

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-[(2-DİETİLAMİNO)ETİL]-7-OKSO-4-METİLKUMARİN
İÇEREN METALLİ VE METALSİZ BAZI
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Habibe ÇAKICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2008

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-[(2-DİETİLAMİNO)ETİL]-7-OKSO-4-METİLKUMARİN
İÇEREN METALLİ VE METALSİZ BAZI
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Habibe ÇAKICI
(141102620060069)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2008

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmam Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni ftalosiyanınların sentezleri ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini, deneyimlerini ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

“3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin İçeren Metalli ve Metalsiz Bazı Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu” isimli FEN-C-YLP-030408-0081 nolu Proje kapsamında, vermiş oldukları destekten dolayı Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na; ayrıca yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN'a, Yrd. Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU'na, Dr. Metin ÖZER'e, Dr. Zafer ODABAŞ'a, Arş. Gör. Dr. Cihan GÜNDÜZ'e , Arş. Gör. Selçuk ALTUN'a, A. Aslı ESENPINAR 'a, Meryem ÇAMURA'a, Ümran YARAR ve laboratuardaki tüm arkadaşlarıma;

Sürekli yanımda olan manevi desteğini ve yardımlarını, eksik etmeyen sevgili Ozan AKKUŞ'a ve halam Derya GEÇİOĞLU'na;

Beni bugünlere getiren ve hiç birgün benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Sara ÇAKICI'ya ve diğer aile fertlerine sonsuz teşekkürler.....

Haziran 2008

Habibe ÇAKICI

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER.....	ix
TABLolar.....	xiii
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. KUMARİNLER VE KUMARİNLERİN KULLANIM ALANLARI.....	3
II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	3
II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Sübsitüent Taşıyan Kumarinler.....	3
II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler.....	5
II.2.3. Hem Benzen Hem De Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler.....	7
II.2.4. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler.....	8
II.2.5. Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler.....	11
II.2.6. Dimer Kumarinler.....	12
II.2.7. Epoksikumarinler.....	13
II.3. KUMARİNLERE AİT GENEL İSİMLER.....	14
II.4. KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZ METODLARI.....	14

II.4.1 Perkin Kumarin Sentezi.....	15
II.4.2 Pechmann Kumarin Sentezi.....	15
II.4.3 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi.....	18
II.4.4 Knoevenagel Kumarin Sentez.....	19
II.4.5 Houben Hoesch Kumarin Sentezi.....	21
II.4.6 Reformatsky Kumarin Sentezi.....	22
II.4.7 Polisübstitü Bazı Kumarin Sentezleri.....	22
II.4.8 Well-Davson Heteropoliasit Katalizi Kullanarak Kumarinlerin Solventsiz Sentezi.....	23
II.4.9 Ketokumarinlerin Sentez.....	24
II.4.10 DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkumarinlerin Sentezi....	25
II.5. KUMARİNLERİN TANINMASI VE YAPI TAYİNİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	27
II.6. KUMARİNLERİN ANALİTİK UYGULAMALARDA KULLANIMILARI.....	27
II.7 FTALOSİYANİNLER.....	28
II.7.1. Ftalosiyanınların Bulunuşu ve Yapısı.....	28
II.7.2. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları.....	30
II.7.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	31
II.7.4. Ftalosiyanınların Özellikleri.....	32
II.7.5. Ftalosiyanınların Sentez yöntemleri.....	34
II.7.6. Ftalosiyanınların Sübstitüsyon Reaksiyonları.....	43
II.7.7. Ftalosiyanınların Saflaştırma Metotları.....	45
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	50
III.1. KULLANILAN MADDE ve MALZEMELER.....	50
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	51
III.2.1. 4-Nitroftalonitril (1).....	51
III.2.2.3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[3,4disiyanofenoksi]-4- metilkumarin (2).....	52
III.2.3. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanın Sentezi (3).....	53
III.2.4. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi MetalsizFtalosiyanın Sentezi (4).....	54

III.2.5.	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanınin Kuaterner AmonyumTuzunun Sentezi (5).....	55
III.2.6.	2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(hekziloksi)but-2-enoat'ın Sentezi.....	57
BÖLÜM IV.....		59
IV.1.DENEYSEL SONUÇLAR.....		59
IV.1.1.	4-Nitroftalolnitril'in (1) Deneysel Sonuçları.....	59
IV.1.2.3-	[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin'in(2) Eeneysel Sonuçları.....	60
IV.1.3.	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II) Metalli Ftalosiyanın'in (3) Deneysel Sonuçları.....	61
IV.1.4.	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın'in (4) Deneysel Sonuçları.....	62
IV.1.5	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzu (5) Deneysel Sonuçları.....	63
IV.1.6.	2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(hekziloksi)but-2-enoat (6) Deneysel Sonuçları.....	64
BÖLÜM V.....		65
V.1. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....		65
V.1.1.	4-Nitroftalonitril (1).....	65
V1.2.3-	[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin(2).....	65

V.1.3. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II) Metalli Ftalosiyenin (3).....	66
V.1.4. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin (4).....	67
V.1.5. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyenin Kuaterner Amonyum Tuzu (5).....	68
V.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2- (hekziloksi)-4-fenoksifenil)but-2-enoat (6).....	69
KAYNAKLAR.....	70
EKLER.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....

ÖZET

3-[(2-DİETİLAMİNO)ETİL]-7-OKSO-4-METİLKUMARİN İÇEREN METALLİ VE METALSİZ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kumarin (2H-1-benzopiran-2-one) ve bazı türevleri yararlı farmakolojik aktiviteye sahip doğal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Antibakteriyel, antikoagülan, antikanserojenik, hipotermal gibi fizyolojik özellik göstermeleri ve etkin fluoresans vermelerinden dolayı bu tür bileşiklerin ve türevlerinin sentezi ile ilgili pek çok çalışma literatüre geçmiştir.

Antikanserojen amaçlı kanser tedavisinde fotodinamik belirteç olarak kullanılan diğer önemli bir bileşik sınıfı da ftalosiyaninlerdir. Bu sınıf bileşikler kimyasal olarak kararlıdır ve fotodinamik aktiviteleri yüksektir.

Yapılan bu çalışma, kumarin ve ftalosiyaninlerin önemli biyolojik ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiş ve kumarin türevi ftalosiyaninler sentezlenerek literatüre ilk defa bu tür bileşiklerin girmesi hedeflenmiştir.

Deneysel çalışma sırasında, başlangıç maddelerinden 4-Nitroftalonitril organik kimya laboratuvarında sentezlenmiş, bir diğer başlangıç maddesi olan 3-[(2-dietilamino)etil]-7-hidroksi-4-metilkumarin hidroklorid ise Aldrich firmasından satın alınmıştır. Bu bileşik 4-Nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak, 3-[(2-dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik üzerinden metalsiz ve Zn(II) metalli ftalosiyaninlerin türevleri sentezlendi. Sentezlenen kumarin türevi ftalosiyaninler çözünürlük farkından yararlanılarak, değişik çözücülerle ekstraksiyon işlemleri sonucu saflaştırıldılar. Elde edilen Çinkokumarin-ftalosiyanin lakton halkası alkali ortamda açıldı ve aynı reaksiyonda meydana gelen fenolat ve karboksilat grupları heksillendi. Saflaştırılan ftalosiyaninlerin yapısı UV-Visible, FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle spektrumları ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Kumarin (2H-1-benzopiran-2-one), Ftalosiyanin

Haziran, 2008

Habibe ÇAKICI

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME METAL-FREE AND METALLO PHTHALOCYANINES BEARING 3-[(2-DIETHYLAMINO)ETHYL]-7-OXO-4-METHYLCOUMARIN

Coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) and their derivatives are an important class of natural compounds. They have useful pharmaceutical activities. These compounds have many biological activities such as antibacterial, anticoagulant, anticarcinogenetic and hypothermic.

Another important class of compounds are phthalocyanines. They have anticarcinogenetic properties and are chemically stable and used in PDT (in Photodynamic Therapy). In this study, synthesis of coumarin phthalocyanines were realized due to their spacious biological and chemical properties.

In experimental study at first, 4-nitrophthalonitrile was synthesized. Another compound, 3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-hydroxy-4-methylcoumarin hydrochloride was purchased, from Aldrich Company. This compound was treated with 4-nitrophthalonitrile to obtain 3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-[(3,4-dicyanophenoxy)]-4-methylcoumarin. Metal free and Zn(II) phthalocyanines were synthesized from 3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-[(3,4-dicyanophenoxy)]-4-methylcoumarin. In the last part of the experimental section, we opened the lactone ring of all coumarin moiety in the periphery of the Zn-coumarin-phthalocyanine by the alkaline reaction and the formed phenylate and carboxylate functional groups hexylated. The purification of these phthalocyanines was realized by extraction with various organic solvents.

The structure of new phthalocyanines were determined based on the results of the spectroscopic methods such as UV-Visible, FT-IR, ¹H-NMR and Mass.

Keywords: Coumarin (2H-1-benzopyran-2-one), Phthalocyanin

June 2008

Habibe ÇAKICI

SEMBOLLER

°C	Santigrat derece
°A	Angström
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Zn	Çinko
Ni	Nikel
Pt	Palatyum
Mg	Magnezyum
Sb	Antimon
M	Metal
Pc	Ftalosiyanın
C	Karbon
dk.	Dakika
sa.	Saat
gr.	Gram
ml.	Mililitre
nm	Nanometre
π	Pi sayısı

KISALTMALAR

HNO₃	Nitrik asit
KMnO₄	Potasyum manganat
H₂SO₄	Sülfirik asit
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
KBr	Potasyum bromür
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamid
UV	Ultraviole
UV-Vis	Ultraviyole / Görünür Bölge Spektroskopisi
E.N	Erime Noktası
FT-IR	Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
SubPc	Subftalosiyenin
HIV	Human Immunodeficiency Virus
DMSO	Dimetilsülfoksit
TLC(İTK)	İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil I.1 Furan ve Piran'ın Yapısı.....	1
Şekil I.2 Kumarin'in Yapısı.....	1
Şekil II.1 Mono-Sübstitüe Kumarin.....	4
Şekil II.2 6,7-Disübstitüe Kumarinler.....	4
Şekil II.3 7,8-Disübstitüe Kumarin.....	4
Şekil II.4 Trisübstitüe Kumarinler.....	5
Şekil II.5 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikumarin Arasındaki Tautomeri Dengesi.....	5
Şekil II.6 Piron Halkası Mono-Sübstitüe Kumarinler.....	6
Şekil II.7 Piron Halkası Di-Sübstitüe Kumarinler.....	6
Şekil II.8 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi.....	6
Şekil II.9 Bir Warfarin Türevi.....	7
Şekil II.10 Fenprokumon'un Yapısı.....	7
Şekil II.11 4-Metilumbelliferon.....	7
Şekil II.12 7-Amino-4-metilkumarin.....	8
Şekil II.13 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Bazı Kumarinler.....	8
Şekil II.14 Furanokumarinler.....	9
Şekil II.15 Piranokumarinler.....	10
Şekil II.16 Juntus Acutus Rizomlarından İzole Edilen Bazı Benzokumarinler.....	10
Şekil II.17 Bazı Benzokumarin Türevi Bileşikler.....	11
Şekil II.18 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler.....	11
Şekil II.19 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler.....	12
Şekil II.20 Dimerkumarinler.....	12
Şekil II.21 Sentetik Yolla 3,3-Metilenbis-(4-hidroksikumarin) Sentezi.....	13
Şekil II.22 Epoksikumarin Sentezi İçin Önerilen Üç Yol.....	14
Şekil II.23 Kumarin'in Perkin Reaksiyonu ile İlk Sentezi.....	15

Şekil II.24 7-Hidroksi-4-metilkumarin'in Pechmann Kumarin Sentezi.....	16
Şekil II.25 7-Hidroksi-4-metilkumarin'in Pechmann Kumarin Sentezi.....	17
Şekil II.26 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi.....	18
Şekil II.27 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyonu.....	18
Şekil II.28 3-Sübsstitüe Kumarin Sentezi.....	19
Şekil II.29 7-Metoksi-3-fenilkumarin Sentezi.....	19
Şekil II.30 Benzoilkumarin Sentezi.....	20
Şekil II.31 (p-Aminofenil) kumarin Sentezi.....	21
Şekil II.32 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi.....	21
Şekil II.33 3,4-Dialkil Sübstütüe Kumarin Sentezi.....	22
Şekil II.34 3-Karbetoksi-5,7,8,-trimetil-6-hidroksikumarin Sentez.....	23
Şekil II.35 Well-Dawson Heteropoliasit Katalizli Kumarin Sentezi.....	24
Şekil II.36 Ketokumarinlerin Sentezi.....	25
Şekil II.37 DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkumarinlerin Sentezi.....	26
Şekil II.38 Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin.....	28
Şekil II.39 Ftalosiyenin'in Porfirin Sistemi ile Olan İlişkisi.....	30
Şekil II.40 Ftalosiyenin Molekülünde Numaralandırma.....	31
Şekil II.41 Triflorometilfenoksi Sübstütüe Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi.....	33
Şekil II.42 Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri.....	34
Şekil II.43 Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi.....	36
Şekil II.44 o-Siyanobenzamidden Ftalosiyenin Sentezi.....	37
Şekil II.45 1,3-Diiminoizindolinde Ftalosiyenin Sentezi.....	38
Şekil II.46 Polimere Bağlı Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.....	39
Şekil II.47 Ftalikanhidritden Ftalosiyenin Sentezi.....	40
Şekil II.48 Hekzadeka Sübstütüe Ftalosiyenin Sentezi.....	41
Şekil II.49 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyenin Sentezi.....	42
Şekil II.50 Tetraksiklohekzen-Tetrazaporfirinden Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	43
Şekil II.51 Elektrofil Aromatik Sübstütüsyonun Makrosiklik Halka Üzerinde Gerçekleşmesi.....	44
Şekil II.52 Ftalosiyeninlerin Periferel Sübstütüsyonu.....	44

Şekil II.53	Ftalosiyanın Makrosiklik Halkada Süstitüent Modifikasyonu.....	45
Şekil II.54	Saflaştırılmayan Bazı Ftalosiyanınlar.....	47
Şekil III.1	4-nitroftalonitril sentezi.....	51
Şekil III.2	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[3,4disiyanofenoksi]-4-metilkumarin sentezi..	52
Şekil III.3	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanın Sentezi.....	53
Şekil III.4	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi.....	54
Şekil III.5	3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzu (5).....	56
Şekil III.6	2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(hekziloksi)but-2-enoat.....	58

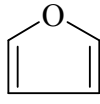
TABLolar

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo IV.1 4-Nitroftalonitril'in Deneysel Sonuçları.....	59
Tablo IV.2 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[3,4disiyanofenoksi]-4-metilkumarin'in Deneysel Sonuçları.....	60
Tablo IV.3 3-[(2-Dimetilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi inko (II) Metalli Ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları.....	61
Tablo IV.4 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Metalsiz ftalosiyenin'in Deneysel Sonuçları.....	62
Tablo IV.5 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi inko Ftalosiyenin Kuaterner Amonyum Tuzu'nun Deneysel Sonuçları.....	63
Tablo IV.6 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi inko Ftalosiyenin'in.....	64

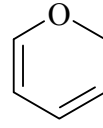
BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Kumarinler, bitkilerde bulunan, oksijenli heterosiklik bileşiklerin bir gurubunu oluşturan Laktonlardır. Oksijenli heterosiklik bileşikler ya 4C atomu taşıyan furan yada 5C atomu taşıyan piron türevleridir [1].



Furan

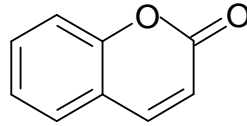


Piron

Şekil I.1 Furan ve Piron'ın Yapısı

Kumarin ilk defa 1822 yılında VOGEL tarafından tonka baklası “Semen Tonca” adı verilen ve fabaceae familyasından dipteryx odorate (coumarouna odorate) isimli ağacın hoş kokulu tohumlarından izole edilmiştir. Bileşik ilk defa bu bitkiden izole edildiği için kumarin adı verilmiştir[2]. Bu güne kadar 800’ü aşkın bitki ve mikroorganizma türünden doğal kumarinler izole edilmiştir. Bu bileşikler bitkilerin tohum, gövde, sap, yaprak, çiçek ve meyve gibi çeşitli kısımlarında bulunur ve uygun solventler kullanılarak ekstraksiyonla izole edilebilirler[3].

Kumarinlerin ilk kimyasal sentezleri 1868 yılında Perkin reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [3]. Benzopironlar olarak bilinen bileşiklerin bir gurubu olan kumarinler piron’un bir benzen halkasına eklenmesi ile oluşmuştur [1].



Kumarin

(2H-1-benzopiron-2-on)

Şekil I.2 Kumarin'in Yapısı

Ftalosiyeninler (pc), porfirin halkasıyla ilgisi olan, 18π elektron sistemi nedeniyle organik fonksiyonel maddelerin çok kapsamlı çalışma gurubunu oluşturmuştur. Ftalosiyeninler halka boşluğu içerisinde 70'den fazla metalik ve metalik olmayan iyonları içermeleri nedeniyle kararlı ve çok yönlü aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip mavi –yeşil renkli sentetik maddelerdir [4]. İlk kez 1907'de *o*-siyanobenzamid'in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedildiğinden beri ftalosiyenin ve metal türevleri , periferel süstitüeli türevleri çok yaygın olarak çalışılmaktadır.Ftalosiyeninlerin optik, elektiriksel ve katalitik uygulamalarının farkına varılmasıyla sentez ve saflaştırma prosedürleri geliştirilmiştir. Son zamanlarda kimyasal sensörlerde sensing olarak, elektrokromik gösterge cihazları olarak, pigment ve boyar madde olarak, kanser terapisi ve medikal uygulamalarda fotodinamik maddeler olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyenin bileşikleri ve türevleri bugün dünyada yıllık üretimi 50 000 ton civarında olup,1934'den bugüne yılda ortalama 1500 araştırma makalesi yayınlanmaktadır [5]. Kimyasal ve fiziksel özellikleri yaygın olarak incelenmiştir. Bunların genel organik çözücüler içerisindeki çözünmezlikleri bir çok uygulamalarda zorluklara sebep olmuştur.

Yüksek lisans Tez Çalışmamda Sentezlenmesi amaçlanan ftalosiyenin bileşikleri kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) türevi olan dört 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin içermesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalarımızda öncelikle başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-nitroftlonitril sentezlendi, diğer başlangıç maddesi 3-[2-(Dietilamino)etil]-7-hidroksi-4-metilkumarin hidroklorid ise satın alınmıştır. Bu bileşik 4-nitroftlonitril ile reaksiyona sokularak 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)-4-metilkumarin sentezlendi. Sentezlenen bu 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)-4-metilkumarin üzerinden metalsiz-Pc ve Zn(II), metal katyonlu Ftalosiyenin türevleri sentezlendi.

Kumarin türevi ftalosiyeninlerin genel organik solventlerde ve suda çözünürlüğü sınırlıdır. Biz bu çalışmada ftalosiyeninlerin organik çözücülerde ve sudaki çözünürlüğünü arttırmaya çalışacağız. Sentezlenen ftalosiyeninler çözünürlük farkından yararlanılarak değişik çözücülerde saflaştırıldı ve yapıları UV, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılarak literatüre ilk defa kumarin türevi ftalosiyeninlerin kazandırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. KUMARİNLER VE KUMARİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Kumarinler, bitkilerde bulunan, oksijenli heterosiklik bileşiklerin bir gurubunu oluşturan laktonlardır. Kumarin ve kumarin türevleri, serbest ya da heterozit halin de bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan ve çeşitli biyolojik aktiviteleri ile son yıllarda önem kazanmış doğal bileşiklerdir [1]. Kumarin bitkilerde serbest ya da glikozidik formda bulunur. Bugün doğal olarak bulunan 800'ü aşkın kumarin mikroorganizmalar ve bitkilerden izole edilmiştir ve 1000'den daha çok kumarin türevi tanımlanmıştır.

Kumarinler kiraz, kayısı, çilek , yonca, lavanta, tarçın ve domates gibi birçok bitki türünde bulunmaktadır. Ayrıca kumarinler boyar madde ve bitki öldürücü üretiminde ara ürün olarak, parfümlerin hazırlanmasında , kozmetikte, eczacılıkta, sabunlarda, diş macunlarında, tatlandırıcılarda, optik parlatma ajanları, fluoresans dağıtıcı ve lazer boyaalarında kullanılmaktadır [5-11].

II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

Kumarin türevleri başlıca 7 başlık altında incelenebilir:

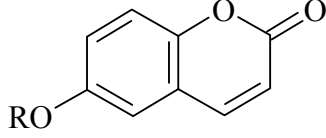
1. Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
2. Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
3. Hem benzen hemde piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler
4. Benzen halkasına halkalı yapıların kondansasyonu ile meydana gelen kumarinler
5. Piron halkasına halkalı yapıların kondansasyonu ile meydana gelen kumarinler
6. Dimer kumarinler
7. Epoksi kumarinler

II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler

Kumarinlerin benzen halkası üzerine değişik süstitüentlerin bağlanması ile mono-, di-, tri-süstitüe kumarinler meydana gelir.

a) Mono- Sübstütie Kumarinler

Kumarinlerin bu sınıfında bulunan Umbelliferon, defne ağacı kabuğundan izole edilmiştir[12].



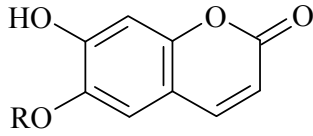
R=H, 7-Hidroksikumarin(Umbelliferon)

R=CH₃, 7-Hidroksikumarin(Herniarin)

Şekil II.1 Mono-Sübstütie Kumarin

b) Di-Sübstütie Kumarinler

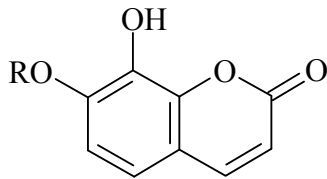
Eskuletin, yabani yasemin ve diğere değişik bitkilerde glukozid olarak bulunur. 268°C’de erir. Sulu çözültisinin mavi floresansı dihidroksikumarinin karakteristiğidir. Sentetik olarak hidroksikinin’un aldehitinden Perkin senteziyle elde edilir [13].



R=H, 6,7-Hidroksikumarin(Eskuletin)

R=CH₃, 7-Hidroksi-6-metoksikumarin(Skopoletin)

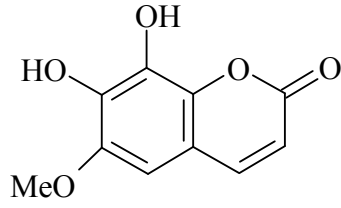
Şekil II.2 6,7-Disübstütie Kumarinler



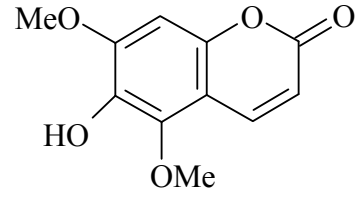
R=H, 7,8-Dihidroksikumarin(Dafnetin)

Sekil II.3 7,8-Disübstütie Kumarin

c) Tri-Sübstütie Kumarinler



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



6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

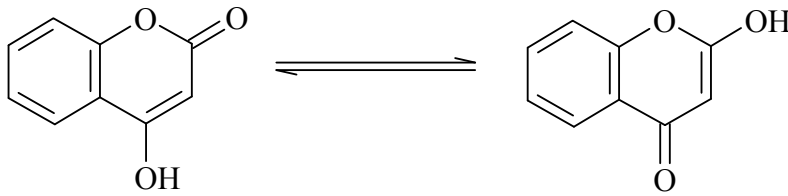
Şekil II.4 Trisübstitüe Kumarinler

II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler

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

a) Mono-Sübstitüe Kumarinler

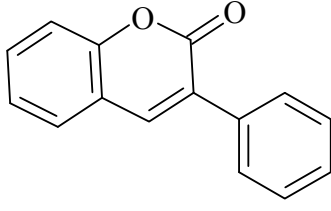
Mono-sübstitüe kumarinlerden 4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık olarak rastlanmaktadır [2]. 4-hidroksikumarin ile 2-hidroksikumaron arasında bir tautomeri dengesi vardır [13].



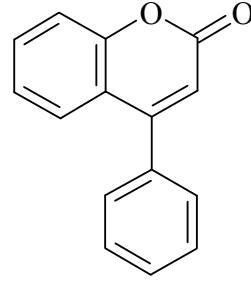
4-Hidroksikumarin

2-Hidroksikumaron

Şekil II.5 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikumarin Arasındaki Tautomeri Dengesi



3-Fenilkumarin

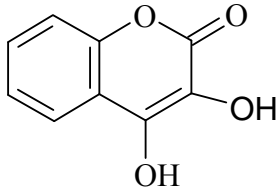


4-Fenilkumarin

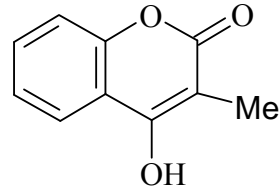
Şekil II.6 Piron Halkası Mono-Süstitüe Kumarinler

b) Di-Süstitüe Kumarinler

Bu grubun örnekleri 3,4-hidroksikumarin ve 3-metil-4-hidroksikumarinler gibidir [2].



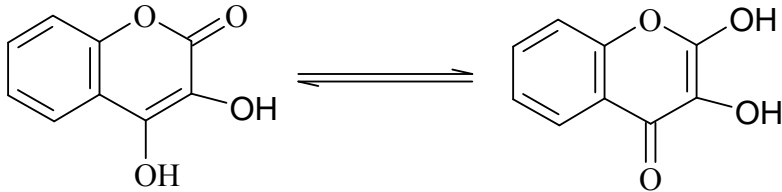
3,4-Dihidroksikumarin



3-Metil-4-hidroksikumarinkumarin

Şekil II.7 Piron Halkası Di-Süstitüe Kumarinler

3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-dihidroksikromon arasında bir tautomeri dengesi vardır [12].

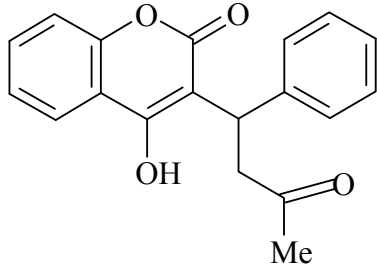


3,4-Dihidroksikumarin

2,4-Dihidroksikromon

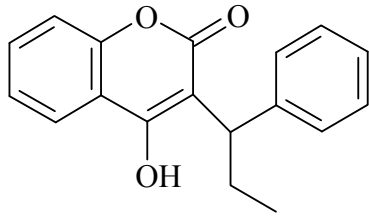
Şekil II.8 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi

Bir 4-hidroksi grubu içeren sentetik bir bileşik olan Warfarin yaygın olarak bir antikoagulan olarak kullanılır [2].



Şekil II.9 Bir Warfarin Türevi

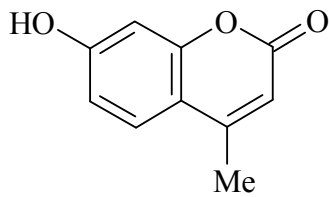
4-hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin, fenprokumon'un antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e yol açan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteazı önemli derecede inhibe ettiği bulunmuştur [2].



Şekil II.10 Fenprokumon'un Yapısı

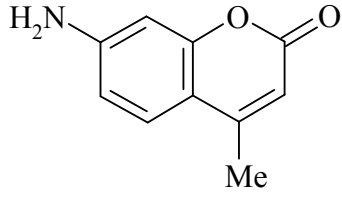
II.2.3 Hem Benzen Hem De Piron Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler

Kumarinlerin bu grup üyeleri fluofofor olarak yaygın olarak kullanılırlar. 4-Metilumbelliferon'lar su kaynaklarında bakteriyel kirlenmelerin belirlenmesi için uygulanan testlerde fluoresans sinyal oluşturmada kullanılırlar [2].

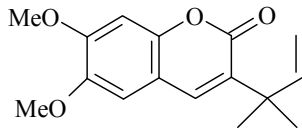


Şekil II.11 4-Metilumbelliferon

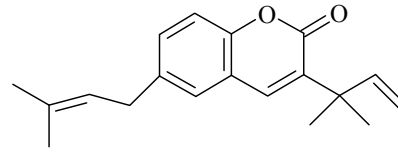
7-Amino-4-metilkumarin'in (AMC) peptit türevleri, proteaz aktivitenin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [2].



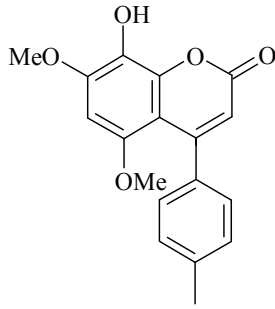
Şekil II.12 7-Amino-4-metilkumarin



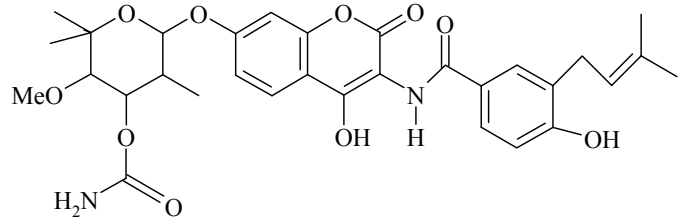
Ratakultin



Gravelliferon



Exostemin



Novobiosin (streptonivisin)

Şekil II.13 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Bazı Kumarinler

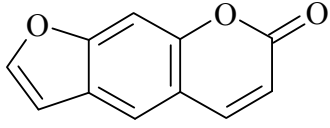
II.2.4 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

a) Furanokumarinler

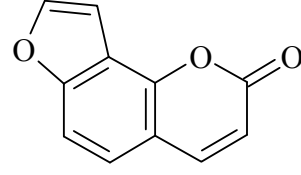
Bu bileşikler kumarinin benzen halkasına beş üyeli furan halkasının kondanese olmasıyla oluşurlar. Bu grubun birçok üyeleri lineer furanokumarin pisoralenin veya onun daha kararlı açısız izomeri anjelesinin türevleridir [2].

