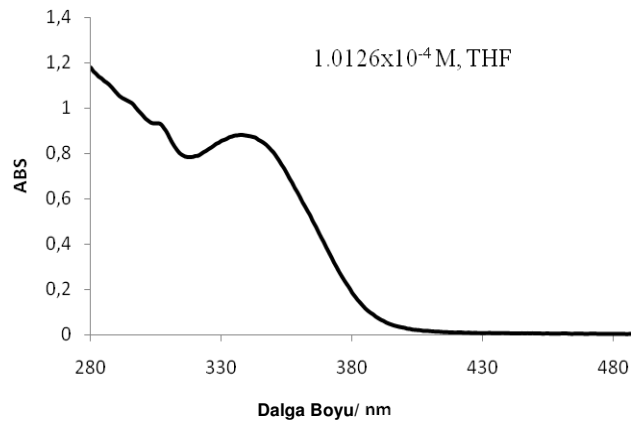
4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (0.75 g, 1.75 mmol), 2,4-dihidroksibenzaldehit (0.4836 g, 3.50 mmol), susuz sodyum asetat (0.7185 g, 8.76 mmol), asetik anhidrit (15 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170°C arasında, N₂ atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 4,5-bis[7-asetoksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10’luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65°C’de, 24 saat reflüks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu, silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.813 g (% 73.4), **E.N.:** 210-212°C. **FT-IR (KBr),** $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$: 3398 (OH), 3036 (Ar-CH), 2924 (alifatik CH), 2230 (-C≡N), 1719 (C=O lakton), 1608 (C=C), 1584-1485 (Ar C=C), 1277 (Ar-O-Ar). **UV/Vis (THF)** λ_{max} (nm) (log ϵ): 335 (3.93). **Floresans (DMF)** λ_{max} (nm): E_m (1.0126.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 439; E_x (1.0126.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 363; Stokes Kayması ΔStokes (nm): 104.



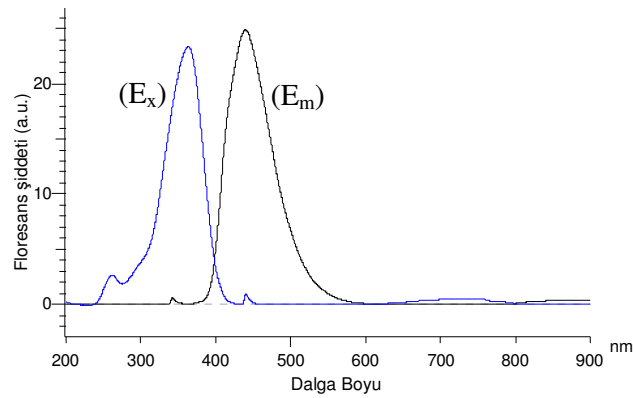
Şekil III.237 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**)’nin Sentezi



Şekil III.238 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**)'nin FT-IR Spektrumu



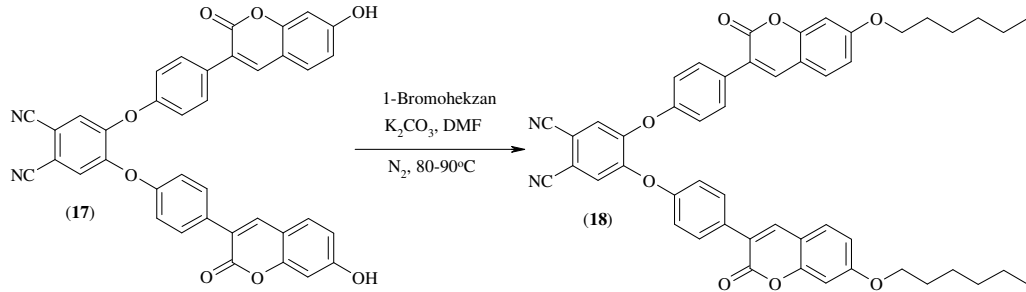
Şekil III.239 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**)'nin UV/Vis Spektrumu



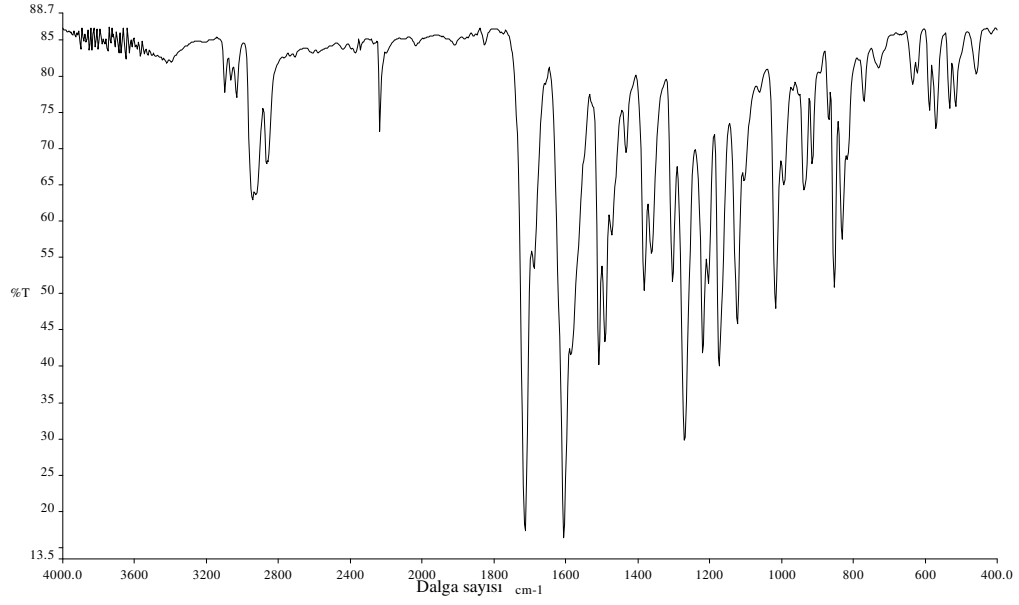
Şekil III.240 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**)'nin Floresans Spektrumu

III.2.53. 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**)

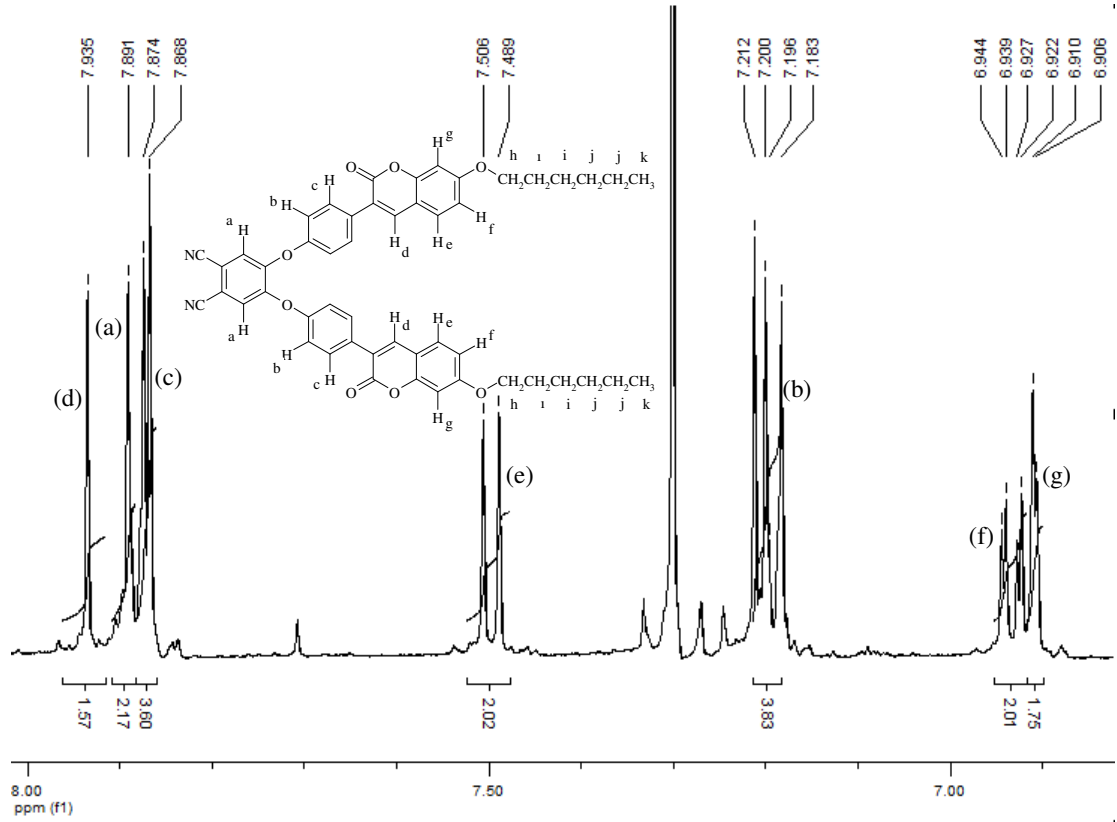
4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (0.60 g, 0.95 mmol), DMF'de (50 ml) çözüldü ve 1-bromoheksan (0.157 g, 1.90 mmol), potasyum karbonat (0.262 g, 1.90 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N₂ atmosferinde, 80-90°C'de, 5 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. **Verim:** 0.534 g (% 72), **E.N.:** 155-157°C. **FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$:** 3086-3035 (Ar-CH), 2946-2869 (alifatik CH), 2237 (-C≡N), 1714 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1509-1492 (Ar C=C), 1270 (Ar-O-Ar), 1219-1174 (Ar-O-C). **¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_{H} :** 7.94 (s, 2H, lakton 4-H_d), 7.89 (s, 2H, Ar-H_a), 7.87 (dd, J=8 ve 2 Hz, 4H, Ar-H_c), 7.49 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H_e), 7.19 (dd, J=8 ve 2 Hz, 4H, Ar-H_b), 6.93 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H_f), 6.91 (d, J=2 Hz, 2H, Ar-H_g), 4.09 (t, J=6 Hz, 4H, -OCH₂), 1.89-1.86 (m, 4H, -OCCH₂), 1.55-1.52 (m, 4H, -OCCCH₂), 1.42-1.39 (m, 8H, -OCCC(CH₂)₂), 0.96 (t, J=6 Hz, 6H, -CH₃). **UV/Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ):** 341 (4.00). **Floresans (THF) $\lambda_{\max}$ (nm):** E_m (1.10⁻⁵ M, 5 slitt) λ_{em} 431; E_x (1.10⁻⁶ M, 5 slitt) λ_{ex} 358; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 90.



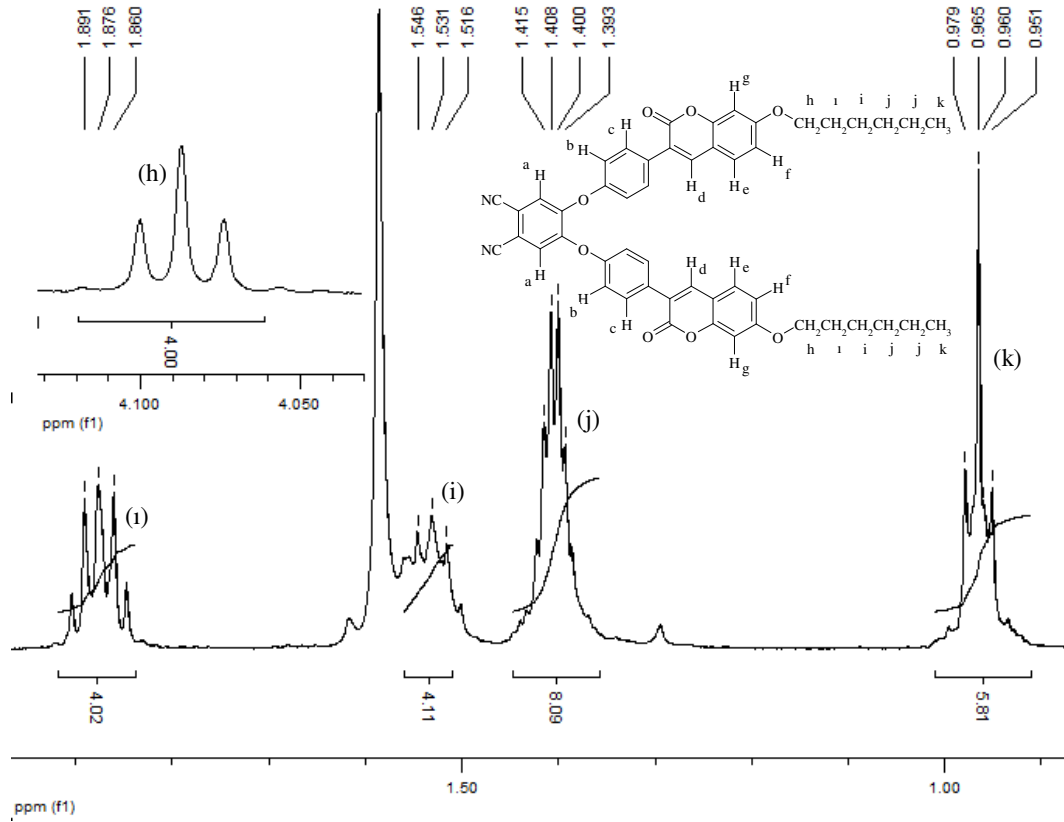
Şekil III.241 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**)'in Sentezi



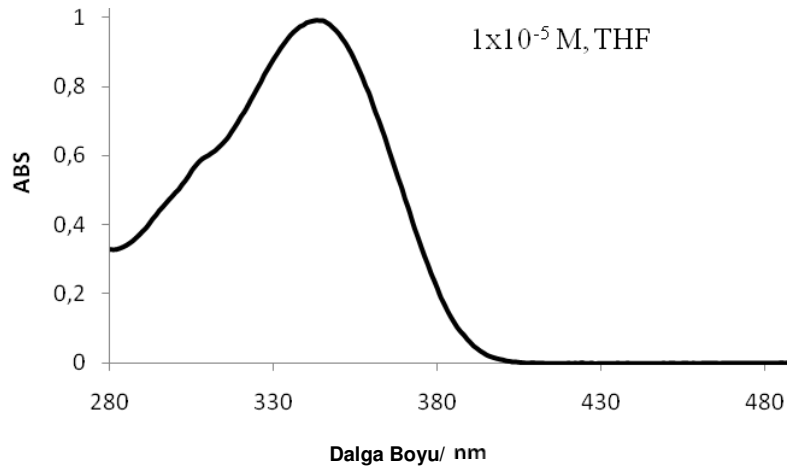
Şekil III.242 4,5-Bis[7-heksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**)’in FT-IR Spektrumu



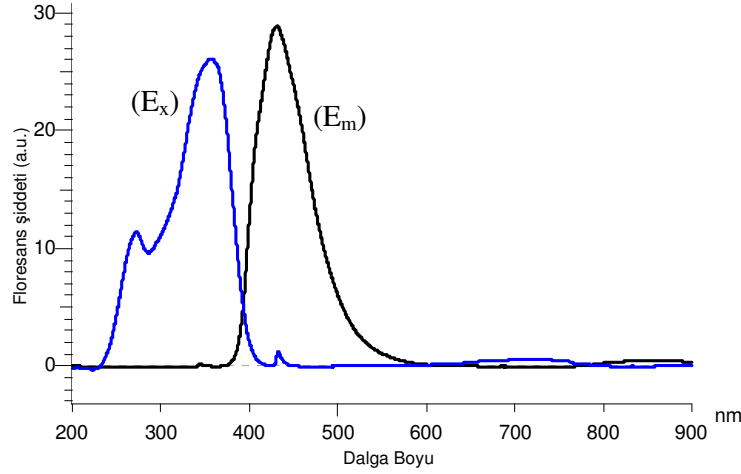
Şekil III.243 4,5-Bis[7-heksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**)’in ^1H -NMR Spektrumu (Aromatik Bölge)



Şekil III.244 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in ^1H -NMR Spektrumu (Alifatik Bölge)



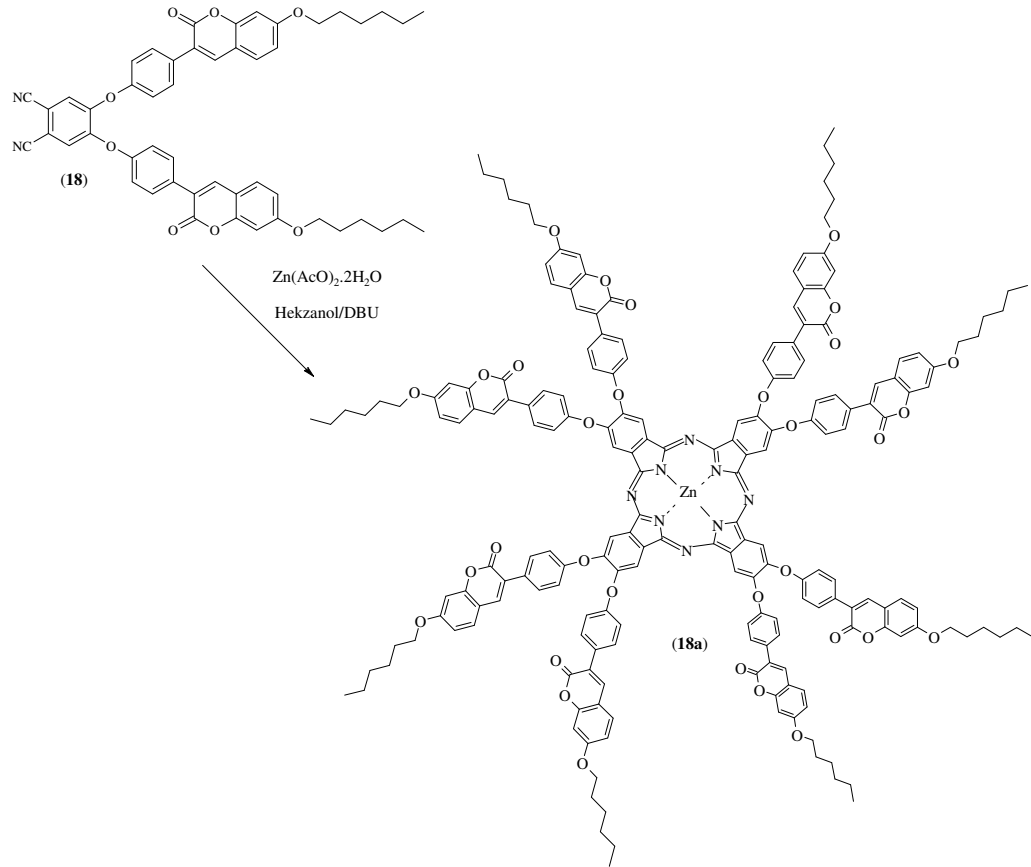
Şekil III.245 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)'in UV/Vis Spektrumu