Lineer: Furan halkası ile benzen halkası aynı düzlemde

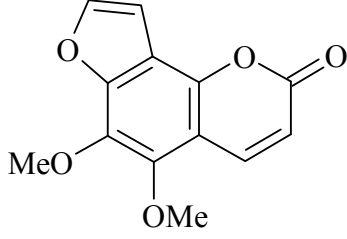
Açısız (Angular): Furan halkası ile benzen halkası farklı düzlemde



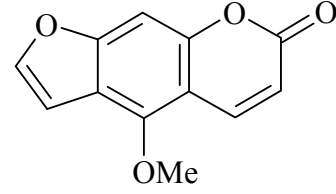
Pisoralen



Anjelisin



Pimpinellin

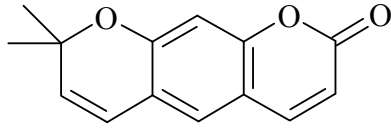


Bergapten

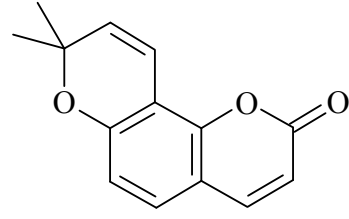
Şekil II.14 Furanokumarinler

b) Piranokumarinler

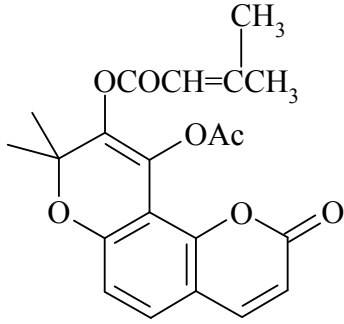
Kumarinin benzen halkasına bir piron halkasının kondanse olmasıyla pirano kumarinler meydana gelir. Bu grubun üyeleri furanokumarinlerle analogdur ve furanokumarinlerde olduğu gibi lineer ve açısalları vardır. Lineer yapıyı ksantiletin ve açısalları ise seselin temsil eder[2].



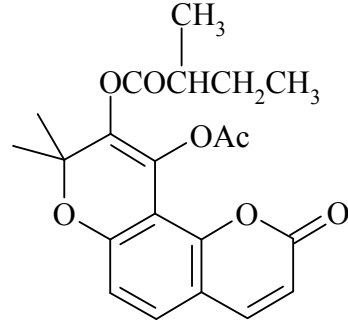
Ksantiletin



Seselin



Samidin

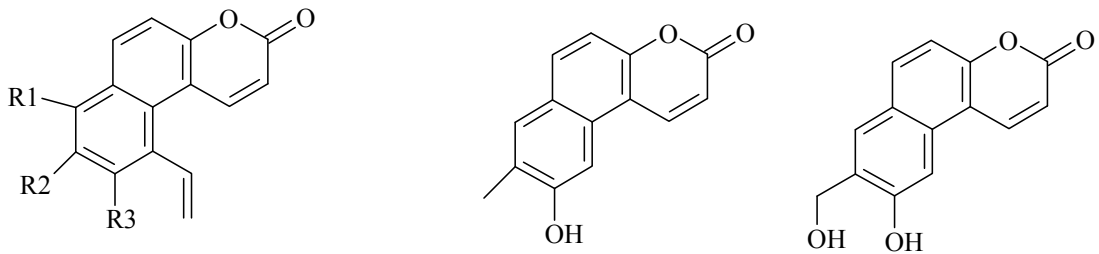


Visnadin

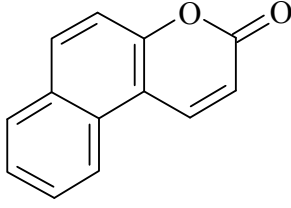
Şekil II.15 Piranokumarinler

c) Benzokumarinler

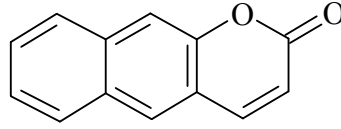
Juncus acutus rizomlarından etil asetat ile ekstrakte edilen bazı benzokumarinlerin anti-algal aktiviteleri yeşil alg üzerinde değerlendirilmiştir [13]. Polisiklikkumarinler kanserin ilaçla tedavisinde potansiyel ajanlar olarak önemli bir yere sahipti [14].



Şekil II.16 *Juncus Acutus* Rizomlarından İzole Edilen Bazı Benzokumarinler



5,6-Benzokumarin



6,7-Benzokumarin

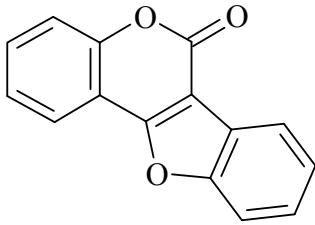
Şekil II.17 Bazı Benzokumarin Türevi Bileşikler

II.2.5 Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

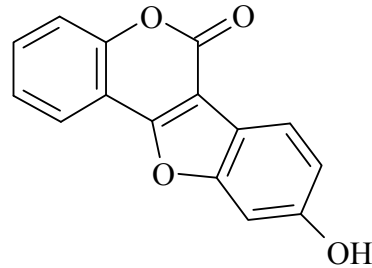
Kumarin piron halkasının 3. ve 4. pozisyonundaki karbon atomlarına halkalı yapıların kondansasyonu sonucu meydana gelen kumarin türevleridir.

a) Beş Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

Alfafa ve ladino yoncasında kumestanlar doğal olarak bulunurlar. Bu grubun önemli bir üyesi olan kumestrol belirgin bir östrojenik aktivite gösterir [2].



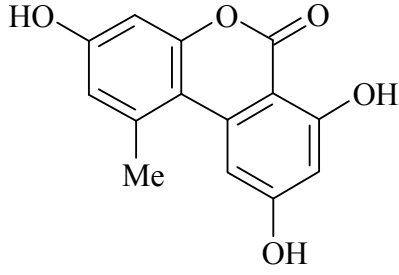
Kumestan



Kumestrol

Şekil II.18 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

b) Altı Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

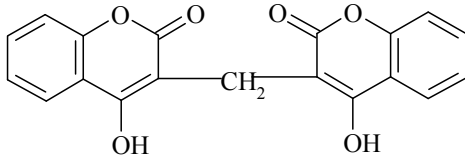


Aeterniyol

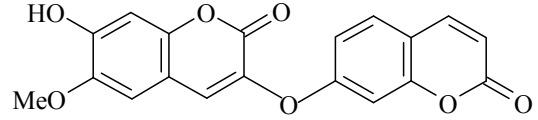
Şekil II.19 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondansasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

II.2.6 Dimer Kumarinler

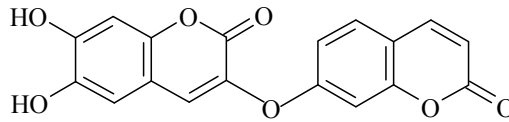
İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonundaki aktif karbon atomlarının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevleri meydana gelmektedir. Dimer kumarinlere bishidoksikumarin (dikumarol), dafronetin ve demetildafronetin örnek verilebilir.



Bishidoksikumarin (Dikumarol)



Dafnoretin

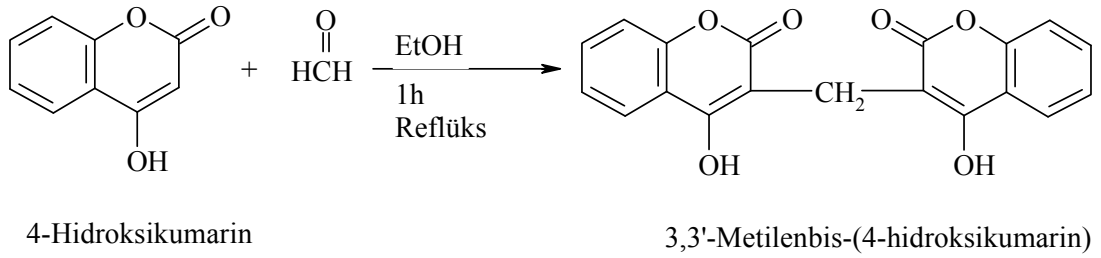


Demetildafronetin

Şekil II.20 Dimerkumarinler

K.P.Link tarafından Amerikan yoncasından izole edilen dikumarol, bu bitkiyle beslenen hayvanlarda kanın koagulasyonunu önleme özelliğine sahiptir [12].

Dikumarol kanın koagulasyonunu önler ve bu nedenle vitamin K tedavisiyle bağlantılı olarak tıpta kullanılır[15]. Bu bileşik 4-hidroksikumarinle formaldehitin kondansasyonundan sentetik yolla elde edilebilir [16].

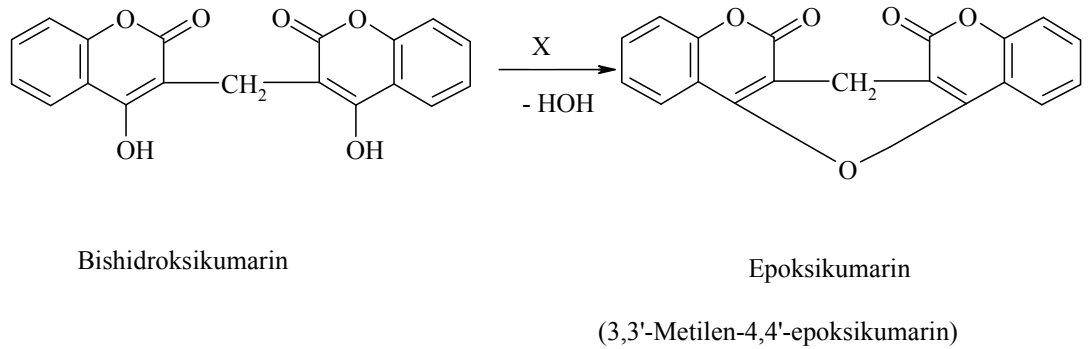


Şekil II.21. Sentetik Yolla 3,3-Metilenbis-(4-hidroksikumarin) Sentezi

Bis-4-hidroksikumarin renksiz kristalin katıdır. Enolik hidroksil grubundan dolayı alkalide dibazik tuz oluşturmak üzere çözünürler ve ardından diazometanla kolayca metillenir ve diester oluştururlar [17].

II.2.7. Epoksikumarinler

Bishidroksikumarinler uygun dehidrasyon ajanlarından biri (X) kullanılarak epoksidikumarinlere dönüştürülürler [17].



X (Dehidrasyon Ajanı)	Sıcaklık(oC)	Süre (saat)
KHSO ₄	270	0,5
P + I ₂ / Ac ₂ O	155-165	7
(C ₆ H ₅ O) ₂ - POCl / piridin(kuru)	Oda sıcaklığı	72

Şekil II.22 Epoksikumarin Sentezi İçin Önerilen Üç Yol

II.3 KUMARİNLERE AİT GENEL İSİMLER

2H-1-benzopyran-2-one

Coumaric acid

Tonka bezelye kafuru

Cis-o-coumaric acid lactone

Benzo-alpha-pyrone

3-(2-hydroxyphenyl)-delta-lactone-2-propenoic acid

Cis-o-coumarinic acid lactone

2-Oxo-2H-1-benzopyran

o-Hydroxy cinnamic acid delta lactone

Coumarinic anhydride

o-Hydroxy cinnamic acid lactone

o-Hydroxy cinnamic lactone

Coumarinic lactone

3-(2-Hydroxyphenyl)-propenoic acid delta lactone

Cumarin

5,6-Benzo- α -pyrone

5,6-Benzo-2-pyrone

1,2-Benzopyrone

2H-chromen-2-one

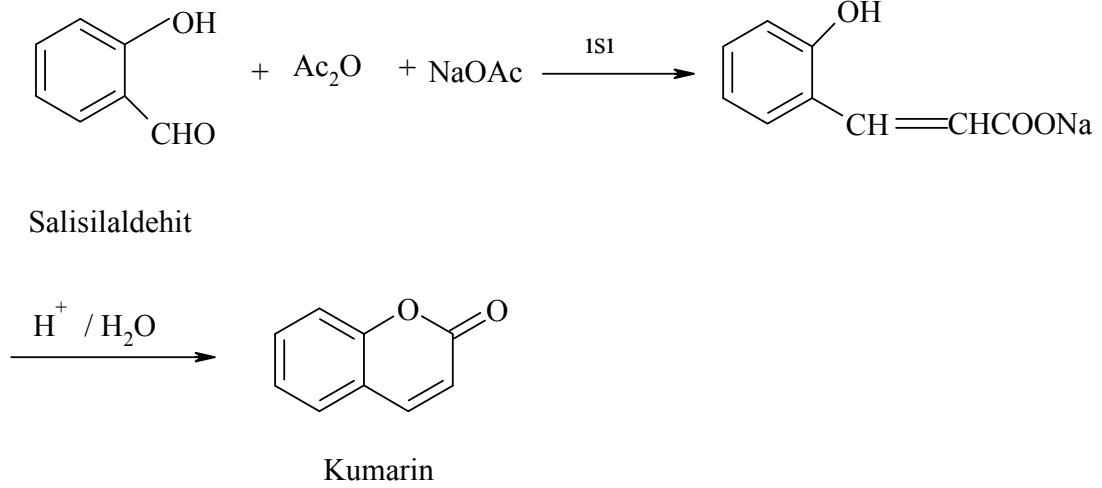
Kumarin ailesinin üyeleri, mikroorganizmalar ve bitkilerin yüzlerce çeşidinden izole edilmiştir, bundan dolayı bileşiklerin adlandırılmasından kaynaklanan problemlerde artış gözlenmiştir. Kumarinlerin birçoğu bitkinin yetiştiği yere göre, konuşma diline özgü ya da Latineden türetilmiş isimlerle adlandırılmışlardır [2]. Biz bu çalışmada kumarin adını kullanacağız.

II.4 KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZ METODLARI

İlk olarak bitkilerden izole edilen doğal kumarinler, bir çok alanda yararlı potansiyel kullanımlara olanak sağladığından sentetik olarak da sentezlenebilmeleri için bugüne kadar değişik metotlar geliştirilmiştir.

II.4.1 Perkin Kumarin Sentezi

Kuamrinin ilk kimyasal sentezi 1868'de perkin tarafında salisilaldehidin susuz sodyum asetat ve asetik anhidritle ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

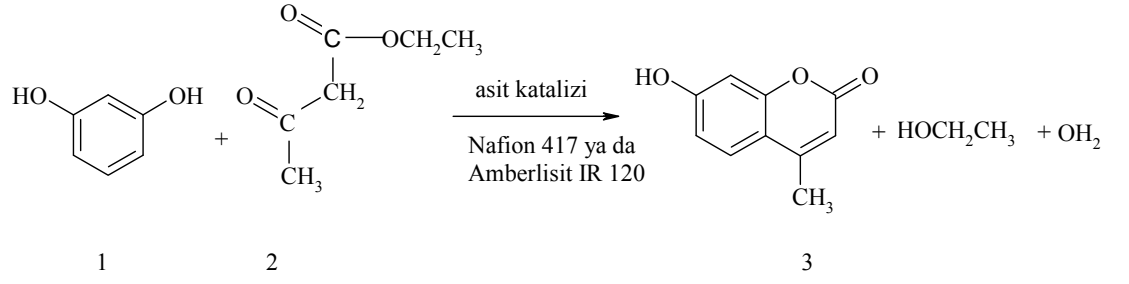


Şekil II.23 Kumarin'in Perkin Reaksiyonu ile İlk Sentezi

Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldığında kendiliğinden lakton halkasına dönüşen bir ara ürün orto-hidroksisinamikasit türevinin oluşumuyla gerçekleşir. Perkin kumarin sentez yönteminin bazı sınırlamaları da var dır. Metoksi ve hidroksi gruplu basit kumarinlerin sentezi genellikle düşük verimle sonuçlanmasına rağmen Perkin reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda iyot katalizör olarak kullanıldığında verimin artabileceği ileri sürülmüştür [18].

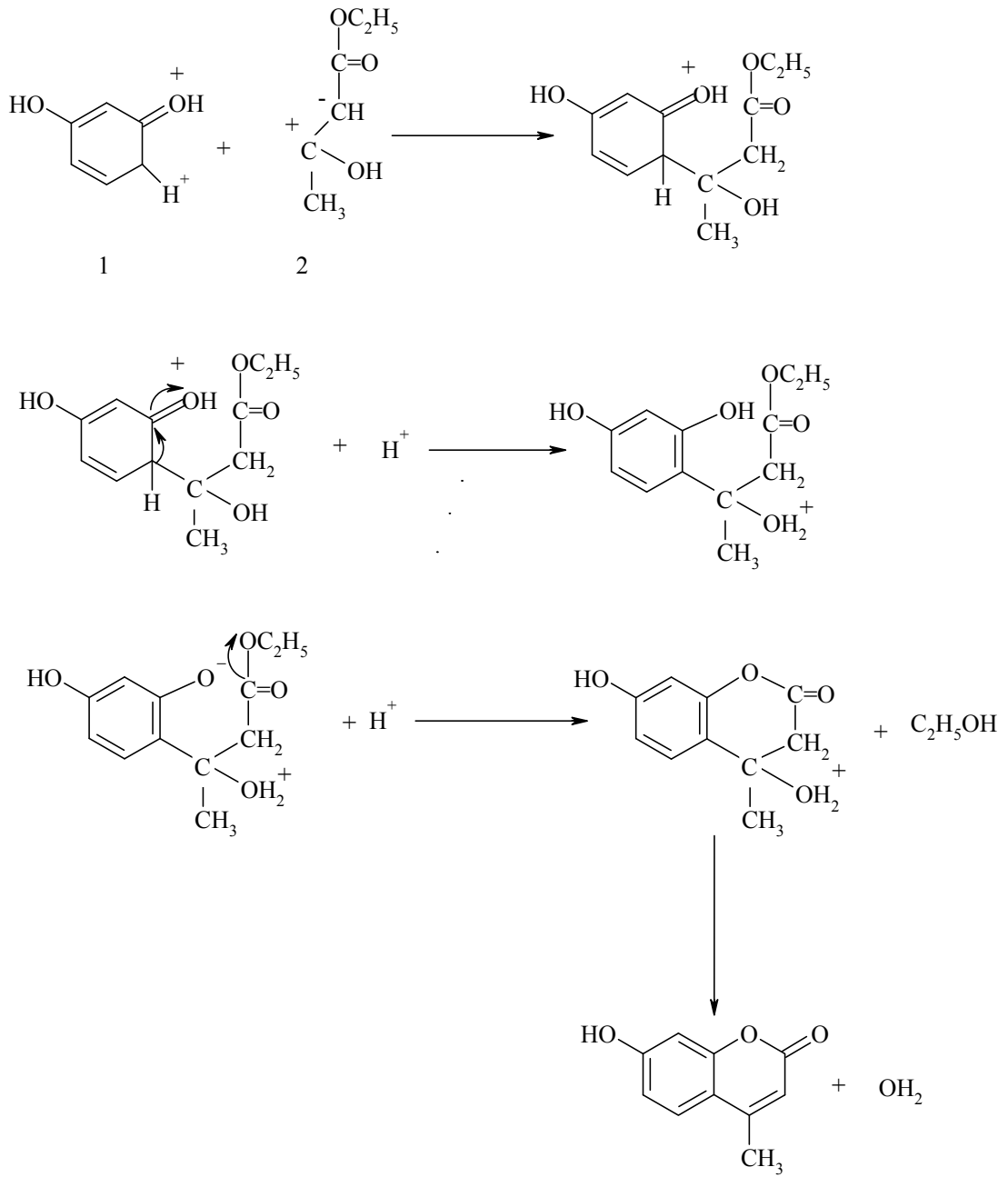
II.4.2 Pechmann Kumarin Sentezi

Organik Sentezlerde tek basamakta çoklu reaksiyonlar aracılığı ile oldukça kompleks yapı üretimi yaygın değildir. Örneğin; rezonsinol (1) bir asit katalizi varlığında etilasetoasetat (2) ile reaksiyona girerek hidroksi alkilasyon, transesterifikasyon ve dehidrasyon gibi üç reaksiyon üzerinden kumarin (7-hidroksi-4-metilkumarin) yapısı sentezlenmektedir.



Şekil II.24 7-Hidroksi-4-metilkumarin'in Pechmann Kumarin Sentezi

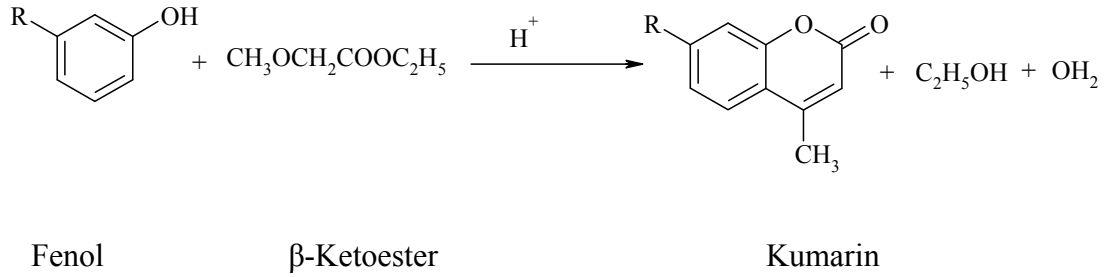
7-Hidroksi-4-metilkumarin bir antikoagülan değildir, daha çok ticari lazer boyası ve böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılmaktadır [19].



Şekil II.25 7-Hidroksi-4-metilkumarin'in Pechmann Kumarin Sentezi

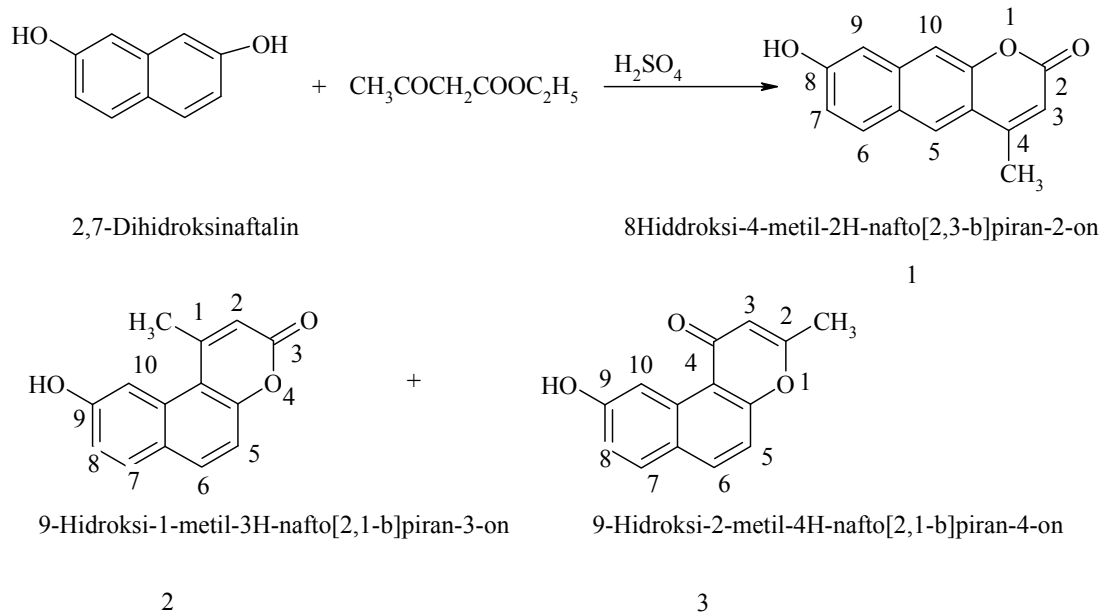
II.4.3 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi

Bitkilerde bulunan yüksek sayıdaki hidrok sikumarinlerin birçoğu bu metotla sentezlenebilir. Pechmann ve Duisberg sülfürik asit varlığında β -ketoesterler ile fenollerin kondanse olduklarını tespit etmişlerdir. Bu reaksiyon piron halkası süstitüe olan çeşitli kumarin türevlerinin sentezinde kullanılmıştır. Örneklerin hepsinde sülfürik asit kondensasyon ajanı olarak davranmaktadır [20].



Şekil II.26 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi

Sülfürik asit varlığında 2,7-dihidroksinaftalin ve etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg kondensasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

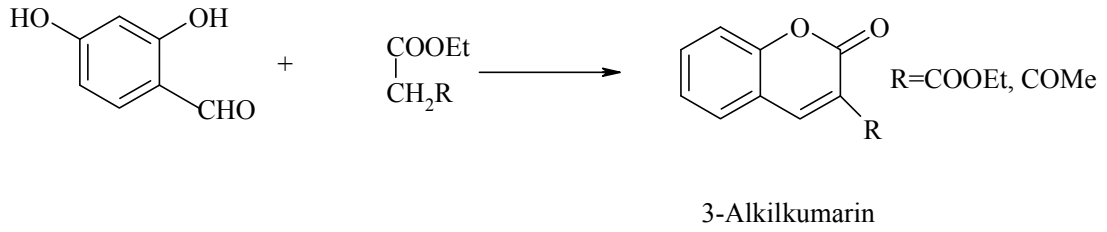


Şekil II.27 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyonu

Buu-Hoi ve Lavit kondensasyon ajanı olarak kuru HCl kullandığında açısız benzokumarin (2) sentezlemişlerdir. Pardani ve Sethna %80 H₂SO₄ ile lineer benzokumarin (1)'i sentezlemişler, benzer bir grupta difenileter ile reflüks sonucu benzokromon (3)'ü bulmuşlardır [20].

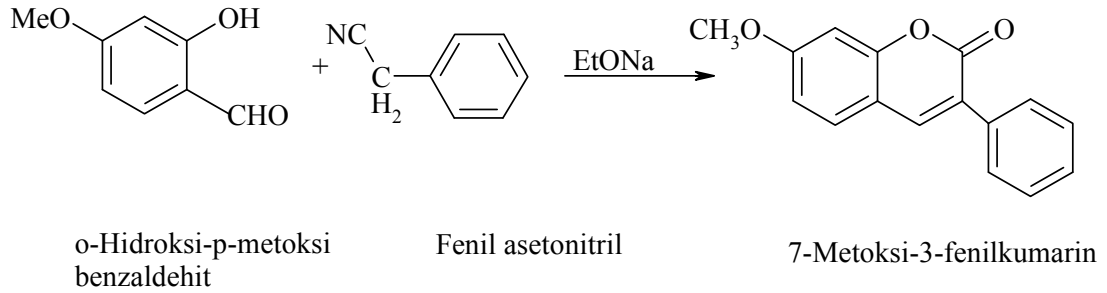
II.4.4 Knoevenagel Kumarin Sentezi

Piperidin, piridin ve diğer organik bazlar varlığında o-hidroksibenzaldehitlerden etil malonat, etil asetoasetat, etil siyanoasetat ile kondensasyonla birçok kumarin türevi oldukça hassas bir şekilde sentezlenmektedir. Bu sentez Perkin ve Pechmann reaksiyonu kadar iyi bir metottür.



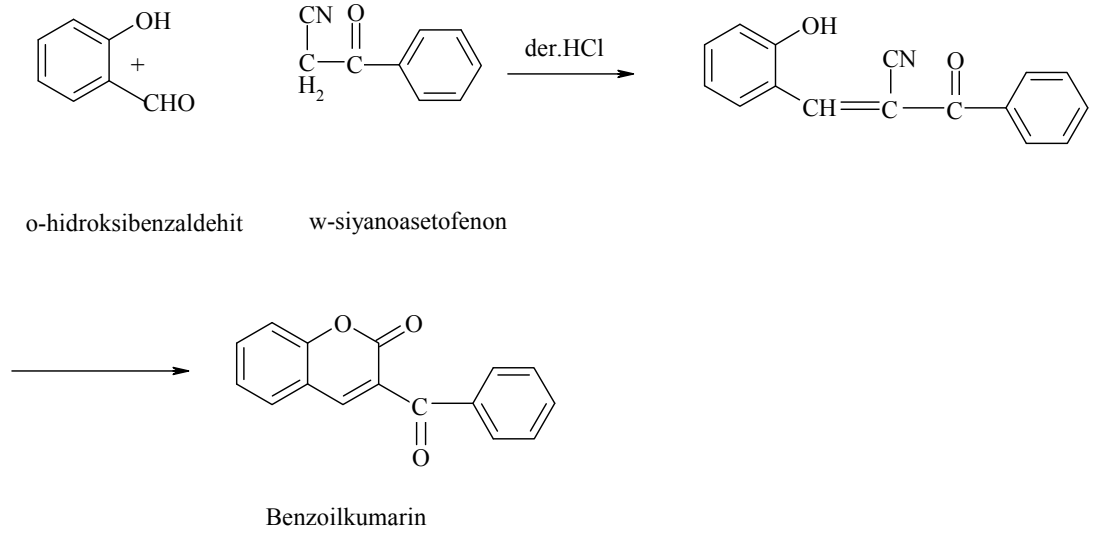
Şekil II.28 3-Sübsstitüe Kumarin Sentezi

o-Hidroksibenzaldehitler ve fenilasetonitril, sodyumetoksit varlığında 3-fenilkumarinleri vermek üzere kondanse olurlar.



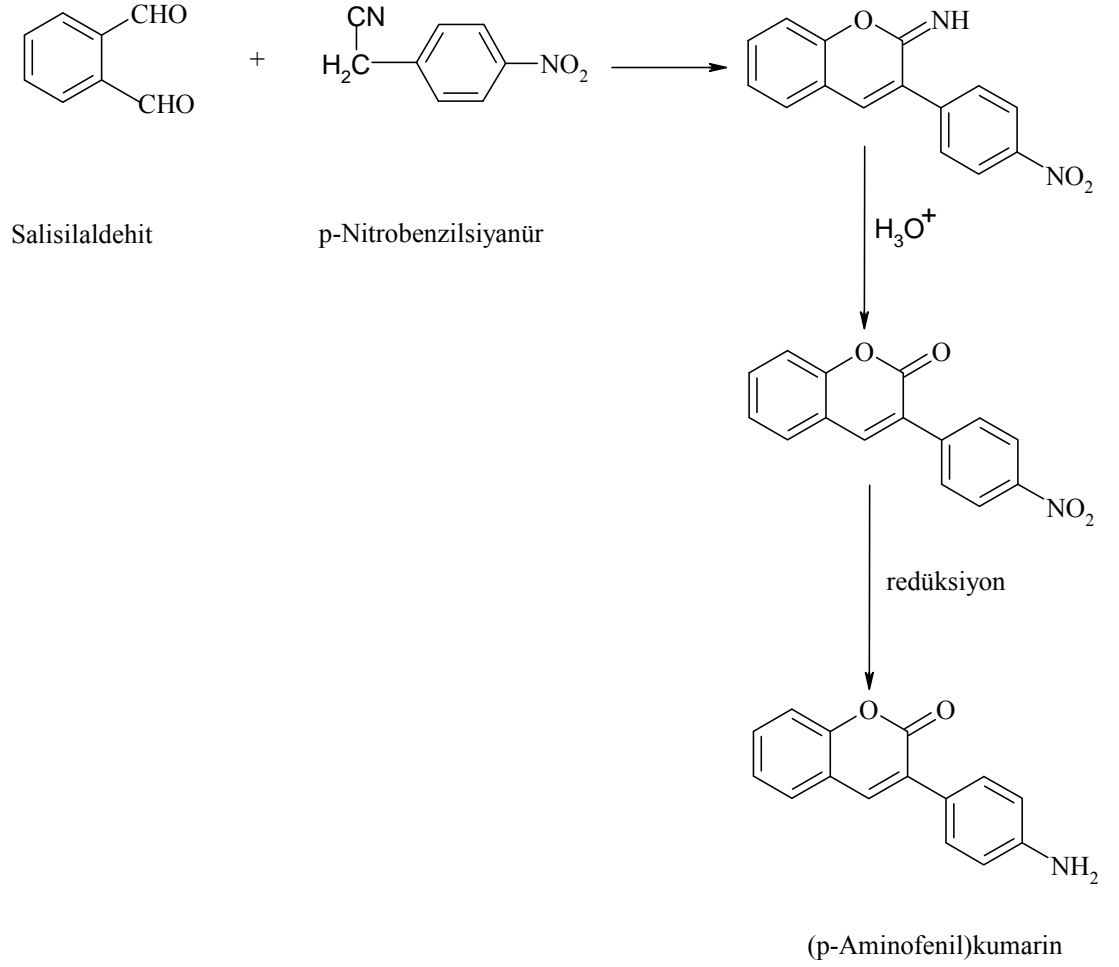
Şekil II.29 7-Metoksi-3-fenilkumarin Sentezi

Hidrojen klorür varlığında, o-hidroksibenzaldehit ve w-siyanoasetofenon arasındaki reaksiyon sonucu en son olarak elde edilen kararlı ürün bir benzoil kumarindir [3].