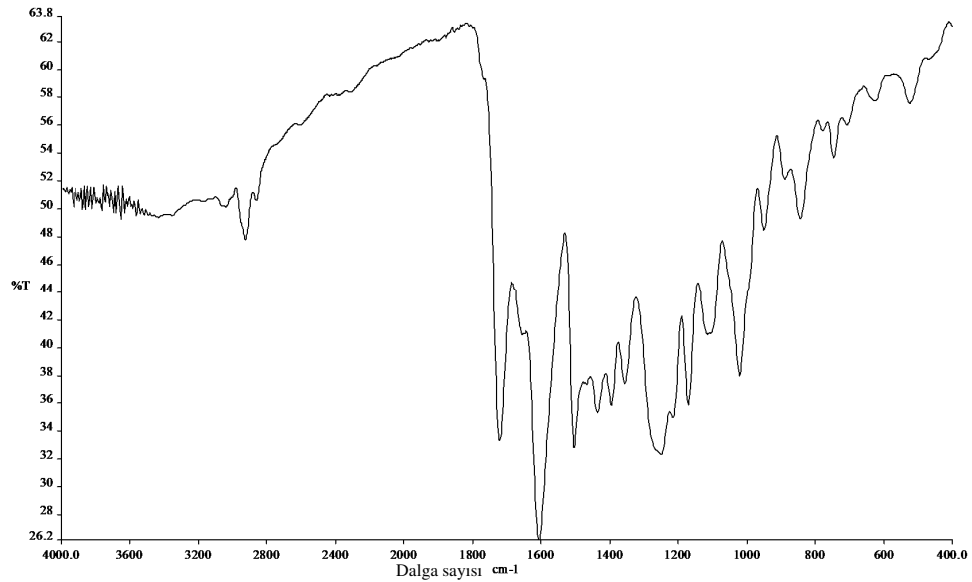
Şekil III.246 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**)’in Floresans Spektrumu

III.2.54. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**18a**)

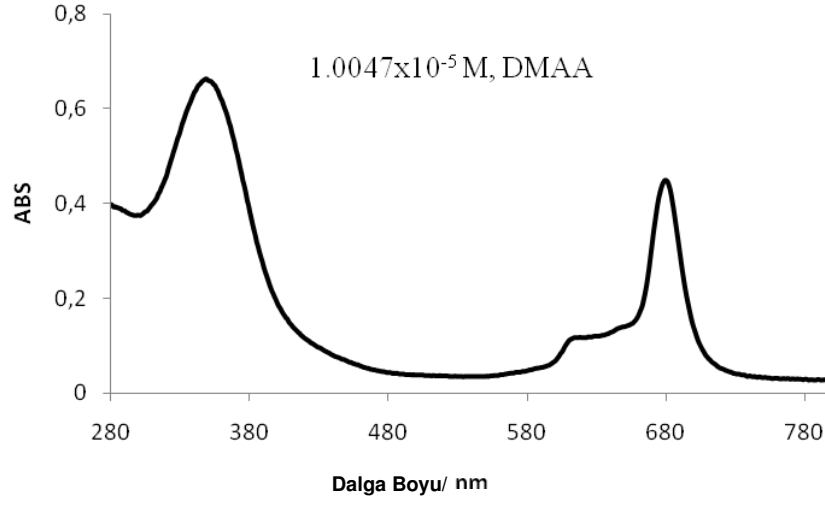
4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (0.10 g, 0.128 mmol), $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.007 g, 0.032 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160°C ’de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanın çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF, DMAA ve DMSO’da çözünmektedir. **Verim:** 0.084 g (% 82), **E.N.** $>300^\circ\text{C}$. **FT-IR (KBr), $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$:** 3053 (Ar-CH), 2924-2857 (alifatik CH), 1720 (C=O lakton), 1606 (C=C), 1503-1438 (Ar C=C), 1249 (Ar-O-Ar), 1104-1019 (Ar-O-C). **UV/Vis (DMAA) λ_{max} (nm) (log ϵ):** 342 (4.81), 607 (omuz, 3.98), 677 (4.64). **Floresans (DMAA) λ_{max} (nm):** E_m ($1.0047 \cdot 10^{-5}$ M, 10 slitt) λ_{em} 691; E_x ($1.0047 \cdot 10^{-6}$ M, 10 slitt) λ_{ex} 685; Stokes Kayması Δ_{Stokes} (nm): 14.



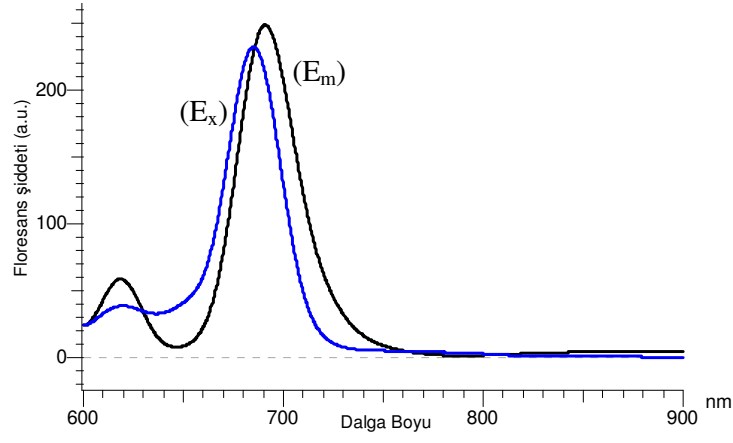
Şekil III.247 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (**18a**) Sentezi



Şekil III.248 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (**18a**) FT-IR Spektrumu



Şekil III.249 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (**18a**)’nın UV/Vis Spektrumu



Şekil III.250 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (**18a**)’nın Floresans Spektrumu

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında; 4-hidroksifenilasetik asit'in 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan sırasıyla p-[(3,4-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve p-[(2,3-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**7**) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin uygun aldehitlerle (2,3-dihidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,5-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit) Perkin reaksiyonundan 6-hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**1**), 8-hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**), 7,8-dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**) ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**8**) sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin hidroksil gruplarının 1-bromohekzan ile alkilasyonundan sırasıyla 6-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**), 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**4**), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**6**) ve 7,8-dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**9**) sentezlenmiştir. Bu orjinal kumarinler kullanılarak yeni metalsiz ve metalli (çinko, kobalt) ftalosiyanınler (**2a-c**, **4a-c**, **6a-c** ve **9a-c**) elde edilmiştir. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin içeren metalsiz ve çinko metalli ftalosiyanınler bazla muamele edilerek kumarin halkası açılmış ve açığa çıkan hidroksil grupları hekzil grubu ile süstitüe edilerek (**2d-e**, **4d-e**) ftalosiyanınlerin çözünlüğü artırılmaya çalışılmıştır. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin'in trietilenglikol ditosilat ile reaksiyonundan 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**10**) ve 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**); tetraetilenglikol ditosilat ile reaksiyonundan 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) ve 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**) hazırlanmıştır. Bu ligandlar kullanılarak

ilk kez kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyeninler (**10a-b**, **11a-b**, **12a-c**, **13a-c**) elde edilmiştir.

4-Hidroksifenilasetik asit ile 4,5-dikloroftalonitrilin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan elde edilen 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**) ve 4,5-bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril (**16**) ligandları kullanılarak yeni ftalosiyeninler (**14a-c**, **16a-c**) sentezlenmiştir. Karboksilik asit fonksiyonel grubu taşıyan bu ftalosiyeninlerin sodyum tuzları (**14d**, **16d**) hazırlanarak kanserin fotodinamik tedavisinde uygulama alanı bulabilecek suda çözünür ftalosiyeninler elde edilmiştir. Ayrıca 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril'in 1-hekzantiyol ile reaksiyonundan elde edilen 4-hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**15**) ligandı kullanılarak çinko metalli ftalosiyenin (**15a**) sentezlenmiştir.

4,5-Bis(feniloksiasetik asit)ftalonitril ile 2,4-dihidroksibenzaldehit'in Perkin reaksiyonundan elde edilen 4,5-bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**17**) bileşiğinin hidroksil gruplarının 1-bromohekzan ile alkilasyonundan 4,5-bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**) sentezlenmiştir. Bu ligand kullanılarak periferel pozisyonda sekiz adet kumarin bulunduran çinko metalli ftalosiyenin (**18a**) sentezlenmiştir.

Ftalosiyeninlerin sentezinde 2-(dimetilamino)etanol, DMF ve hekzanol çözücülerini ile $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ tuzları kullanılmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonunda FT-IR, UV/Vis, ^1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Floresans spektroskopisi ile ölçümler yapılarak elde edilen bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir.

IV.1. 6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1)

6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**1**), p-[(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,5-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (**1**)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.2), 3440 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 2229 cm^{-1} 'de nitril gerilmesi, 1709 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki karbonil gerilmesi, 1626 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi ve 1258 cm^{-1} 'de eter Ar-O-Ar gerilmesi karakteristik olarak görülmektedir. Bileşiğin

MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.3), 380 [M]⁺ moleküler iyon pikinin yanında 381 [M+H]⁺ ve 442 [M+Na+K]⁺ pikleri gözlenmektedir.

DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil III.4), kumarin 6- pozisyonundaki OH protonu 9.82 ppm'de yayvan bir singlet ve 4- pozisyonundaki proton 8.28 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 8- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.91 ppm'de dublet, 7- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.10 ppm'de dubletin dubleti, 5- pozisyonundaki aromatik proton meta pozisyonundaki protona bölünerek 7.16 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.34 ve 7.91 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.34 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.51 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 8.18 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.5), kumarin yapısına uygun olarak 319 ve 374 nm'de bandlar görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.6), emisyon bandı 467 nm'de, uyarma bandı ise 311 ve 366 nm'de görülmektedir.

IV.2. 6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2)

6-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1) bileşiğindeki hidroksil grubunun DMF içinde 1-bromohekzan ile alkilasyonundan 6-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (2) elde edilmiş ve silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (2)'nin FT-IR spektrumunda (Şekil III.8), (1)'deki OH gerilmesi kaybolarak, 2962-2858 cm⁻¹ arasında şiddetli alifatik CH gerilmesi görülmektedir. Bu frekanslara ek olarak diğer karakteristik gerilmeler 2226 cm⁻¹ (-C≡N), 1701 cm⁻¹ (lakton C=O) ve 1607 cm⁻¹ (C=C)'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.9), 465 [M]⁺ moleküler iyon pikinin yanında 466 [M+H]⁺, 467 [M+2H]⁺, 527 [M+Na+K]⁺ pikleri gözlenmektedir.

CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil III.10 ve Şekil III.11), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.88 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 7- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.35 ppm'de dubletin dubleti, 8- pozisyonundaki aromatik

proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.17 ppm'de dublet ve 5-pozisyonundaki aromatik proton meta pozisyonundaki protona bölünerek 7.03 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.85 ve 7.20 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.39 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.79 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 7.34 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir. Kumarin 6-pozisyonundaki oksijene bağlı olan heksil grubundaki CH₂ protonları 4.04 ppm'de triplet, oksijene ikinci dereceden komşu CH₂ grubuna ait 2 proton 1.87-1.85 ppm'de multiplet, oksijene üçüncü dereceden komşu CH₂ grubuna ait 2 proton 1.53-1.51 ppm'de multiplet, oksijene komşu olmayan CH₂ gruplarına ait 4 proton 1.41-1.40 ppm'de multiplet ve metil grubuna ait 3 proton 0.96 ppm'de triplet vermektedir.

CHCl₃'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.12**), kumarin yapısına uygun olarak 304 ve 355 nm'de bandlar görülmektedir. CHCl₃'de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.13**), emisyon bandı 445 nm'de, uyarma bandı ise 308 ve 365 nm'de görülmektedir.

IV.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-heksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyenin (2a)

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**) bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde, vakumda, 48 saat ısıtılması ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[6-heksiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (**2a**) elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyenin heksil grupları bulundurmasına rağmen sadece DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Bu nedenle ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (**2a**)'nın FT-IR spektrumunda (**Şekil III.15**), 3283 cm⁻¹'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca 2932-2851 cm⁻¹'de alifatik CH gerilmeleri, 1713 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1593 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.16**), 1858 [M]⁺ moleküler iyon pikinin yanında 1859 [M+H]⁺ piki gözlenmektedir.

DMAA (Dimetilasetamid)'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.17**), Q bandı 668 ve 692 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz

ftalosiyeninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 324 nm’de tespit edilmiştir. DMAA’da alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.18**), emisyon bandı 711 nm’de, uyarma bandı ise 675 ve 707 nm’de görülmektedir.

IV.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato çinko (II) (2b)

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**2**) bileşiğinin $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile 2-(dimetilamino)etanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (**2b**) sentezlenmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Ürün DMF ve DMSO’da çözünmektedir. (**2b**)’nin FT-IR spektrumu (**Şekil III.19**), metallsiz ftalosiyaninin (**2a**) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metallsiz ftalosiyaninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyaninde görülmemesidir. Ayrıca $2916-2866\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik CH gerilmeleri, 1717 cm^{-1} ’de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} ’de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.20**), 1921 [M]^+ moleküler iyon pikinin yanında 1922 [M+H]^+ , 1923 [M+2H]^+ , 1924 [M+3H]^+ , $1957\text{ [M+2H}_2\text{O]}^+$ pikleri gözlenmektedir.

DMSO’da alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.21**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 679 nm’de ve B bandı 342 nm’de görülmektedir. DMSO’da alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.22**), emisyon bandı 691 nm’de, uyarma bandı ise 684 nm’de görülmektedir.

IV.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyaninato kobalt (II) (2c)

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ile DBU varlığında, hekzanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (II) (**2c**) sentezlenmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Ürün DMF ve DMSO’da çözünmektedir. (**2c**)’nin FT-IR spektrumu (**Şekil III.23**), çinko metalli ftalosiyanin (**2b**) ile oldukça benzerdir. Alifatik CH gerilmeleri $2932-2858\text{ cm}^{-1}$ ’de, kumarin lakton halkasındaki C=O

gerilmesi 1713 cm^{-1} 'de ve kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1601 cm^{-1} 'de karakteristik frekanslar olarak görülmektedir.

DMSO'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.24), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 660 nm 'de ve B bandı 312 nm 'de görülmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanınin (2d)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanın (2a) bileşiği DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile kaynama sıcaklığında ısıtılarak kumarin lakton halkası açılmıştır. Ortama 1-bromohekzan ilave edilmesiyle halka açılması sonucunda meydana gelen hidroksil grubu hekzil grubu ile süstitüe edilerek 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanınin (2d) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Alkil zincirlerinin yapıya ilave edilmesi ile çözünürlükte artış beklenirken, sadece THF'de ısıtma ile çözünme tespit edilmiştir. (2d)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.26), (2a)'nın FT-IR spektrumuna çok benzemektedir. Metalsiz ftalosiyanınlerin karakteristik NH gerilmesi 3298 cm^{-1} 'de görülmektedir. Şiddetli aliftaik CH gerilmeleri $2916\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester C=O gerilmesi 1709 cm^{-1} 'de ve C=C gerilmesi 1597 cm^{-1} 'de görülmektedir.

DMAA'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.27), Q bandı 666 ve 698 nm 'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyanınler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 327 nm 'de tespit edilmiştir. DMAA'da alınan floresans spektrumunda (Şekil III.27), emisyon bandı 711 nm 'de, uyarma bandı ise 675 ve 706 nm 'de görülmektedir.

IV.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanınato çinko (II) (2e)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanın-atoçinko (II) (2b) bileşiği DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile kaynama sıcaklığında ısıtılarak kumarin lakton halkası açılmıştır. Ortama 1-bromohekzan ilave edilmesiyle halka açılması sonucunda meydana gelen hidroksil grubu hekzil grubu

ile sübstitüe edilerek 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanimato çinko (II) (**2e**) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Alkil zincirlerinin yapıya ilave edilmesi ile çözünürlükte artış beklenirken, sadece THF’de ısıtma ile çözünme tespit edilmiştir. (**2e**)’nin FT-IR spektrumu (**Şekil III.29**), (**2b**) ile oldukça benzerdir. Şiddetli alifatik CH gerilmeleri 2932-2866 cm^{-1} ’de, ester C=O gerilmesi 1709 cm^{-1} ’de ve C=C gerilmesi 1601 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.30**), 2665 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki tespit edilmiştir.

DMSO’da alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.31**), metalli ftalosiyanın yapısına uygun olarak 681 nm’de tekli Q bandı ve 344 nm’de B bandı görülmektedir. DMSO’da alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.32**), emisyon bandı 710 nm’de, uyarma bandı ise 706 nm’de görülmektedir.

IV.8. 8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3)

8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**3**), p-[(3,4-disiyanofenoksi]fenilasetik asit ve 2,3-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (**3**)’ün FT-IR spektrumunda (**Şekil III.34**), 3387 cm^{-1} ’de OH gerilmesi, 2237 cm^{-1} ’de nitril gerilmesi, 1709 cm^{-1} ’de kumarin lakton halkasındaki karbonil gerilmesi, 1616 cm^{-1} ’de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi ve 1258 cm^{-1} ’de eter Ar-O-Ar gerilmesi karakteristik olarak görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.35**), 380 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanında 381 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 382 $[\text{M}+2\text{H}]^+$ ve 442 $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$ pikleri gözlenmektedir.

DMSO- d_6 ’da alınan ^1H -NMR spektrumunda (**Şekil III.36**), kumarin 8- pozisyonundaki OH protonu 10.41 ppm’de yayvan bir singlet ve 4- pozisyonundaki proton 8.41 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonlarındaki iki protona bölünerek 8.27 ppm’de triplet, 5- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.36 ppm’de dubletin dubleti, 7- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.26 ppm’de dubletin dubleti vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 8.02 ve 7.45 ppm’de dubletin

dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 8.04 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.61 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 7.33 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.37), kumarin yapısına uygun olarak 317 nm'de band görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.38), emisyon bandı 483 nm'de, uyarma bandı ise 332 nm'de görülmektedir.

IV.9. 8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4)

8-Hidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (3) bileşiğindeki hidroksil grubunun DMF içinde 1-bromoheksan ile alkilasyonundan 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4) elde edilmiş ve silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (4)'ün FT-IR spektrumunda (Şekil III.40), (3)'deki OH gerilmesi kaybolarak, 2939-2851 cm^{-1} arasında şiddetli alifatik CH gerilmesi görülmektedir. Bu frekanslara ek olarak diğer karakteristik gerilmeler 2230 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 cm^{-1} (lakton $\text{C}=\text{O}$) ve 1605 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.41), 465 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanında 527 $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$ pikleri gözlenmektedir.

CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil III.42 ve Şekil III.43), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.88 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.40 ppm'de dubletin dubleti, 7- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.34 ppm'de dubletin dubleti ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 7.17 ppm'de triplet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.86 ve 7.20 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.17 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.78 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 7.25 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir. Kumarin 8- pozisyonundaki oksijene bağlı olan hekzil grubundaki CH_2 protonları 4.18 ppm'de triplet, oksijene ikinci dereceden komşu CH_2 grubuna ait 2 proton 1.96-1.93 ppm'de multipler, oksijene üçüncü dereceden komşu CH_2 grubuna ait 2 proton 1.57-1.55 ppm'de multipler, oksijene komşu olmayan CH_2 gruplarına ait

4 proton 1.41-1.40 ppm'de multipler ve metil grubuna ait 3 proton 0.96 ppm'de triplet vermektedir.

CHCl_3 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.44), kumarin yapısına uygun olarak 311 nm'de band görülmektedir. CHCl_3 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.45), emisyon bandı 445 nm'de, uyarma bandı ise 322 nm'de görülmektedir.

IV.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanın (4a)

8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4) bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde, vakumda, 48 saat ısıtılması ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanın (4a) elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın hekzil grupları bulundurmasına rağmen sadece DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Bu nedenle ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (4a)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.47), 3298 cm^{-1} 'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca $2924\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1709 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.48), 1858 [M]^+ moleküler iyon piki gözlenmektedir.

DMAA (Dimetilasetamid)'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.49), Q bandı 667 ve 690 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyanınlar için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 323 nm'de tespit edilmiştir. DMAA'da alınan floresans spektrumunda (Şekil III.50), emisyon bandı 709 nm'de, uyarma bandı ise 675 ve 704 nm'de görülmektedir.