Şekil II.30 Benzoilkumarin Sentezi

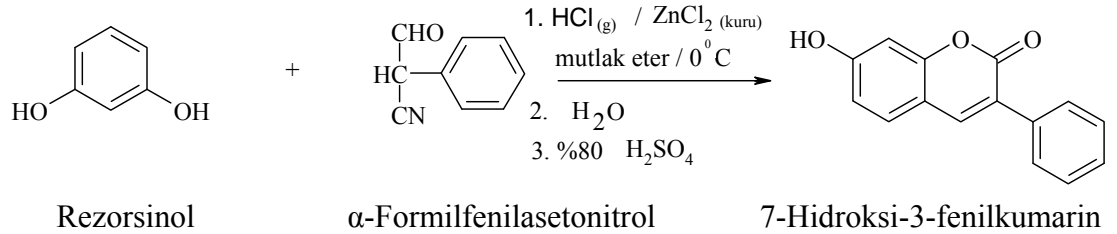
(p-Aminofenil) kumarin; salisilaldehitin p-nitrobenzilsiyandır ile sodyum etoksit varlığında iminokumarin araürün üzerinden hidroliz edilmesi ve ardından katalitik redüsyon yapılması yoluyla hazırlanır [13].



Şekil II.31 (p-Aminofenil) kumarin Sentezi

II.4.5 Houben Hoesch Kumarin Sentezi

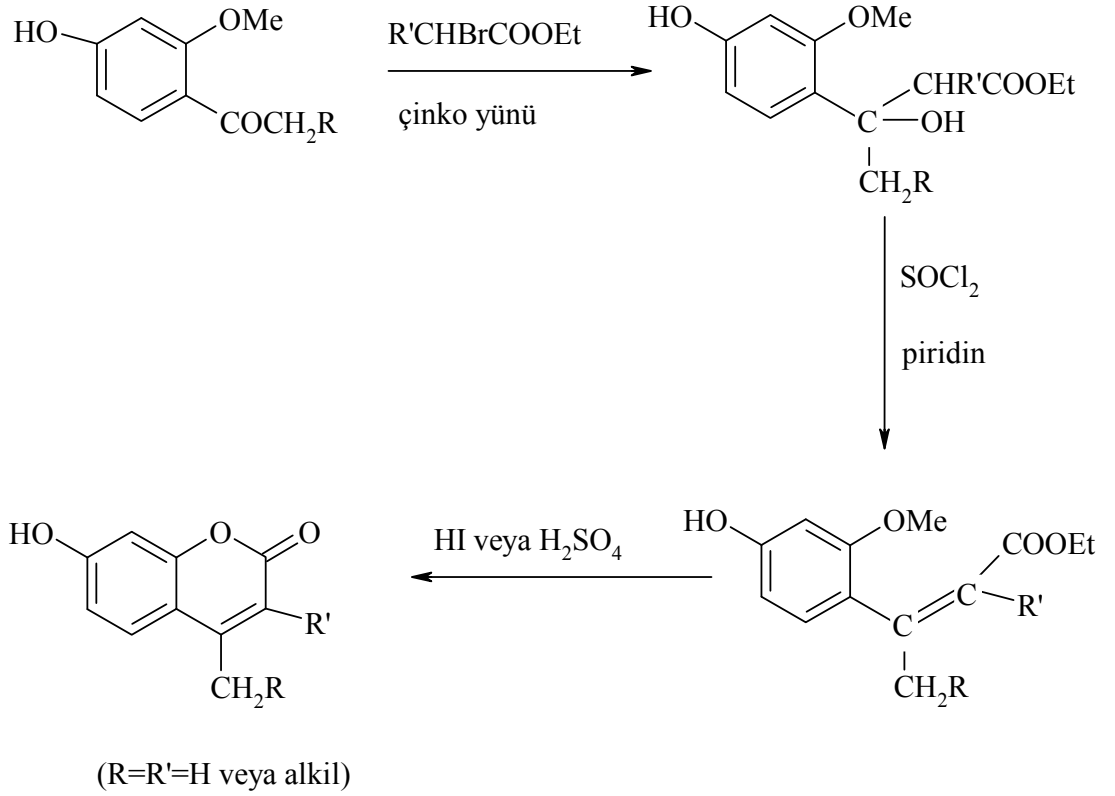
α -Formilfenilasetonitrilin rezorsinolle hidroklorik asit gazı ve çinko klorür varlığında kondanse edilmesi sonucu 7-Hidroksi-3-fenilkumarin meydana gelir [21].



Şekil II.32 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi

II.4.6 Reformatsky Kumarin Sentezi

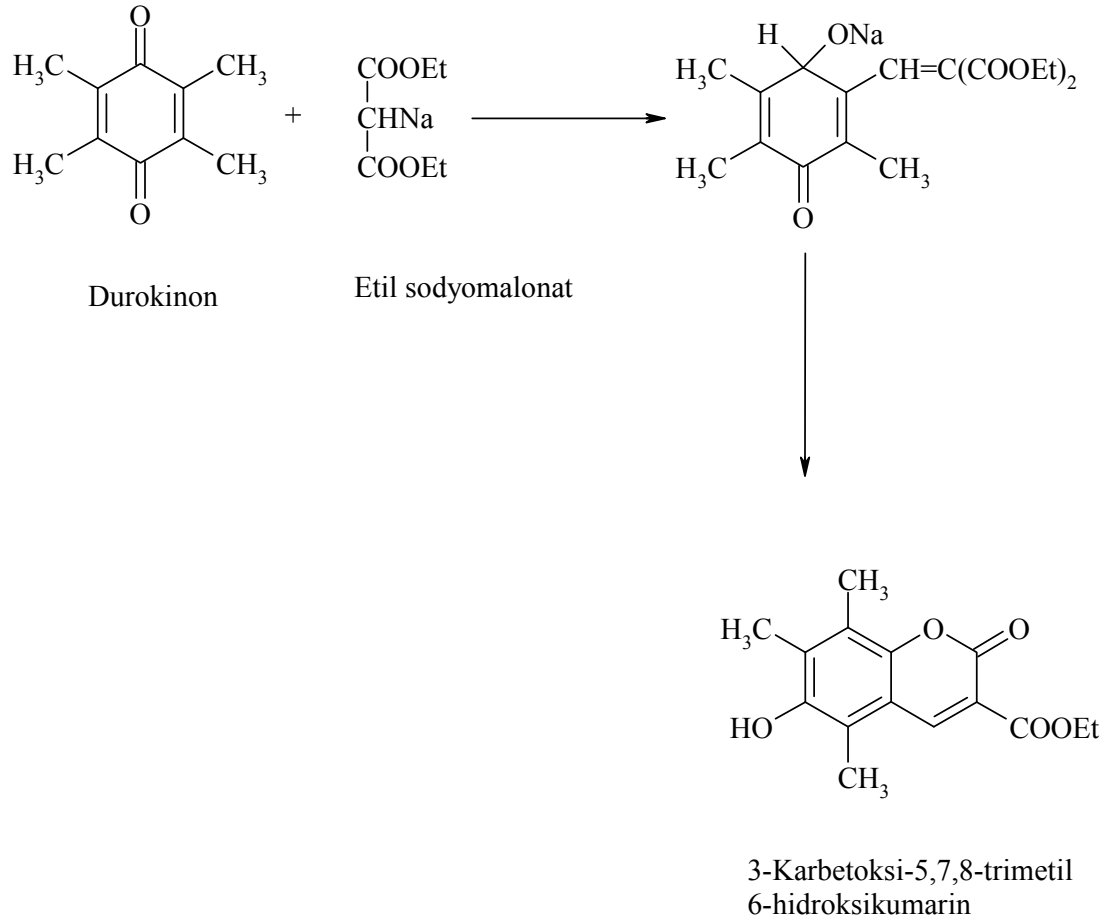
3,4-Dialkil süstitüeli kumarinlerin sentezlenmesi için uygun bir metot geliştirilmiştir. Reformatsky reaksiyon şartları altında o-hidroksi aril ketonlar kumarin türevlerine dönüşürler [21].



Şekil II.33 3,4-Dialkil Süstitüe Kumarin Sentezi

II.4.7 Polisüstitü Bazı Kumarin Sentezleri

Benzen çözeltisinde durokinon, etil sodyumalonat ile reaksiyona girdiğinde 3-karbetoksi-5,7,8-trimetil-6-hidroksikumarin oluştuğu tespit edilmiştir.



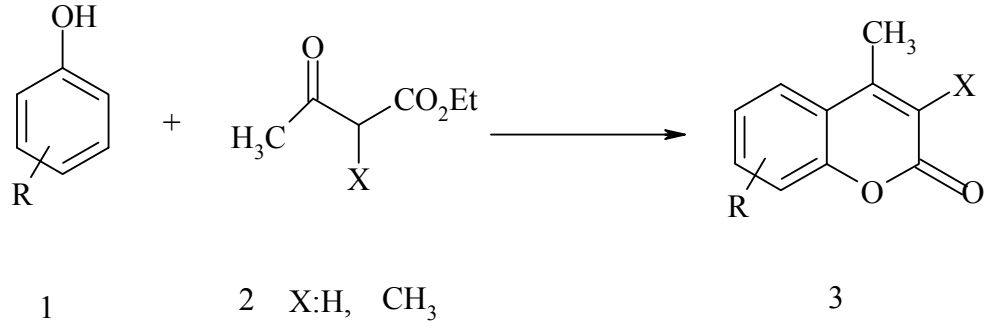
Şekil II.34 3-Karbetoksi-5,7,8,-trimetil-6-hidroksikumarin Sentezi

Tamamen metilenmiş kinonlar ve sodyum enolatlar arasındaki bu reaksiyon 3.pozisyonunda karbetoksil, asil, siyano gibi gruplarla süstitüeli 6-hidroksi-5,7,8-trimetilkumarinlerin sentezi için önemli bir metottur [22].

II.4.8 Well-Davson Heteropoliasit Katalizi Kullanarak Kumarinlerin

Solventsiz Sentezi

Heteropoliasitler yararlı katı katalizlerdir, çünkü süper asidik özelliklere sahiptirler. Bu amaçla kumarinlerin sentezi için bir heteropoliasit olan Well-Davson (WD) heteropoliasit katalizi ($H_6P_2W_8O_{62} \cdot 24H_2O$) kullanılmıştır.

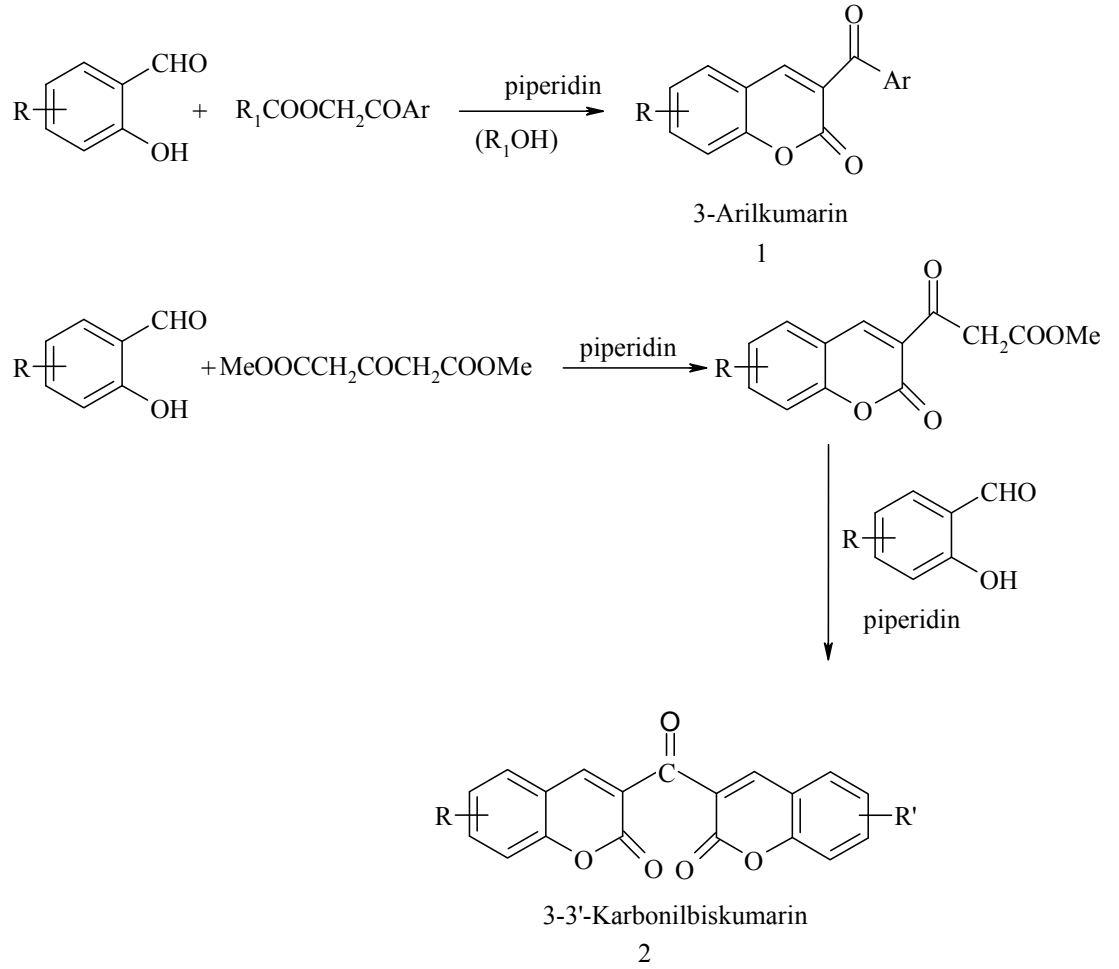


Şekil II.35 Well-Dawson Heteropoliasit Katalizli Kumarin Sentezi

Reaksiyonda süstitüe fenoller (1) ve etilasetoasetaller (2) ile çalışılmıştır. Sıcaklık, zaman, çözelti konsantrasyonu ve substrata göre (substrat olarak rezorsinol kullanılmıştır) WD asit oranı kontrol edilmiştir. Deneyler fenol tükenene kadar solventsiz ve tolüen solventi kullanılarak devam ettirilmiştir. Bu yöntem 4-süstitüe kumarinlerin hazırlanmasında kullanılan temiz ve hızlı bir yöntemdir. Hemen hemen bütün substratlar için reaksiyon zamanı klasik metotlardan farklı olarak şiddetli bir biçimde indirgenmiştir. Katalizör aktivitesinin yüksek oluşu, zamandan tasarruf, asit katalizinin geri kazanılması ve çevreye verdiği zararın düşük olmasından dolayı uygun bir yöntemdir [23].

II.4.9 Ketokumarinlerin Sentezi

Ketokumarinler salisilaldehit ile β-ketoesterlerin kondensasyonu sonucu oluşurlar. Triplet sensibilizatör olarak ince polimer filmlerde kullanılırlar [24].



Şekil II.36 Ketokoumarinlerin Sentezi

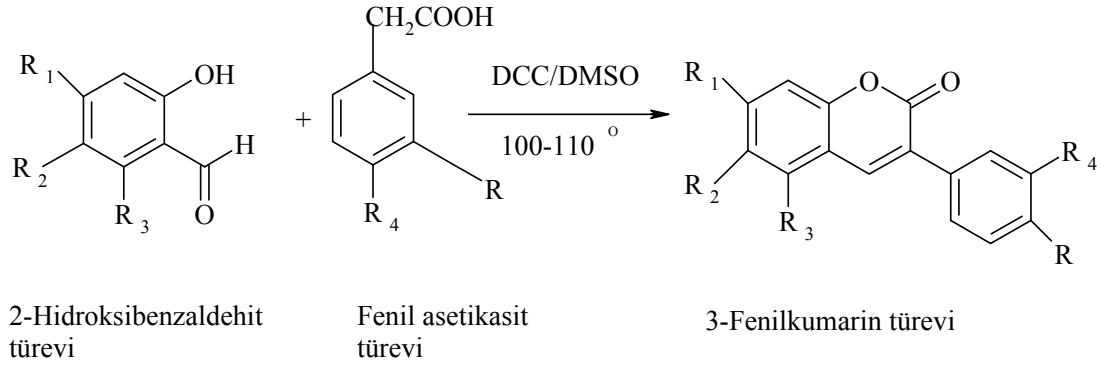
Aril grubu çeşitlidir; fenil, metoksifenil, siyanofenil gibi gruplar olabilir.

$R=R'$ ise simetrik bileşik tek basamakta oluşur.

$R \neq R'$ ise asimetrik bileşik iki basamakta oluşur.

II.4.10 DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkoumarinlerin Sentezi

3-Fenilkoumarinler çeşitli yöntemlerle sentezlenmektedir, fakat Perkin metodu ile fenil asetik asit ve 2-hidroksibenzaldehidin direk kondensasyonu iyi verim de istenilen ürünü vermemektedir. Bunun için 3-fenilkoumarinlerin sentezi, DMSO içinde disikloheksilkarbodiimid (DCC)'in varlığında fenil asetik asit ya da metoksi türevleri ile 2-hidroksibenzaldehit arasındaki reaksiyonla gerçekleşmektedir [25].



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
A	H	H	H	H	H
B	H	H	H	OCH ₃	H
C	OCH ₃	H	H	H	H
D	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
E	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H
F	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H
G	H	CH ₃	H	H	H
H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H
İ	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃
J	H	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃

Şekil II.37 DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkumarinlerin Sentezi

II.5 KUMARİNLERİN TANINMASI VE YAPI TAYİNİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Kumarin bileşiklerini izolasyon ve fraksiyonlamada kağıt kromatoğrafisi, çoğu zaman tek başına tanımlamayı sağlaması ve literatürde bulunan örneklerin çokluğu nedeniyle yararlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bunun ötesinde kağıt kromatoğrafisi analizleri, kumarin metabolizması çalışmalarında da kullanılmıştır. Kağıt kromatoğrafisi uygulamasında, kağıt kromatogramlar üzerinde kumarinlerin belirlenmesi kromatogramların sodyum hidroksit çözeltisi püskürtülmeden önce ve sonra uzun dalga ultra viyole ışığı altında floresan noktaların gözlenmesi ile sağlanır.

Kumarinleri tanımda, ince tabaka kromatografisi (İTK) kısa sürede sonuç alınması nedeniyle çok fazla kullanılan bir yöntemdir. Son zamanlarda kumarinlerin tanınması için gaz-sıvı ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi yöntemlerine de başvurulmaktadır [26].

Ekstrakte edilen kumarinler, kromatografik yöntemlerle ve karakteristik renklerdeki fluoresansları ile tespit edilerek kolon kromatografisi, preparatif TLC ve fraksiyonlu kristallendirme ile birbirinden ayrılmaktadır. Bu yolla elde edilen kumarinlerin yapılarının aydınlatılmasında UV, IR, NMR ve kütle spektroskopilerinden faydalanılmaktadır.

II.6 KUMARİNLERİN ANALİTİK UYGULAMALARDA KULLANIMLARI

Kumarin ailesi doğal fluoreans vermelerinden dolayı bir çok analitik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çeşitli moleküllerin fluoresans markalanması kumarin türevleri ile başarılıdır. Protein markalama için 7-amino-4-metilkumarin asetik asit (AMCA) kullanılması çok yaygın bir seçimdir.

Kumarinlerin özel fluoresans nitelikleri 4-metilumbelloferonda olduğu gibi kumarin türevli enzim substratı geliştirildi ve günümüzde araştırma teşhis enzimolojisi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kumarin bileşikleri pH belirlemesi için kullanılabilir.

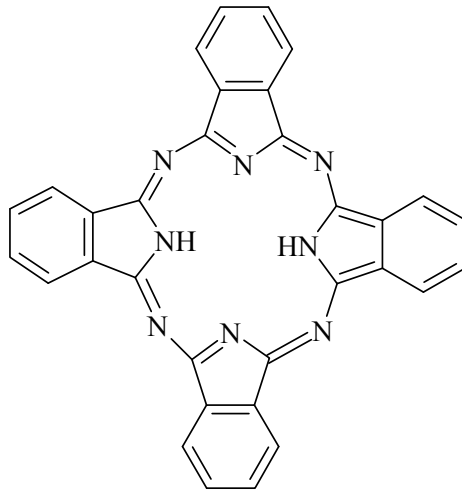
Kumarin bileşikleri metalleri tayin etmede analitik reaktifler olarak kullanılmaktadır [2].

II.7 FTALOSİYANİNLER

II.7.1. Ftalosiyanın Bulunuşu ve Yapısı

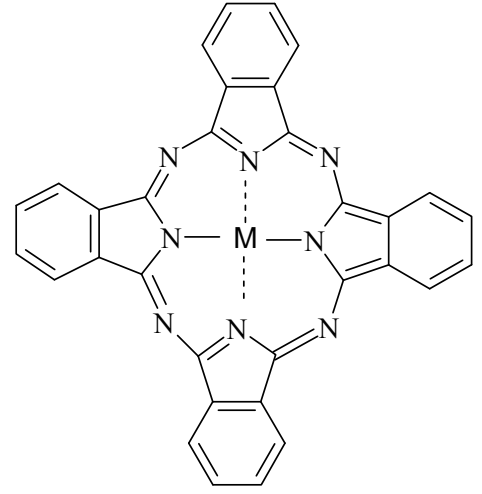
Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [17]. Phthalocyanine sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.

Sentetik bir makro halka olarak, en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyanınların yapısının tam değerlendirilmesi 1928 yılında İskoçya’da Ftalimik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sırasında cam reaksiyon kabındaki catlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. Bu yapı Dandridge ve Dunsworth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan bir pigment olarak kullanılabilen potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir.



Metallsiz Ftalosiyanın

1



Metalli Ftalosiyanın

2

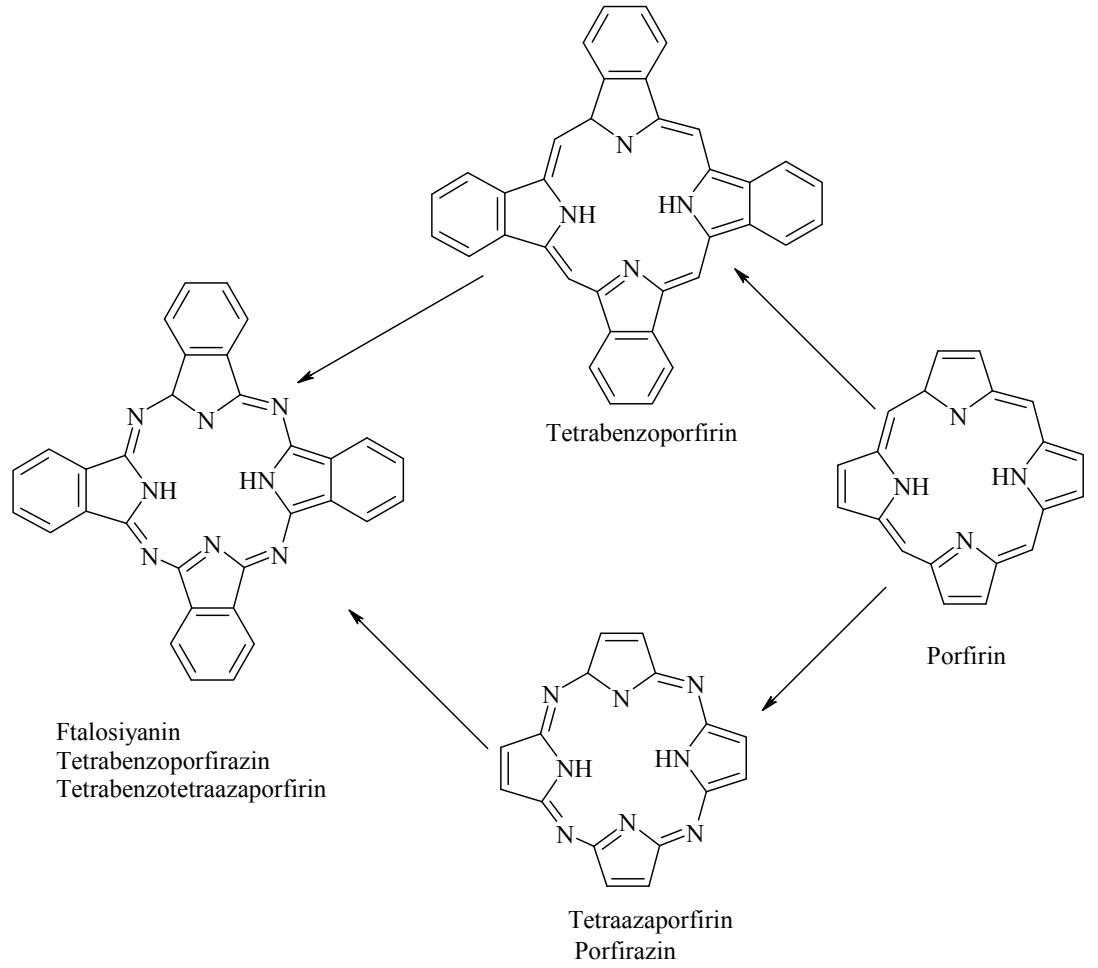
Şekil II.38 Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanın

Ftalosiyainin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalositaninlerin yapıları Robertson'un [28-30] X-ışını Kırınımı analizleri sonucu 1933-1940 yılları arasında ftalosiyainin yapısı aydınlatılmıştır.

Ftalosiyainin konjuge olmuş bir zincir formuna dört azot atomu ile bağlanmış izoindol sınıfı dört üniteden oluşmaktadır. $[(C_6 H_4)C_2 N]$ ayrıca ftalosiyaininler merkezlerinde çeşitli metal iyonlarını bağlayabilirler.

Parlak mavi ya da yeşil pigmentler olarak kullanılan ftalosiyaininler $(C_6 H_4 C_2 N)_4 N_4$ temel bileşiğinden türetilmiştir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyaininin farklı renklere sahip olmalarına neden olmaktadır [31].

Ftalosiyaininin yapısı porfirin sistemine benzemektedir. Farklılıklar dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metilen grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Bu yüzden ftalosiyaininler tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılırlar. Porfirinler, ftalosiyaininler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler , tetrapirrol türevleridir [32].



Şekil II.39 Ftalosiyenin'in Porfirin Sistemi ile Olan İlişkisi

II.7.2. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

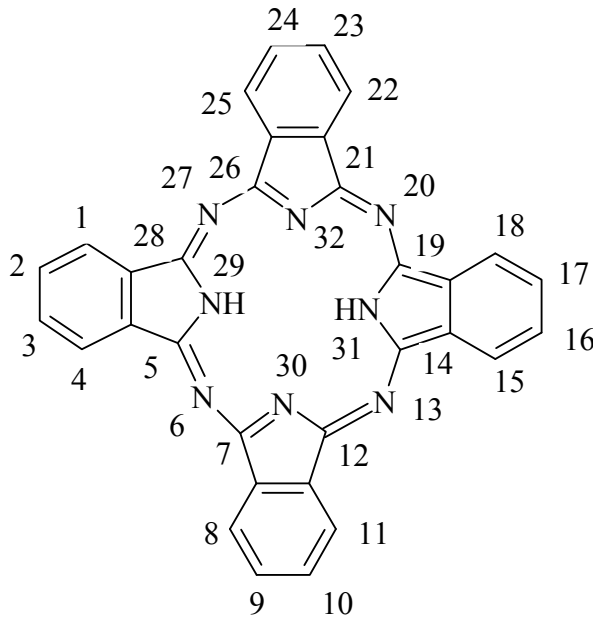
“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır [34]. Bakır ftalosiyenin pigmenti ticari olarak 1935'te ICI (Imperial Chemical Industries) tarafından üretilmiştir. Üretim bakır tuzları, üre ve ftalik anhidritten çıkılarak yapılmıştır. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie'de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont firmasında bakır ftalosiyenin üretimine başlanmıştır. Günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyenin boyası ftalosiyeninlerin polisülfonat türevleridir. Diğer türevleri, pridil ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Şu anda ftalosiyenin yazıcı mürekkebi, plastik ve tekstilde renklendirici

olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir [33].

Ftalosiyanilerin elektiriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi yeni uygulama alanları oluşturmuştur. Ftalosiyanın çekirdeğinin farklı pozisyonlarda çeşitli sübstitüentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Sübstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacında çözünür ürünler elde etmektir.

Son yıllarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler, kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) olarak [35], sıvı kristal olarak [36], moleküler yarı iletken olarak [37], elektrofotografide [38], optik veri depolamada [39], yakıt hücrelerinde [40], fotovoltajik hücrelerde[41], gaz sensörlerinde algılayıcı olarak [42], elektrokromik madde olarak [43], kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

II.7.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması



Şekil II.40 Ftalosiyanın Molekülünde Numaralandırma

Ftalosiyaninlerin adlandırılmasında Metallsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) veya yalnız “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“ $ZnPc$ ”) gibi. Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil II.40’de gösterilmiştir.