IV.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanınato çinko (II) (4b)

8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (4) bileşiğinin $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile 2-(dimetilamino)etanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanınato çinko (II) (4b) sentezlenmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton,

etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (4b)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.51), metallsiz ftalosiyanınin (4a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metallsiz ftalosiyanıninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyanıninde görülmemesidir. Ayrıca 2924-2843 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1720 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.52), 1921 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanında 1922 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1923 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1924 $[\text{M}+3\text{H}]^+$, 1925 $[\text{M}+4\text{H}]^+$, 1957 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$ ve 1960 $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri gözlenmektedir.

DMSO'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.53), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 678 nm'de ve B bandı 325 nm'de görülmektedir. DMSO'da alınan floresans spektrumunda (Şekil III.54), emisyon bandı 689 nm'de, uyarma bandı ise 682 nm'de görülmektedir.

IV.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanınato kobalt (II) (4c)

8-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile DBU varlığında, hekzanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanınato kobalt (II) (4c) sentezlenmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (4c)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.55), çinko metalli ftalosiyanın (4b) ile oldukça benzerdir. Alifatik CH gerilmeleri 2916-2866 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1720 cm^{-1} 'de ve kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1601 cm^{-1} 'de karakteristik frekanslar olarak görülmektedir.

DMSO'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.56), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 658 nm'de ve B bandı 323 nm'de görülmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (4d)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (4a) bileşiği DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile kaynama sıcaklığında ısıtılarak kumarin lakton halkası açılmıştır. Ortama 1-bromohekzan ilave edilmesiyle halka açılması sonucunda meydana gelen hidroksil grubu hekzil grubu ile süstitüe edilerek 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyenin (4d) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Alkil zincirlerinin yapıya ilave edilmesi ile çözünürlükte artış beklenirken, sadece THF’de ısıtma ile çözünme tespit edilmiştir. (4d)’nin FT-IR spektrumu (Şekil III.58), (4a)’nın FT-IR spektrumuna çok benzemektedir. Metalsiz ftalosiyeninlerin karakteristik NH gerilmesi 3290 cm⁻¹’de görülmektedir. Şiddetli alifatik CH gerilmeleri 2932-2866 cm⁻¹’de, ester C=O gerilmesi 1720 cm⁻¹’de ve C=C gerilmesi 1597 cm⁻¹’de görülmektedir.

DMAA’da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.59), Q bandı 667 ve 697 nm’de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyeninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 323 nm’de tespit edilmiştir. DMAA’da alınan floresans spektrumunda (Şekil III.60), emisyon bandı 709 nm’de, uyarma bandı ise 675 ve 705 nm’de görülmektedir.

IV.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)-fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin-atoçinko (II) (4b) bileşiği DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile kaynama sıcaklığında ısıtılarak kumarin lakton halkası açılmıştır. Ortama 1-bromohekzan ilave edilmesiyle halka açılması sonucunda meydana gelen hidroksil grubu hekzil grubu ile süstitüe edilerek 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyeninato çinko (II) (4e) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Alkil zincirlerinin yapıya ilave edilmesi ile çözünürlükte artış beklenirken, sadece THF’de ısıtma ile çözünme tespit edilmiştir. (4e)’nin FT-IR spektrumu (Şekil III.61), (4b) ile oldukça benzerdir. Şiddetli alifatik CH

gerilmeleri 2932-2858 cm^{-1} 'de, ester C=O gerilmesi 1720 cm^{-1} 'de ve C=C gerilmesi 1601 cm^{-1} 'de görülmektedir.

DMSO'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.62), metalli ftalosiyanın yapısına uygun olarak 678 nm'de tekli Q bandı ve 335 nm'de B bandı görülmektedir. DMSO'da alınan floresans spektrumunda (Şekil III.63), emisyon bandı 710 nm'de, uyarma bandı ise 708 nm'de görülmektedir.

IV.15. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5), p-[(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (5)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.65), 3499 ve 3267 cm^{-1} 'de OH gerilmeleri, 2237 cm^{-1} 'de nitril gerilmesi, 1678 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1612 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi tespit edilen karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.66), 396 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanında 397 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 398 $[\text{M}+2\text{H}]^+$ ve 458 $[\text{M}+\text{Na}+\text{K}]^+$ pikleri gözlenmektedir.

DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil III.67), kumarin 8-pozisyonundaki OH protonu 10.16 ppm'de, 7- pozisyonundaki OH protonu 9.54 ppm'de yayvan birer singlet ve 4- pozisyonundaki proton 8.22 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.15 ppm'de dublet, 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 6.89 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3-pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.89 ve 7.31 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.89 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.49 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 8.17 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.68), kumarin yapısına uygun olarak 349 nm'de band görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.69), emisyon bandı 444 nm'de, uyarma bandı ise 363 nm'de görülmektedir.

IV.16. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5) bileşiğindeki hidroksil gruplarının DMF içinde 1-bromohekzan ile alkilasyonundan 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6) elde edilmiş ve silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (6)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.71), (5)'deki OH gerilmeleri kaybolarak, 2924-2858 cm⁻¹ arasında şiddetli alifatik CH gerilmesi görülmektedir. Bu frekanslara ek olarak diğer karakteristik gerilmeler 2230 cm⁻¹ (C≡N), 1713 cm⁻¹ (lakton C=O) ve 1605 cm⁻¹ (C=C)'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.72), 565 [M+H]⁺ iyon pikinin yanında 566 [M+2H]⁺ ve 627 [M+H+Na+K]⁺ pikleri gözlenmektedir.

CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil III.73 ve Şekil III.74), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.77 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto bölünmesi yaparak 7.21 ppm'de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto bölünmesi yaparak 6.89 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.80 ve 7.13 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.35 ppm'de dublet (meta bölünmesi), 7.29 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 7.74 ppm'de dublet (orto bölünmesi) vermektedir. Kumarin 8- pozisyonunda bulunan hekzil grubunun oksijene bağlı CH₂ protonları 4.16 ppm ve 7- pozisyonunda bulunan hekzil grubunun oksijene bağlı CH₂ protonları 4.09 ppm'de triplet vermektedir. Oksijene ikinci dereceden komşu CH₂ grubuna ait 4 proton 1.90-1.80 ppm'de multipler, oksijene üçüncü dereceden komşu CH₂ grubuna ait 4 proton 1.55-1.49 ppm'de multipler, oksijene komşu olmayan CH₂ gruplarına ait 8 proton 1.40-1.30 ppm'de multipler ve metil gruplarına ait 6 proton 0.96-0.93 ppm'de multipler vermektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.75), kumarin yapısına uygun olarak 340 nm'de band görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.76), emisyon bandı 431 nm'de, uyarma bandı ise 353 nm'de görülmektedir.

IV.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (6a)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6) bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde, vakumda, 48 saat ısıtılması ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (6a) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Metalsiz ftalosiyaninde kumarin 7- ve 8- pozisyonlarında bulunan hekzil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. Kumarin 6- veya 8- pozisyonunda hekzil grubu bulunan ftalosiyeninlerin düşük çözünürlüğü alkil zincirlerinin bulunduğu pozisyondan kaynaklanmaktadır. (6a)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.78), 3283 cm^{-1} 'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca $2932\text{--}2866\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1720 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.79), 2259 [M+H]^+ iyon piki yanında 2260 [M+2H]^+ ve 2261 [M+3H]^+ pikleri gözlenmektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.80), Q bandı 667 ve 696 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyeninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 340 nm'de tespit edilmiştir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.81), emisyon bandı 708 nm'de, uyarma bandı ise 671 ve 704 nm'de ikiye bölünmüş olarak görülmektedir.

IV.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6) bileşiğinin $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile 2-(dimetilamino)etanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyeninato çinko (II) (6b) sentezlenmiştir. Çinko metalli ftalosiyaninde kumarin 7- ve 8- pozisyonlarında bulunan hekzil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil

asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (6b)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.82), metallsiz ftalosiyanınin (6a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metallsiz ftalosiyanıninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyanıninde görülmemesidir. Ayrıca 2924-2858 cm⁻¹'de alifatik CH gerilmeleri, 1720 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1605 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.83), 2321 [M]⁺ moleküler iyon pikinin yanında 2322 [M+H]⁺, 2323 [M+2H]⁺ ve 2324 [M+3H]⁺ pikleri gözlenmektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.84), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 674 nm'de ve B bandı 343 nm'de görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.85), emisyon bandı 688 nm'de, uyarma bandı ise 680 nm'de tekli bir band olarak görülmektedir.

IV.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanınato kobalt (II) (6c)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6) bileşiğinin CoCl₂.6H₂O tuzu ile DBU varlığında, hekzanol içindeki reaksiyonundan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanınato kobalt (II) (6c) sentezlenmiştir. Kobalt metalli ftalosiyanıninde kumarin 7- ve 8-pozisyonlarında bulunan hekzil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl₃, CH₂Cl₂, THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (6c)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.86), çinko metalli ftalosiyanın (6b) ile oldukça benzerdir. Alifatik CH gerilmeleri 2932-2858 cm⁻¹'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1724 cm⁻¹'de ve kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1605 cm⁻¹'de karakteristik frekanslar olarak görülmektedir.

THF'da alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.87), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 659 nm'de ve B bandı 338 nm'de görülmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.20. p-[(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (7)

p-(2,3-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (7), 4-hidroksifenilasetik asit ve 3-nitroftalonitrilin kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. (7)'nin FT-IR spektrumunda (Şekil III.89), bileşiğin yapısını destekleyen karboksilik asit OH gerilmesi 3230 cm^{-1} 'de, nitril gerilmesi 2233 cm^{-1} 'de, asit C=O gerilmesi 1736 cm^{-1} 'de ve eter Ar-O-Ar gerilmesi 1242 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.90), 307 ve 314 nm'de bandlar görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.91), emisyon bandı 351 nm'de, uyarma bandı ise 270 ve 300 nm'de görülmektedir.

IV.21. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8), p-[(2,3-disiyanofenoksi)fenilasetik asit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (8)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.93), 3320 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 2229 cm^{-1} 'de nitril gerilmesi, 1686 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1606 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi tespit edilen karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.94), 396 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanında 419 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ piki gözlenmektedir.

DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil III.95), kumarin 8-pozisyonundaki OH protonu 10.15 ppm'de, 7- pozisyonundaki OH protonu 9.45 ppm'de yayvan birer singlet ve 4- pozisyonundaki proton 8.22 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.16 ppm'de dublet, 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 6.89 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3-pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlardan meta olan proton 7.35 ppm'de dublet, orto olan ise disiyanofenoksi grubundaki iki aromatik protonla (orto ve meta protonları) birlikte 7.92-7.89 ppm'de multipler göstermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik proton (para protonu) 7.41 ppm'de dublet vermektedir.

THF’de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.96**), kumarin yapısına uygun olarak 346 nm’de band görülmektedir. THF’de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.97**), emisyon bandı 445 nm’de, uyarma bandı ise 362 nm’de görülmektedir.

IV.22. 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8) bileşiğindeki hidroksil gruplarının DMF içinde 1-bromohekzan ile alkilasyonundan 7,8-dihekziloksi-3-[p-(2’,3’-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9) elde edilmiş ve silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (9)’un FT-IR spektrumunda (**Şekil III.99**), (8)’deki OH gerilmeleri kaybolarak, 2930-2858 cm⁻¹ arasında şiddetli alifatik CH gerilmesi görülmektedir. Bu frekanslara ek olarak diğer karakteristik gerilmeler 2230 cm⁻¹ (C≡N), 1708 cm⁻¹ (lakton C=O) ve 1608 cm⁻¹ (C=C)’de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.100**), 565 [M+H]⁺ iyon pikinin yanında 627 [M+H+Na+K]⁺ piki gözlenmektedir.

CDCl₃’de alınan ¹H-NMR spektrumunda (**Şekil III.101** ve **Şekil III.102**), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.84 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto bölünmesi yaparak 7.23 ppm’de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto bölünmesi yaparak 6.94 ppm’de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.82 ve 7.19 ppm’de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.64 ppm’de triplet, 7.53 ppm’de dublet ve 7.25 ppm’de dublet vermektedir. Kumarin 8- pozisyonunda bulunan heksil grubunun oksijene bağlı CH₂ protonları 4.20 ppm ve 7- pozisyonunda bulunan heksil grubunun oksijene bağlı CH₂ protonları 4.14 ppm’de triplet vermektedir. Oksijene ikinci dereceden komşu CH₂ grubuna ait 4 proton 1.93-1.87 ppm’de multipler, oksijene üçüncü dereceden komşu CH₂ grubuna ait 4 proton 1.58-1.55 ppm’de multipler, oksijene komşu olmayan CH₂ gruplarına ait 8 proton 1.41-1.39 ppm’de multipler ve metil gruplarına ait 6 proton 0.95-0.93 ppm’de multipler vermektedir.

THF’de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.103**), kumarin yapısına uygun olarak 338 nm’de band görülmektedir. THF’de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.104**), emisyon bandı 431 nm’de, uyarma bandı ise 350 nm’de görülmektedir.

IV.23. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (9a)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9) bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde, vakumda, 48 saat ısıtılması ile 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (9a) elde edilmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. Metalsiz ftalosiyaninde kumarin 7- ve 8- pozisyonlarında bulunan heksil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. (9a)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.106), 3283 cm^{-1} 'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca $2929\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1715 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1607 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.107), 2260 [M+2H]^+ piki gözlenmektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.108), Q bandı 684 ve 713 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyaninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 336 nm'de tespit edilmiştir. Periferik olarak süstitüe metalsiz ftalosiyenin (6a) ile karşılaştırıldığında (Şekil III.108) Q bandında 17 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.110), emisyon bandı 722 nm'de, uyarma bandı ise 678 ve 718 nm'de ikiye bölünmüş olarak görülmektedir.

IV.24. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (9b)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9) bileşiğinin $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile 2-(dimetilamino)etanol içindeki reaksiyonundan 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (9b) sentezlenmiştir. Çinko metalli ftalosiyaninde kumarin 7- ve 8- pozisyonlarında bulunan heksil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (9b)'nin FT-IR spektrumu (Şekil

III.111), metallsiz ftalosiyenin (9a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metallsiz ftalosiyeninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyeninde görülmemesidir. Ayrıca 2927-2857 cm⁻¹'de alifatik CH gerilmeleri, 1721 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1605 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

Bileşiğin THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.112**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 689 nm'de ve B bandı 333 nm'de görülmektedir. Periferik olarak süstitüe çinko metalli ftalosiyenin (**6b**) ile karşılaştırıldığında (**Şekil III.113**) Q bandında 15 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.114**), emisyon bandı 705 nm'de, uyarma bandı ise 697 nm'de tekli bir band olarak görülmektedir.

IV.25. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato kobalt (II) (9c)

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(2',3'-disiyanoftenoksi)fenil]kumarin (9) bileşiğinin CoCl₂.6H₂O tuzu ile DBU varlığında, hekzanol içindeki reaksiyonundan 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (II) (9c) sentezlenmiştir. Kobalt metalli ftalosiyeninde kumarin 7- ve 8-pozisyonlarında bulunan hekzil grupları nedeniyle ürün, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl₃, CH₂Cl₂, THF gibi apolar çözücülerde de çözünmektedir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. (9c)'nin FT-IR spektrumu (**Şekil III.115**), çinko metalli ftalosiyenin (9b) ile oldukça benzerdir. Alifatik CH gerilmeleri 2927-2857 cm⁻¹'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1720 cm⁻¹'de ve kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1605 cm⁻¹'de karakteristik frekanslar olarak görülmektedir.

THF'da alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.116**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 675 nm'de ve B bandı 326 nm'de görülmektedir. Periferik olarak süstitüe kobalt metalli ftalosiyenin (6c) ile karşılaştırıldığında (**Şekil III.117**) Q bandında 16 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

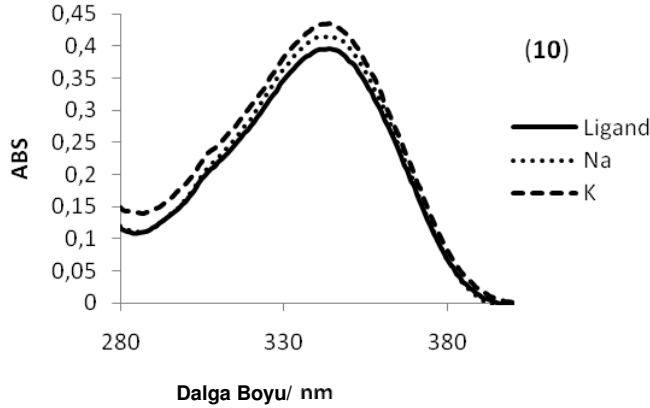
IV.26. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (5) ve trietilenglikolditosilat bileşiklerinin sodyum karbonat varlığında asetonitril içinde 3 gün ısıtılması ile 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10) elde edilmiştir. Ham ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (10)'un FT-IR spektrumunda (Şekil III.119), taç eter halkasında bulunan etilenoksi gruplarının meydana getirdiği şiddetli alifatik CH gerilmeleri 2955-2870 cm⁻¹'de, nitril gerilmesi 2227 cm⁻¹'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1728 cm⁻¹'de, kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1600 cm⁻¹'de ve eter C-O-C gerilmesi 1298-1246 cm⁻¹'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.120), moleküler iyonunun sodyum iyonu tutmuş hali, 533 [M+Na]⁺ piki görülmektedir.

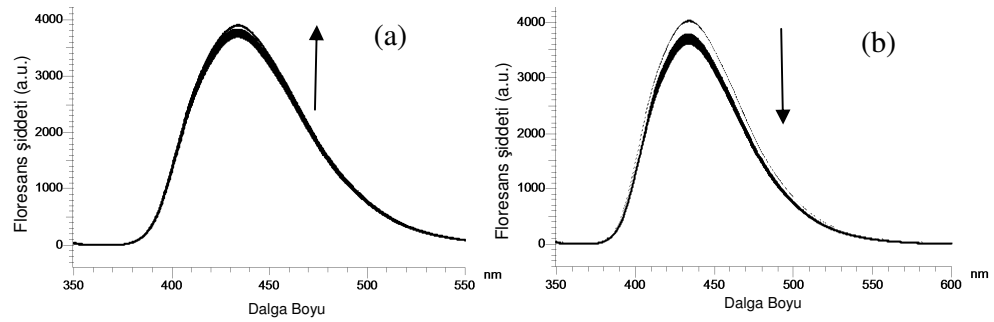
CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil III.121 ve Şekil III.122), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.85 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.38 ppm'de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 6.94 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine ort ve meta bölünmeleri yaparak 7.83 ve 7.18 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.78 ppm'de dublet (orto bölünmesi), 7.35 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) ve 7.30 ppm'de dublet (meta bölünmesi) vermektedir. Taç eter halkasında, kumarin 7- ve 8- pozisyonlarındaki oksijenlere bağlı CH₂ protonları 4.46 ve 4.29 ppm'de triplet, bu oksijenlere ikinci dereceden komşu CH₂ protonları 4.03 ve 3.90 ppm'de triplet vermektedir. Taç eter halkasının ucunda kalan etilenoksi protonları (-OCH₂CH₂O-) ise 3.87 ppm'de multipler vermektedir.

(10)'un CHCl₃'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.123), 341 nm'de band görülmektedir. CHCl₃'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.124), emisyon bandı 433 nm'de, uyarma bandı ise 350 nm'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (10)'un (10⁻⁵ M, CHCl₃, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10⁻⁵ M, EtOH) ve KSCN (10⁻⁵ M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl'den 10 µl'ye kadar) UV/Vis ve floresans spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.1 ve Şekil IV.2). UV/Vis spektrumunda tuzların ilavesi ile absorbansta artış görülmektedir. 12-Taç-4 halkası sodyum iyonunu bağladığından NaSCN ilavesi ile floresans şiddetinde

azalma görülürken, potasyum iyonu ile etkileşmediğinden KSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil IV.1 10'a KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



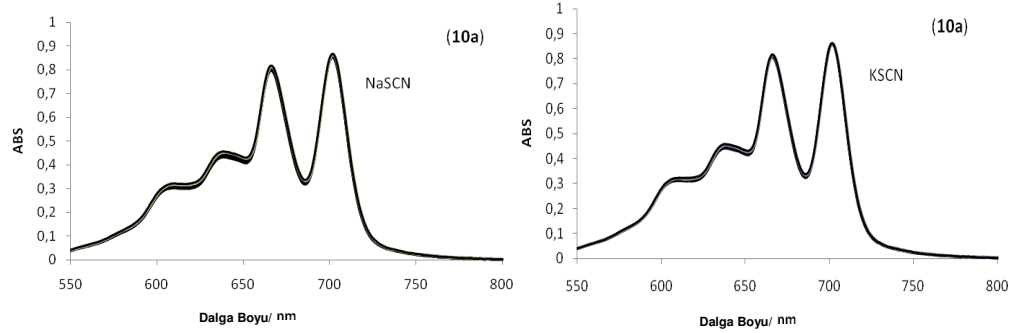
Şekil IV.2 (a) 10'a KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 10'a NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 341 nm)

IV.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (10a)

7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**10**) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 48 saat reflüks edilmesiyle 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (**10a**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**10a**)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.126), 3292 cm^{-1} 'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca $2928\text{--}2864\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1719 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1604 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.127), 2042

$[M]^+$ moleküler iyon pikinin yanısıra 2043 $[M+H]^+$, 2044 $[M+2H]^+$, 2045 $[M+3H]^+$ ve 2065 $[M+Na]^+$ pikleri gözlenmektedir.

$CHCl_3$ 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.128), Q bandı 665 ve 700 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyeninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 341 nm'de tespit edilmiştir. $CHCl_3$ 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.129), emisyon bandı 711 nm'de, uyarma bandı ise 672 ve 709 nm'de ikiye bölünmüş olarak görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (10a)'nın (1.028×10^{-5} M, $CHCl_3$, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M, EtOH) ve KSCN (10^{-5} M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl'den 10 µl'ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.3). (10a)'nın UV/Vis spektrumunda önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu durum alkali metallerin ftalosiyenin molekülünde agregasyona yol açmadığını göstermektedir. Sonuç olarak (10a)'nın alkali metallerle etkileşmemesi fotouyarıcı olarak kullanılabilirliği bakımından ümit vericidir. Fizyolojik ortamda Na^+ ve K^+ iyonlarının bulunması nedeniyle bu sonuç önemlidir.



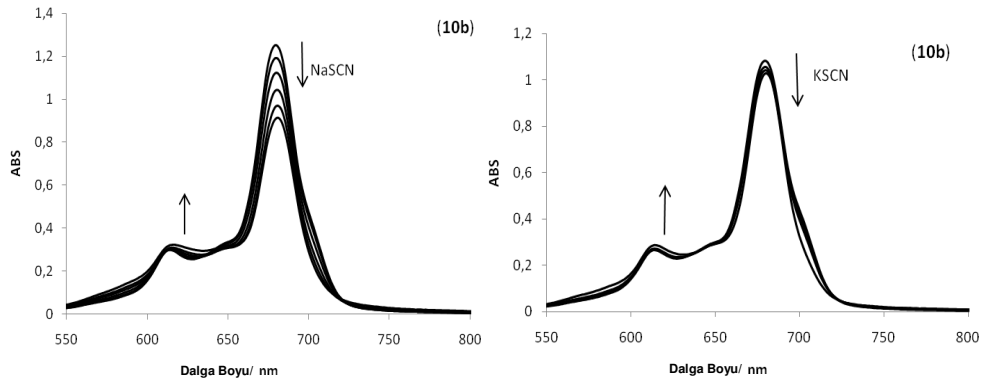
Şekil IV.3 10a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim

IV.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (10b)

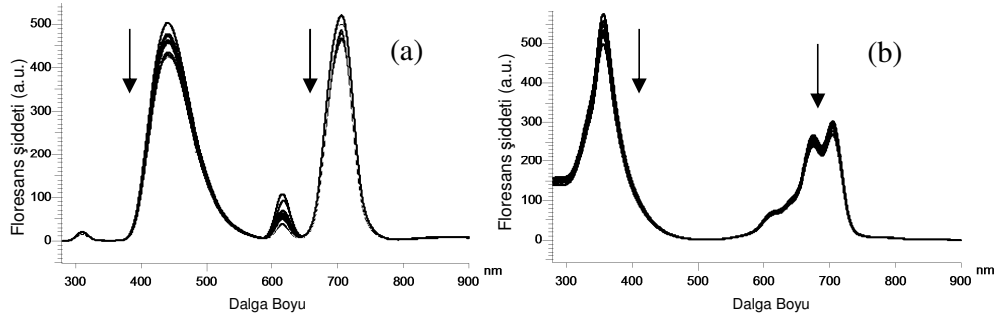
7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10) bileşiği ve $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (II) (10b) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (10b)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.130), metalsiz ftalosiyenin (10a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyeninde görülen NH gerilmesinin metalli

ftalosiyaneinde görülmemesidir. Ayrıca 2914-2860 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1717 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1602 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.131), 2105 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin yanısıra 2106 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2107 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 2108 $[\text{M}+3\text{H}]^+$ ve 2128 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikleri gözlenmektedir.

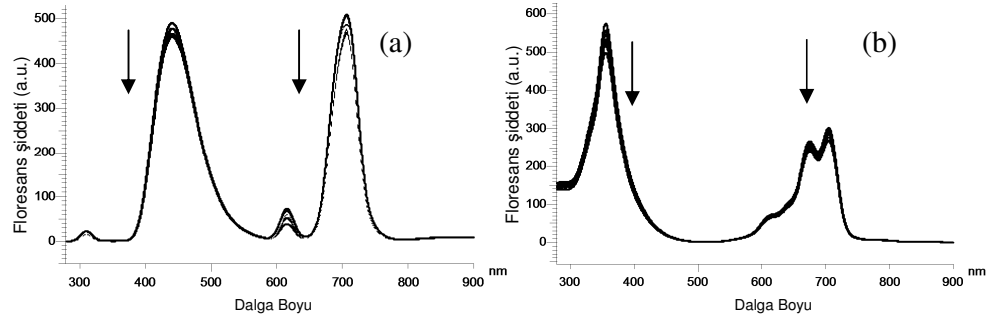
Bileşiğin CHCl_3 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.132), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 675 nm'de ve B bandı 342 nm'de görülmektedir. CHCl_3 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.133), emisyon bandı 699 nm'de, uyarma bandı ise 683 ve 700 nm'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (10b)'nin (1.045×10^{-5} M, CHCl_3 , 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M, EtOH) ve KSCN (10^{-5} M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 μl 'den 10 μl 'ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.4, Şekil IV.5 ve Şekil IV.6). Alkali metal ve taç eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde moleküller arası sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde azalma görülmektedir. 12-Taç-4 sodyum iyonunu potasyuma göre daha iyi bağladığı için NaSCN ilavesiyle Q bandı şiddetinde daha fazla azalma meydana gelmektedir. Diğer yandan dimer oluşumu agregasyona neden olduğundan 600 nm civarındaki bantta az bir artış görülmektedir. Agregasyon nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde azalma meydana gelmektedir.



Şekil IV.4 10b'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



Şekil IV.5 (a) **10b**'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 612 nm), (b) **10b**'ye KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 706 nm)



Şekil IV.6 (a) **10b**'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 612 nm), (b) **10b**'ye NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 706 nm)

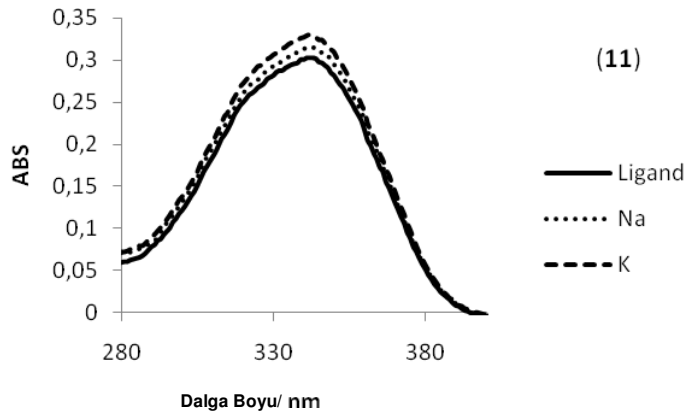
IV.29. 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**8**) ve trietilenglikolditosilat bileşiklerinin sodyum karbonat varlığında asetonitril içinde 3 gün ısıtılması ile 7,8-(12-taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**) elde edilmiştir. Ham ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (**11**)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.135), taç eter halkasında bulunan etilenoksi gruplarının meydana getirdiği şiddetli alifatik CH gerilmeleri $2913-2861\text{ cm}^{-1}$ 'de, nitril gerilmesi 2232 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1716 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1606 cm^{-1} 'de ve eter C-O-C gerilmesi 1281 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.136), moleküler iyonunun sodyum iyonu tutmuş hali, 533 [M+Na]^+ piki görülmektedir.

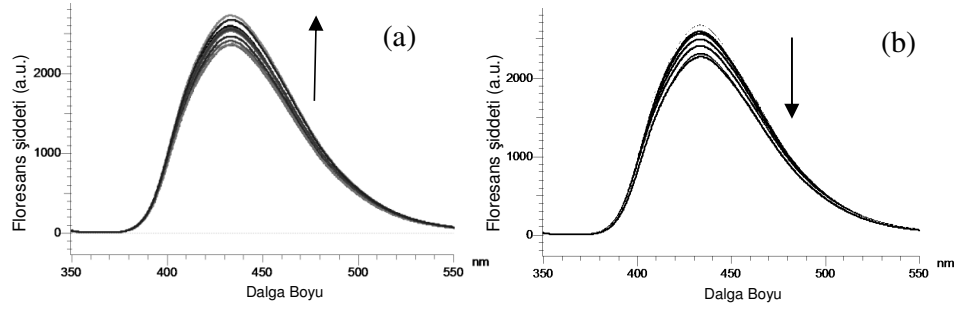
CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil III.137 ve Şekil III.138), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.83 ppm 'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.23 ppm 'de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 6.94 ppm 'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki

feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine ort ve meta bölünmeleri yaparak 7.81 ve 7.19 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.64 ppm'de triplet, 7.53 ppm'de dublet ve 7.30 ppm'de dublet vermektedir. Taç eter halkasında, kumarin 7- ve 8-pozisyonlarındaki oksijenlere bağlı CH₂ protonları 4.46 ve 4.29 ppm'de triplet, bu oksijenlere ikinci dereceden komşu CH₂ protonları 4.03 ve 3.90 ppm'de triplet vermektedir. Taç eter halkasının ucunda kalan etilenoksi protonları (-OCH₂CH₂O-) ise 3.87-3.75 ppm'de multipler vermektedir.

(11)'in CHCl₃'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.139), 339 nm'de band görülmektedir. CHCl₃'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.140), emisyon bandı 432 nm'de, uyarma bandı ise 348 nm'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (11)'in (1.02x10⁻⁵ M, CHCl₃, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10⁻⁵ M, EtOH) ve KSCN (10⁻⁵ M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl'den 10 µl'ye kadar) UV/Vis ve floresans spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.7 ve Şekil IV.8). UV/Vis spektrumunda tuzların ilavesi ile absorbansta artış görülmektedir. 12-Taç-4 halkası sodyum iyonunu bağladığından NaSCN ilavesi ile floresans şiddetinde azalma görülürken, potasyum iyonu ile etkileşmediğinden KSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil IV.7 11'e KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim

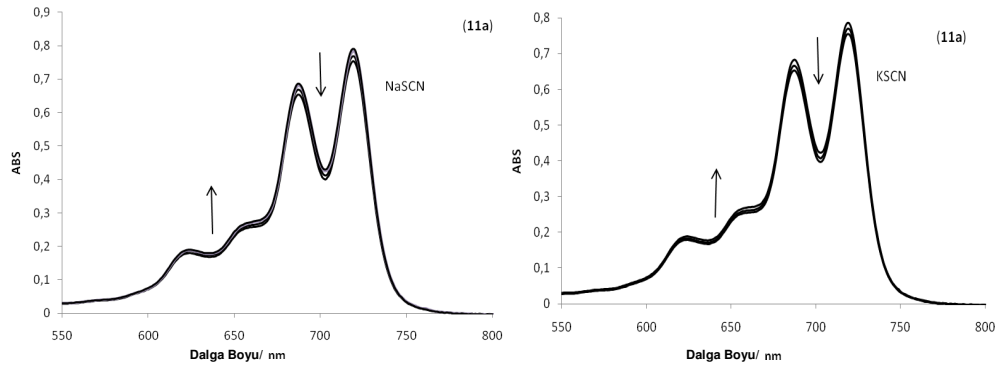


Şekil IV.8 (a) **11**'e KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) **11**'e NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 342 nm)

IV.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyenin (11a)

7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 48 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyenin (**11a**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**11a**)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.142), 3288 cm^{-1} 'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca $2924\text{-}2861 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1715 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1603 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

CHCl_3 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.143), Q bandı 684 ve 717 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyeninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 339 nm'de tespit edilmiştir. Periferal olarak süstitüe metalsiz ftalosiyenin (**10a**) ile karşılaştırıldığında (Şekil III.144) Q bandında 17 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. CHCl_3 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.145), emisyon bandı 730 nm'de, uyarma bandı ise 693 ve 725 nm'de ikiye bölünmüş olarak görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (**11a**)'nın ($1.028 \times 10^{-5} \text{ M}$, CHCl_3 , 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M , EtOH) ve KSCN (10^{-5} M , EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 μl 'den 10 μl 'ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.9). (**11a**)'nın UV/Vis spektrumunda alkali metallerle etkileşim nedeniyle çok az bir değişim görülmektedir.



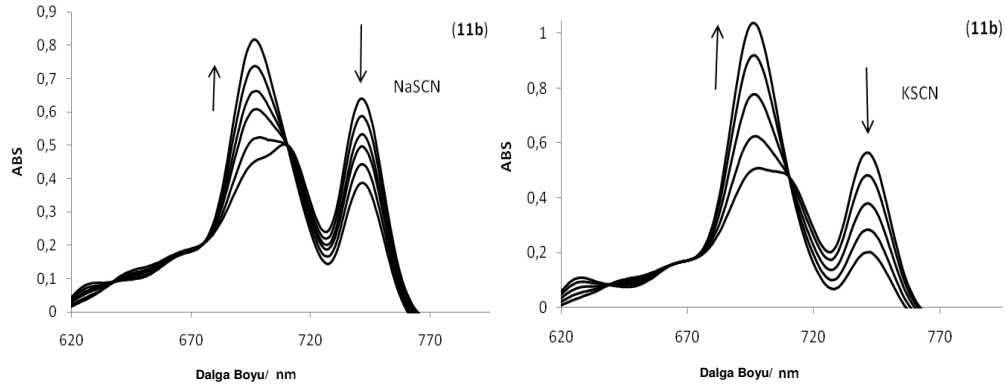
Şekil IV.9 11a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim

IV.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (11b)

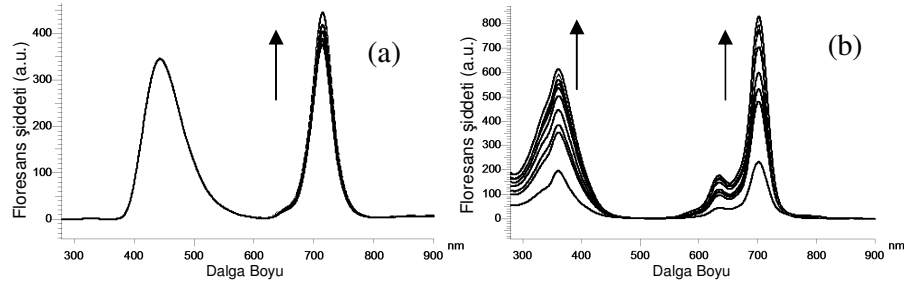
7,8-(12-Ta-4)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**) bileşiği ve $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato inko (II) (**11b**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**11b**)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.146), metalsiz ftalosiyaninin (**11a**) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyaninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyaninde görülmemesidir. Ayrıca $2913-2859\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri, 1717 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki $C=O$ gerilmesi ve 1603 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki $C=C$ gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.147), 2105 [M]^+ moleküler iyon pikinin yanısıra 2106 [M+H]^+ , 2107 [M+2H]^+ , 2108 [M+3H]^+ ve 2128 [M+Na]^+ pikleri gözlenmektedir.

Bileşiğin $CHCl_3$ 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.148), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 692 nm 'de ve B bandı 337 nm 'de görölmektedir. 740 nm 'de fazladan görülen pik J agregasyonundan kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerde agregasyon nedeniyle genellikle maviye kayma görölrken bazen kırmızıya kayma gösteren bir agregasyon türüne de (J agregasyonu) rastlanmaktadır. Diklorometan ve kloroform gibi çözücüler az miktarda asit içerdiklerinden içteki azot atomlarının protonlanmasına neden

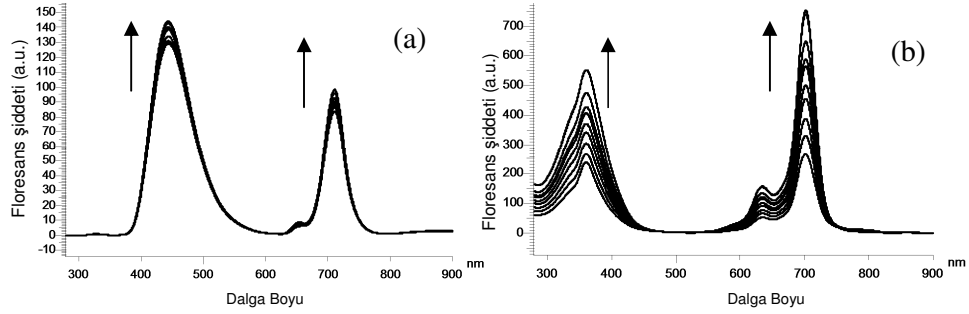
olabilirler. Bu durumda simetri azalması nedeniyle Q bandında bölünme ve batokromik kayma medyana gelir. (11b)'nin DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.148), J agregasyonu kaybolmuştur ve Q bandı 691 nm'de tekli bir band olarak görülmektedir. Periferal olarak süstitüe çinko metalli ftalosiyanın (10b) ile karşılaştırıldığında (Şekil III.149) Q bandında 13 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. CHCl₃'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.150), emisyon bandı 705 ve 749 nm'de, uyarma bandı ise 715 ve 749 nm'de görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.151), emisyon bandı 707 nm'de, uyarma bandı ise UV/Vis spektrumunun ayna görüntüsü olacak şekilde 698 nm'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (11b)'nin (1.045×10^{-5} M, CHCl₃, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M, EtOH) ve KSCN (10^{-5} M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl'den 10 µl'ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.10, Şekil IV.11 ve Şekil IV.12). Alkali metal ve taç eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde molekül içinde sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde artış görülmektedir. Ftalosiyanın molekülleri arasında dimerleşme olmamakta ve molekül içinde metal-taça eter etkileşimi olduğundan agregasyon azalmaktadır. Bu nedenle 740 nm civarındaki J agregasyonunda da metal ilavesi ile azalma görülmektedir. Molekül içinde metal-taça eter etkileşimi nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde artış meydana gelmektedir.