Makrosiklik bileşikler için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1,3,9,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır [44]. “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini belirler. Örneğin, metallsiz tetra-tersiyer-bütill ftalosiyanin “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltılmış biçimde “Pc” den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanonikel(II) “ $NiPc-onp-C_6$ ” olarak kısaltılır. Burada C_6 herbiri altı karbon atomu bulunduran (heksil, $-C_6H_{13}$) periferal olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir. Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum(IV)dihidroksit, $a-(HO)_2S : Pc-op-OC_{12}$ olarak kısaltılır.

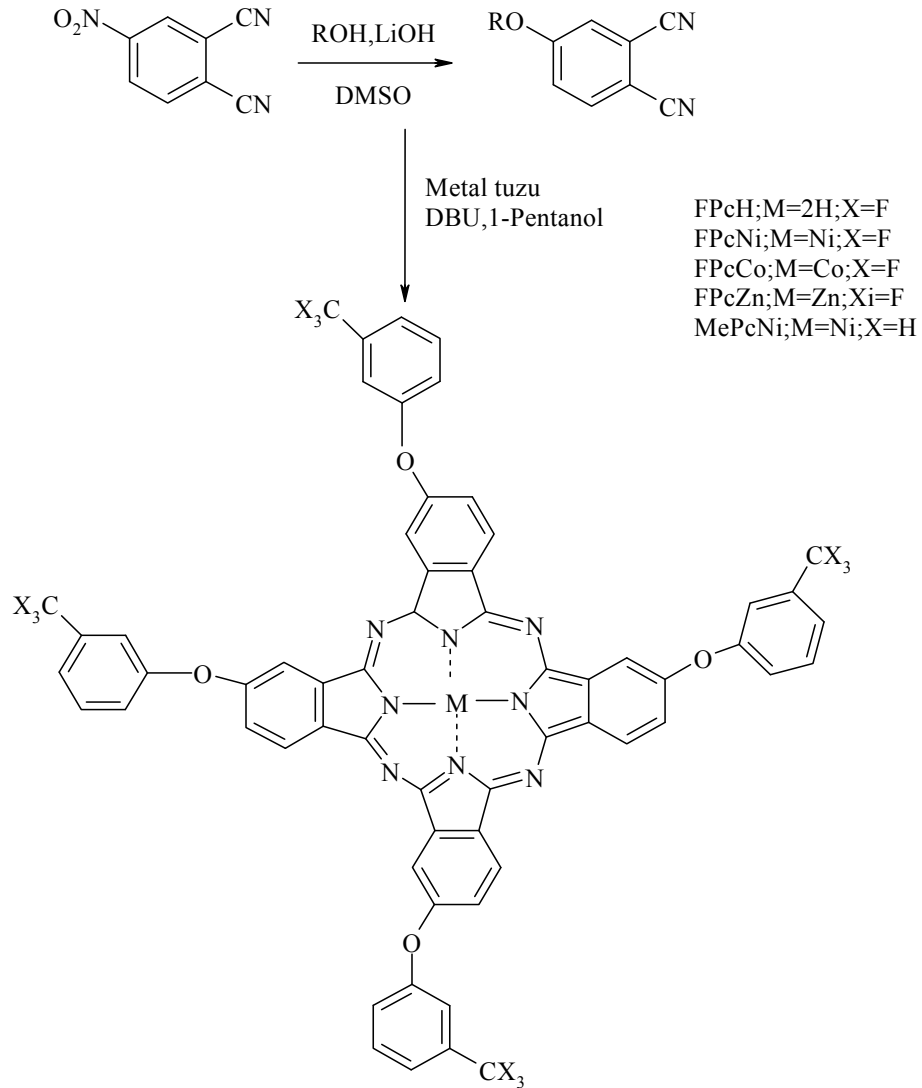
II.7.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 $^{\circ}C$ ’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Ftalosiyanin bileşiklerini kristallendirmek ve süblümleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 $^{\circ}C$ den önce dekompoze olmaz, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidanların (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Makrosiklik halkadaki 18π elektronundan dolayı oluşan π sistemi UV’de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.

70 değişik metal ile çeşitli metalo ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonu türünün, fizikokimyasal özelliklerle üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

Makrosiklik yapı üzerine çeşitli sübstitüentler ekleyerek ftalosiyanın özelliklerini değiştirmek mümkündür. Metal içeren ftalosiyanın eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bundan dolayı metalsiz ftalosiyanın eldesinde ürün, verimi metal içeren ftalosiyanlara kıyasla düşüktür.

Ftalosiyanın çözünürlükleri geliştirilmeye uygundur. Çözünürlükleri ftalosiyanın halkasının çevresel ve aksiyal pozisyonlarına çözünürlüğü artırıcı grupların takılması ile artırılabilir. Örneğin; yapıya alkil, alkoksi fenoksi gibi lipofil grupların eklenmesi çözünürlüğü artırırken dimerleşme sterik engelden dolayı çözünürlüğü azaltır. Elektron donör sübstitüent taşıyan ftalosiyanlar, özellikle flor atomu içerenler polar aprotik çözücülerde çözülebilir ve kimyasal sensör olarak kullanılırlar. Şekil II.41 buna örnek olarak verilebilir [45]

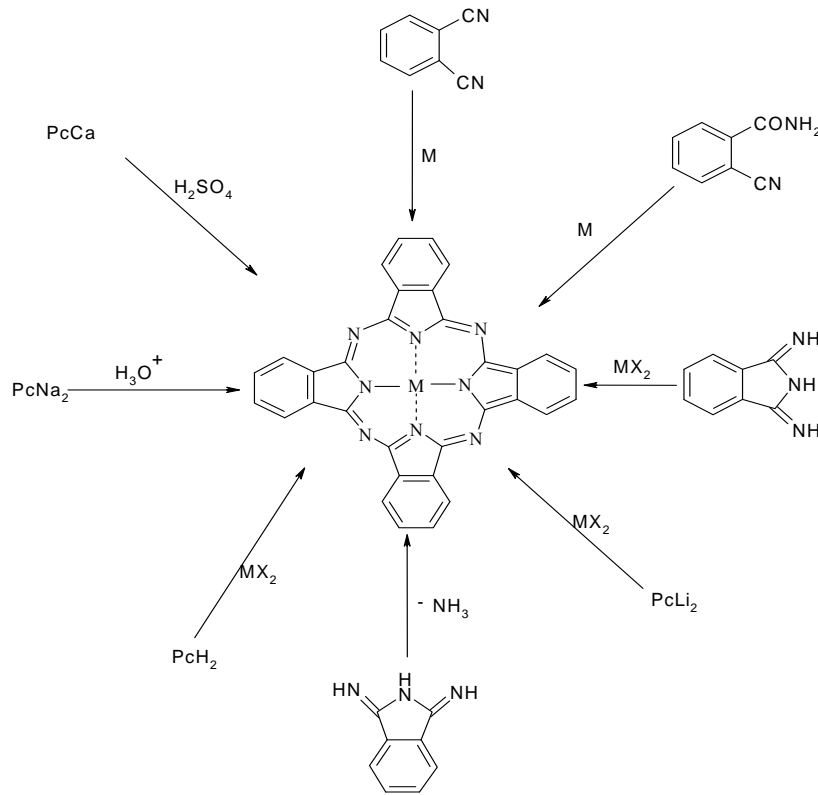


Şekil II.41 Triflorometilfenoksi Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde [46,47], sulfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [48]. Bu tür sentez yöntemleri ile elde edilen ftalosiyanimlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırmasında oldukça güç veya mümkün olmamaktadır.

II.7.5. Ftalosiyanimlerin Sentez yöntemleri

Birçok o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyanim eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyanimler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle solvent ile veya solventsiz gerçekleştirilir. Pentan-1-ol veya 2-(dimetilamino)ethanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır. Ürün verimini artırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH_3 gibi bazik katolizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [49].



Şekil.II.42 Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyeninleri elde etmek için alkali ve toprakalkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyeninler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer. Li veya sodyum alkoksidler kullanıldığı zaman asit veya su ile muamelesinde kolaylıkla serbest baza dönüşürler.

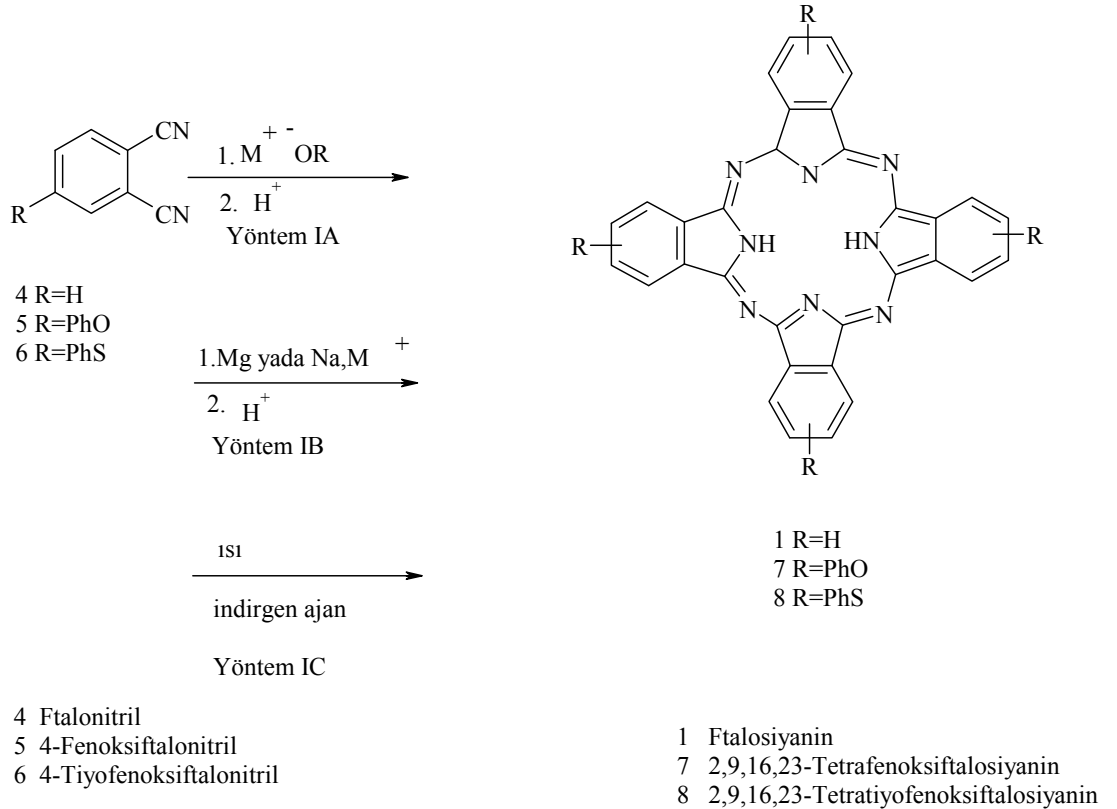
Birçok metalli ftalosiyenin, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden veya diiminoizoindolinden direk olarak hazırlanır. Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit bile olsa asit işlemi ile uzaklaştırılmaz. Reaksiyon koşulları makrosiklik halkanın periferel pozisyonundaki süstitüentler kadar metale bağlı olarak ta değişir. Bakır(II) asetat veya Zn(II) asetat gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalik anhidrit yada ftalamid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir.

Metalsiz ya da Li-ftalosiyenin ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarda da bir çok metalli ftalosiyenin elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyeninlerin bir çok organik çözücüde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li-ftalosiyenin kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyenin sentezi için kullanılması daha yararlıdır ve çözünür olmayan metal ftalosiyenin ürünü, metal-iyon yer değiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.

a) Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

Ftalonitrilin 135-140 °C 'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalo ftaosiyenin'in derişik H₂SO₄ ile direkt olarak muamelesi ile metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Yöntem IA). Bu metot ile ftalonitrilin (4); 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile muamelesi ile %95 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyenin (1) elde edilir.

Ftalosiyeninler kuvvetli bazik şartlara karşı kararlı olduklarından, bu metotla çok çeşitli ftalosiyeninler elde etmek mümkündür. Aynı metotla, ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde; 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimde metalsiz ftalosiyenin (1) elde edilmiştir [38].



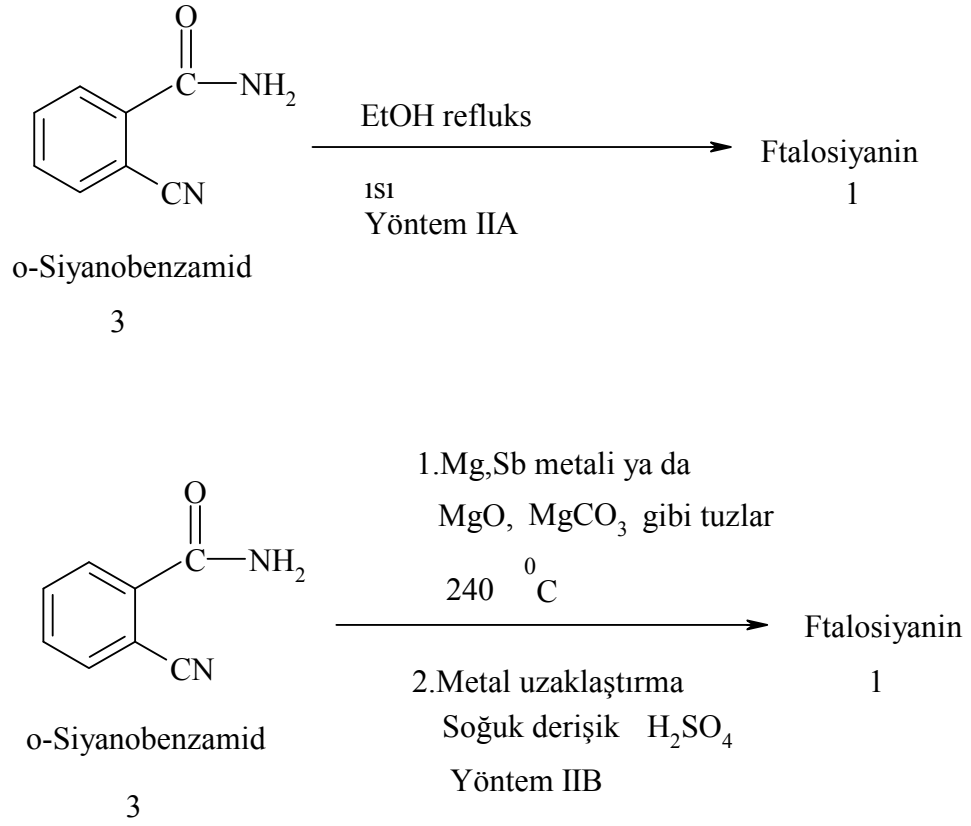
Şekil II.43 Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

Ftalosiyenin 200 °C 'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalo ftalosiyenin derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Yöntem IB). Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidrobifenil kullanılarak, süstitüe ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180 °C de reaksiyona sokulmasıyla süstitüe metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir (Yöntem IC). Bu metotların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Bu nedenle de farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürür [38].

b) o-Siyanobenzamiddenden Ftalosiyenin Sentezi

Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemidir. Etanol içinde o-siyanobenzamidin kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmiştir (Yöntem IIA). Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu o-siyanobenzamidi (3), magnezyum veya antimon metali ya da magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 240 °C'de ısıtarak %40 gibi bir verimle metalo ftalosiyenin (2) elde edilmiştir. Bu metalli

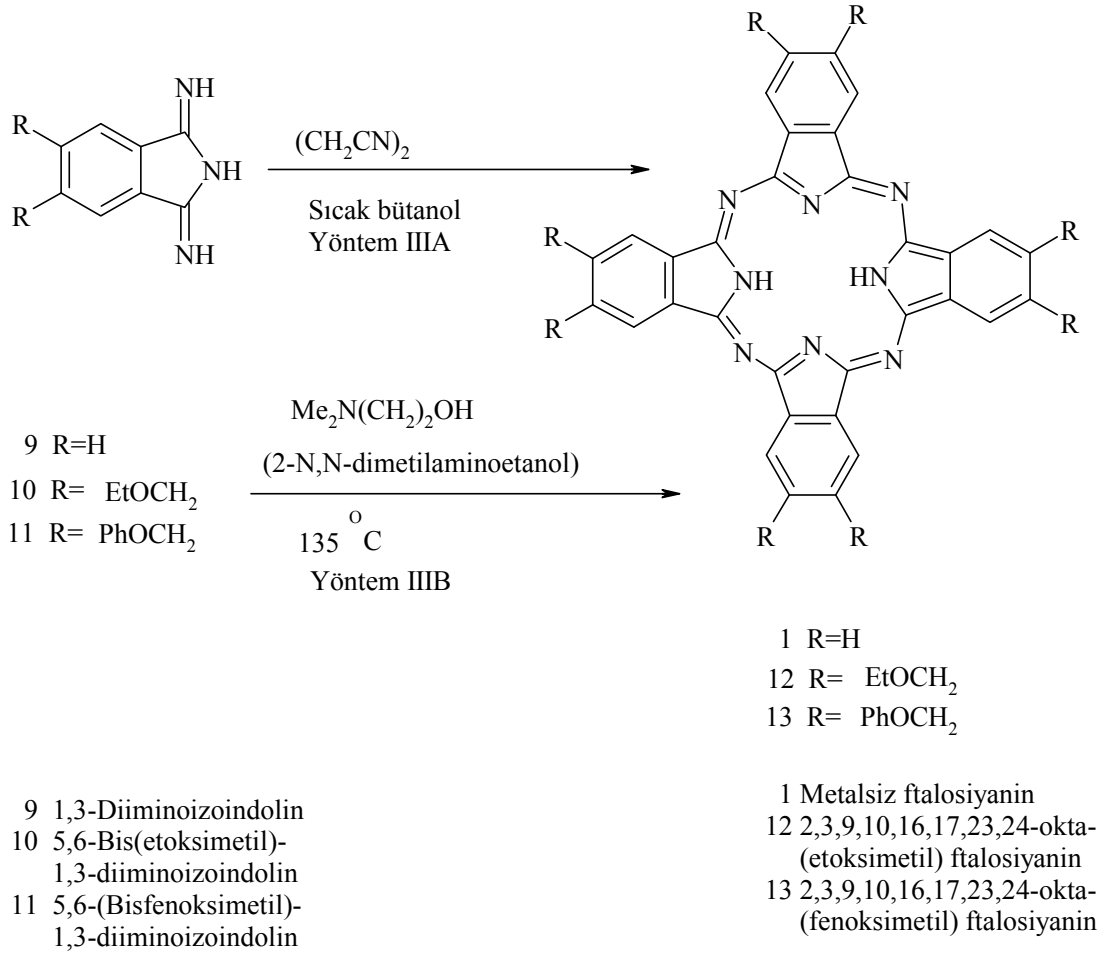
ftalosiyaninş derişik H_2SO_4 ile muamele ederek metallsz ftalosiyanini (1) sentezlemişlerdir (Yöntem IIB) [38].



Şekil II.44 o-Siyanobenzamidden Ftalosiyanin Sentezi

c) 1,3-Diiminoizondolinden Ftalosiyanin Sentezi

ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoizondolin elde edilmektedir [38].



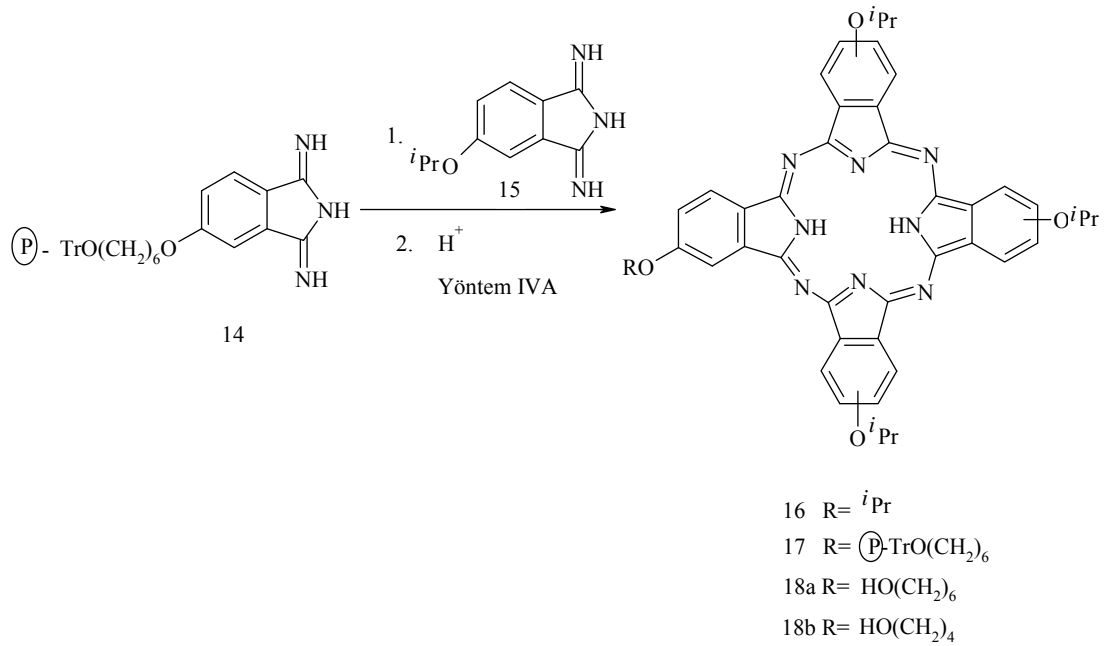
Şekil II.45 1,3-Diiminoizoindolinde Ftalosiyenin Sentezi

1,3-diiminoizoindolin (9) bileşiği sıcak formamid içinde NiCl₂ ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyenin (2) elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoizoindolin (9) süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında % 34 veya % 45 gibi verimlerle metalsiz ftalosiyenin (1) elde edilmiştir (Yöntem IIIA). Ayrıca izoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflüks edilerek % 85 verimle metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (Yöntem IIIB).

Aynı yöntem kullanılarak okta-süstitüe ftalosiyenin eldesi de mümkündür. Örneğin; 5,6-bis (fenoksimetil)-1,3-diiminoizoindolinden (11) yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta (fenoksimetil) ftalosiyenin (13) %80 verimle elde edilebilir.

Çözünmeyen bir polimere bağlı süstitüe diiminoizoindolin fazla miktardaki diiminoizoindolin çözeltisinde polimere bağlı asimetrik süstitüe ftalosiyeni verir,

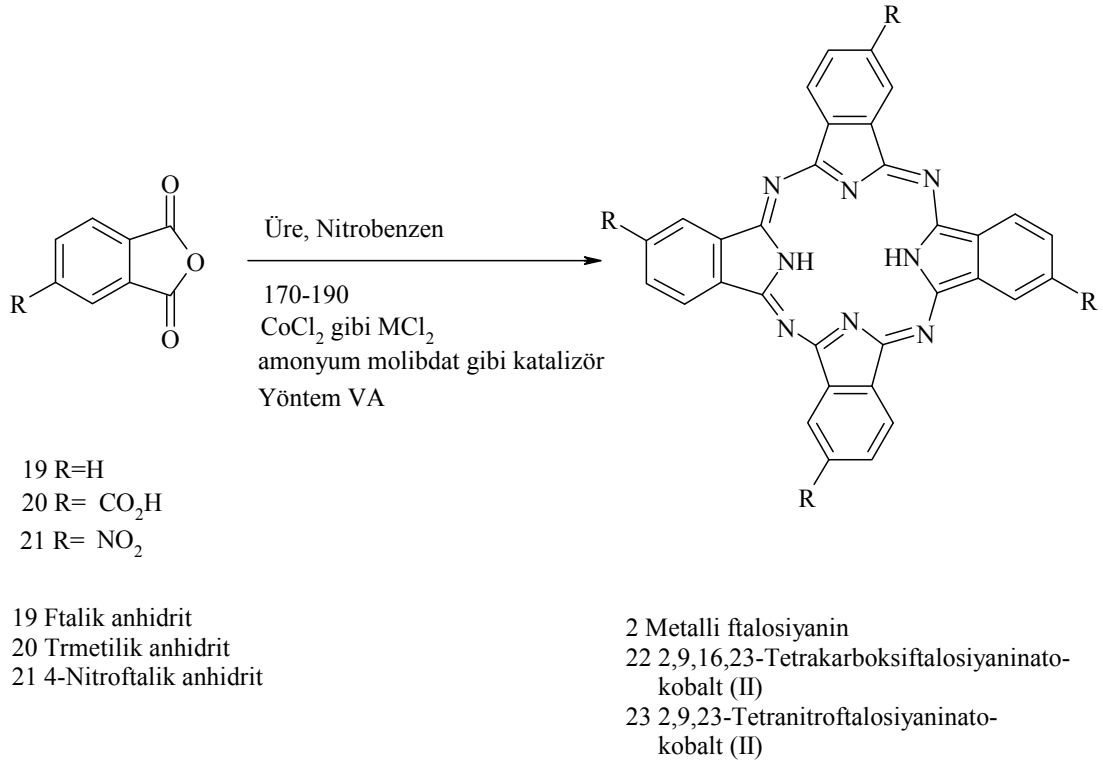
eğer yapıdan polimer uzaklaşırsa metallsiz ftalosiyanın elde edilmiş olur (Yöntem IVA). Buna örnek olarak polimere bağlı tritiloksialkoksi-1,3-diiminoizindolin (14) ile 5-izopropoksi-1,3-diiminoizindolinin (15) 2-N,N-dimetilaminoetanol varlığında muamelesinden polimere bağlı ftalosiyanın (16,17) sentezi verilebilir, daha sonra soxhlet ekstraksiyonu ile 2,9,16,23-tetraizopropoksi ftalosiyanın (16) elde edilir bu da asit ile muamele edilerek asimetrik sübstitüe 2-(6'-hidroksi)-9,16,23-triizopropoksiftalosiyanın (18a) %24 verimle sentezlenir [38].



Şekil II.46 Polimere Bağlı Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

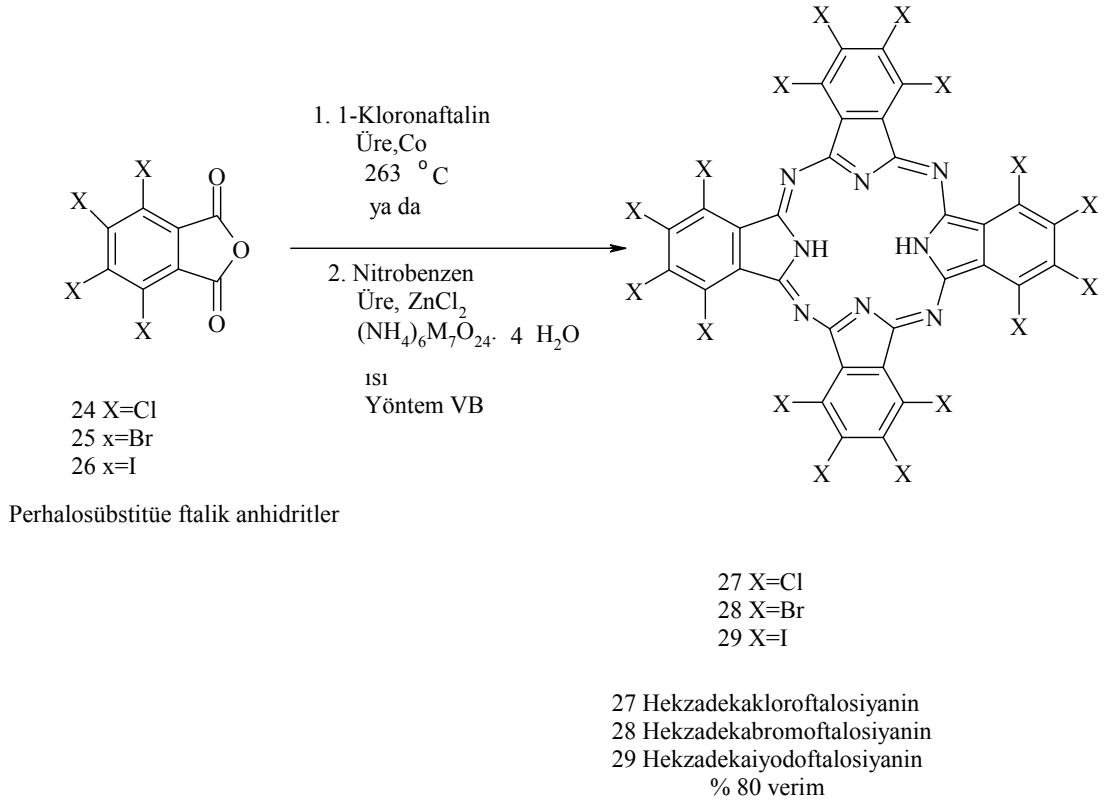
d) Ftalikanhidritten Ftalosiyanın Sentezi

Ftalikanhidrit veya ftalikasit, ftalimid ve ftalamid gibi başlangıç maddeleri kullanılarak metalli ftalosiyanın elde edilebilir. Trimetilik anhidrit (20) veya 4-nitroftalik anhidrit (10) 170-190 °C'de CoCl₂, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyaninato cobalt(II) (22) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato cobalt(II) (23) yüksek verimde elde edilmektedir [38].



Şekil II.47 Ftalikanhidritten Ftalosiyanin Sentezi

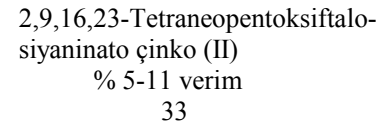
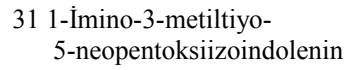
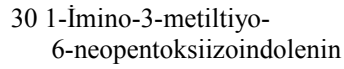
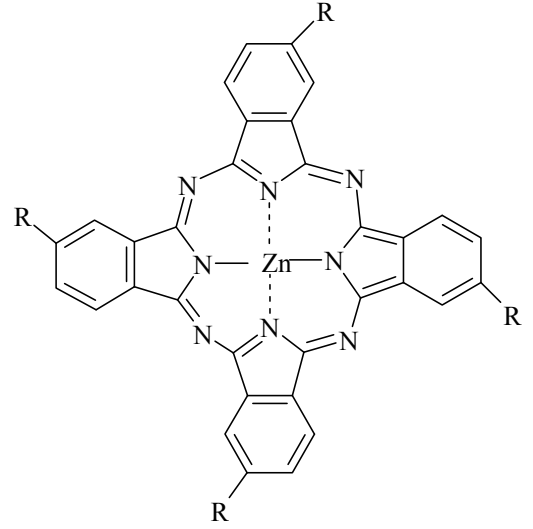
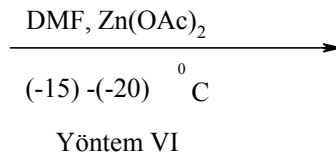
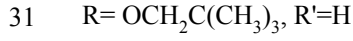
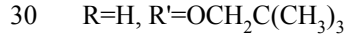
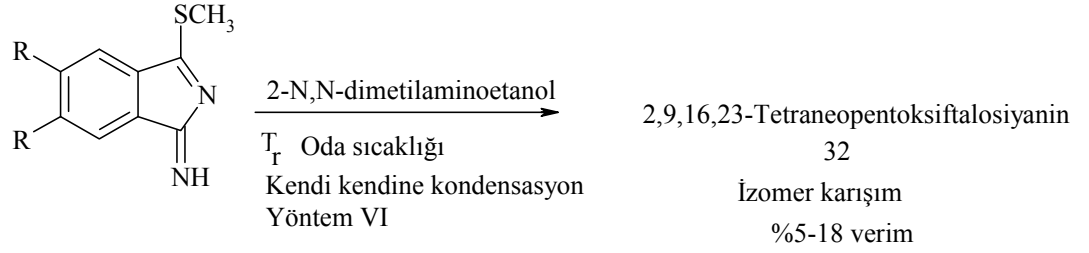
Perhalosüstitüe ftalikanhidritler; 1-kloronaftalin, üre, kobalt, ile 263 °C de ya da nitrobenzen, üre, ZnCl₂, (NH₄)₆ M₇ O₂₄. 4H₂O ile muamele edilerek % 80 verimle heksadeka süstitüe ftalosiyaninleri verirler (Yöntem VB). Bu yöntemde kobalt ya da çinko tuzları kullanılsa ürünler direkt metalsiz ftalosiyaninlerdir. Bu yüzden, bu özel süstitüent yönlendirmeli metalsiz ftalosiyanin sentezi olarak sınıflandırılır [38].