Şekil IV.10 11b'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



Şekil IV.11 (a) **11b**'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) **11b**'ye KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 714 nm)



Şekil IV.12 (a) **11b**'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) **11b**'ye NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 714 nm)

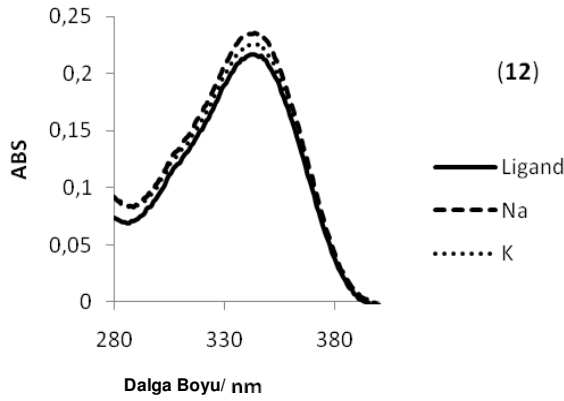
IV.32. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**5**) ve tetraetilenglikolditosilat bileşiklerinin sodyum karbonat varlığında asetonitril içinde 5 gün ısıtılması ile 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) elde edilmiştir. Ham ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (**12**)'nin FT-IR spektrumunda (Şekil III.153), taç eter halkasında bulunan etilenoksi gruplarının meydana getirdiği şiddetli alifatik CH gerilmeleri 2950-2885 cm^{-1} 'de, nitril gerilmesi 2225 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1720 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1605 cm^{-1} 'de ve eter C-O-C gerilmesi 1295-1245 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.154), moleküler iyonunun sodyum iyonu tutmuş hali, 577 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ piki görülmektedir.

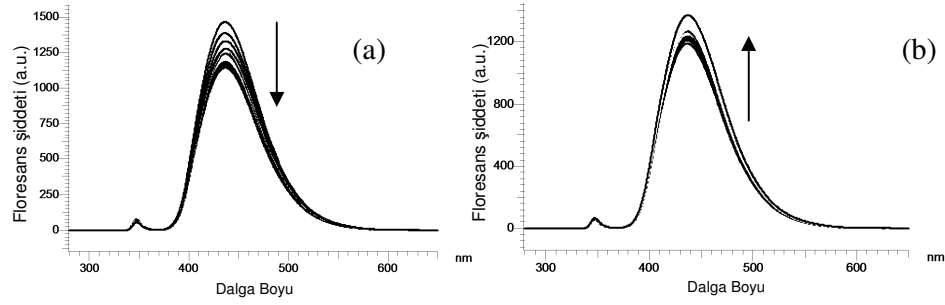
CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil III.155 ve Şekil III.156), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.85 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.27 ppm'de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki

protona bölünerek 6.93 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine ort ve meta bölünmeleri yaparak 7.82 ve 7.18 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.79 ppm'de dublet (orto bölünmesi), 7.39 ppm'de dublet (meta bölünmesi) ve 7.35 ppm'de dubletin dubleti (orto-meta bölünmesi) vermektedir. Taç eter halkasında, kumarin 7- ve 8- pozisyonlarındaki oksijenlere bağlı CH₂ protonları 4.44 ve 4.29 ppm'de triplet, bu oksijenlere ikinci dereceden komşu CH₂ protonları 4.04-4.01 ppm'de multipler vermektedir. Taç eter halkasının ucunda kalan etilenoksi protonları (-OCH₂CH₂O-) ise 3.83-3.78 ppm'de multipler vermektedir.

(12)'nin CHCl₃'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.157), 341 nm'de band görülmektedir. CHCl₃'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.158), emisyon bandı 436 nm'de, uyarma bandı ise 351 nm'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (12)'nin (1.01x10⁻⁵ M, CHCl₃, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10⁻⁵ M, EtOH) ve KSCN (10⁻⁵ M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl'den 10 µl'ye kadar) UV/Vis ve floresans spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.13 ve Şekil IV.14). UV/Vis spektrumunda tuzların ilavesi ile absorbansta artış görülmektedir. 15-Taç-5 halkası potasyum iyonunu bağladığından KSCN ilavesi ile floresans şiddetinde azalma görülürken, sodyum iyonu ile etkileşmediğinden NaSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil IV.13 12'ye KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



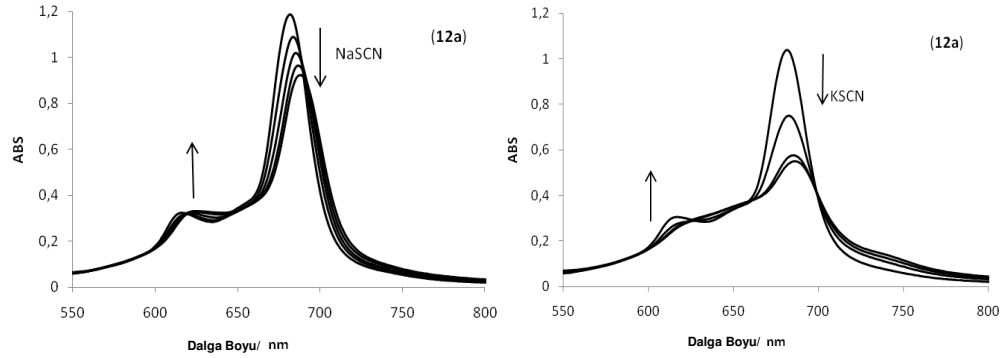
Şekil IV.14 (a) **12**'ye KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) **12**'ye NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 344 nm)

IV.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**12a**)

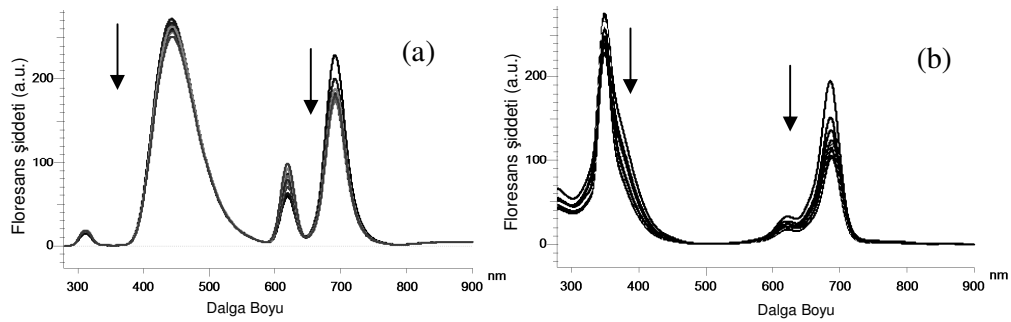
7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) bileşiği ve $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**12a**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**12a**)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.160), 2863 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1719 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi ve 1605 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

Bileşiğin CHCl_3 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.161), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 679 nm 'de ve B bandı 345 nm 'de görülmektedir. CHCl_3 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.162), emisyon bandı 693 nm 'de, uyarma bandı ise 695 nm 'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (**11b**)'nin ($1.045 \times 10^{-5} \text{ M}$, CHCl_3 , 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M , EtOH) ve KSCN (10^{-5} M , EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek ($1 \mu\text{l}$ 'den $10 \mu\text{l}$ 'ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.15, Şekil IV.16 ve Şekil IV.17). Alkali metal ve taç eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde moleküller arası sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde azalma görülmektedir. 15-Taç-5 potasyum iyonunu sodyuma göre daha iyi bağladığı için KSCN ilavesiyle Q bandı şiddetinde daha fazla azalma meydana gelmektedir. Diğer yandan dimer oluşumu agregasyona neden olduğundan 600 nm civarındaki bantta az bir artış görülürken Q bandında maviye kayma meydana gelmektedir. Agregasyon

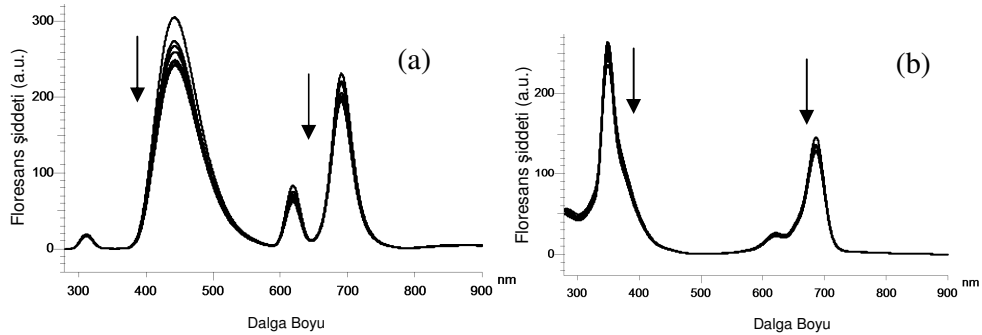
nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde azalma meydana gelmektedir.



Şekil IV.15 12a'ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



Şekil IV.16 (a) 12a'ya KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 615 nm), (b) 12a'ya KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 691 nm)



Şekil IV.17 (a) 12a'ya NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 615 nm), (b) 12a'ya NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 691 nm)

IV.34. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (12b)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (12) bileşiği ve $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama

sıcaklığında ısıtılmasıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato kobalt (II) (**12b**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**12b**)'nin FT-IR spektrumunda (**Şekil III.163**), 2958-2874 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1720 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğın MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.164**), 2276 $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon pikinin yanı sıra 2277 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 2278 $[\text{M}+3\text{H}]^+$, 2299 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$ ve 2300 $[\text{M}+\text{Na}+2\text{H}]^+$ pikleri görölmektedir.

Bileşiğın DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.165**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 665 nm'de ve B bandı 339 nm'de görölmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliğı göstermemektedir.

IV.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (12c**)**

7,8-(15-Ta-5)-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) bileşiğı ve $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**12c**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**12c**)'nin FT-IR spektrumunda (**Şekil III.166**), 2960-2848 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1722 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1601 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğın MALDI-TOF kütle spektrumunda (**Şekil III.167**), 2281 $[\text{M}+2\text{H}]^+$ iyon pikinin yanı sıra 2282 $[\text{M}+3\text{H}]^+$, 2303 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 2304 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$, 2319 $[\text{M}+\text{K}]^+$ ve 2320 $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^+$ pikleri görölmektedir.

Bileşiğın DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.168**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 673 nm'de ve B bandı 341 nm'de görölmektedir. Paramanyetik özellikteki bakır metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliğı göstermemektedir.

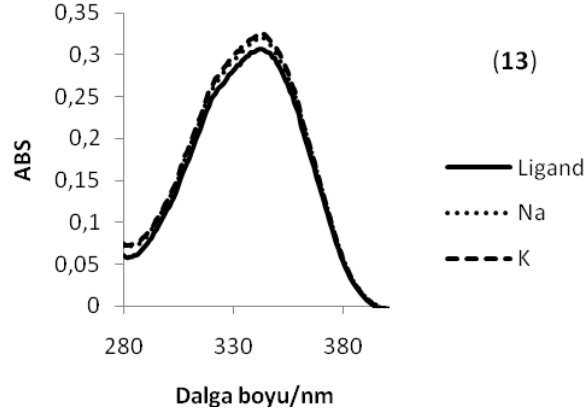
IV.36. 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13)

7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (8) ve tetraetilenglikolditosilat bileşiklerinin sodyum karbonat varlığında asetonitril içinde 5 gün ısıtılması ile 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13) elde edilmiştir. Ham ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (13)'ün FT-IR spektrumunda (Şekil III.170), taç eter halkasında bulunan etilenoksi gruplarının meydana getirdiği şiddetli alifatik CH gerilmeleri 2870 cm^{-1} 'de, nitril gerilmesi 2230 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi 1720 cm^{-1} 'de, kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi 1606 cm^{-1} 'de ve eter C-O-C gerilmesi $1292\text{-}1272\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.171), moleküler iyonunun sodyum iyonu tutmuş hali, 577 [M+Na]^+ piki görülmektedir.

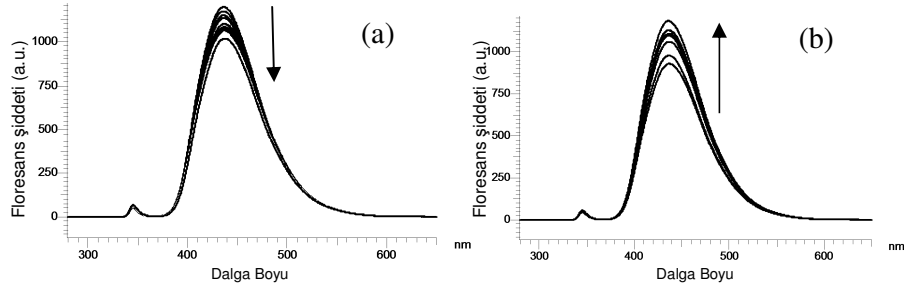
CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil III.172 ve Şekil III.173), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.83 ppm 'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.22 ppm 'de dublet ve 6- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 6.93 ppm 'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.81 nm 'de geniş bir dublet ve 7.20 ppm 'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 7.64 ppm 'de triplet, 7.53 ppm 'de dublet ve 7.27 ppm 'de dublet vermektedir. Taç eter halkasında, kumarin 7- ve 8- pozisyonlarındaki oksijenlere bağlı CH_2 protonları 4.43 ve 4.29 ppm 'de triplet, bu oksijenlere ikinci dereceden komşu CH_2 protonları $4.04\text{-}4.01\text{ ppm}$ 'de multiplet vermektedir. Taç eter halkasının ucunda kalan etilenoksi protonları ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) ise $3.83\text{-}3.78\text{ ppm}$ 'de multiplet vermektedir.

(13)'ün CHCl_3 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.174), 340 nm 'de band görülmektedir. CHCl_3 'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.175), emisyon bandı 436 nm 'de, uyarma bandı ise 348 nm 'de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (13)'ün ($1.01 \times 10^{-5}\text{ M}$, CHCl_3 , 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10^{-5} M , EtOH) ve KSCN (10^{-5} M , EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek ($1\text{ }\mu\text{l}$ 'den $10\text{ }\mu\text{l}$ 'ye kadar) UV/Vis ve floresans spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.18 ve Şekil IV.19). UV/Vis spektrumunda tuzların ilavesi ile absorbansta artış görülmektedir. 15-Taç-5 halkası potasyum iyonunu bağladığından KSCN ilavesi ile

floresans şiddetinde azalma görülürken, sodyum iyonu ile etkileşmediğinden NaSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil IV.18 13'e KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



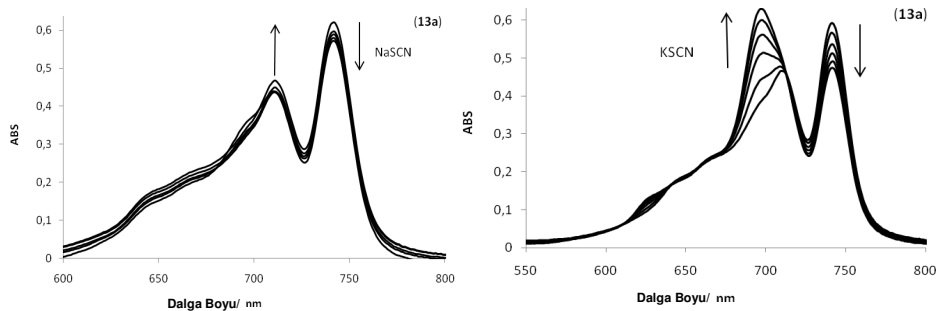
Şekil IV.19 (a) 13'e KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim, (b) 13'e NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 342 nm)

IV.37. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (13a)

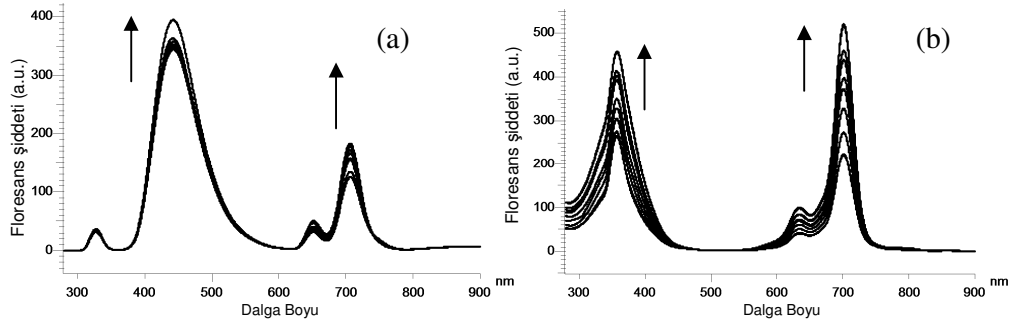
7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13) bileşiği ve $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (13a) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (13a)'nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.177), 2863 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1719 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1606 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

Bileşiğin $CHCl_3$ 'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.178), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 695 nm'de ve B bandı 339 nm'de

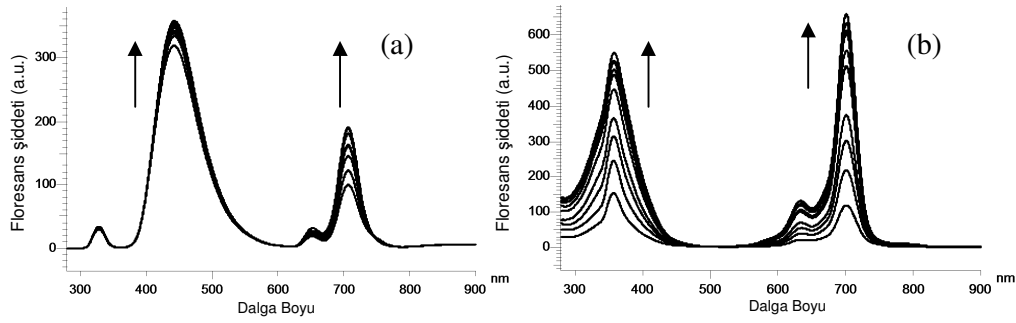
görülmektedir. 740 nm’de fazladan görülen pik J agregasyonundan kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanimlerde agregasyon nedeniyle genellikle maviye kayma görülürken bazen kırmızıya kayma gösteren bir agregasyon türüne de (J agregasyonu) rastlanmaktadır. Diklorometan ve kloroform gibi çözücüler az miktarda asit içerdiklerinden içteki azot atomlarının protonlanmasına neden olabilirler. Bu durumda simetri azalması nedeniyle Q bandında bölünme ve batokromik kayma meydana gelir. (13a)’nın DMF’de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.178), J agregasyonu gözlenmezken Q bandı tekli bir band olarak 691 nm’de görülmektedir. Periferal olarak süstitüe çinko metalli ftalosiyanın (12a) ile karşılaştırıldığında (Şekil III.179) Q bandında 16 nm’lik kırmızıya kayma görülmektedir. CHCl₃’de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.180), emisyon bandı 705 ve 750 nm’de, uyarma bandı ise 718 ve 751 nm’de görülmektedir. DMF’de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.181), emisyon bandı 702 nm’de, uyarma bandı ise 697 nm’de görülmektedir. Yapısında taç eter bulunan (13a)’nın (1.001x10⁻⁵ M, CHCl₃, 2 ml) çözeltisine, NaSCN (10⁻⁵ M, EtOH) ve KSCN (10⁻⁵ M, EtOH) alkali metal tuzları ilave edilerek (1 µl’den 10 µl’ye kadar) UV/Vis spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil IV.20, Şekil IV.21 ve Şekil IV.22). Alkali metal ve taç eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde molekül içinde sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde artış görülmektedir. Ftalosiyanın molekülleri arasında dimerleşme olmamakta ve molekül içinde metal-taç eter etkileşimi olduğundan agregasyon azalmaktadır. Bu nedenle 740 nm civarındaki J agregasyonunda da metal ilavesi ile azalma görülmektedir. Molekül içinde metal-taç eter etkileşimi nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde artış meydana gelmektedir.