Şekil II.48 Hekzadeka Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi

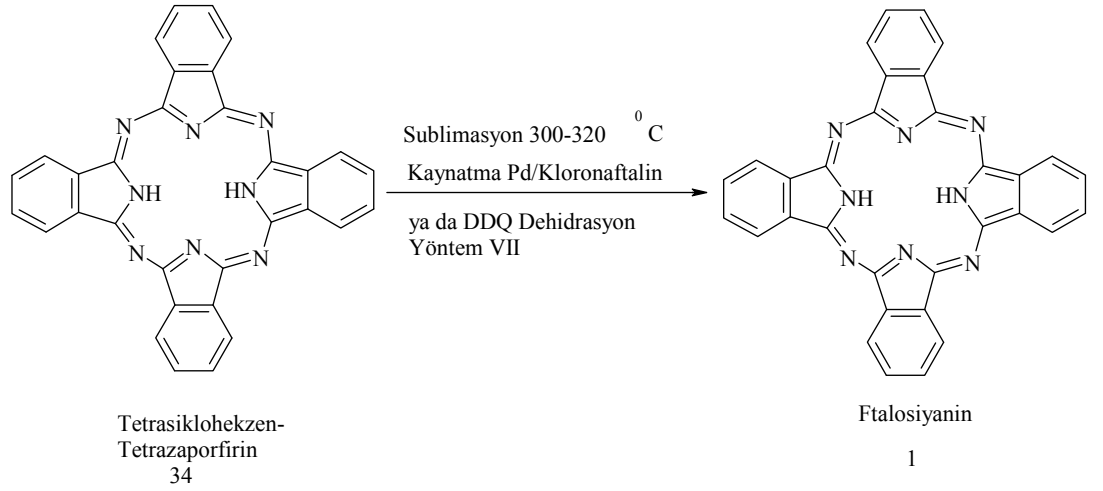
b) Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyenin Sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda -20 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda ftalosiyenin oluşumu gözlenmiştir (Yöntem VI). 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizindolenin (31) oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanoldaki reaksiyonundan % 5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksifталosiyenin izomer karışımı (32) olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinko asetatla yapıldığında -15,-20 °C de çinko ftalosiyenin elde edilmiştir [38].



Şekil II.49 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi

Tetrasiklohekzen-Tetrazaporfirin'in (34) 300-320 °C de süblimasyon ile, Pd/kloronaftalinle kaynatarak ya da DDQ (DDQ: 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon) dehidrasyon yöntemi ile metalsiz ftalosiyanın (1) sentezlenebilir. Genellikle bu yöntemle süstitüe ftalosiyanınlar sentezlenemez (Yöntem VII) [38].



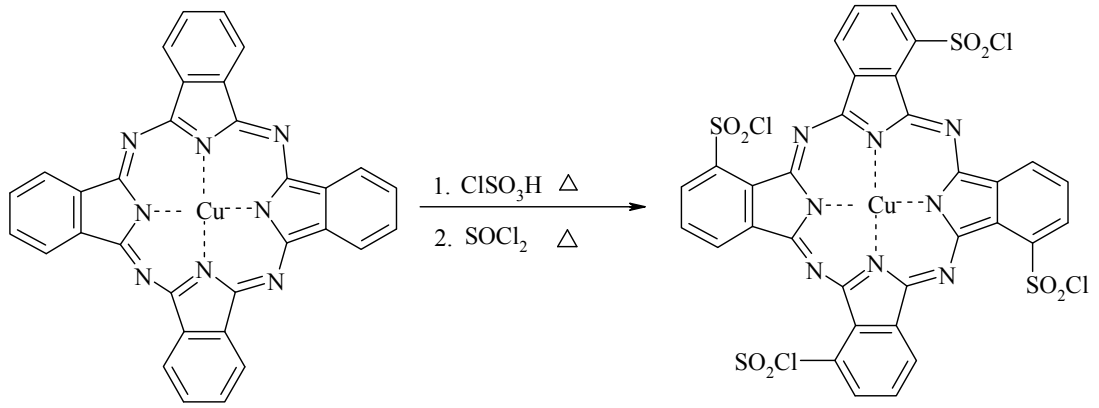
Şekil II.50 Tetrasikloheksen-Tetrazaporfirinden Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

II.7.6. Ftalosiyeninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyeninler nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin halojenlenme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofil aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir.

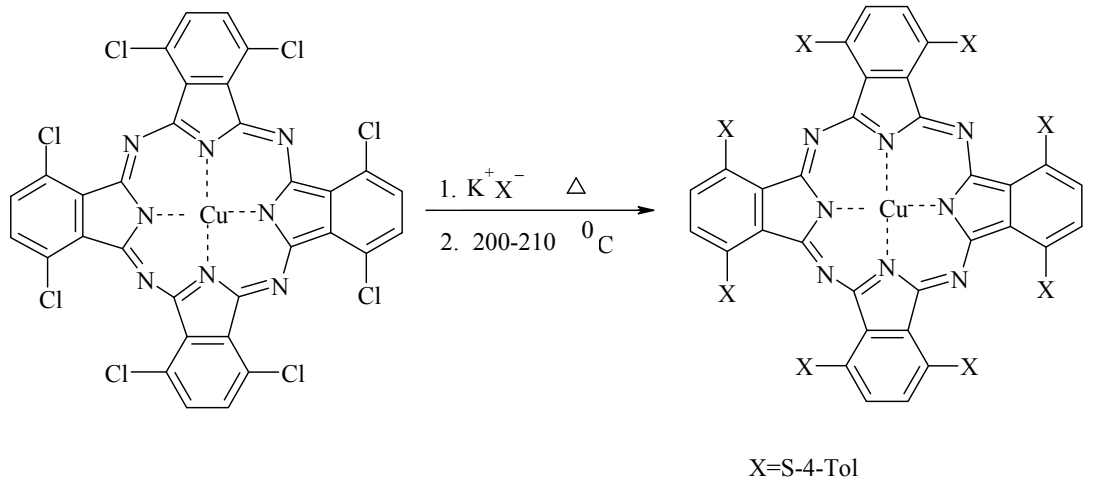
Metalsiz ftalosiyeninler merkezde 2, benzen halkasında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonları ile yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhirit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyenin türevleri direk ve indirek olmak üzere iki yöntemle elde edilebilir. Ftalosiyenin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direk yöntemde ortaya çıkan üründe sübstitüentler gelişi güzel dağılım gösterir. İndirek yöntemde ise önce başlangıç maddesi sübstitüsyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyenin sentezlenir. Oluşan üründe sübstitüentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır (Şekil II.51).



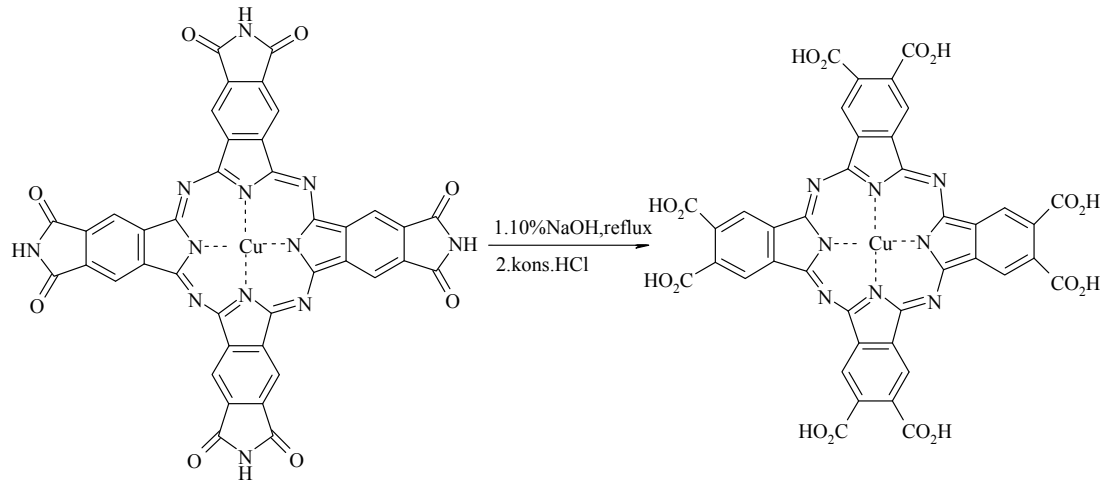
Şekil II.51 Elektrofil Aromatik Süstitüsyonun Makrosiklik Halka Üzerinde Gerçekleşmesi

Ftalosiyanın periferel süstitüsyonuna, halojenli ftalosiyanın alkali alkoksit veya tiolat ile halojen atomların dönüŖümü örnek teşkil eder.



Şekil II.52 Ftalosiyanın Periferel Süstitüsyonu

Ftalosiyanın imid ünitelerinin hirolitik halka açılması ile hidrolizi sonucunda oktakarboksilikasidi oluşturması ftalosiyanın makrosiklik halkasındaki süstitüentlerin modifikasyonuna örnek teşkil eder [50].



Şekil II.53 Ftalosiyenin Makrosiklik Halkada Süstitüent Modifikasyonu

Süstitüe ftalosiyeninler, süstitüe olmayanlara göre farklı özellik gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyenin çözünürlüğünü değiştirmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun eklenmesi ile daha donuk ve açık yeşil renkli ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto yada arilmerkaptto grupların eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır.

Aminoftalosiyeninler kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde kuaterner tuzu oluşturur ve halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyenin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu bileşik kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün olarak kullanılır.

Ftalosiyeninler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direk olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyeninlerin nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi yol, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücüde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

II.7.7. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Metotları

Substitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler sublimasyon metodu ile veya derişik sülfirik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmakta olup ftalosiyenin bileşikleri yüksek

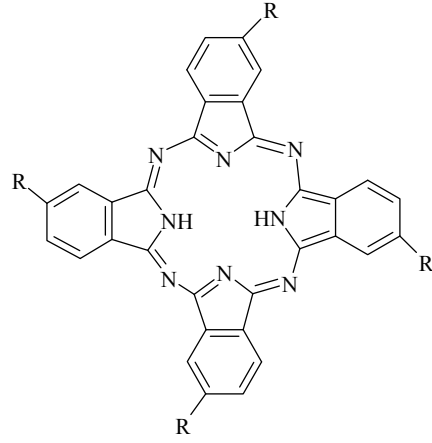
sıcaklığa (500 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir.

Bazı çözünebilen metalli ftaosiyanimler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyanimler için kristallendirme ve kromatoğrafik yöntemler uygulanamaz.

Süstitüe ftalosiyanimler yüksek molekül ağırlıklarından ve süstitüe gruplar arası olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon ile saflaştırılamazlar. Bu nedenle okta-süstitüe ftaosiyanimler süblime edilemezken 2,9,16,23-tetra-t-butil ftalosiyanimler süblimleşme ile saflaştırılabilirler.

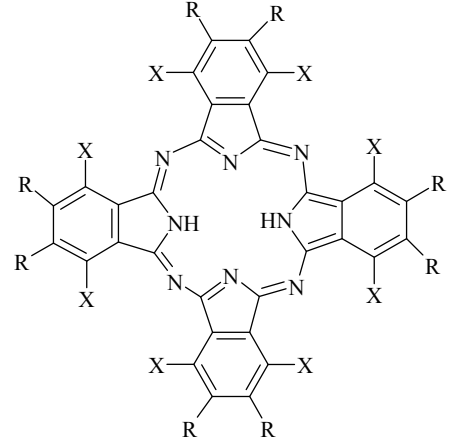
Bazı ftalosiyanimler; örneğin tetra-t-butil-ftalosiyanim (1) (şekil a), 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksi ftalosiyanim (2) (şekil b) ve 2,3 naftalosiyanim (4) (şekil c) derişik H₂SO₄ içinde dekompezo olurlar. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktafenilftalosiyanim (3) (şekil b) derişik H₂SO₄ içinde fenil drupları sulfolanarak süstitüsyona uğrar. Tetra-2,3-trifenilenoporfirazinato bakır (II) (5) (şekil d) gibi bazı ftalosiyanim bileşikleri derişik sülfirik asit içinde çözünmemektedir. Bu nedenle süstitüe ftalosiyanimlerin derişik sülfirik asit içinde çözülüp tekrar çöktürülmesi işlemleri pek sık kullanılmamaktadır.

Şekil IIc ve şekil IId deki çözünmeyen ftalosiyanimler derişik sülfirik asit’de çözme ve çöktürme yada süblimasyon ile saflaştırılamadıklarından su ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.



(1) $R=C(CH_3)$

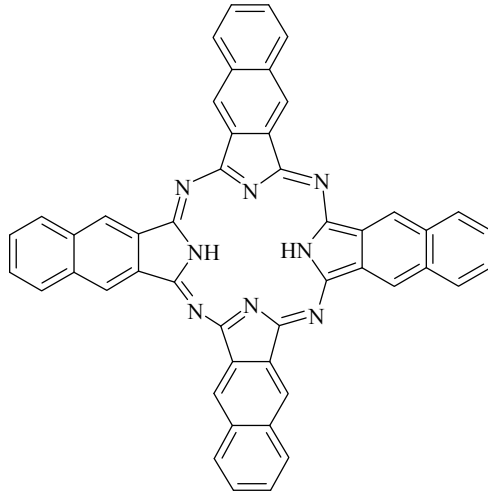
a



(2) $R=H, X=OCH_3$

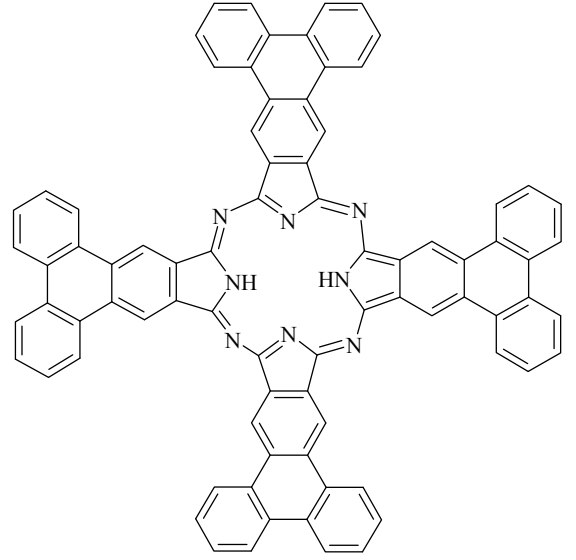
(3) $R=Ph, X=H$

b



(4)

c



(5)

d

Şekil II.54 Saflaştırılmayan Bazı Ftalosiyanimler

Süstitüe ftalosiyanimler için öngörülen saflaştırma yöntemleri şöyle sıralanabilir:

- Derişik H_2SO_4 içinde süzölüp, soğuk su veya buzun içinde çöktürme
- Amino süstitüe ftalosiyanimler için derişik HCl 'de çözüp sulu bazla çöktürme
- Alümina üzerinden kolon kromotoğrafisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme

- d) Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
- e) Jel geçirgenlik kromatografisi
- f) Çözünmeyen ftalosiyanınların çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi
- g) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyanınların ekstraksiyonu, çözücünün buharlaştırılması veya ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyanınların yeniden kristallendirilmesi
- h) Süblimasyon metotları
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Saflaştırma metotlarıyla süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılmasında bazı problemler vardır.

Yöntem b için, istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir. Yöntem c ve d için, kromatografik metotlar çözülmüş süstitüe ftalosiyanınları mükemmel ayrımını sağlayabilir. Bütün bu ftalosiyanınlar kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden çıkan batlar yada TLC'de ki tek nokta saf ftalosiyanın, süstitüe olmayan ftalosiyanın ve diğer ftalosiyanınları birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir bant ve TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir.

Yöntem e için jel geçirgenlik kromatografisi molekülleri boyutlarına göre bölürbilir. Bu yöntemle binükleer ftalosiyanınlar, mononükleer ftalosiyanınlardan ayrılabilir. Ancak katlanmış formasyondaki binükleer ftalosiyanınlar ayrılamaz. Jel geçirgenlik kromatografisi ile bölünmüş moleküller %1 çapraz bağlı divinilbenzenstiren jel kromatografi kolonundan gelen safsızlıkları silika veya alümina kolonda ayrılmalıdır.

Yöntem f için, çözünmeyen süstitüe ftalosiyanınlar çözünebilir safsızlıklardan solventle yıkama yöntemi ile ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklarda kalabilir. Yöntem g için, çözünebilir süstitüe ftalosiyanınları izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyanınları veya ftalosiyanın içeren safsızlıkları verebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik metotlar ile uygulanmalıdır.

Yöntem i için, prepratif TLC küçük miktarlardaki ftalosiyanınleri ayırmak için kullanılır [47].

BÖLÜM III

DENEYSEL BÖLÜM

III.1. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

UV-Visible Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER kullanılarak tesbit edilmiştir.

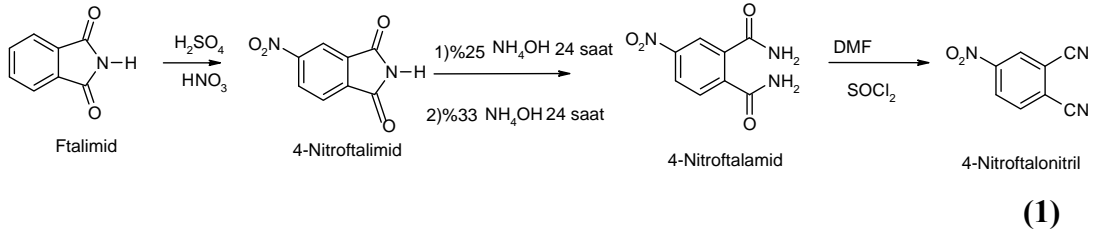
FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU FOURIER TRANSFORM FTIR-8300 INFRARED SPECTROPHOTOMETER cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları; İstanbul Üniversitesi İleri Tetkikler laboratuvarında bulunan VARIAN UNITY INOVA marka 500 MHz'lik NMR Spektrofotometresi'nde KLOROFORM çözücüsüyle alınmıştır. İntenal çözücü olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

Ftalosiyanın sentezi için; başlangıç maddelerinden olan 4-nitroftalonitril Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-hidroksi-4-metilkumarin hidroklorür satın alındı. Bu bileşik 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin sentezlendi. Bu bileşik üzerinden sentezlenen ftalosiyanınler çözünürlük farkından yararlanılarak değişik çözücülerde saflaştırıldı ve UV-Visible, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları ile yapıları aydınlatıldı.

III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 4-Nitroftalonitril (1)

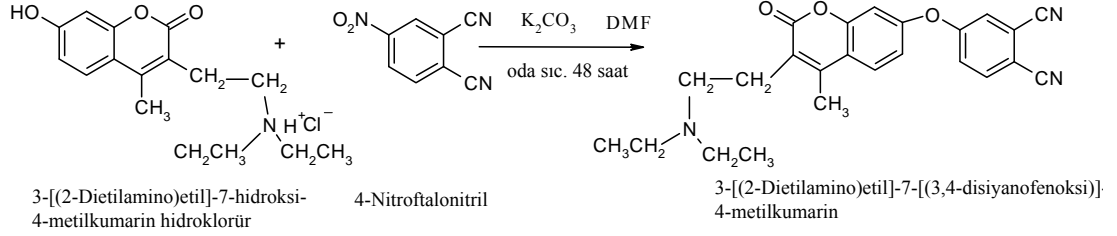


Şekil III.1 4-nitroftalonitril sentezi

300 ml H_2SO_4 ve 75 ml dumanlı HNO_3 karışımı buz banyosunda soğutulur. 60 gr (0,4082 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 0,5 saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35°C'ye yükseltilir (su banyosu içerisinde). Bu sırada sarı renkli tanecikler çözülür ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırma sürdürülür.

Karışım buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken sarı renkli ürün vakum altında süzülür ve asitliği gidip nötral olana kadar buzlu su ile yıkanır. 70-80°C'de etüvde kurutulur. Ürün suda çözündüğü için yıkama işlemi soğuk su ile yapılır. Elde edilen 4-nitroftalimid 800ml %25'lik NH_4OH içinde 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda 265 ml %33'lük NH_4OH eklenir ve 24 saat daha karıştırılır. Oluşan çökelti vakum altında filtrelendir, saf suyla nötralleşene kadar yıkanır ve 60 °C'de etüvde kurutulur. 243 ml kuru DMF üç boyunlu bir balonda Argon gazı altında tuz buz banyosunda °C'ye soğutulur. 25 ml $SOCl_2$ iç sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklenir Argon gazı kesilerek balonun tepesine $CaCl_2$ borusu takılır. Bu esnada renk sararır. 34,66 g 4-nitroftalamid azar azar 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Tuz buz banyosunda karıştırma 1 saat daha sürdürülür. Karışım 2 saat'de oda sıcaklığında karıştırılır ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında filtrelendir ve önce saf suyla sonra 37 ml %'lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle ,son olarakta yine saf suyla yıkanır ve kurutulur.

III.2.2. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin (2)

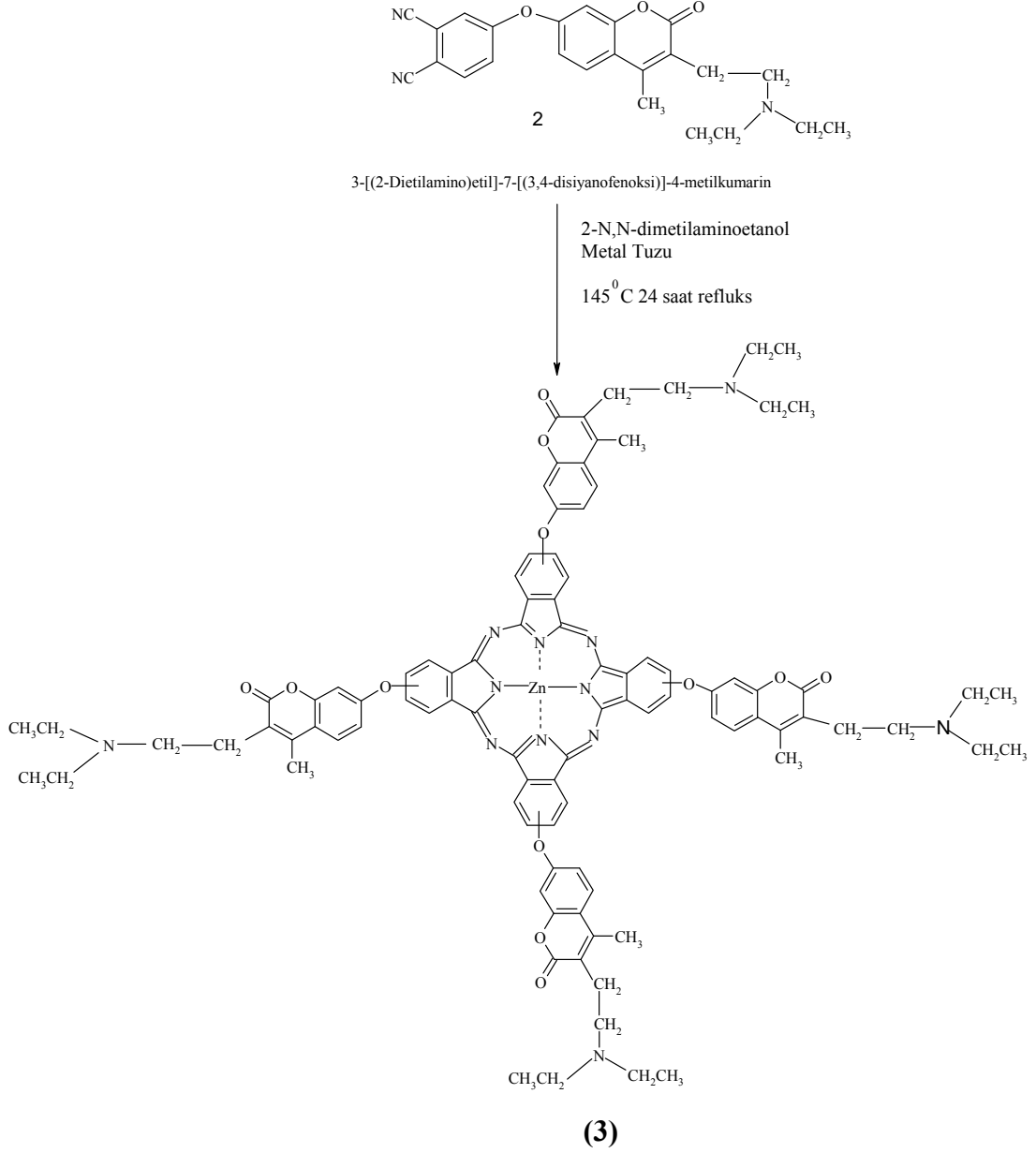


(2)

Şekil III.2 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin sentezi

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-hidroksi-4-metilkumarin hidroklorür, 4-nitroftalonitril ve K_2CO_3 100 ml'lik balon içerisinde iyice karıştırılarak üzerine 10 ml DMF ilave edilir ve magnetik karıştırıcıda karıştırılır. Balon üzerine vakum musluğu takılarak reaksiyon inert ortamda devam ettirilmek suretiyle 48 saat, oda sıcaklığında devam edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek çöktürülür, madde süzülür ve saf su ile yıkanır, vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulur.

III.2.3. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanın Sentezi (3)

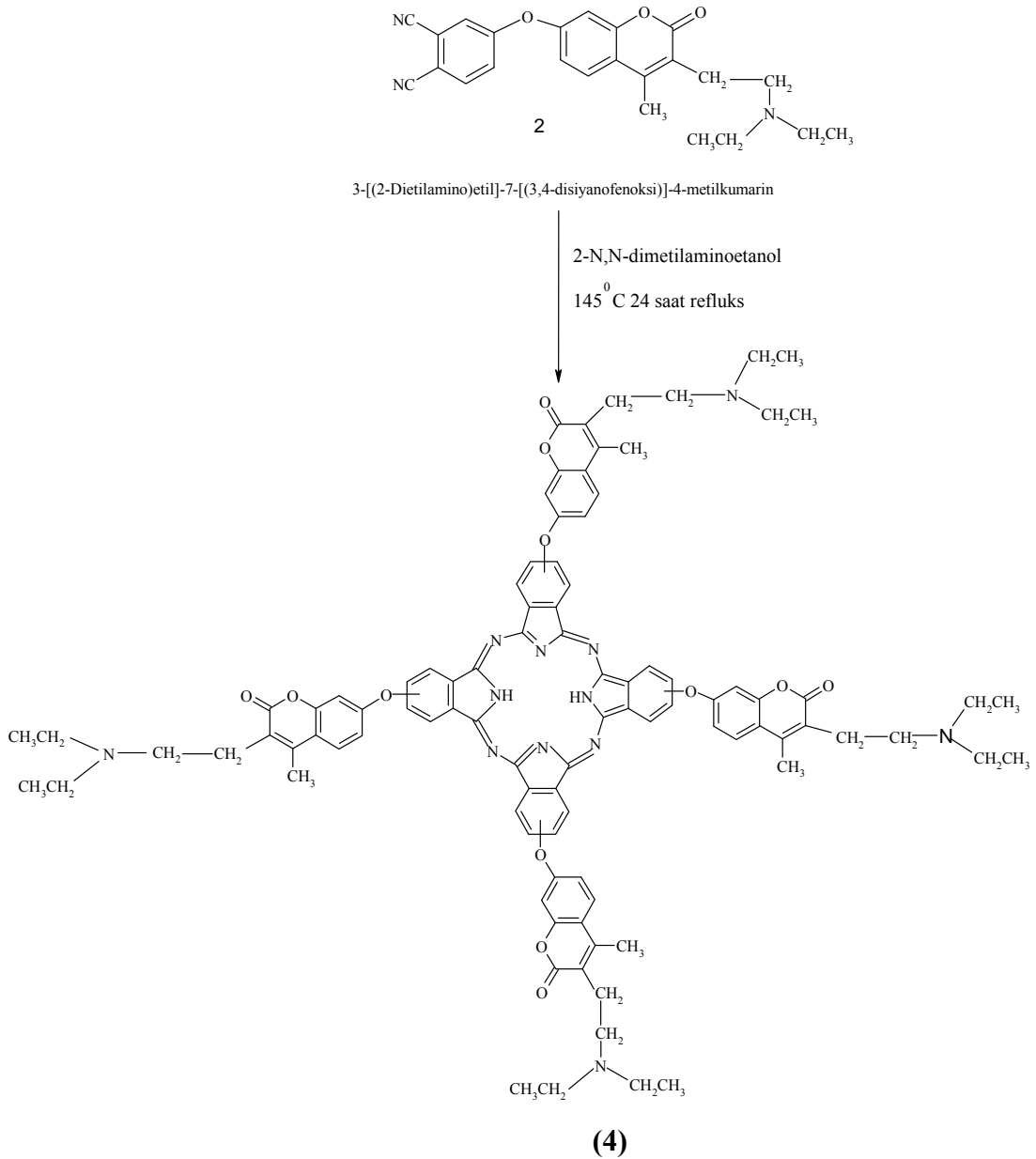


Şekil III.3 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanın Sentezi

3-[2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyano)fenoksi]-4-metilkumarin, 2-N,N-dietilaminoetanol ve $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ ftalosiyanın tüpü (şlenk tüpü) içerisinde tüp üzerine vakum musluğu takılmak suretiyle inert bir ortamda 145⁰ C de 24 saat

reaksiyon devam ettirilerek çinko(II) metalli ftalosiyanın sentezlenir. 24 saat sonunda reaksiyon kapatılır ve tüp soğutulularak elde edilen ürün etil asetat üzerine dökülür, ürün küçük tanecikli olduğu için santrifüj ile ayrılır; çözünürlük farkından yararlanılmak suretiyle değişik çözücülerle yıkanarak saflaştırılır. Reaksiyona girmeyen $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ 'nun fazlası ürünü saf suyla yıkamak suretiyle uzaklaştırılır.

III.2.4. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (4)



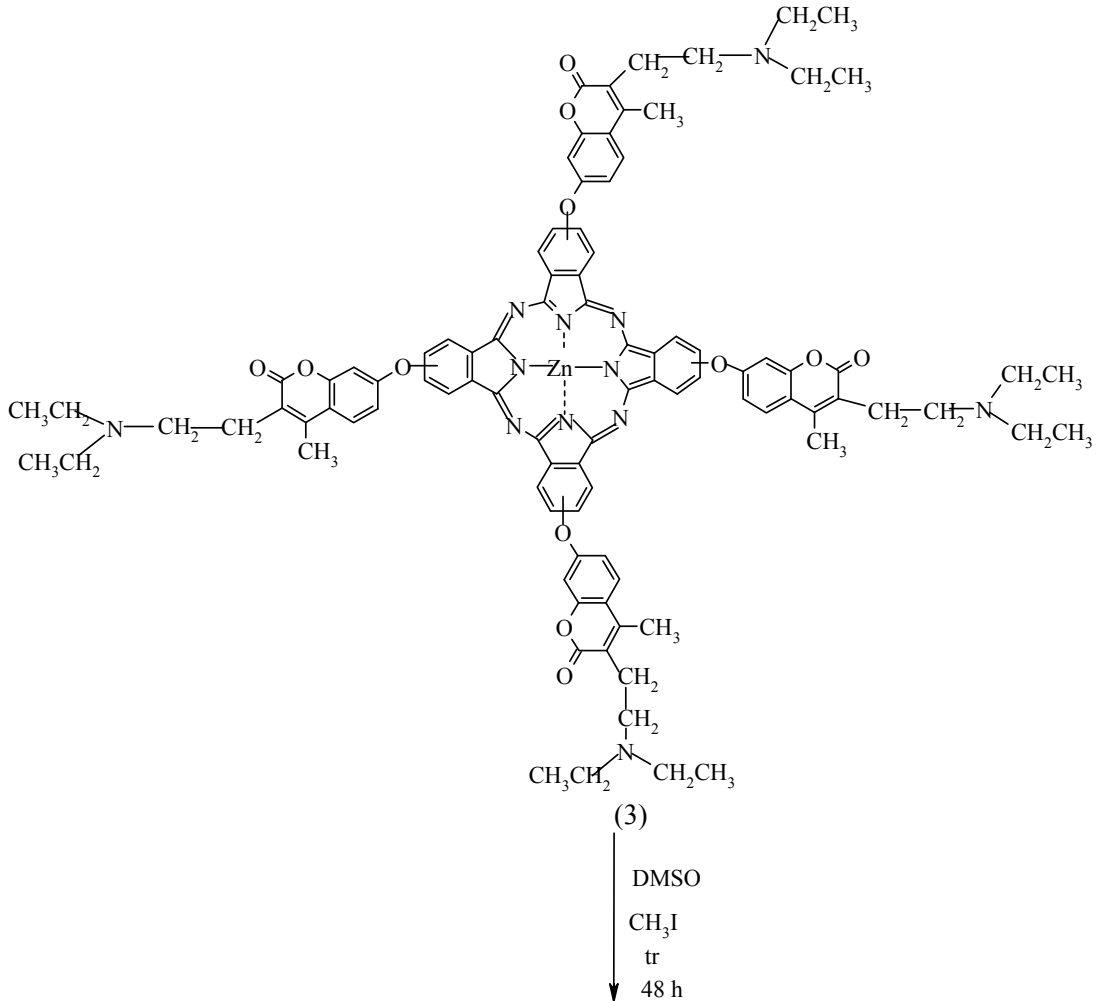
Şekil III.4 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz

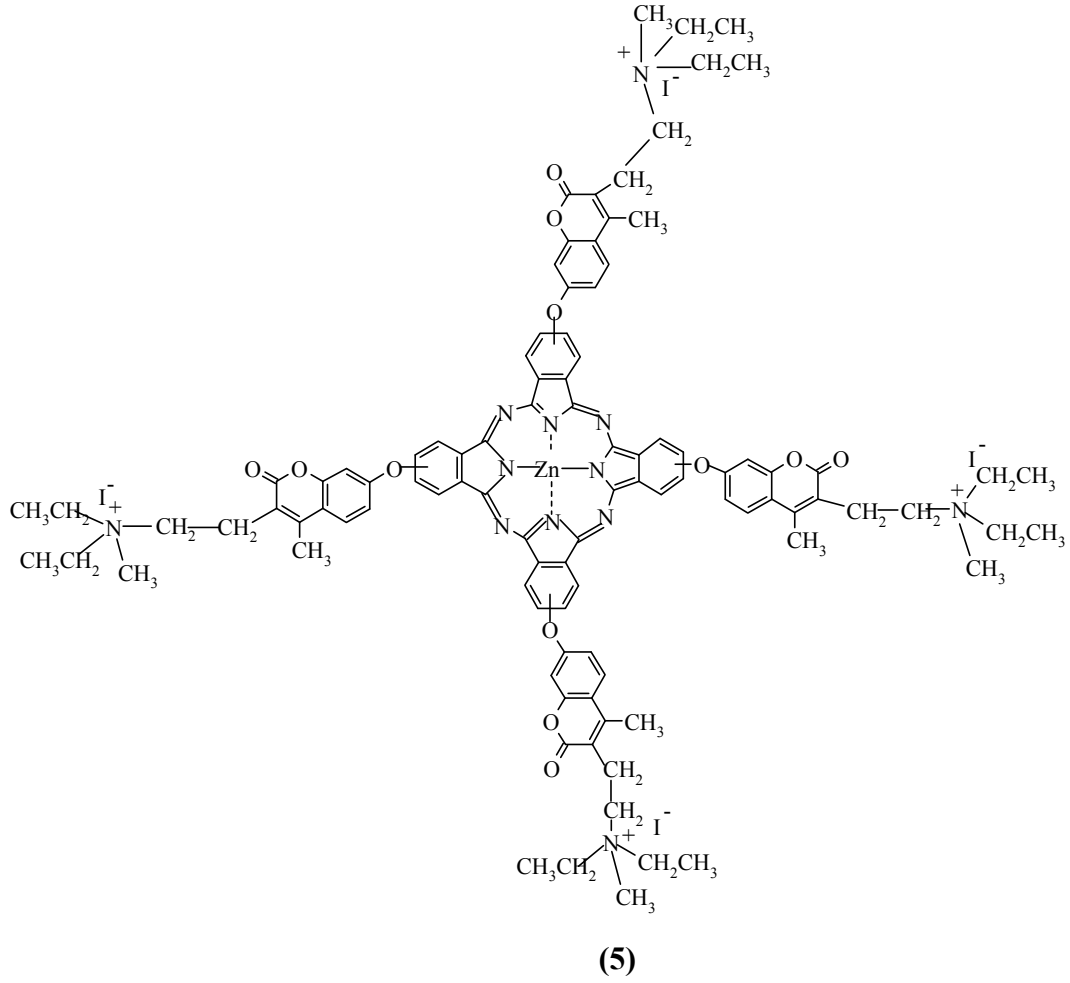
Ftalosiyanın Sentezi

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin ve 2-(Dietilamino)-ethanol ftalosiyanın tüpü (şlenk tüpü) içerisinde tüp üzerine vakum musluğu takılmak suretiyle inert bir ortamda 160 °C de 48 saat reaksiyon devam ettirilerek metalsiz ftalosiyanın sentezlenir. 48 saat sonunda reaksiyon kapatılır ve tüp soğutularak elde edilen ürün etil asetat üzerine dökülür, ürün küçük tanecikli olduğu için santrifüj ile ayrılır; çözünürlük farkından yararlanılmak suretiyle değişik çözücülerle yıkanarak saflaştırılır.

III.2.5. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko

Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzunun Sentezi (5)

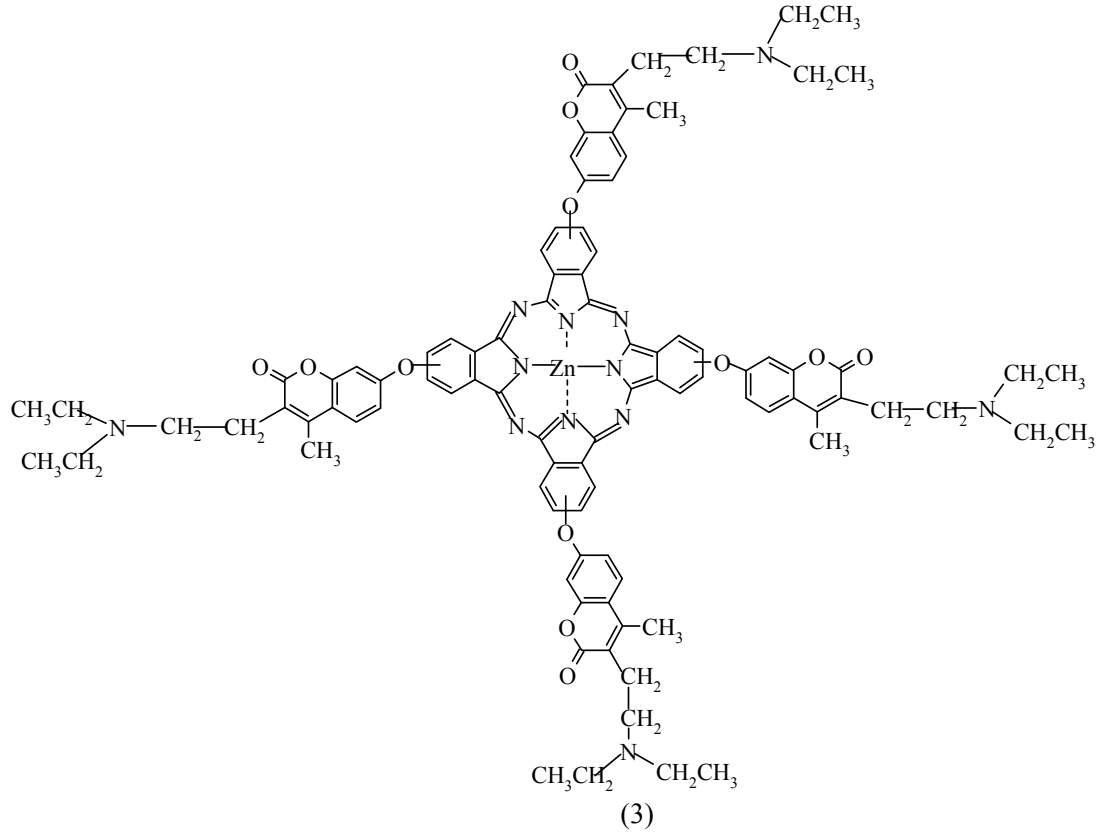




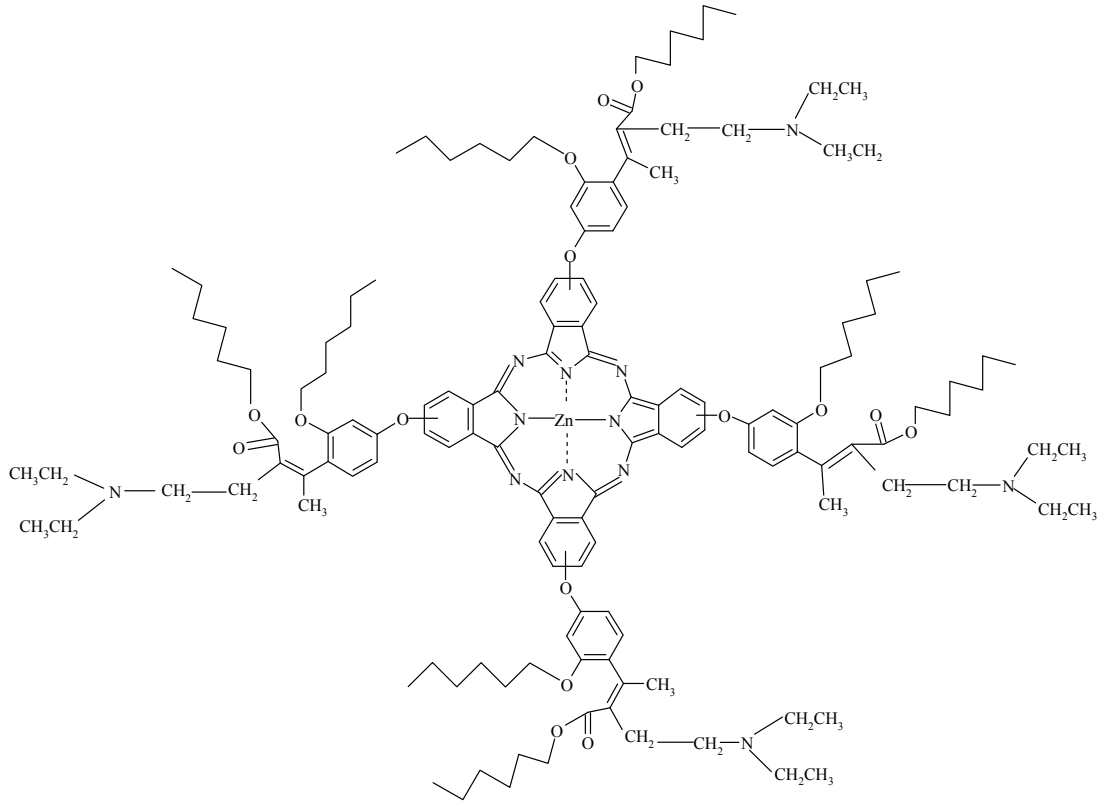
Şekil III.5 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzu (5)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi çinko ftalosiyanınin üzerine CH_3I ve DMSO bir ftalosiyanınin tüpü içerisinde karıştırılır, tüp üzerine vakum musluğu takılarak inert ortamda reaksiyon 48 saat oda sıcaklığında devam ettirilir. 48 saat sonunda ürün etil asetat içine dökülür, ürün santrifüj yöntemi ile ayrılır, santrifüj sonunda ayrılan ürün etanol ve asetonla yıkanarak saflaştırılır.

III.2.6. 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(diethylamino)etil-3-(2-(hekziloksi)but-2-enoat’ın Sentezi



1-hexanol/Li DMF
1-bromohekzan



(6)

Şekil III.6 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-heksil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(heksiloksi)but-2-enoat

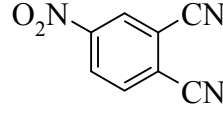
100 ml bir balon içerisine ZnPC (3) ve DMF ilave edilerek 15 dk. oda sıcaklığında çözünene kadar karıştırılır. Daha sonra ortama heksanol ve metalik lityum eklenerek 3 saat refluks edilir. Refluks sonunda balon oda sıcaklığına kadar soğutulurak içine 1-bromheksan ilave edilir ve 50 °C'de vakum altında 48 saat reaksiyon devam ettirilir. 48 saat sonunda ürün buzlu suya dökülerek ortam pH'sı 5 olana kadar asitlenir. Çöken yeşil renkli ürünler santrifüj edilir. Asitliği gidene kadar saf suyla yıkanır.

BÖLÜM IV

IV.1 DENEYSEL SONUÇLAR

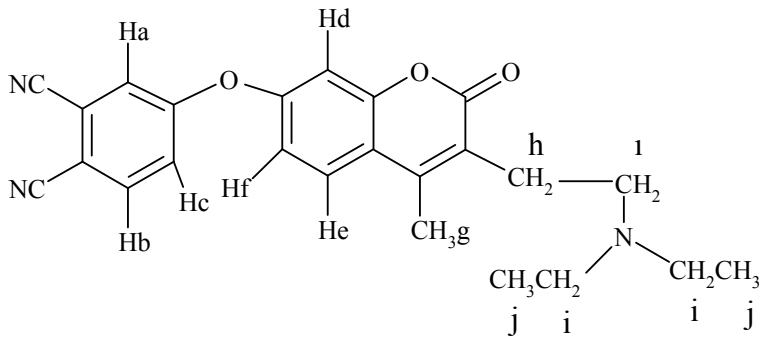
IV.1.1. 4-Nitroftalolnitril'in (1) Deneysel Sonuçları

Tablo IV.1 4-Nitroftalonitril'in Deneysel Sonuçları

Formül	C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Molekül Ağırlığı	173 g/mol
Erime Noktası	141 °C
Verim	%87
	
	4-Nitroftalonitril
IR($\gamma_{\text{Max/cm}^{-1}}$, KBr Tablet)	3040-3090 (Ar-H), 2230 (-CN), 1535 (-NO ₂), 1540-1610(-C=C)

IV.1.2. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin'in(2)
Deneysel Sonuçları

Tablo IV.2 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin'in
Deneysel Sonuçları

Formül	C ₂₄ H ₂₂ O ₃ N ₃
Molekül Ağırlığı	401 g/mol
Erime Noktası	280-285 °C
Verim	%86
	
IR ($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$, KBr Tablet): 3074 (Ar, C-H), 2804-2957 (Al, C-H), 2229 (C≡N), 1704 (C=O lacton), 1589 (C=C), 1245 (Ar-O-Ar);	
¹H-NMR (CHCl ₃) δ^H : 7.76 (d, 8Hz 1H, Ar-H _b), 7.6 (d, 8Hz, 1H, Ar-H _a), 7.30 (d, 2Hz, 1H, Ar-H _d), 7.32 (dd, 2 ve 8Hz 1H, Ar-H _f), 7.01 (dd, 2 ve 8 Hz, 1H, Ar-H _c), 6.97 (d, 2Hz, 1H, Ar-H), 2.63 (m, 4H, NCH ₂), 2.83 (t, 2H, ArCH ₂), 2.83 (t, 2H, ArCH ₂ CH ₂) 2.45 (s, 3H, CH ₃), 1.09 (t, 6H, NCH ₂ CH ₃);	
UV-Visible (CHCl ₃) [λ_{\max} (nm), log ϵ]: 320 (4.85),	
C ₁₆ H ₂₃ NO ₃ Cl: C:47.88, H: 5.73, N: 2.99%. Deneysel: C, 47.64, H: 5.02, N: 2.95%;	
MS (MALDI-TOF) m/z : 401 [M] ⁺ , 401 [M+1] ⁺ .	

IV.1.3. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II)

Metalli Ftalosiyanın'ın (3) Deneysel Sonuçları

Tablo IV.3 3-[(2-Dimetilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II)

Metalli Ftalosiyanın'ın Deneysel Sonuçları

Formül	$C_{96}H_{92}N_{12}O_{12}Zn$
Molekül Ağırlığı	1669 g/mol
Erime Noktası	$>300\text{ }^{\circ}C$
Verim	%77

IR ($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$, KBr Tablet) 3051 (Ar, C-H), 2916-2947 (Al, C-H), 1701 (C=O lacton), 1604 (C=C), 1238 (Ar-O-Ar);

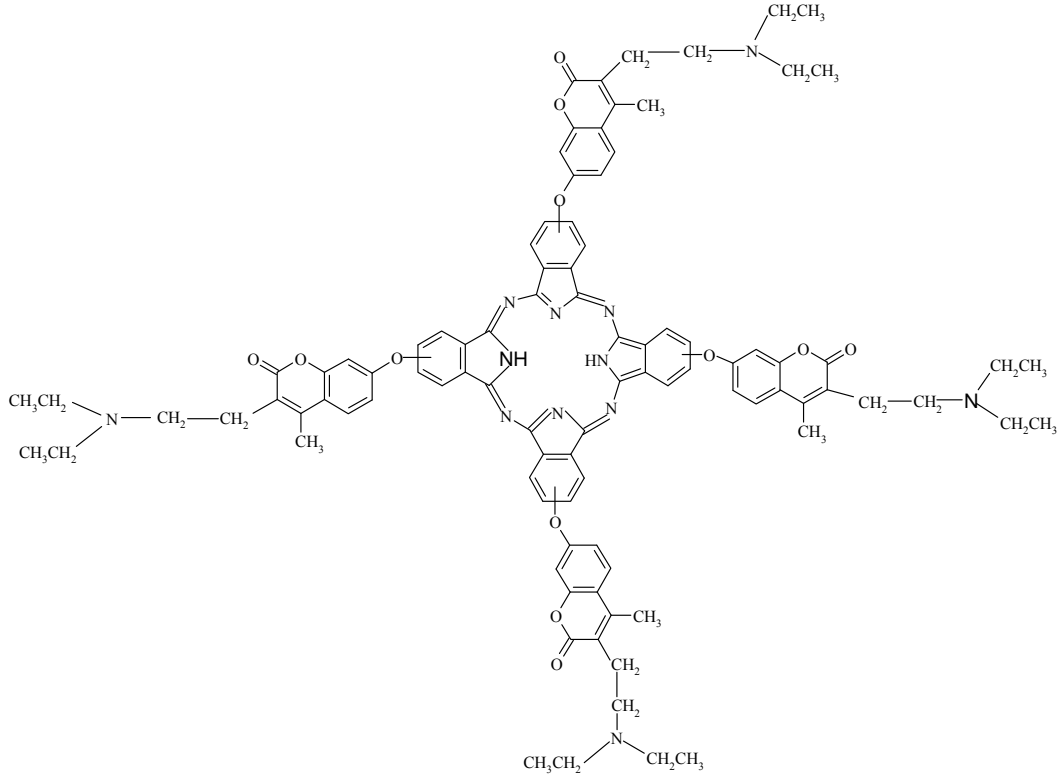
UV-Vis (DMF) [λ_{\max} (nm) (log ϵ)] : 679 (4.08), 617 (4.38), 337 (4.56);

$C_{96}H_{92}N_{12}O_{12}Zn$: C, 69.02; H, 5.51; N, 10.06%. Deneysel: C, 68.16; H, 5.59; N, 9.84%; **MS (MALDI-TOF) m/z**: 1669 $[M]^+$

**IV.1.4. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz
Ftalosiyanın'ın (4) Deneysel Sonuçları**

**Tablo IV.4 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Metalsiz
ftalosiyanın'ın Deneysel Sonuçları**

Formül	C ₉₆ H ₉₄ N ₁₂ O ₁₂
Molekül Ağırlığı	1606 g/mol
Erime Noktası	>300 °C
Verim	%57



IR($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$, **KBr Tablet**) 3269 (N-H), 3058 (Ar, C-H), 2850–2970 (Al, C-H), 1701 (C=O), 1604 (C=C), 1242 (Ar-O-Ar);

UV-Vis (CH₃COOH) [λ_{\max} (nm) (log ϵ)] : 707 (3.69), 674 (3.85), 325 (4.95);

C₉₆H₉₄ N₁₂O₁₂: C, 71.73; H, 5.85; N, 10.46; %. Deneysel: C, 70.68; H, 5.22; N, 10.20%; MS (MALDI-TOF) m/z: 1606 [M]⁺, 1607 [M+1]⁺.

IV.1.5 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko
Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzu (5)

Tablo IV.5 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko
Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzu'nun Deneysel Sonuçları

Formül	C ₁₀₀ H ₁₀₄ N ₁₂ O ₁₂ I ₄
Molekül Ağırlığı	2237 g/mol
Erime Noktası	>300 °C
Verim	%56

IR ($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$, **KBr Tablet**) 3054 (Ar, CH), 2920-2964 (Al, CH), 1704 (C=O), 1603 (C=C), 1234 (Ar-O-Ar);

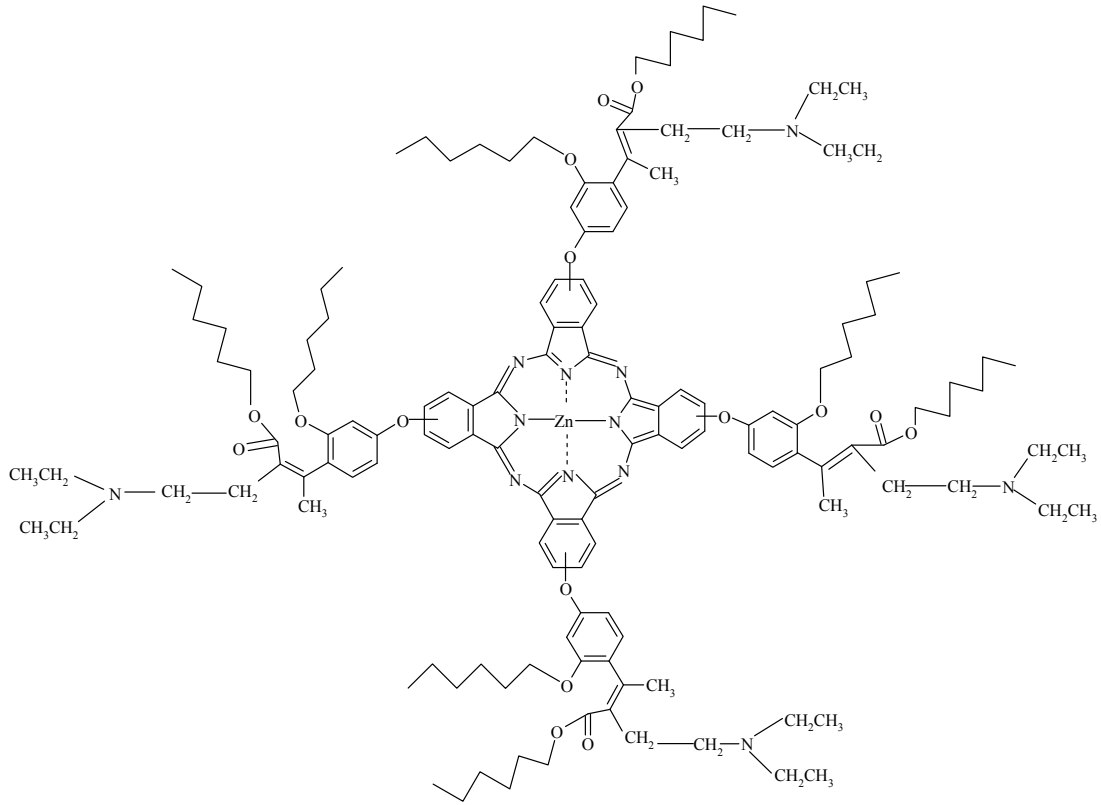
UV-Vis (DMF) [λ_{\max} (nm) (log ϵ): 680 (5.38), 617 (4.64), 330 (5.15);

C₁₀₀H₁₀₄ N₁₂O₁₂ZnI₄: C, 53.64; H, 4.64; N, 7.51%.Deneysel C, 50.26; H, 5.01; N, 6.64%; **MS (MALDI-TOF) m/z**: 2237 [M]⁺.

IV.1.6. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko
Ftalosiyanınin Üzerinden Halka Açma (6)

Tablo IV.6 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko
Ftalosiyanın'in

Formül	$C_{114}H_{196}N_{12}O_{16}Zn$
Molekül Ağırlığı	2413 g/mol
Erime Noktası	$>300^{\circ}C$
Verim	%14



IR (γ_{max}/cm^{-1} , **KBr Tablet**) : 3059 (Ar,C-H), 2918-2948 (Al,C-H), 2842 (Al, CH), 1706 (C=O ester), 1595 (C=C), 1245 (Ar-O-C);

UV-vis (DMF) [λ_{max} (nm) (log ϵ): 683 (5.0), 623 (4.25), 340 (4.75);

$C_{144}H_{196}N_{12}O_{16}Zn$: C, 71.61; H, 8.12; N, 6.96%. Deneysel C, 70.56; H, 8.11; N, 7.12%; **MS (MALDI-TOF)** m/z : 2413 $[M]^+$, 2414 $[M+1]^+$.

BÖLÜM V

V.1. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Çalışmamızda, başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-Nitroftalonitril (1) organik kimya araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir, diğer başlangıç maddesi olan 3-[(2-Dietilamino)etil-7-hidroksi-4-metilkumarin ise satın alınmıştır. Satın alınan 3-[(2-Dietilamino)etil-7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiğinin 4-Nitroftalonitril ile reaksiyonundan 3-[(2-Dietilamino)etil-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin (2) elde edilerek bu bileşik üzerinden, kaynama noktası yüksek solventler ve metal tuzları kullanımı ile kumarin türevi metalsiz ve metalli [M=Zn (II)] ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

V.1.1. 4-Nitroftalonitril (1)

4-Nitroftalonitril, ticari olarak bulunan ftalimid den başlayarak sentezi üç adımda gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit ve dumanlı nitrik asit ile 4-nitroftalimid sentezlendi, ardından 4-nitroftalimid, tetrahidrofuran (THF) ve amonyak (NH₃) kullanılarak 4-nitroftalamid' e geçildi son olarak da tiyoniklorür (SOCl₂) ve DMF kullanılarak 4-nitroftalonitril sentezlendi.

FT-IR spektrumunda 3040 cm⁻¹ de aromatik C-H, 2230 cm⁻¹ de C≡N, 1535 cm⁻¹ de -NO₂, 1540-1610 cm⁻¹ de C=C pikleri görülmüştür.

V.1.2. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin (2)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-hidroksi-4-metilkumarin hidroklorür, inert ortamda kuru DMF içerisinde, oda sıcaklığında 4-Nitroftalonitril ve susuz K₂CO₃ ile reaksiyonundan sentezlenerek saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Sentezlenen maddenin TLC sonunda saf olduğu görülmüştür. Ürün (2) metanol, etanol, etilasetat, asetik asit, aseton, DMF, DMSO, CHCl₃ ve THF solventlerinde çözünmektedir.

(2)'nin FT-IR spektrumunda 3074 cm^{-1} de aromatik C-H, 2804-2957 cm^{-1} de alifatik C-H, 2229 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$, 1704 cm^{-1} de C=O , 1589 cm^{-1} de C=C, 1245 cm^{-1} de Ar-O-Ar pikleri görülmüştür (**Ek-B, Şekil B.1.**).