Şekil IV.20 13a’ya KSCN ve NaSCN ilavesiyle UV/Vis Spektrumundaki Değişim



Şekil IV.21 (a) **13a**'ya KSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) **13a**'ya KSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 707 nm)



Şekil IV.22 (a) **13a**'ya NaSCN ilavesiyle Emisyon Spektrumundaki Değişim (λ_{ex} : 647 nm), (b) **13a**'ya NaSCN ilavesiyle Uyarma Spektrumundaki Değişim (λ_{em} : 707 nm)

IV.38. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (**13b**)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ve $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyeninato kobalt (II) (**13b**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**13b**)'nin FT-IR spektrumunda (Şekil III.182), 2868 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1718 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1608 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.183), $2276 [\text{M}+\text{H}]^+$ iyon pikinin yanı sıra $2277 [\text{M}+2\text{H}]^+$, $2278 [\text{M}+3\text{H}]^+$, $2299 [\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$ ve $2300 [\text{M}+\text{Na}+2\text{H}]^+$ pikleri görülmektedir.

Bileşiğin DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.184), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 676 nm'de ve B bandı 336 nm'de görülmektedir. Periferal olarak süstitüe kobalt metalli ftalosiyanin (**12b**) ile

karşılaştırıldığında (**Şekil III.185**) Q bandında 11 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.39. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)-kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (13c)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ve Cu(AcO)₂ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol çözücüsü içinde 24 saat kaynama sıcaklığında ısıtılmasıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanimato bakır (II) (**13c**) sentezlenmiştir. Ürün metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkanarak temizlenmiştir. DMF ve DMSO'da çözünmektedir. (**13c**)'nin FT-IR spektrumunda (**Şekil III.186**), 2924-2870 cm⁻¹'de alifatik CH gerilmeleri, 1719 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1605 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

Bileşiğin DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.187**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 691 nm'de ve B bandı 339 nm'de görülmektedir. Periferik olarak sübstitüe bakır metalli ftalosiyanın (**12c**) ile karşılaştırıldığında (**Şekil III.188**) Q bandında 18 nm'lik kırmızıya kayma görülmektedir. Paramanyetik özellikteki bakır metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

Tablo IV.1 Çinko Metalli Ftalosiyanınların (**2b**, **2e**, **4b**, **4e**, **6b**, **9b**, **10b**, **11b**, **12a** ve **13a**) Absorbsiyon, Emisyon, Uyarma Dalga Boyları ve Stokes Kaymaları

Bileşik	Q band $\lambda_{\max}$, nm	Emisyon λ_{em} , nm	Uyarma λ_{ex} , nm	Stokes kayması Δ_{Stokes} , nm
2b^a	679	691	684	12
2e^a	681	710	677, 706	29
4b^a	678	689	682	11
4e^a	678	710	708	32
6b^b	674	688	680	14
9b^b	689	705	697	16
10b^c	675	699	683, 700	24
11b^d	691	707	698	16
12a^c	679	693	695	14
13a^d	691	702	697	11
ZnPc	672 ^a , 668 ^b , 673 ^{c,d}	682 ^{a,d} , 672 ^b , 680 ^c	672 ^{a,d} , 668 ^b , 673 ^c	10 ^{a,d} , 4 ^b , 7 ^c

^a: DMSO, ^b: THF, ^c: CHCl₃, ^d: DMF

IV.40. 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**), 4-hidroksifenilasetik asit ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırıldı. (**14**)'ün FT-IR spektrumunda (**Şekil III.190**), bileşiğin yapısını destekleyen karboksilik asit OH gerilmesi 3449 cm⁻¹'de, nitril gerilmesi 2226 cm⁻¹'de, asit C=O gerilmesi 1709 cm⁻¹'de ve eter Ar-O-Ar gerilmesi 1281 cm⁻¹'de tespit edilmiştir.

DMSO-d₆'da alınan ¹H NMR spektrumunda (**Şekil III.191**), karboksilik asit OH protonu 12.40 ppm'de yayvan bir singlet olarak görülmektedir. Feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto-meta bölünmesi yaparak 7.38 ve 7.13 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 8.57 ve 7.65 ppm'de singletler vermektedir. Karboksilik asit grubuna bağlı CH₂ protonları 3.35 ppm'de singlet vermektedir.

DMF’de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.192**), 276 nm’de band görülmektedir. DMF’de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.193**), emisyon bandı 410 ve 548 nm’de, uyarma bandı ise 338 nm’de görülmektedir.

IV.41. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanın (14a)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**) bileşiğinin lityum metali ile pentanol/1,2-diklorobenzen karışımı içindeki reaksiyonundan lityum metalli ftalosiyanın elde edildi. Bu ftalosiyanın seyreltik HCl ile muamele edilmesiyle 2,9,16,23-tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanın (**14a**) elde edildi. Elde edilen bileşik çeşitli çözücülerle (asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eter) yıkanarak temizlendi. Ürün THF, DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) çözünmektedir. (**14a**)’nın FT-IR spektrumunda (**Şekil III.195**), 3283 cm⁻¹’de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca 3425 cm⁻¹’de karboksilik asit OH gerilmesi, 1732 cm⁻¹’de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1250 cm⁻¹’de eter Ar-O-Ar gerilmesi ve 737 cm⁻¹’de C-Cl gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

THF’de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.196**), Q bandı 663 ve 696 nm’de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyanınlar için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 338 nm’de tespit edilmiştir. THF’de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.197**), emisyon bandı 709 nm’de, uyarma bandı ise 670 ve 703 nm’de ikiye bölünmüş olarak görülmektedir.

IV.42. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyanınato çinko (II) (14b)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (**14**) bileşiğinin Zn(AcO)₂.2H₂O tuzu ile kuru DMF içindeki reaksiyonundan 2,9,16,23-tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanınato çinko (II) (**14b**) elde edildi. Ancak sentezlenen bileşiğin çözünürlüğünün azaldığı görüldü. Bunun nedeni kullanılan metal tuzundaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen ftalosiyanın DMF’de çözülüp sey. HCl ile çöktürülmüş ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit

gruplarına sahip ftalosiyenin elde edilmiştir. Ürün DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) çözünmektedir. (14b)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.198), metalsiz ftalosiyenin (14a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyaninde görülen NH gerilmesinin metalli ftalosiyaninde görülmemesidir. Ayrıca 3379 cm⁻¹'de karboksilik asit OH gerilmesi, 1728 cm⁻¹'de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1242 cm⁻¹'de eter Ar-O-Ar gerilmesi ve 741 cm⁻¹'de C-Cl gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.199), 1315 [M]⁺ moleküler iyon pikinin yanı sıra 1316 [M+H]⁺, 1317 [M+2H]⁺, 1318 [M+3H]⁺, 1387 [M+4H₂O]⁺ ve 1459 [M+8H₂O]⁺ pikleri görülmektedir.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.200), metalli ftalosiyaninlerde görülen tekli Q bandı 677 nm'de görülürken B bandı 345 nm'de tespit edilmiştir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.201), emisyon bandı 690 nm'de, uyarma bandı ise 683 nm'de görülmektedir.

IV.43. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit) ftalosiyaninato kobalt (II) (14c)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14) bileşiğinin Co(AcO)₂.4H₂O tuzu ile kuru DMF içindeki reaksiyonundan 2,9,16,23-tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyaninato kobalt (II) (14c) elde edildi. Ancak sentezlenen bileşiğin çözünürlüğünün azaldığı görüldü. Bunun nedeni kullanılan metal tuzundaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen ftalosiyanin DMF'de çözülüp sey. HCl ile çöktürülmüş ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit gruplarına sahip ftalosiyanin elde edilmiştir. Ürün DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) çözünmektedir. (14c)'nin FT-IR spektrumu (Şekil III.202), çinko metalli ftalosiyaninin (14b) FT-IR spektrumuna benzemektedir. 3410 cm⁻¹'de karboksilik asit OH gerilmesi, 1709 cm⁻¹'de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1250 cm⁻¹'de eter Ar-O-Ar gerilmesi ve 752 cm⁻¹'de C-Cl gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.203), metalli ftalosiyaninlerde görülen tekli Q bandı 659 nm'de görülürken B bandı 322 nm'de tespit edilmiştir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.44. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)

ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (14d)

2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato-çinko (II) (14b) bileşiği sulu sodyum hidroksit çözeltisi içinde ısıtılarak çözüldü ve etanol ilavesi ile sodyum tuzu (14d) çöktü. Elde edilen ürün suda çözünmektedir. Ürün (14d) tuz halinde olduğundan nem tutmaktadır. Bu nedenle FT-IR spektrumunda (Şekil III.205) geniş nem piki görülmekte (3441 cm^{-1}) ve diğer pikler de yayvan olarak görülmektedir.

Suda alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.206), agregasyon nedeniyle metalli ftalosiyanine ait Q bandı 617 nm 'de maviye kaymış ve yayvan bir şekilde görülmektedir. Sudaki agregasyonu önlemek amacıyla 50:50 oranında su:etanol karışımında alınan UV/Vis spektrumunda Q bandı 658 nm 'de görülmektedir.

IV.45. 4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15)

4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (14) ve 1-hekzantiyol bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında, kuru DMF içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan 4-hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15) elde edildi. Ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırıldı. (15)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.208), bileşiğin yapısını destekleyen aromatik CH gerilmeleri $3092\text{--}3038\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik CH gerilmeleri $2965\text{--}2864\text{ cm}^{-1}$ 'de, nitril gerilmesi 2237 cm^{-1} 'de, asit $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1709 cm^{-1} 'de ve eter Ar-O-Ar gerilmesi 1252 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.209), 417 [M+Na]^+ , 433 [M+K]^+ ve $466\text{ [M+4H}_2\text{O]}^+$ pikleri görülmektedir.

DMSO- d_6 'da alınan ^1H NMR spektrumunda (Şekil III.210 ve Şekil III.211), karboksilik asit OH protonu 12.28 ppm 'de yayvan bir singlet olarak görülmektedir. Feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto-meta bölünmesi yaparak 7.33 ve 7.03 ppm 'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 8.04 ve 7.36 ppm 'de singletler vermektedir. Karboksilik asit grubuna bağlı CH_2 protonları 3.58 ppm 'de singlet vermektedir. Kükürt atomuna bağlı olan hekzil grubundaki CH_2 protonları 3.11 ppm 'de triplet, kükürde ikinci dereceden komşu CH_2 grubuna ait 2 proton $1.64\text{--}1.58\text{ ppm}$ 'de multipler, kükürde üçüncü dereceden komşu CH_2 grubuna ait 2 proton $1.44\text{--}1.35$

ppm’de multiplet, kükürde komşu olmayan CH₂ gruplarına ait 4 proton 1.30-1.20 ppm’de multiplet ve metil grubuna ait 3 proton 0.86 ppm’de triplet vermektedir.

DMF’de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.212), 315 nm’de band görülmektedir. DMF’de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.213), emisyon bandı 410 nm’de, uyarma bandı ise 311 ve 368 nm’de görülmektedir.

IV.46. 2,9,16,23-Tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)-ftalosiyanimato çinko (II) (15a)

4-Hekziltiyo-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril (15) bileşiğinin Zn(AcO)₂.2H₂O tuzu ile kuru 2-(dimetilamino)etanol içindeki reaksiyonundan 2,9,16,23-tetra(hekziltiyo)-3,10,17,24-tetra(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (15a) elde edildi. Ürün metanol, etil asetat, aseton, asetik asit, DMF, DMSO, piridin ve DMAA’da çözünmektedir. (15a)’nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.215), 3404 cm⁻¹’de karboksilik asit OH gerilmesi, 2924-2857 cm⁻¹’de alifatik CH gerilmeleri, 1734 cm⁻¹’de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1238 cm⁻¹’de eter Ar-O-Ar gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

DMF’de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.216), metalli ftalosiyanimatlarde görülen tekli Q bandı 686 nm’de görülürken B bandı 356 nm’de tespit edilmiştir. Yapıda bulunan kükürt atomu nedeniyle klor süstitüe çinko metalli ftalosiyanimat (14b) göre 9 nm’lik kırmızıya kayma görülmektedir. DMF’de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.217), emisyon bandı 701 nm’de, uyarma bandı ise 694 nm’de görülmektedir.

IV.47. 4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16), 4-hidroksifenilasetik asit ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin kuru DMSO içindeki nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırıldı. (16)’nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.219), bileşiğin yapısını destekleyen karboksilik asit OH gerilmesi 3462 cm⁻¹’de, nitril gerilmesi 2240 cm⁻¹’de, asit C=O gerilmesi 1705 cm⁻¹’de ve eter Ar-O-Ar gerilmesi 1281 cm⁻¹’de tespit edilmiştir. Bileşiğin MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.220), molekülün iki potasyum iyonu tutmuş kütlelerine ait pik 506 [M+2K]⁺ görülmektedir.

DMSO-d₆'da alınan ¹H NMR spektrumunda (**Şekil III.221**), karboksilik asit OH protonu 12.35 ppm'de yayvan bir singlet olarak görülmektedir. Feniloksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto-meta bölünmesi yaparak 7.35 ve 7.10 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar 8.53 ppm'de singlet vermektedir. Karboksilik asit grubuna bağlı CH₂ protonları 3.32 ppm'de singlet vermektedir.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.222**), 265 nm'de band görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.223**), emisyon bandı 478 ve 548 nm'de, uyarma bandı ise 311 ve 364 nm'de görülmektedir.

IV.48. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanın (16a)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (**16**) bileşiğinin lityum metali ile hekzanol/1,2-diklorobenzen karışımı içindeki reaksiyonundan lityum metali ftalosiyanın elde edildi. Bu ftalosiyanın seyreltik HCl ile muamele edilmesiyle 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanın (**16a**) elde edildi. Elde edilen bileşik çeşitli çözücülerle (asetonitril, metanol, etanol, etil asetat, aseton ve eter) yıkanarak temizlendi. Ürün DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) çözünmektedir. (**16a**)'nın FT-IR spektrumunda (**Şekil III.225**), 3288 cm⁻¹'de görülen NH gerilimi ürünün metalsiz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca 3414 cm⁻¹'de karboksilik asit OH gerilmesi, 1707 cm⁻¹'de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1250 cm⁻¹'de eter Ar-O-Ar gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

DMAA'da alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.226**), Q bandı 654 ve 705 nm'de ikiye bölünmüş olarak çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyanınlar için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. B bandı ise 337 nm'de tespit edilmiştir. **16a**'nın DMAA içinde 1.0502x10⁻⁵M konsantrasyonunda alınan UV/Vis spektrumunda agregasyon nedeniyle Q bandı tam olarak ikiye bölünmemektedir. Ancak daha seyreltik çalışma ortamında (0.4201x10⁻⁵M) agregasyon azaldığı için Q bandının ikiye bölündüğü görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.227**), emisyon bandı 690 nm'de, uyarma bandı ise 683 nm'de görülmektedir.

IV.49. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato inko (II) (16b)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16) bileşiğinin $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile kuru DMF içindeki reaksiyonundan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato inko (II) (16b) elde edildi. Ancak sentezlenen bileşiğın çözünürlüğünün azaldığı görüldü. Bunun nedeni kullanılan metal tuzundaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen ftalosiyanın DMF’de özölüp sey. HCl ile öktürölmüş ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit gruplarına sahip ftalosiyanın elde edilmiştir. Ürün DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) özünmektedir. (16b)’nin FT-IR spektrumu (Şekil III.228), metalsiz ftalosiyanınin (16a) FT-IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyanınde görölen NH gerilmesinin metalli ftalosiyanınde görölmemesidir. Ayrıca 3385 cm^{-1} ’de karboksilik asit OH gerilmesi, 1711 cm^{-1} ’de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1248 cm^{-1} ’de eter Ar-O-Ar gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır. Bileşiğın MALDI-TOF kütle spektrumunda (Şekil III.229), 1778 [M+H]^+ iyon piki görölmektedir.

DMF’de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.230), metalli ftalosiyanınlerde görölen tekli Q bandı 676 nm ’de görölürken B bandı 344 nm ’de tespit edilmiştir. DMF’de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.231), emisyon bandı 692 nm ’de, uyarma bandı ise 684 nm ’de görölmektedir.

IV.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (16c)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16) bileşiğinin $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzu ile kuru DMF içindeki reaksiyonundan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato kobalt (II) (16c) elde edildi. Ancak sentezlenen bileşiğın çözünürlüğünün azaldığı görüldü. Bunun nedeni kullanılan metal tuzundaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen ftalosiyanın DMF’de özölüp sey. HCl ile öktürölmüş ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit gruplarına sahip ftalosiyanın elde edilmiştir. Ürün DMF, DMSO, piridin ve suda (pH>7) özünmektedir. (16c)’nin FT-IR spektrumu (Şekil III.232), inko metalli ftalosiyanınin (16b) FT-IR

spektrumuna benzemektedir. 3433 cm^{-1} 'de karboksilik asit OH gerilmesi, 1714 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesi, 1248 cm^{-1} 'de eter Ar-O-Ar gerilmesi bileşikteki karakteristik frekanslardır.

DMF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.233**), metalli ftalosiyanimlerde görülen tekli Q bandı 660 nm'de görülürken B bandı 317 nm'de tespit edilmiştir. Paramanyetik özellikteki kobalt metali nedeniyle elde edilen bileşik floresans özelliği göstermemektedir.

IV.51. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) Sodyum Tuzu (16d)

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-feniloksiasetik asit)ftalosiyanimato çinko (II) (**16b**) bileşiği sulu sodyum hidroksit çözeltisi içinde ısıtılarak çözüldü ve etanol ilavesi ile sodyum tuzu (**16d**) çöktü. Elde edilen ürün suda çözünmektedir. Ürün (**16d**) tuz halinde olduğundan nem tutmaktadır. Bu nedenle FT-IR spektrumunda (**Şekil III.235**) geniş nem piki görülmekte (3334 cm^{-1}) ve diğer pikler de yayvan olarak görülmektedir.

Suda alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.236**), agregasyon nedeniyle metalli ftalosiyanine ait Q bandı 615 nm'de maviye kaymış ve yayvan bir şekilde görülmektedir. Sudaki agregasyonu önlemek amacıyla 50:50 oranında su:etanol karışımında alınan UV/Vis spektrumunda Q bandı 655 nm'de görülmektedir.

Tablo IV.2 Çinko Metalli Ftalosiyanimlerin (**14b**, **15a** ve **16b**) Absorbsiyon, Emisyon, Uyarma Dalga Boyları ve Stokes Kaymaları (DMF içinde)

Bileşik	Q band λ_{max} , nm	Emisyon λ_{em} , nm	Uyarma λ_{ex} , nm	Stokes kayması Δ_{Stokes} , nm
14b	677	690	683	13
15a	686	701	694	15
16b	676	692	684	16
ZnPc	670	676	670	10

IV.52. 4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17)

4,5-Bis(4-oksifenilasetik asit)ftalonitril (16) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içindeki Perkin reaksiyonu ile 4,5-bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17) sentezlenmiştir. Silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (17)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.238), 3398 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 2230 cm^{-1} 'de nitril gerilmesi, 1719 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki karbonil gerilmesi, 1608 cm^{-1} 'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi ve 1277 cm^{-1} 'de eter Ar-O-Ar gerilmesi karakteristik olarak görülmektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (Şekil III.239), kumarin yapısına uygun olarak 335 nm'de band görülmektedir. DMF'de alınan floresans spektrumunda (Şekil III.240), emisyon bandı 439 nm'de, uyarma bandı ise 363 nm'de görülmektedir.