Kloroform içinde alınan ^1H -NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. Aromatik protonlar 7.76 (d, 8Hz, 1H, Ar-H_b), 7.67 (d, 8Hz, 1H, Ar-H_a), 7.30 (d, 2Hz, 1H, Ar-H_d), 7.32 (dd, 2 ve 8Hz, 1H, Ar-H_f), 7.01 (dd, 2 ve 8Hz, 1H, Ar-H_c) ve 6.97 (d, 2Hz, 1H, Ar-H) ppm de tespit edilmiştir. Kumarin dört pozisyonundaki CH₃ grubuna ait protonlar 2.45 ppm de singlet olarak görülmüştür. Kumarin üç pozisyonundaki alifatik CH₂ protonları 2.83 ppm de multipler, azot atomu üzerindeki etil gruplarına (-CH₂CH₃) ait CH₂ protonları 2.64 ppm de multipler ve CH₃ protonları 1.09 ppm de triplet olarak tespit edilmiştir (**Ek-C, Şekil C.1.**).

(2)'nin CHCl₃ solventi kullanılarak 10⁻⁷ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda ise, 320 (λ_1) nm dalga boyunda ve 0,717 (A₁) absorpsiyon şiddetinde tek bir bant gözlenmiştir (**Ek-D, Şekil D.1.**).

Molekül ağırlığı (m/z) 401 g/mol olan C₂₄H₂₂O₃N₃ (2)'nin kütle spektrumunda (**Ek-E, Şekil E.1.**) moleküler [M]⁺ piki 401 olarak görüldü. Bunun yanında moleküler [M+H]⁺ piki 1 Da kütle farkıyla 402 olarak tespit edildi. MALDİ matrix olarak Umbelliferon (7-hidroksi kumarin) kullanılmıştır.

V.1.3. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II) Metalli Ftalosiyanın (3)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[3,4disiyanofenoksi]-4-metilkumarin'in (2), inert ortamda, 145 °C de 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reaksiyonundan sentezlendi. Yeşil renkli ürün (3) THF, DMF, DMSO, CHCl₃ ve asetik asitde çözündüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılamamıştır, etilasetat, etanol, metanol, aseton, hekzan ve su ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(3)'ün FT-IR spektrumunda, 1701 cm^{-1} de C=O, 1604 cm^{-1} de C=C, 1272 cm^{-1} de Ar-O-Ar, 2916-2947 cm^{-1} de alifatik C-H, 3050 cm^{-1} de aromatik C-H bandları görüldü. (**Ek-B, Şekil B.2.**)

DMF solventi kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinde UV-Visible spektrumunda ise, 679 (λ_1) nm dalga boyunda ve 0,710 (A_1) absorpsiyon şiddetinde bir Q bandı gözlenmiştir. Ftalosiyanimlerde, makrosiklik halkadaki 18π elektronundan dolayı oluşan π sistemi UV-Visible de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olurlar, özellikle metalli ftalosiyanimlerde gözlenen Q bandı çözelti içinde ftalosiyanimlerin özelliklerinin tartışılmasında tanımlayıcı bir rol üstlenmektedir. Bu D_{4h} sistemindeki metalli ftalosiyanimler 660-700 nm civarında tek bir absorpsiyon piki göstermektedir. Çinko (II) metalli ftalosiyanimin bileşiğimize ait olan 679 nm dalga boyunda gözlenen keskin Q bandı yapıya çinko (II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır (**Ek-D, Şekil D.2.**).

Molekül ağırlığı (m/z) 1669 g/mol olan $C_{96}H_{92}N_{12}O_{12}Zn$ (**3**)'ün kütle spektrumunda (**Ek-E, Şekil E.2.**) moleküler $[M]^+$ piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

V.1.4. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanim (4)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin'in (**2**) inert bir ortamda, $145^\circ C$ de 2-N,N-dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan sentezlendi. Yeşil renkli ürün (**4**) $CHCl_3$, THF, DMSO ve asetik asit de çözüldüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılmamıştır. DMF, etilasetat, aseton, hekzan, su ve metanol ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(**4**)'ün FT-IR spektrumunda 1701 cm^{-1} de C=O, 1604 cm^{-1} de C=C, $2850-2970\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 1242 cm^{-1} de Ar-O-Ar, 3269 cm^{-1} de internal N-H bandının gözlenmesi ve 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin'in (**2**) FT-IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen keskin $C\equiv N$ bandının bu spektrumda kaybolması metalsiz ftalosiyanim yapısının oluşumunu desteklemektedir (**Ek-B, Şekil B.3**).

THF solventi kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda ise, sırasıyla 707 nm (λ_1) ve 674 nm (λ_2) dalga boylarında, 0,348 (A_1) ve 0,480 (A_2) absorpsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanimler 660-700 nm civarında şiddetli iki absorpsiyon bandı göstermektedirler; dolayısıyla bizim sentezlediğimiz metalsiz ftalosiyanimine ait 707

nm ve 350 nm de gözlenen iki absorpsiyon bandı metallsiz ftalosiyanimler için istenen yapıyı doğrulamaktadır (**Ek-D, Şekil D.3.**).

Molekül ağırlığı (m/z) 1606 g/mol olan C₉₆H₉₄O₁₂N₁₂ (4)'ün kütle spektrumunda (**Ek-E, Şekil E.3.**) moleküler [M]⁺ piki 1606 olarak görüldü. Bunun yanında moleküler [M+H]⁺ piki 1 Da kütle farkıyla 1607 olarak tespit edildi. MALDİ matrix olarak Umbelliferon (7-hidroksi kumarin) kullanılmıştır.

V.1.5. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko

Ftalosiyanim Kuaterner Amonyum Tuzu (5)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanim'in (3) inert ortamda, oda sıcaklığında CHI₃ ve DMSO içindeki reaksiyondan sentezlendi. Oluşan ürün (5) etilasetat, etanol ve asetonla yıkanarak saflaştırılmıştır.

(5) in FT-IR spektrumunda 1704 cm⁻¹ de aromatik (C=C), 2920-2964 cm⁻¹ de alifatik (C-H), 1603 cm⁻¹ de (C=C), 1234 cm⁻¹ de (Ar-O-Ar) bandları görülmüştür (**Ek-B, Şekil B.4.**).

DMF solventi kullanılarak 10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda, 680 nm (λ₁) ve 330 nm (λ₂) dalga boylarında, 2,436 (A₁) ve 1,426 (A₂) absorpsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. Su kullanılarak hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda ise 642,5 nm (λ₁) ve 336 nm (λ₂) dalga boylarında, 0,820 (A₁) ve 1,038 (A₂) absorpsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir (**Ek-D, Şekil D.4.**).

Molekül ağırlığı (m/z) 2237 g/mol olan C₁₀₀H₁₀₄O₁₂N₁₂I₄ (5)'in kütle spektrumunda (**Ek-E, Şekil E.4.**) moleküler [M]⁺ piki 2237 olarak görüldü. MALDİ matrix olarak Umbelliferon (7-hidroksi kumarin) kullanılmıştır.

V.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(hekziloksi)-4-fenoksifenil)but-2-enoat (6)

3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi çinko ftalosiyanim (ZnPC) (3), kuru DMF, hekzanol ve metalik lityumla 3 saat refluks olur. Oda sıcaklığına kadar soğutulan bileşik üzerine 1-bromhekzan ilave edilerek reaksiyona 50 °C de 48 saat devam edildi.

(6)'nın FT-IR spektrumunda 1706 cm^{-1} de C=O, 1595 cm^{-1} de C=C, 2918-2948 cm^{-1} de alifatik C-H, 3059 cm^{-1} de aromatik C-H, 1245 cm^{-1} de Ar-O-Ar pikleri görülmüştür.

DMF solventi kullanılarak 10^{-4} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda, 683 nm (λ_1) ve 340 nm (λ_2) dalga boylarında, 1,031 (A_1) ve 0,578 (A_2) absorpsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir (**Ek-D, Şekil D.5**).

Molekül ağırlığı (m/z) 2413 g/mol olan $\text{C}_{144}\text{H}_{196}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Zn}$ (6)'nın kütle spektrumunda (**Ek-E, Şekil E.5**) moleküler $[\text{M}]^+$ piki 2413 olarak görüldü. Bu pikin yanında moleküler $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 1 Da kütle farkıyla 2414 olarak tespit edildi. MALDİ matrix olarak Umbelliferon (7-hidroksi kumarin) kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Şener, B.; Mutlugil A.: “Doğal Kumarinler, Kimyasal Yapıları ve Biyolojik Aktiviteleri”, *FABAD J.Pharm.Sci*, 12 (1987) 99-114.
- [2] Sethna, S.M.; Shah,N.M.: “The Chemistry of Coumarins”, *Chemical Reviews*, 36 (1945)1-62.
- [3] O’Kennedy, R.; Thornes, R.D.: “Coumarins Biology, Applications and Made of Action”, Jhon Wiley & Sons Ltd., England, (1997) 1-336.
- [4] Karaoğlu, H.R.P; Gül, A.; Koçak, M.B.: “Synthesis and Characterization ofTetracationic Fhthalocyanine”, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 231-235.
- [5] Esenpınar A.S., Bulut M.: “Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallo-Phthalocyanines with Four pendant Coumarinthio/Oxy-Substituents”, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 249-255.
- [6] Majumdar,K.C.; Saha,S.; De, N.R.; Ghosh,S.K.; “Sigmatroic Rearrangement of 3-(Aryloxymethyl)coumarins: A Simple Synthesis of Hydroxylated 3-Benzylcoumarins”, *J.Chem. Soc.Perkin Trans*, (1993) 715-718.
- [7] Bergmark, W.R.; Davis, A.; York, C.; Macintosh.: “Dramatic Fluorescence Effects for Coumarin Laser Dyes Coincluded with Organic Solvents in Cyclodextrins”, *J.Phys.Chem*, 94 (1990) 5020-5022.
- [8] Wang, B.H.; Ternai,B.;Polya,G.: “Specific Inhibition of Cyclic Amp-Dependent Protein Kinase By Warangalone and Robustic Acid”, *Pergamon*, 96 (1996) 787-796.
- [9] Ritter, H.; Dornigheim.; Hanau, K.; Beyerle, R.; Bruchkobel.; Nitz, R.E.: “3-Tertiary-Aminoethyl-4-Methyl or Phenyl-7-Etoxycarbonylmethoxy-Halo or Mononitro Coumarins and Congeners”, *United States Patent Office* 3 515 721, June 2, (1970) .
- [10] Vilar, S.; Quezade, E.; Santana, L.; Uriarte, E.; Yanez, M.;Fraiz, N.; Alcaide, C.; Cano, E.; Orallo, F.: “Desing, Synthesis, and Vasorelaxant and Platelet

- Antiaggregatory Activities of Coumarins-Resveratrol Hybrids”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16 (2006) 257-261.
- [11] Mouri, T.; Yano, T.; Kochi, S.; Ando, T.; Hori, M.: “Synthesis and Antifungal Activity of New 3,4,7-Trisubstituted coumarins”, *J. Pestic. Sci.*, 30(3) (2005) 209-213.
- [12] Cram, D.J.; Hammand, G.S.: “The Organic Chemistry”, International Student Education, England, 517-522.
- [13] DellaGreca, M.; Fiorentino, A.; Isidori, M.; Previtera, L.; Temussi, F.; Zarelli, A.: “Benzocoumarins from the rhizomes of *Juncus acutus*”, *Tetrahedron*, 59 (2003) 4821-4825.
- [14] Harvey, R.G.; Cortez, C.; Ananthanarayan, T.P.; Schmolka, S.: “A New Coumarins Synthesis and Its Utilization for the Synthesis of Polycyclic Coumarin Compound with Anticarcinogenic Properties”, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 3936-3943.
- [15] Karrer, P.: “*The Organic Chemistry*”, Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam, (1950) 525-763.
- [16] Stahmann, M.A.; Wolf, I.; Link, K.P.: “Studies on 4-Hydroxycoumarins. I. The Synthesis of 4-Hydroxycoumarins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2288-2251.
- [17] Sullivan, W.F.; Huebner, C.F.; Stahmann, M.A.; Link, K.P.: “Studies on 4-Hydroxycoumarins. II. The Condensation of Aldehydes with 4-Hydroxycoumarins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2288-2251.
- [18] Tyagi, B.; Mishra, M.K.; Jasra, R.V.: “Synthesis of 7-substituted 4-methyl coumarins by Pechmann Reaction using nano-crystalline sulfated-zirconia”, *Journal of Molecular Catalysis.*, 276 (2007) 47-56.
- [19] John, E. V. O.; Israelstam, S.S.: “Use of Cation Exchange Resins in Organic Reactions”, *Journal of Organic Chemistry.*, 26 (1961) 240.
- [20] Kolancılar, H.: “Investigation of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2,7-Dihydroxynaphthalene”, *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar B Dergisi*, 3 (1) (2002) 7-10.
- [21] Atay Z.: “Yeni Benzocoumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü,

- İstanbul, Türkiye, (2005) 4-50.
- [22] Smith, L.; Dobrovlny, F.J.: "The Reaction Between Duroquinone and Sodium Malonic Esters", *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 1693-1709.
- [23] Romanelli, G.P.; Bennardi, D.; Ruiz, D.M.; Baronetti, G.; Thomas, H.J.; Autino, J.C.: "A solvent-free synthesis of coumarins using a Wells-Dawson Heteropolyacid as catalyst", *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 1-5.
- [24] Specht, D.P.; Martic, P.A.; Farid, S.: "ketocoumarins, A New Class of Triplet Sensitizer", *Tetrahedron*, 39(9) (1982) 1203-1211.
- [25] Hans, N.; Singhi, M.; Sharma, V.; Grover, S.K.: "A novel one-step synthesis of 3-phenyl-, 4-methyl-3-phenyl-and 3-phenyl-4-styrylcoumarins using DCC-DMSO", *Indian Journal of chemistry*, 35B (1996) 1159-1162.
- [26] Nielsen, B.E.: "Coumarins of Umbelliferous Plants", *The Royal Danish Scholl of Pharmacy, Chemical Laboratory B, Copenhagen*, (1970) 1-58.
- [27] Thomas, A.L.: "Phthalocyanine Research and Applications", CRC Pres, Florida, (1990).
- [28] Robertson, M.J.: "an X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem. Soc.*, (1935) 615-621.
- [29] Robertson, M.J.: "an X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem. Soc.*, (1936) 1195-1209.
- [30] Robertson, M.J.: "an X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem. Soc.*, (1937) 219-230.
- [31] Esendınar, A.A.: "Mono Hidroksi-2H-1-Benzopıran-2-on Türevi Ftalosıyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 4-50.
- [32] Stillman, M.J.; Nyokong, T.: "Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion", *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LLeznoff, C.C. and Lewer, A.B.P., 3 (1989) 139-289.
- [33] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Phthalocyanines, Vol.A 20 (1992) 213.

- [34] Merey, Ş.: “Yeni Substitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1998) 4-60.
- [35] Henderson, B.W.; Van LIER, J.E., Wilson, B.D.; Marcus, S.L.; Dougherty, T.J.: “In Cancer Therapy into the Twenty-First Century”, ed. Huber, B.S., Burroughs Wellcome Co.
- [36] Gürek, A.G.; Durmuş, M.; Ahsen, V.: *New J. Chem.*, 28 (2004) 693-699.
- [37] Simon J.; Andre J.J.: *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, (1985) 73.
- [38] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., “Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1 (1989) 5-50.
- [39] Kuder J.E. *J. Imaging Sci.*, 32 (1998) 51.
- [40] Lever, A.B.P.; Hempstead M.R.; Leznoff C.C.; Liu W.; Melnik M.; Nevin W.A.; Seymour P.: *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1467.
- [41] Wöhrle D.; Meissner D.; *Adv. Mater.*, 3 (1991) 129.
- [42] Zhou, Z.; Jasse, F.; Göpel. W.; Öztürk, Z. Z.; Bekaroğlu, Ö.: “Phthalocyanines as Sensitive Meterials for Chemical Sensors.” , *Appl. Organomet. Chem.*, 10 (1996) 557.
- [43] Battenberg A.; Breidt V.F.; Vahrenkamp H.: *Sensors and Actuators B*, 30 (1996) 29.
- [44] Gürek, A.G.; Bekaroğlu, Ö.: “Oktakis(alkylthio)-Substitued Phthalocyanines and Their Interactions with Silver (I) and Palladium (II) Jons”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1419-1423.
- [45] Wei, S.; Huang, D.; Li, L., Meng, Q.: “Synthesis and Properties of Some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety”, *Dyes and Pigments*, 56 (2003) 1-6.
- [46] Snow, A.W.; Barger, W.R.: “Phthalocyanine Films in Chemical Sensör”, phthalocyanines. *Properties and Applications*, ed. Lleznoff, C.C. and Lewer, A.B.P., VCh, Weinheim, Vol. 1, ch. 5 (1989) 341-390.
- [47] Rosenthal, J.; Ben-Hur, E.. “Phthalocyanine in Photobiology”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. Lleznoff, C.C. and Lewer, A.B.P., VCh,

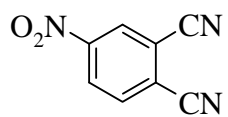
Weinheim, 1 ch. 6 (1989) 397-420.

- [48] Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M.C. "Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen", *Coord. Chem. Rev.*, 44 (1982) 83-126.
- [49] Wörhle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A.: "A Simple synthesis of 4,5-disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines", *Synthesis*, (1993) 194-196.
- [50] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L.: "Methods of Organic Chemstry", Vol. E 9D (1998) 717-833.

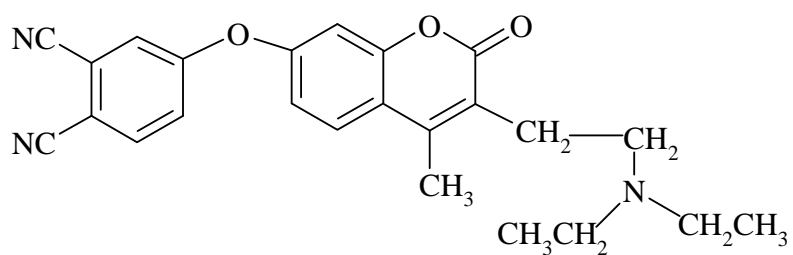
EKLER

EK-A

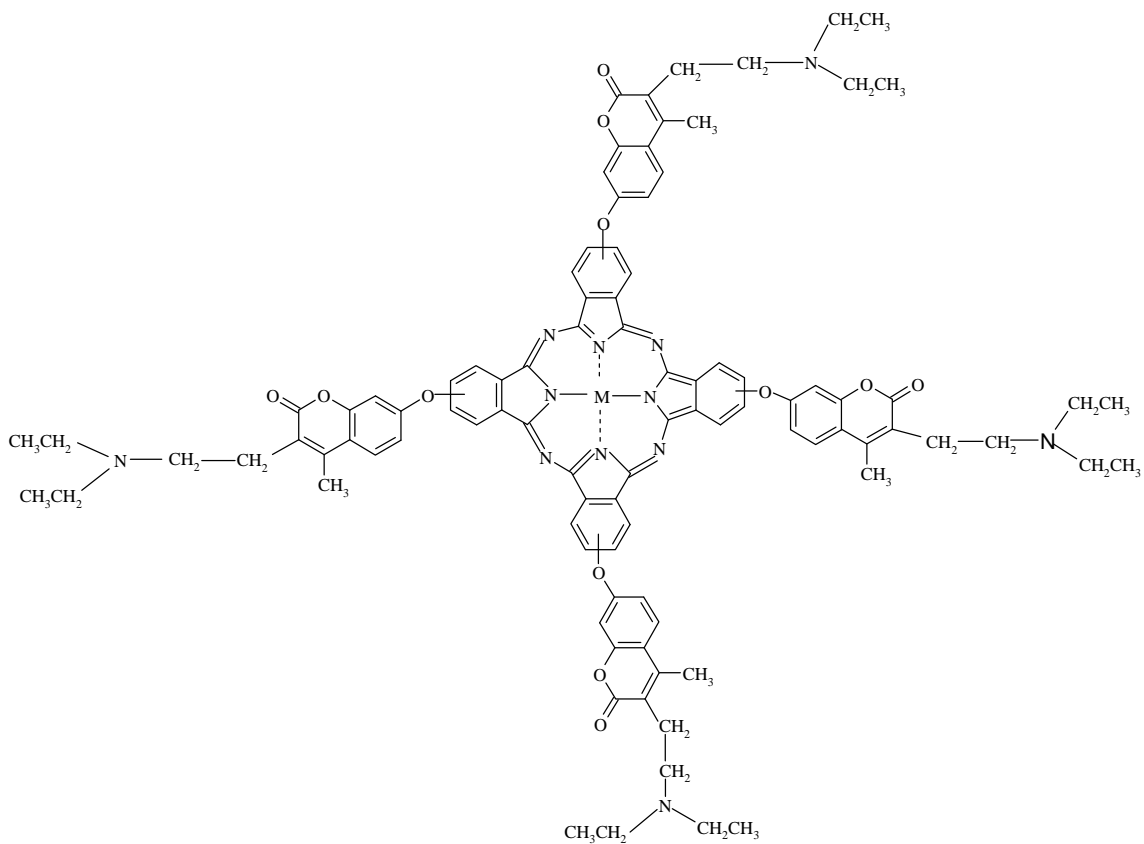
SENTEZLENEN BİLEŞİKLER



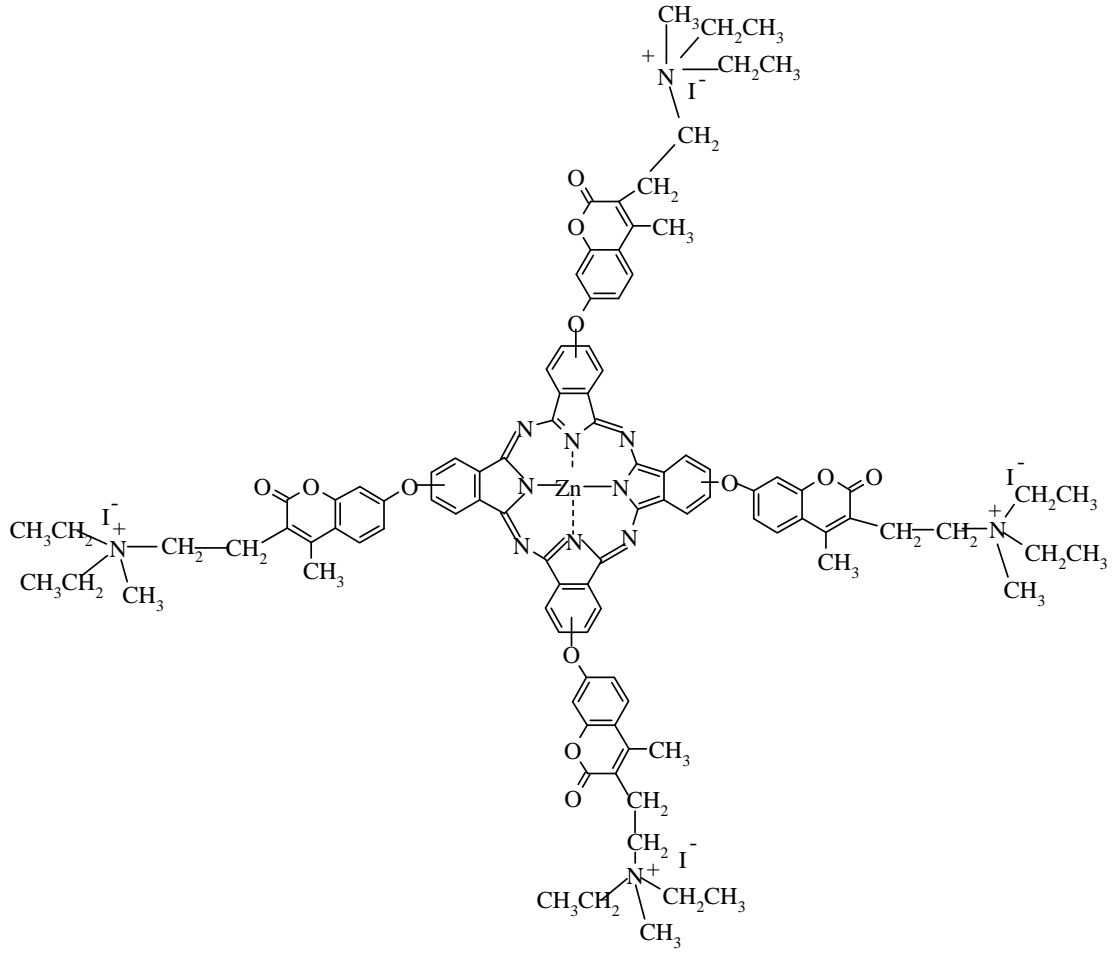
4-Nitroftalonitril



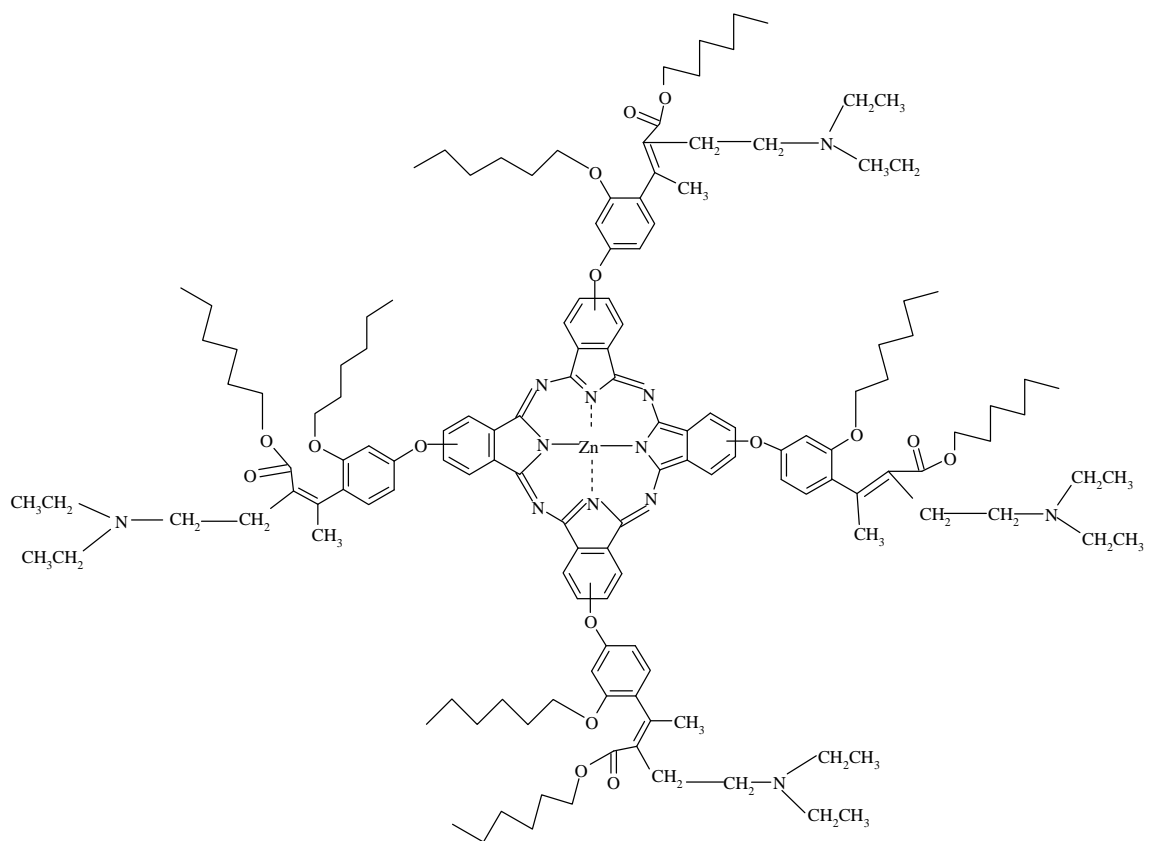
3-[(2-Dietilamino)etil]-7-[(3,4-disiyanofenoksi)]-4-metilkumarin



M: 2H, Zn (II),



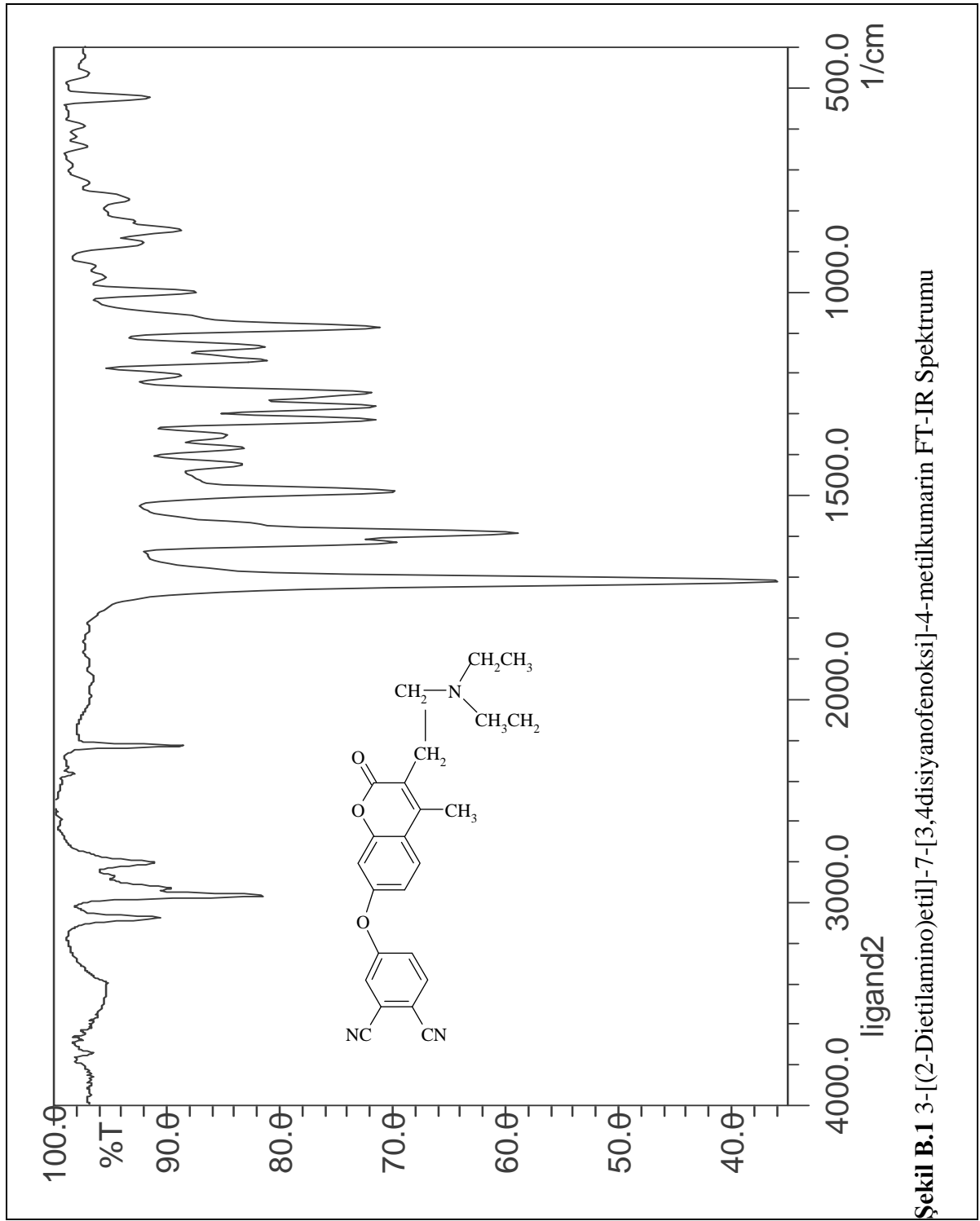
3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyenin Kuaterner Amonyum Tuzununun