IV.53. 4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18)

4,5-Bis[7-hidroksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (17) bileşiğindeki hidroksil gruplarının DMF içinde 1-bromoheksan ile alkilasyonundan 4,5-bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (18) elde edilmiş ve silikajel kolonda kloroform ile saflaştırılmıştır. (18)'in FT-IR spektrumunda (Şekil III.242), (17)'deki OH gerilmesi kaybolarak, 2946-2869 cm^{-1} arasında şiddetli alifatik CH gerilmesi görülmektedir. Bu frekanslara ek olarak diğer karakteristik gerilmeler 2237 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714 cm^{-1} (lakton $\text{C}=\text{O}$) ve 1606 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)'de görülmektedir.

CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil III.243 ve Şekil III.244), kumarin 4- pozisyonundaki proton 7.94 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Kumarin 5- pozisyonundaki aromatik proton orto pozisyonundaki protona bölünerek 7.49 ppm'de dublet, 6- pozisyonundaki aromatik proton orto ve meta pozisyonlarındaki protonlara bölünerek 6.93 ppm'de dubletin dubleti, 8- pozisyonundaki aromatik proton meta pozisyonundaki protona bölünerek 6.91 ppm'de dublet vermektedir. Kumarin 3- pozisyonundaki fenoksi grubunda bulunan aromatik protonlar birbirlerine orto ve meta bölünmeleri yaparak 7.87 ve 7.19 ppm'de dubletin dubletini vermektedir. Disiyanofenoksi grubunda bulunan aromatik proton 7.89 ppm'de singlet vermektedir. Kumarin 7- pozisyonundaki oksijene bağlı olan hekzil grubundaki CH_2 protonları 4.09 ppm'de triplet, oksijene ikinci dereceden komşu CH_2 grubuna ait 4 proton 1.89-1.86 ppm'de multipler, oksijene üçüncü

dereceden komşu CH₂ grubuna ait 4 proton 1.55-1.52 ppm'de multipler, oksijene komşu olmayan CH₂ gruplarına ait 8 proton 1.42-1.39 ppm'de multipler ve metil gruplarına ait 6 proton 0.96 ppm'de triplet vermektedir.

THF'de alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.245**), kumarin yapısına uygun olarak 341 nm'de bandlar görülmektedir. THF'de alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.246**), emisyon bandı 431 nm'de, uyarma bandı ise 358 nm'de görülmektedir.

IV.54. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (18a)

4,5-Bis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalonitril (**18**) bileşiğinin Zn(AcO)₂.2H₂O tuzu ile DBU varlığında, hekzanol içindeki reaksiyonundan reaksiyonundan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]-ftalosiyanimato çinko (II) (**18a**) sentezlenmiştir. Ürün çeşitli çözücülerle (metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eter) yıkanarak temizlenmiştir. DMF, DMAA ve DMSO'da çözünmektedir. (**18a**)'nın FT-IR spektrumunda (**Şekil III.248**), ürünün yapısını destekleyecek şekilde 2924-2857 cm⁻¹'de alifatik CH gerilmeleri, 1720 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=O gerilmesi ve 1606 cm⁻¹'de kumarin lakton halkasındaki C=C gerilmesi görülmektedir.

DMAA'da alınan UV/Vis spektrumunda (**Şekil III.249**), metalli ftalosiyanine uygun olarak tekli Q bandı 677 nm'de ve B bandı 342 nm'de görülmektedir. DMAA'da alınan floresans spektrumunda (**Şekil III.250**), emisyon bandı 691 nm'de, uyarma bandı ise 685 nm'de görülmektedir.

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Ligandlar ve ftalosiyanınların FT-IR, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektrumlarından elde edilen sonuçlar yapıların doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen hidroksikumarin bileşikler, yapılarında fenolik hidroksil grubu bulundurduklarından hem sentezleri sırasında, hem de uygulanan reaksiyonlar sırasında inert atmosfer altında çalışılması gerekmektedir. Ayrıca bu bileşikler hidroksil grupları nedeniyle polar yapıda olduklarından ve ışığa, havaya karşı hassas olduklarından saflaştırma amaçlı yapılan kolon kromatografisi hızlı bir şekilde yapılmalıdır.

6-Hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 8-hekziloksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiklerinden elde edilen ftalosiyanınlar (**2a-c**, ve **4a-c**) hekzil grupları bulundurmalarına rağmen sadece DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Bu ftalosiyanınların çözünürlüğünü artırmak amacıyla kumarin lakton halkaları bazik ortamda açılmış ve açığa çıkan hidroksil grupları 1-bromohekzan kullanılarak alkillenmiştir. Alkil zincirlerinin yapıya ilave edilmesi ile çözünürlükte artış beklenirken, sadece THF'de ısıtma ile çözünme tespit edilmiştir. Buna rağmen 7,8-dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiklerinden elde edilen ftalosiyanınlar (**6a-c** ve **9a-c**), DMF ve DMSO gibi polar çözücülerin yanı sıra CHCl₃, CH₂Cl₂, THF gibi apolar çözücülerde de çok iyi çözünmektedir. Kumarin 6-veya 8- pozisyonunda hekzil grubu bulunan ftalosiyanınların düşük çözünürlüğü alkil zincirlerinin bulunduğu pozisyondan kaynaklanmaktadır. Daha önce Yüksek Lisans çalışması sırasında sentezlenen kumarin 7- pozisyonunda oktil grubu bulunduran ftalosiyanınların çözünürlüğünün yüksek olması da bu durumu desteklemektedir.

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3',4'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiklerinden elde edilen taç eter türevlerinin sentezinde verimi artırmak için susuz sodyum karbonat ve destile

edilmiş asetonitril kullanılmalıdır. Taç eter türevlerinin saflaştırılmasında yine destile edilmiş kloroform kullanılarak kolon kısa sürede bitirilmeye çalışılmalıdır. Maddenin kolonda uzun süre kalması ile hem verim azalacak hem de saflaştırma işlemi tam manasıyla gerçekleşmeyecektir.

Taç eter içeren ligandlar (**10**, **11**, **12** ve **13**), NaSCN ve KSCN alkali metal tuzları ile muamele edilerek UV/Vis ve floresans spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir. UV/Vis spektrumlarında tuzların ilavesi ile absorbansta artış görülmektedir. (**10**) ve (**11**) bileşiklerinde 12-taç-4 halkası sodyum iyonunu bağladığından NaSCN ilavesi ile floresans şiddetinde azalma görülürken, potasyum iyonuyla etkileşmediğinden KSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir. (**12**) ve (**13**) bileşiklerinde 15-taç-5 halkası potasyum iyonunu bağladığından KSCN ilavesi ile floresans şiddetinde azalma görülürken, sodyum iyonuyla etkileşmediğinden NaSCN ilavesiyle floresans şiddetinde artış görülmektedir.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanın (**10a**)'nın UV/Vis spektrumunda alkali metal tuzlarının ilavesi ile önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu durum alkali metallerin ftalosiyanın molekülünde agregasyona yol açmadığını göstermektedir. Sonuç olarak (**10a**)'nın alkali metallerle etkileşmemesi fotouyarıcı olarak kullanılabilirliği bakımından ümit vericidir. Fizyolojik ortamda Na^+ ve K^+ iyonlarının bulunması nedeniyle bu sonuç önemlidir. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(12-taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyani-nato çinko (II) (**10b**)'nin UV/Vis spektrumunda alkali metal ve taç eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde moleküller arası sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde azalma görülmektedir. 12-Taç-4, sodyum iyonunu potasyuma göre daha iyi bağladığı için NaSCN ilavesiyle Q bandı şiddetinde daha fazla azalma meydana gelmektedir. Diğer yandan dimer oluşumu agregasyona neden olduğundan 600 nm civarındaki bantta az bir artış görülmektedir. Agregasyon nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde azalma meydana gelmektedir. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7,8-(15-taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyani-nato çinko (II) (**12a**)'nın UV/Vis spektrumunda da aynı durum söz konusudur. 15-Taç-5 potasyum iyonunu sodyuma göre daha iyi bağladığı için KSCN ilavesiyle Q bandı şiddetinde daha fazla azalma meydana gelmektedir.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7,8-(12-ta-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalo-siyaninato inko (II) (**11b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7,8-(15-ta-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyeninato inko (II) (**13a**) bileşiklerinin UV/Vis spektrumlarında 740 nm’de fazladan görülen pik J agregasyonundan kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerde agregasyon nedeniyle genellikle maviye kayma görülürken bazen kırmızıya kayma gösteren bir agregasyon türüne de (*J agregasyonu*) rastlanmaktadır. Diklorometan ve kloroform gibi çözücüler az miktarda asit içerdiklerinden (HCl) içteki azot atomlarının protonlanmasına neden olabilirler. Bu durumda simetri azalması nedeniyle Q bandında bölünme ve batokromik kayma medyana gelir. (**11b**) ve (**13a**) bileşiklerinin alkali metal ilavesi ile elde edilen UV/Vis spektrumlarında, alkali metal ve ta eter moleküllerinin etkileşimi nedeniyle ftalosiyaninde molekül içinde sandviç oluşmakta ve Q bandının şiddetinde artış görülmektedir. Ftalosiyanin molekülleri arasında dimerleşme olmamakta ve molekül içinde metal-taç eter etkileşimi olduğundan agregasyon azalmaktadır. Bu nedenle 740 nm civarındaki J agregasyonunda da metal ilavesi ile azalma görülmektedir. Molekül içinde metal-taç eter etkileşimi nedeniyle emisyon ve uyarma spektrumlarında floresans şiddetinde artış meydana gelmektedir.

3-Nitroftalonitril bileşiği kullanılarak hazırlanan ligandlardan elde edilen ftalosiyeninler non-periferel, 4-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak hazırlanan ligandlardan elde edilen ftalosiyeninler ise periferel pozisyonlarda sübstitüent bulundururlar. Non-periferel pozisyonlarında sübstitüent bulunan ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında, periferel pozisyonlarında aynı sübstitüent bulunan ftalosiyeninlere göre kırmızıya kayma tespit edimiştir. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan dolayı non-periferel pozisyonlarda HOMO katsayısı, periferel pozisyonlarındakinden daha büyük olur. Bunun sonucunda non-periferel pozisyonda HOMO seviyesi daha kararsızdır. Genellikle HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu (ΔE) küçülür ve yaklaşık 20 nm’lik bir batokromik kayma meydana gelir.

Karboksilik asit fonksiyonel grubu taşıyan ftalosiyeninlerin sodyum tuzları (**14d**, **16d**) hazırlanarak kanserin fotodinamik tedavisinde uygulama alanı bulabilecek suda çözünür ftalosiyeninler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin suda alınan UV/Vis spektrumunda, agregasyon nedeniyle maviye kaymış ve yayvan bir Q bandı elde edilmiştir. Sudaki agregasyonu önlemek amacıyla 50:50 oranında su:etanol karışımında alınan UV/Vis spektrumunda ise Q bandı 658 nm’de görülmektedir.

Periferal pozisyonda sekiz adet kumarin bulunduran çinko metalli ftalosiyenin (**18a**)'nın çözünürlüğü tetra sübstitüe olan türevlerine (**2b**, **4b**, **6b** ve **9b**) göre oldukça azdır. Bu durum tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin okta sübstitüe ftalosiyeninlerden daha fazla çözünür olması ile açıklanabilir. Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerde izomerlerin oluşumu ve yüksek dipol momentleri, periferal pozisyonda sübstitüentlerin asimetrik düzenlenmesine neden olduğundan çözünürlükleri fazladır.

Biyolojik aktiviteleri nedeniyle önemli bileşikler olan kumarinlerin ftalosiyenin yapısına ilave edilmesi, ftalosiyeninlerin biyolojik alandaki kullanımında daha fazla olanak sağlayabilir. Ayrıca taç eter türevi kumarin ftalosiyenin olan bileşikler hem alkali metalleri hem de yan grup metal katyonları tutabileceğinden biyolojik çalışmalarda ilginç sonuçlar vermesi beklenmektedir. Suda çözünme özelliğine sahip olan ftalosiyenin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendikten sonra, kanserin fotodinamik tedavisinde yeni malzemeler olarak değerlendirilebileceklerdir.

Bu çalışma kapsamında yapılan yayınlar:

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents", Polyhedron, Vol 28,(**2009**), 233-238.
2. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives", Supramolecular Chemistry, 21 (7), (**2009**), 624-631.
3. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol 13, (**2009**), 691-701.
4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, "Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene", Journal of Organometallic Chemistry, 695, (**2010**), 45-52.

KAYNAKLAR

- [1] Goel, A.; Prasad, A. K; Parmar, V. S.; Ghosh, B.; Saini, N.: “Apoptogenic effect of 7,8-diacetoxy-4-methylcoumarin and 7,8-diacetoxy-4-methylthiocoumarin in human lung adenocarcinoma cell line: Role of NF-B, Akt, ROS and MAP kinase pathway”, *Chemico-Biological Interactions*, 179 (2009) 363–374.
- [2] Yu, T.; Zhang, P.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Meng, J.; Fan, D.: “Synthesis and photoluminescent properties of two novel tripodal compounds containing coumarin moieties”, *Spectrochimica Acta Part A*, 73 (2009) 168–173.
- [3] Sethna, S.M.; Shah, N.M.: “The Chemistry of Coumarins”, *Chem. Rev.*, 36 (1945) 1-62.
- [4] Trenor, S. R.; Shultz, A. R.; Love, B. J.; Long, T. E.: “Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds”, *Chem. Rev.*, 104 (6) (2004) 3059-3078.
- [5] McKeown, N. B.: *Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function*, Chapter 1, 1 st Edition; Cambridge University Press, United Kingdom, (1998) 1-35.
- [6] Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.; Editor: Schaumann, E.: “Six-membered and larger hetero-rings with maximum unsaturation”, *Methods of Organic Chemistry*, Volume E9, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, USA, (1998) 714-846.
- [7] Leng, X.; Choi, C.; Luo, H.; Cheng, Y.; Dennis, K. P. Ng.: “Host–Guest Interactions of 4-Carboxyphenoxy Phthalocyanines and β -Cyclodextrins in Aqueous Media”, *Org. Lett.*, 9 (13) (2007) 2497-2500.
- [8] Şener, B.; Mutlugil, A.: “Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities”, *Fabad J. Pharm. Sci.*, 12 (1987) 99-114.
- [9] Rodrigues, R. F.; Tashima, A. K.; Pereira, R. M. S.; Mohamed, R. S.; Cabral, F. A.: “Coumarin solubility and extraction from emburana (*Torresea cearensis*) seeds with supercritical carbon dioxide”, *J. of Supercritical Fluids* 43 (2008) 375–382.

- [10] O’Kennedy, R.; Thornes, R.D. : *Coumarins Biology, Applications and Mode of Action*, John Wiley & Sons Ltd., England, (1997) 1-336.
- [11] Lozhkin, A. V.; Sakanyan, E. I.: “Natural Coumarins: Methods of Isolation and Analysis”, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 40 (6) (2006) 337-346.
- [12] Erk, Ç.; Bulut, M.; Göçmen, A.: “The synthesis of novel crown ethers, Part VII [I]. Coumarin derivatives of Benzocrowns and cation binding from fluorescence spectra”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 37 (2000) 441-450.
- [13] Matos, M.J.; Viña, D.; Quezada, E.; Picciau, C.; Delogu, G.; Orallo, F.; Santana, L.; Uriarte, E.: “A new series of 3-phenylcoumarins as potent and selective MAO-B inhibitors”, *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters* 19 (2009) 3268-3270.
- [14] Kathuria, A.; Gupta, A.; Priya, N.; Singh, P.; Raj, H. G.; Prasad A. K.; Parmar, V. S.; Sharma, S. K.: “Specificities of Calreticulin Transacetylase to acetoxyl derivatives of 3-alkyl-4-methylcoumarins: Effect on the activation of nitric oxide synthase”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17 (2009) 1550–1556.
- [15] Sudha, S.; Venkatachalam, K. S.; Priya, V.; Mabel, J. H.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.: “Single step synthesis of coumarin derivatives over Al-MCM-41 and its supported catalysts under solvent-free condition”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 291 (2008) 22–29.
- [16] Tyagi, B.; Mishra, M. K.; Jasra, R. V.: “Microwave-assisted solvent free synthesis of hydroxy derivatives of 4-methyl coumarin using nano-crystalline sulfated-zirconia catalyst” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 286 (2008) 41–46.
- [17] Vilar, S.; Quezada, E.; Santana, L.; Uriarte, E.; Yanez, M.; Fraiz, N.; Alcaide, C.; Canob, E.; Orallo, F.: “Design, synthesis, and vasorelaxant and platelet antiaggregatory activities of coumarin-resveratrol hybrids”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 16 (2006) 257–261.
- [18] Kabeya, L. M.; Marchi, A. A.; Kanashiro, A.; Lopes, N. P.; Silva, C. H. T. P.; Pupob, M. T.; Lucisano-Valim, Y. M.: “Inhibition of orseradish peroxidase catalytic activity by new 3-phenylcoumarin derivatives: Synthesis and structure–activity Relationships”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15 (2007) 1516–1524.

- [19] Kirkiacharian, S.; Lormier, A. T.; Chidiack, H.; Bouchoux, F.; C  r  de, E.: "Synthesis and binding affinity to human α and β estrogen receptors of various 7-hydroxycoumarins substituted at 4- and 3,4- positions", *Il Farmaco* 59 (2004) 981–986.
- [20] Jagtap, A. R.; Satam, V. S.; Rajule, R. N.; Kanetkar, V. R.: "The synthesis and characterization of novel coumarin dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxyquinoxalin-6-carboxaldehyde", *Dyes and Pigments* 82 (2009) 84–89.
- [21] Yadav, L. D. S.; Singh, S.; Rai, V. K.: "A one-pot [Bmim]OH-mediated synthesis of 3-benzamidocoumarins", *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 2208–2212.
- [22] Nechifor, M.: "Synthesis and properties of some aromatic polyamides with coumarin chromophores", *Reactive & Functional Polymers* 69 (2009) 27–35.
- [23] Kondedeshmukah, R. S.; Paradkar, M. V.: "A convenient synthesis of 6-benzylatedcoumarins", *Indian Journal of Chemistry*, 32B (1993) 1159-1161.
- [24] Mali, R. S.; Yeola, S. N.; Kulkarni, B. K.: "An improved synthesis of 3-methylcoumarins and their linear, angular benzo derivatives", *Indian Journal of Chemistry*, 22B (1983) 352-354.
- [25] Zanten, B. V.; Nauta, W. T. H.: "Synthesis of alkyl-substituted 3-phenyl-4-hydroxycoumarins", *Recueil* 79 (1960) 1211-1222.
- [26] Wildi, B. S.: "3-Phenyl-4-hydroxycoumarin", *Journal of Organic Chemistry* 16 (1951) 407-411.
- [27] Clerici, A.; Porta, O.: "A novel synthesis of 4-hydroxy-3-phenylcoumarins by titanium (III)-mediated reductive C-C bond formation", *Synthesis*, 1 (1993) 99-102.
- [28] Lee, D.N.; Kim, G. J.; Kim, H. J.: "A fluorescent coumarinylalkyne probe for the selective detection of mercury (II) ion in water", *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 4766-4768.
- [29] Key, J. A.; Koh, S.; Timerghazin, Q. K.; Brown, A.; Cairo, C. W.: "Photophysical characterization of triazole-substituted coumarin fluorophores", *Dyes and Pigments* 82 (2009) 196–203.

- [30] Li, H.; Gao, S.; Xi, Z.: “A colorimetric and “turn-on” fluorescent chemosensor for Zn(II) based on coumarin Schiff-base derivative”, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 300–303.
- [31] Heravi, M. M.; Sadjadi, S.; Oskooie, H. A.; Shoar, R. H.; Bamoharram, F. F.: “The synthesis of coumarin-3-carboxylic acids and 3-acetylcoumarin derivatives using heteropolyacids as heterogeneous and recyclable catalysts”, *Catalysis Communications* 9 (2008) 470–474.
- [32] Armstrong, V.; Soto, O.; Valderrama, J. A.; Tapia, R.: “Synthesis of 3-carboxycoumarins from o-methoxybenzylidene Meldrum’s acid derivatives”, *Synthetic Communications* 18 (7) (1988) 717–725.
- [33] Alonso, M.; Brunet, E.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J.: “Synthesis and photochemical properties of new coumarin-derived ionophores and their alkaline-earth and lanthanide complexes”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 113–125.
- [34] Lin, W.; Long, L.; Feng, J.; Wang, B.; Guo, C.: “Synthesis of meso-coumarin-conjugated porphyrins and investigation of their luminescence properties”, *Eur. J. Org. Chem.*, (2007) 4301–4304.
- [35] Behrenswerth, A.; Volz, N.; Toräng, J.; Hinz, S.; Bräse, S.; Müller, C. E.: “Synthesis and pharmacological evaluation of coumarin derivatives as cannabinoid receptor antagonists and inverse agonists”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17 (2009) 2842–2851.
- [36] Fernandes, T. A.; Carvalho, R. C. C.; Gonçalves, T. M. D.; Silva, A. J. M.; Costa, P. R. R.: “A tandem palladium-catalyzed Heck-lactonization through the reaction of ortho-iodophenols with b-substituted acrylates: synthesis of 4,6-substituted coumarins”, *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 3322–3325.
- [37] Jagdale, A. R.; Sudalai, A.: “Co-catalyzed mild and chemoselective reduction of phenyl esters with NaBH₄: a practical synthesis of (R)-tolterodine”, *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 3790–3793.
- [38] Panteleon, V.; Kostakis, I. K.; Marakos, P.; Pouli, N.; Andreadou, I.: “Synthesis and free radical scavenging activity of some new Spiropyranocoumarins”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 18 (2008) 5781–5784.

- [39] Kikionis, S.; McKee, V.; Markopoulos, J.; Igglessi-Markopoulou, O.: “A prominent C-acylation–cyclisation synthetic sequence and X-ray structure elucidation of benzothiopyranone derivatives”, *Tetrahedron* 64 (2008) 5454–5458.
- [40] Wanga, X.; Li, X.; Xue, J.; Zhao, Y.; Zhang, Y.: “A novel and efficient procedure for the preparation of allylic alcohols from α,β -unsaturated carboxylic esters using $\text{LiAlH}_4/\text{BnCl}$ ”, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 413–415.
- [41] Felföldi, K.; Sutyinszky, M.; Nagy, N.; Palinko, I.: “Synthesis of E- and Z-o-methoxy-substituted 2,3-diphenyl propenoic acids and its methyl esters”, *Synthetic Communications*, 30(9) (2000) 1543-1553.
- [42] Sen, P. K.; Biswas, B.; Venkateswaran, R. V.: “Bargellini condensation of coumarins. Expeditions synthesis of o-carboxyvinylphenoxyisobutyric acids”, *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 8741-8743.
- [43] Hamdi, N.; Puerta, M. C.; Valerga, P.: “Synthesis, structure, antimicrobial and antioxidant investigations of dicoumarol and related compounds”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 43 (2008) 2541-2548.
- [44] Melagraki, G.; Afantitis, A.; Igglessi-Markopoulou, O.; Detsi, A.; Koufaki, M.; Kontogiorgis, C.; Hadjipavlou-Litina, D. J.: “Synthesis and evaluation of the antioxidant and anti-inflammatory activity of novel coumarin-3-aminoamides and their alpha-lipoic acid adducts”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 44 (2009) 3020-3026.
- [45] Reddy, C. R.; Srikanth, B.; Rao, N. N.; Shin, D.: “Solid-supported acid-catalyzed C3-alkylation of 4-hydroxycoumarins with secondary benzyl alcohols: access to 3,4-disubstituted coumarins via Pd-coupling”, *Tetrahedron* 64 (2008) 11666–11672.
- [46] Peng, Y.; Wen, Y.; Mao, X.; Qiu, G.: “Direct sulfanylation of 4-hydroxycoumarins with thiols in water”, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 2405–2406.
- [47] Khoshkholgh, M. J.; Lotfi, M.; Balalaie, S.; Rominger, F.: “Efficient synthesis of pyrano[2,3-c]coumarins via intramolecular Domino Knoevenagel hetero-Diels-Alder reactions”, *Tetrahedron*, 65 (2009) 4228-4234.
- [48] Cravotto, G.; Chimichi, S.; Robaldo, B.; Boccalini, M.: “Monoalkylation of dihydroxycoumarins via Mitsunobu dehydroalkylation under high intensity

- ultrasound. The synthesis of ferujol”, *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 8383–8386.
- [49] Natha, 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.
- [50] Creaven, B. S.; Egan, D. A.; Karcz, D.; Kavanagh, K.; McCann, M.; Mahon, M.; Noble, A.; Thati, B.; Walsh, M.: “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper(II) and manganese(II) complexes of coumarin-6,7-dioxyacetic acid”, *Journal of Inorganic Biochemistry* 101 (2007) 1108–1109.
- [51] Tian, Y.; Akiyama, E.; Nagase, Y.: “Liquid crystalline cyclic tetramethyltetrasiloxanes containing coumarin moieties”, *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003) 1253–1258.
- [52] Garazd, Y. L.; Garazd, M. M.; Khilya, V. P.: “Modified comarins. Synthesis of 3,4-cycloannelated coumarin β -D-glucopyranosides”, *Chemistry of Natural Compounds* 40 (2004) 6–12.
- [53] Bull, J. A.; Luján, C.; Hutchings, M. G.; Quayle, P.: “Application of the BHQ benzannulation reaction to the synthesis of benzo-fused coumarins”, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 3617–3620.
- [54] Khurana, J. M.; Kumar, S.: “Tetrabutylammonium bromide (TBAB): a neutral and efficient catalyst for the synthesis of biscoumarin and 3,4-dihydropyrano[c]chromone derivatives in water and solvent-free conditions”, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 4125–4127.
- [55] Ammar, H.; Abid, S.; Fery-Forgues, S.: “Synthesis and spectroscopic study of new biscoumarin dyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters”, *Dyes and Pigments* 78 (2008) 1–7.
- [56] Shastri, L.; Kalegowda, S.; Kulkarni, M.: “The synthesis of pyrrole bis-coumarins, new structures for fluorescent probes”, *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 7215–7217.
- [57] Girotti, R.; Marrocchi, A.; Minuti, L.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L.: “Diels–Alder reactions of 3-substituted coumarins in water and under high-pressure condition. An uncatalyzed route to tetrahydro-6*H*-benzo[c]chromen-6-ones”, *J. Org. Chem.*, 71 (1) (2006) 70–74.

- [58] Gautam, D. R.; Protopappas, J.; Fylaktakidou, K. C.; Litinas, K. E.; Nicolaides, D. N.; Tsoleridis, C. A.: “Unexpected one-pot synthesis of new polycyclic coumarin[4,3-c]pyridine derivatives via a tandem hetero-Diels–Alder and 1,3-dipolar cycloaddition reaction”, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 448–451.
- [59] Moeckli, P.: “Preparation of some new red fluorescent 4-cyanocoumarin dyes”, *Dyes and Pigments*, 1 (1980) 3–15.
- [60] Li, H.; Gao, S.; Xi, Z.: “A colorimetric and “turn-on” fluorescent chemosensor for Zn(II) based on coumarin Shiff-base derivative”, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 300–303.
- [61] Sun, Y.; Cui, Y.: “The synthesis, characterization and properties of coumarin-based chromophores containing a chalcone moiety”, *Dyes and Pigments* 78 (2008) 65–76.
- [62] Rafie, H. A.; Bahgat, A. H.: “The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment”, *Canadian Journal of Chemistry*, 63 (1985) 1173–1179.
- [63] Çamur, M.: “Bazı 4-Hidroksifenilasetik Asit türevi Ftalosiyenin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enst., İstanbul, Türkiye, (2005) 1–144.
- [64] Erdik, E.: “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993) 338.
- [65] <http://www.scielo.br/img/revistas/pab/v42n7/01f1.gif> (Erişim Tarihi: 27.09.2009)
- [66] Riveiro, M. E.; Vazquez, R.; Moglioni, A.; Gomez, N.; Baldi, A.; Davio, C.; Shayo, C.: “Biochemical mechanisms underlying the pro-apoptotic activity of 7,8-dihydroxy-4-methylcoumarin in human leukemic cells”, *Biochemical Pharmacology* 75 (2008) 725–736.
- [67] Gokel, G. W.: “Crown Ethers and Cryptands”, *Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. Fraser, Cambrige, (1991). 1–143.
- [68] Pedersen, C.S.: “Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts”, *J. Am. Chem.Soc.*, 89 (1967) 7017–7036.
- [69] Zeigler, K.: *Methoden der Organische Chemie*, (Houben-Weyl-Müller), IV/2, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, USA, (1955) 729.

- [70] Izatt, R.M.; Cheristensen, J. J.: *Synthesis of Macrocycles: The Design of Selective Complexing Reagents*, John Wiley and Sons, New York, USA (1987) 1-480.
- [71] Cook, F. L.; Caruso, T. C.; Byrne, M. P.; Bowers, C. W.; Speck, D. H.; Liotta, C. L.: "Facile Syntheses of 12-Crown-4 and 15-Crown-5", *Tetrahedron Letters*, 46 (1974) 4029-4032.
- [72] Baudoul, F.; Borcy, A.; Mommerency, S.; Vanderwegen, P.; Jannes, G.: "The influence of water on cyanide displacement of 1-halobutanes using 18-crown-6 ether as phase transfer catalyst", *J. Mol. Cat A: Chem*, 107 (1996) 351-358.
- [73] Montanari, F.; Landini, D.; Rolla, F.: "Phase-transfer catalyzed reactions", *Topics in Current Chemistry*, 101 (1982) 147-200.
- [74] Wang, D.; Xing, J.; Peng, Jiagang.; Wu, C.: "Novel benzo-15-crown-5 sol-gel coating for solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, 1005 (2003) 1-12.
- [75] Dent, C.E.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.: "The structure of phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, (1934) 1033-1039.
- [76] Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines containing macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 605-622.
- [77] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines: properties and applications*, Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, USA, (1989) 1-54.
- [78] Çamur, M.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.: "Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities", *Polyhedron*, 26 (2007) 2638-2646.
- [79] Barker, C. A.; Findlay, K. S.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Beeby, A.: "Synthesis of new axially-disubstituted silicon-phthalocyanine derivatives: optical and structural characterisation", *Tetrahedron* 62 (2006) 9433-9439.
- [80] Li, Z.; Lieberman, M.: "Synthesis and characterization of functionalized silicon phthalocyanines for fabrication of self-assembled monolayers", *Supramolecular Science* 5 (1998) 485-489.
- [81] Law, W. F.; Liu, R. C. W.; Jiang, J.; Ng, D. K. P.: "Synthesis and spectroscopic properties of octasubstituted (phthalocyaninato)titanium (IV) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 256 (1997) 147-150.

- [82] Yao, J.; Yonehara, H.; Pac, C.: "A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) and application to other metal phthalocyanines", *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 68 (1995) 1001-1005.
- [83] Yanık, H.; Aydın, D.; Durmuş, M.; Ahsen, V.: "Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 206 (2009) 18–26.
- [84] Dinçer, H. A.; Gül, A., Koçak, M. B.: "Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents", *Dyes and Pigments* 74 (2007) 545-550.
- [85] Li, H.; Nguyen, N.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H.: "Syntheses and properties of octa-, tetra-, and di-hydroxy-substituted phthalocyanines", *Tetrahedron* 65 (2009) 3357–3363.
- [86] Durmuş, M.; Ayhan, M. M.; Gürek, A. G.; Ahsen, V.: "Peripherally alpha(α)-substituted novel phthalocyanines", *Dyes and Pigments* 77 (2008) 570-577.
- [87] Mbambisa, G.; Tau, P.; Antunes, E.; Nyokong, T.: "Synthesis and electrochemical properties of purple manganese(III) and red titanium(IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups", *Polyhedron* 26 (2007) 5355-5364.
- [88] Al-Raqa, S. Y.: "The synthesis and photophysical properties of novel, symmetrical, hexadecasubstituted Zn phthalocyanines and related unsymmetrical derivatives", *Dyes and Pigments* 77 (2008) 259-265.
- [89] Cosimelli, B.; G. Dei, R. D.; Fantetti, L.; Ferroni, F.; Ricci, M.; Spinelli, D.: "Synthesis and antimycotic activity of new unsymmetrical substituted zinc phthalocyanines", *Tetrahedron* 59 (2003) 10025-10030.
- [90] Gürek, A.G.: "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996) 33-77.
- [91] Durmuş, M.; Nyokong, T.: "The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium(III) phthalocyanines", *Inorganic Chemistry Communications* 10 (2007) 332–338.
- [92] Verdree, V. T.; Pakhomov, S.; Su, G.; Allen, M. W.; Countryman, A. C. ; Hammer, R. P.; Soper, S. A.: "Water soluble metallo-phthalocyanines: The role

- of the functional groups on the spectral and photophysical properties”, *J Fluoresc.*, 17 (2007) 547–563.
- [93] Arslan, S.; Yilmaz, 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 (2007) 2387–2394.
- [94] Filippis, M. P. D.; Dei, D.; Fantetti, L.; Roncucci, G.: “Synthesis of a new water soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT”, *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 9143-9147.
- [95] Jiang, X.; Huang, J.; Zhu, Y.; Tang, F.; Ng, D. K. P.; Sun, J.: “Preparation and in vitro photodynamic activities of novel axially substituted silicon (IV) phthalocyanines and their bovine serum albumin conjugates”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 16 (2006) 2450–2453.
- [96] Ribeiro, A. O.; Tome, J. P. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Tome, A. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Serra, O. A.; Torres, T.: “First phthalocyanine- β -cyclodextrin dyads”, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 6129–6132.
- [97] Çamur, M.; Bulut, M.: “ The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties”, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 165-170.
- [98] 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.
- [99] Ceyhan, T.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Erbil, M. K.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel ball-type four t-butylcalix[4]arene bridged binuclear zinc(II) phthalocyanine”, *Chem. Commun.*, (2006) 320–322.
- [100] Bottari, G.; Torres, T.: “Synthesis and characterization of a benzene-centered, phthalocyanine hexamer”, *Chem. Commun.*, (2004) 2668–2669.
- [101] Durmuş, M.; Bıyıklıoğlu, Z.; Kantekin, H.: “Synthesis, photophysical and photochemical properties of crown ether substituted zinc phthalocyanines”, *Synthetic Met.*, 59 (2009) 1563-1571.

- [102] Wang, R.; Liu, W.; Chen, Y.; Zuo, J.; You, X.: "The synthesis and electrochemical properties of a new tetra-(crown-etherthiafulvalene)-annulated phthalocyanine derivative", *Dyes and Pigments* 81 (2009) 40–44.
- [103] Gonzalez-Cabello, A., Vazquez, P.; Torres, T.: "A new phthalocyanine–ferrocene conjugated dyad", *Journal of Organometallic Chemistry* 637–639 (2001) 751–756.
- [104] Değirmencioğlu, I.; Bayrak, R.; Er, M.; Serbest, K.: "The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel, dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base", *Dyes and Pigments* 83 (2009) 51–58.
- [105] Kantar, C.; Akdemir, N.; Ağar, E.; Ocak, N.; Şaşmaz, S.: "Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted phthalocyanines containing 3,5-dimethoxyphenol and octanethiol moieties", *Dyes and Pigments* 76 (2008) 7–12.
- [106] Sleven, J.; Walrand, C. G.; Binnemans, K.: "Synthesis, spectral and mesomorphic properties of octa-alkoxy substituted phthalocyanine ligands and lanthanide complexes", *Materials Science and Engineering C*, 18 (2001) 229–238.
- [107] Gouterman, M.: *The Porphyrins, Physical Chemistry*, Vol III, Part A, Dolphin, D. (ed.); Academic Press: New York, (1978) 1–423.
- [108] Burnham, P. M.; Cook, M. J.; Gerrard, L. A.; Heeney, M. J.; Hughes, D. L.: "Structural characterisation of a red phthalocyanine", *Chem. Commun.*, (2003) 2064–2065.
- [109] Cook, M. J.: *Spectroscopy of New Materials*, Clark, R. J. M.; Hester, R. E. Eds. John Wiley&Sons., England, (1993) 87–150.
- [110] Kobayashi, N.; Fukuda, T.: "Recent Progress in phthalocyanine chemistry: synthesis and characterization", *Functional Dyes*, Chapter 1. Kim, S.; Editör, Elsevier, (2006) 1–45.
- [111] Ogunsipe, A.; Maree, D.; Nyokong, T.: "Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives", *Journal of Molecular Structure* 650 (2003) 131–140.

- [112] Gürol, I.; Durmuş, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T.: “Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines”, *Dalton Trans.*, (2007) 3782–3791.
- [113] Leng, X.; Choi, C.; Luo, H.; Cheng, Y.; Ng, D. K. P.: “Host-Guest Interactions of 4-Carboxyphenoxy Phthalocyanines and β -Cyclodextrins in Aqueous Media”, *Org. Lett.*, 9 (13) (2007) 2497-2500.
- [114] Josefsen, L. B.; Boyle, R. W.: “Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers”, *Metal-Based Drugs*, (2008) 1-24.
- [115] Banfi, S.; Caruso, E.; Buccafurni, L.; Ravizza, R.; Gariboldi, M.; Monti, E.: “Zinc phthalocyanines-mediated photodynamic therapy induces cell death in adenocarcinoma cells”, *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 1269–1276.
- [116] Donzello, M. P.; Viola, E.; Bergami, .; Dini, D.; Ercolani, C.; Giustini, M.; Kadish, K. M.; Meneghetti, M.; Monacelli, F.; Rosa, A.; Ricciardi, G.: “Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with externally appended pyridine rings”, *Inorganic Chemistry*, 47 (19) (2008) 8757-8766.

ÖZGEÇMİŞ

03.05.1980 tarihinde İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladım. 2002 yılında Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 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 8 adet yayın saygın dergilerde yayınlanmıştır:

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Ali Rıza Özkaya, Mehmet Kandaz, Nurettin Yaylı, "Coumarin-derivatized fluorescent vic- dioxime-type ligand and its complexes; the preparation, spectroscopy, and electrochemistry", Transition Metal Chemistry (2007), Vol. 32 (5), 642-648.
2. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut; "Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities", Polyhedron, Vol 26, Issue 12, (2007), 2638-2646.
3. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, "The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties", Dyes and Pigments, Vol. 77, (2008), 165-170.
4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents", Polyhedron, Vol. 28,(2009), 233-238.
5. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives", Supramolecular Chemistry, 21 (7), (2009), 624-631.
6. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 13, (2009), 691-701.
7. İmran Koç, Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Ali Rıza Özkaya, "Electrocatalytic Performances of Carbon Supported Metallophthalocyanine and Pt/Metallophthalocyanine Catalysts Towards Dioxygen Reduction in Acidic Medium", Catalysis Letters, 131, (2009), 370-380.
8. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, "Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene", Journal of Organometallic Chemistry, 695, (2010), 45-52.