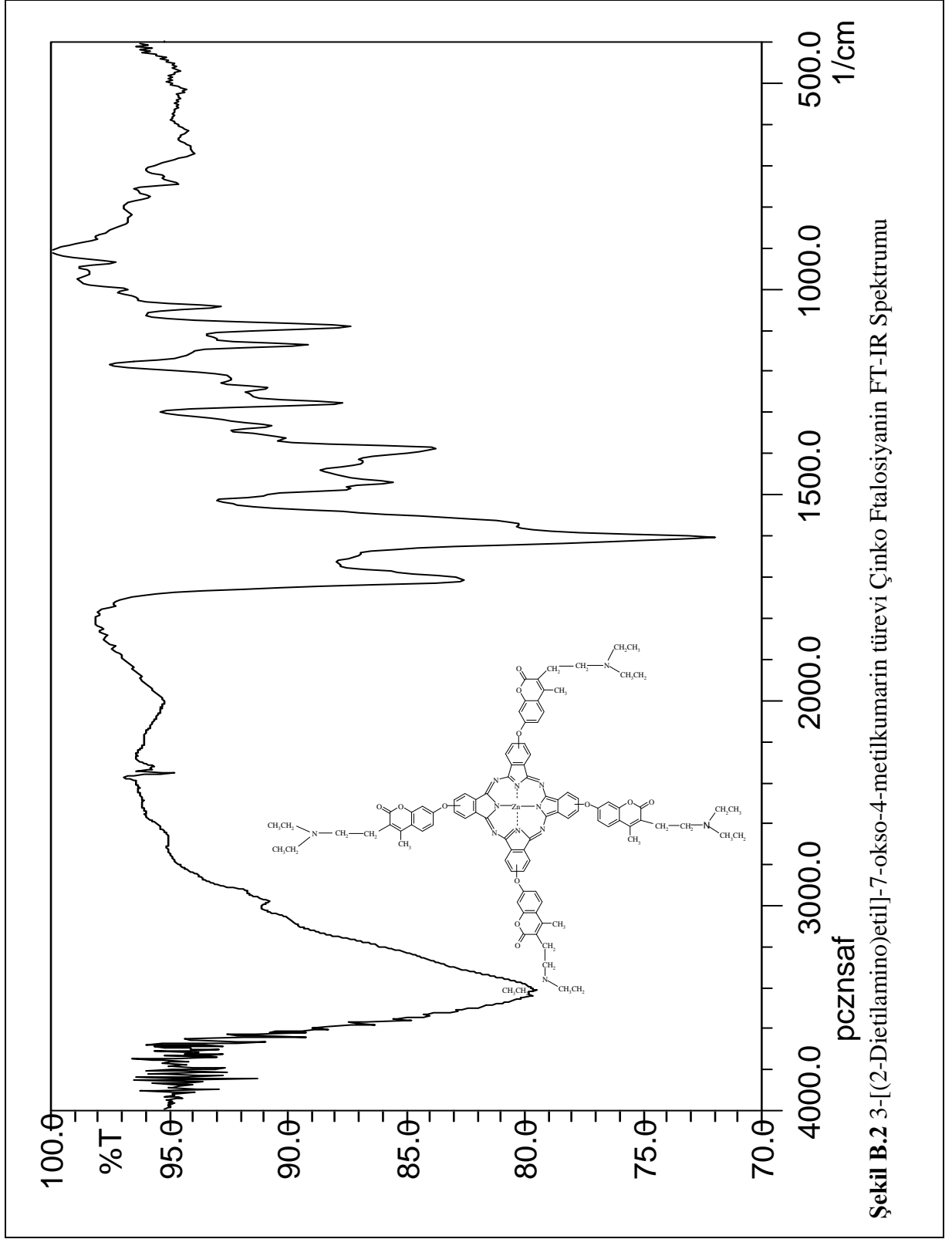
2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-heksil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(heksiloksi)but-2-enoat

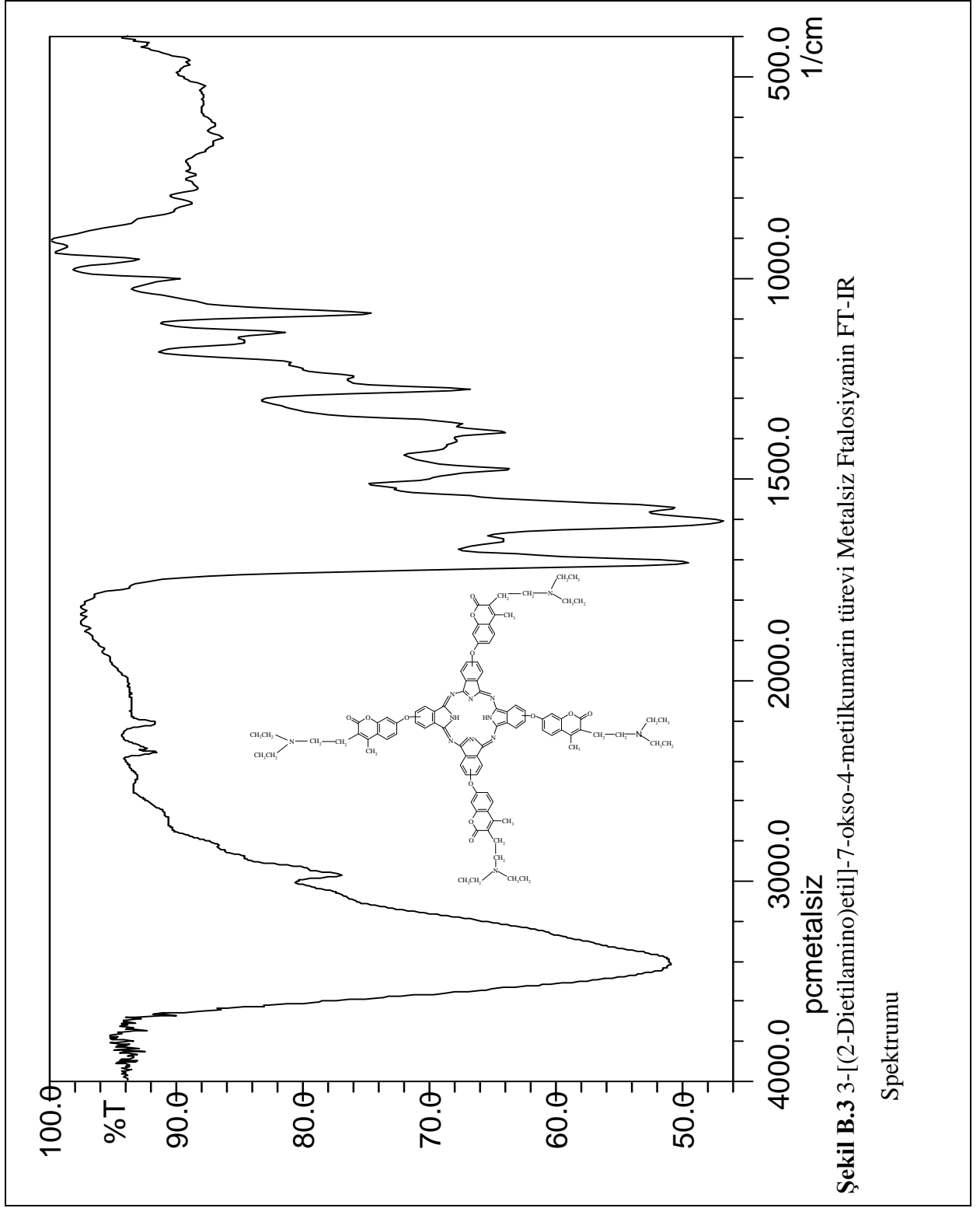
EK-B

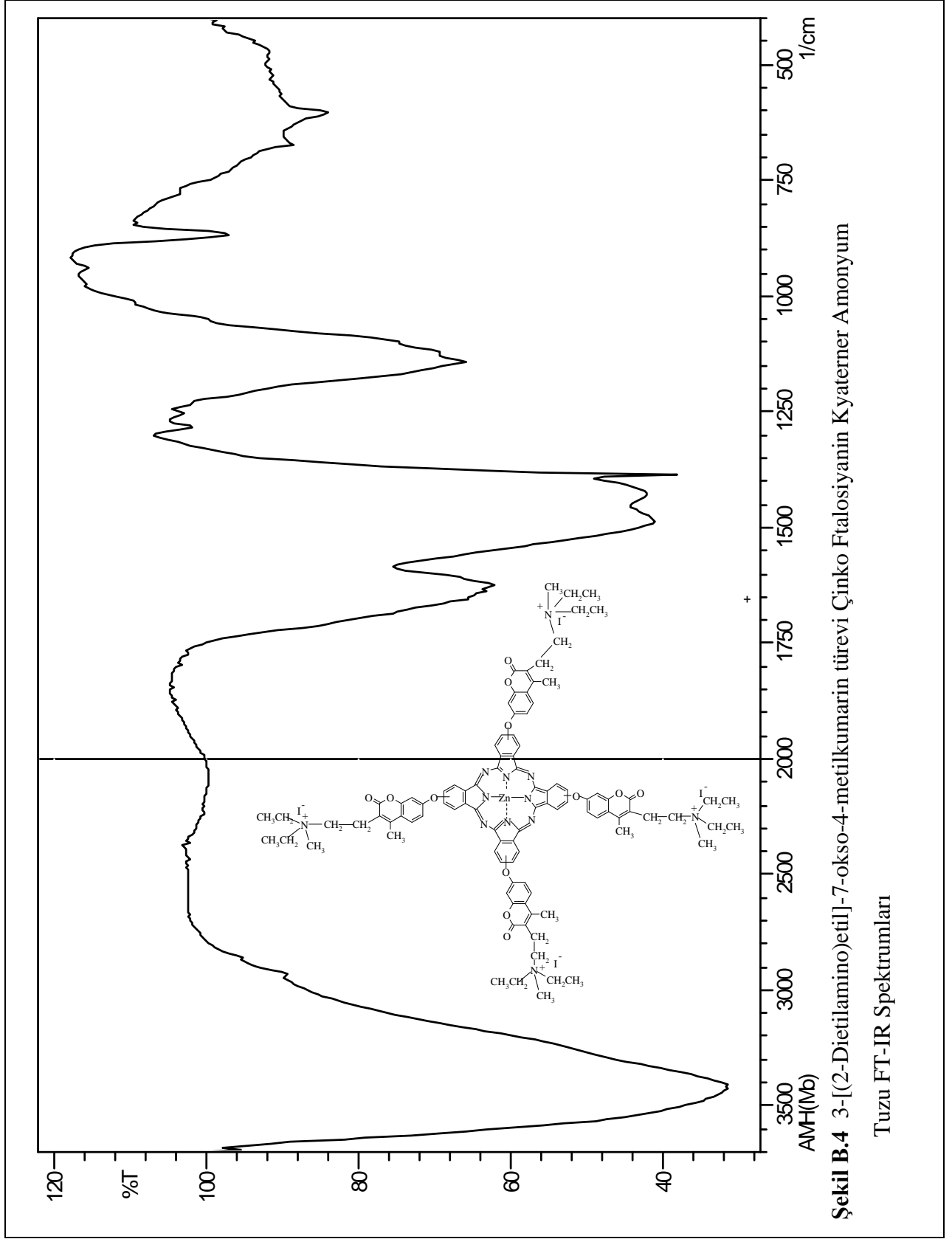
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR
SPEKTRUMLARI**



Şekil B.1 3-[3-(2-Dietilamino)etil]-7-[3,4disiyanofenoksi]-4-metilkumarin FT-IR Spektrumu



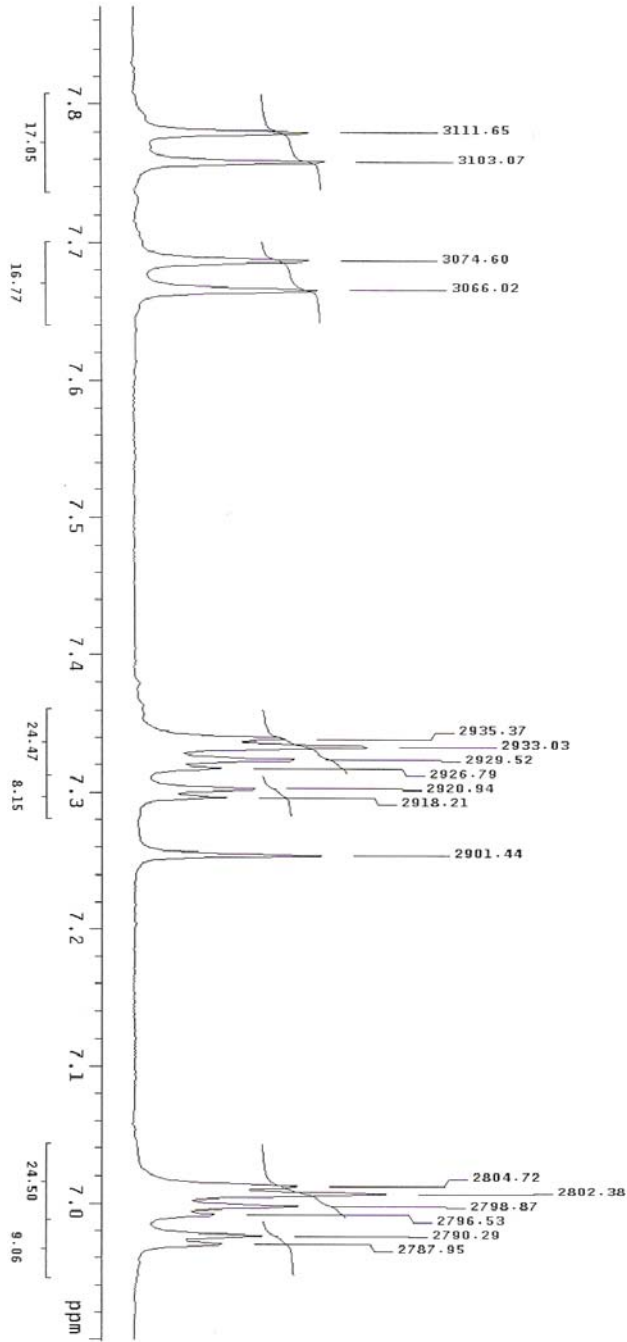




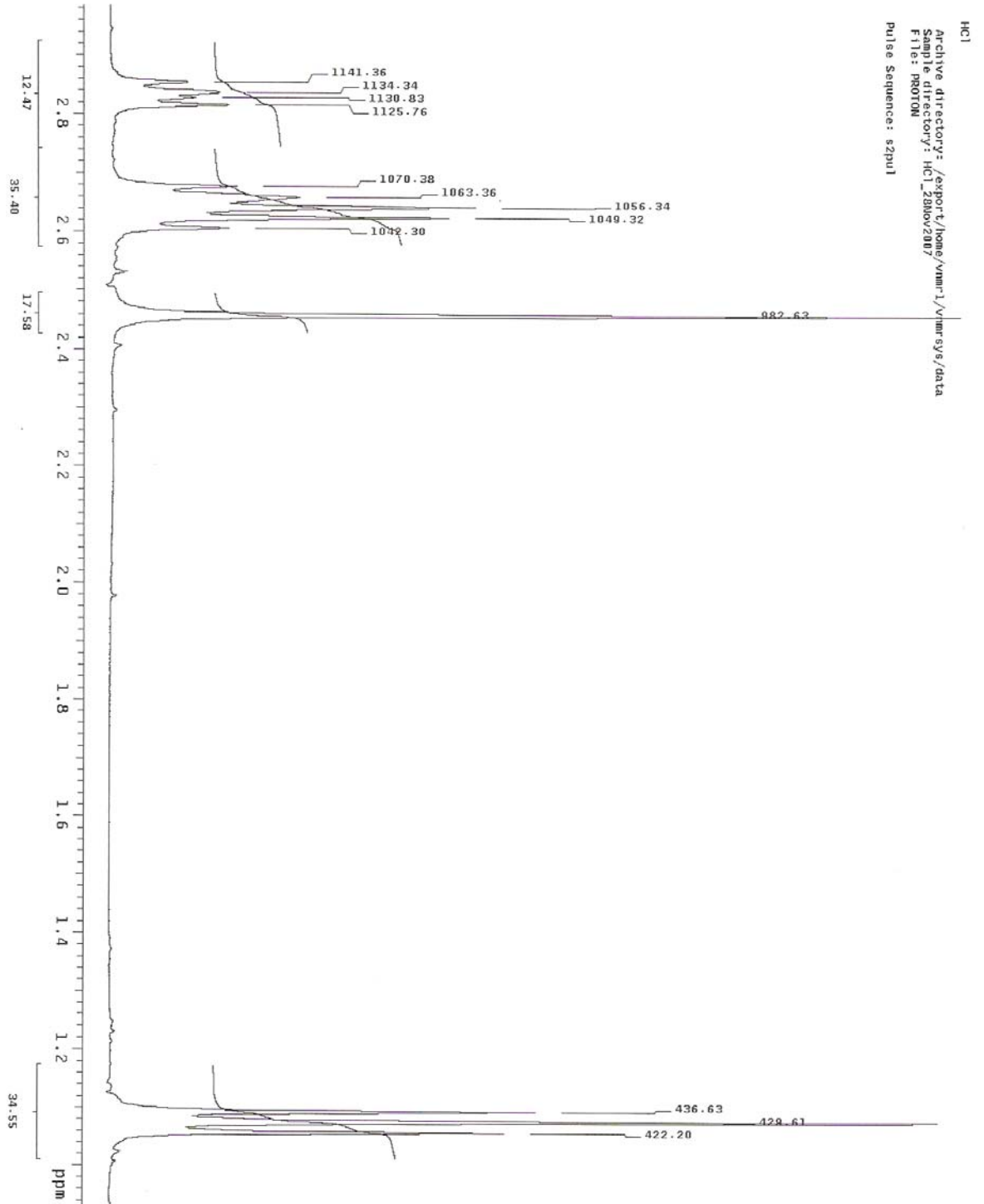
Şekil B.4 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Çinko Ftalosiyanın Kyaterner Amonyum Tuzu FT-IR Spektrumları

EK-C

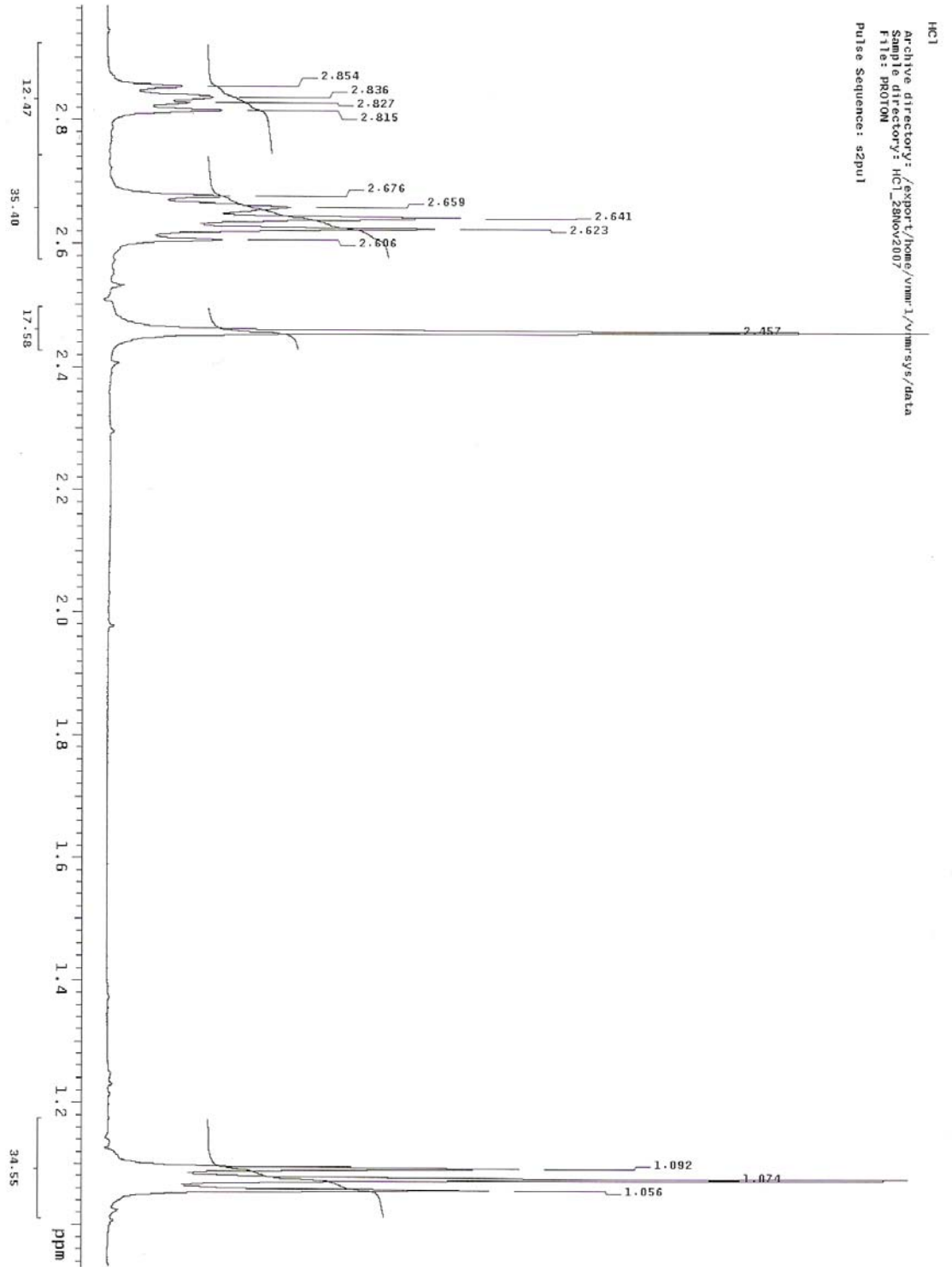
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT ¹H-NMR
SPEKTRUMLARI**



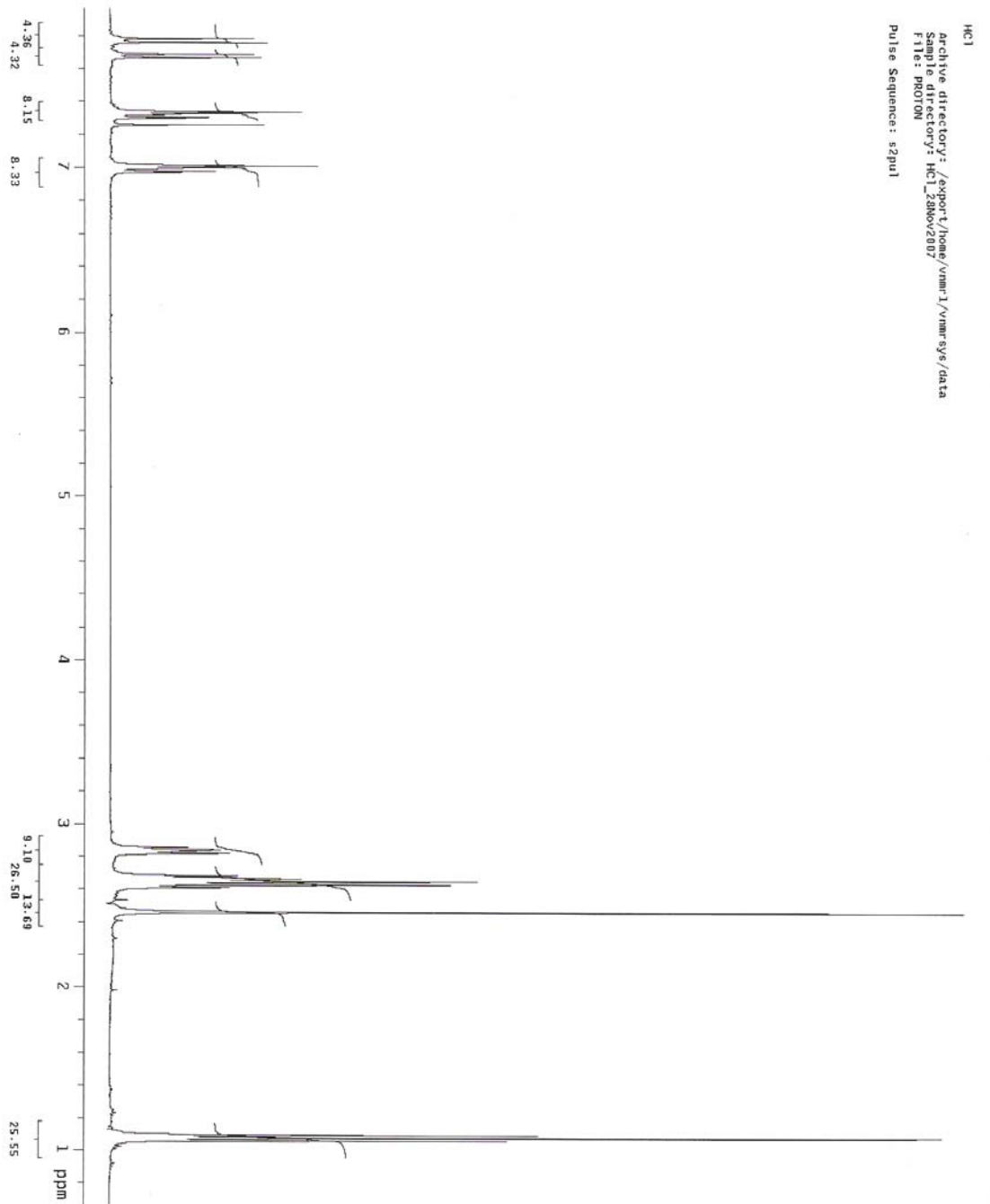
Şekil C.1 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilkumarin ¹H-NMR Spekturumu



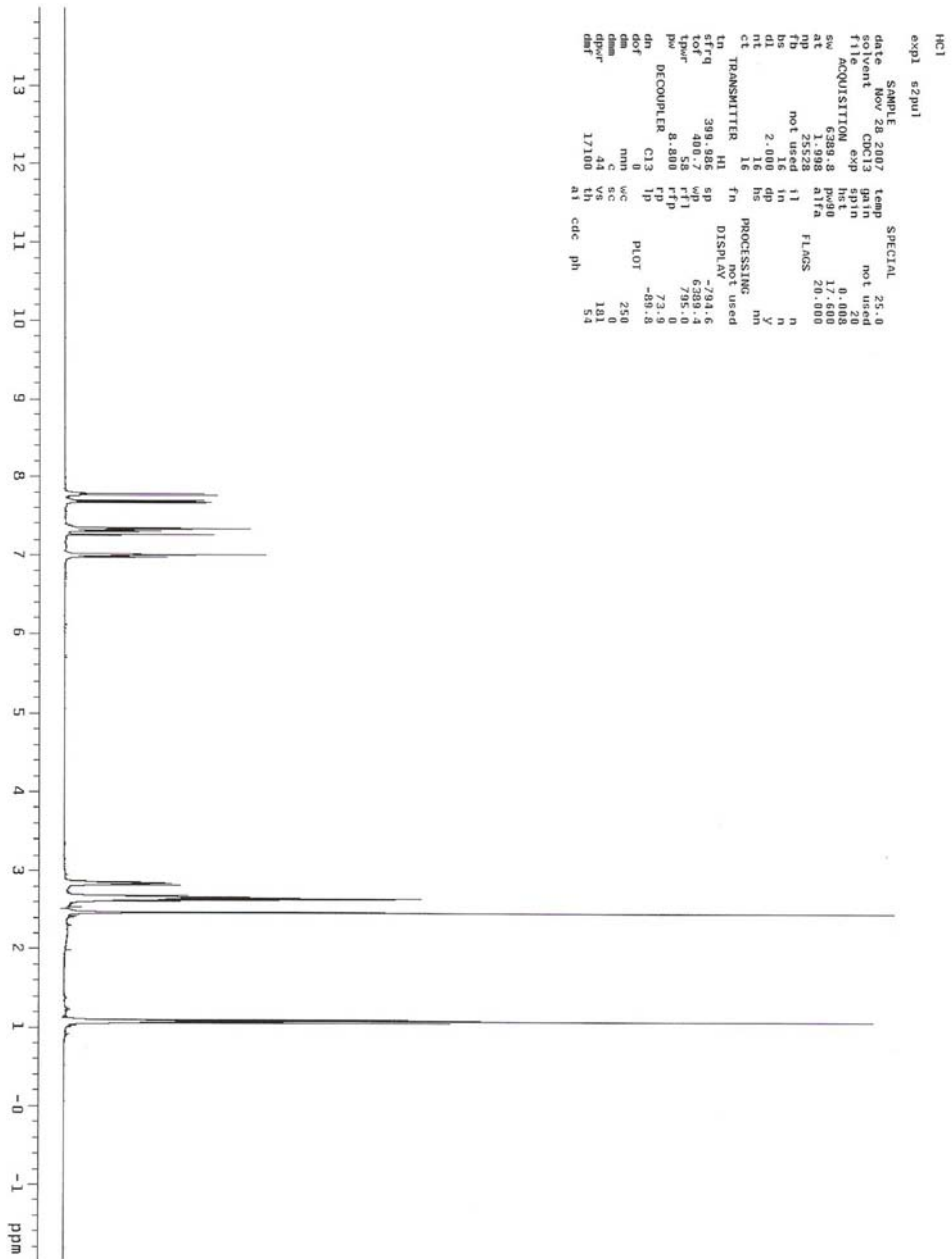
Şekil C.2. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilkumarin ¹H-NMR Spekturumu



Şekil C.3. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilkumarin ¹H-NMR Spekturumu



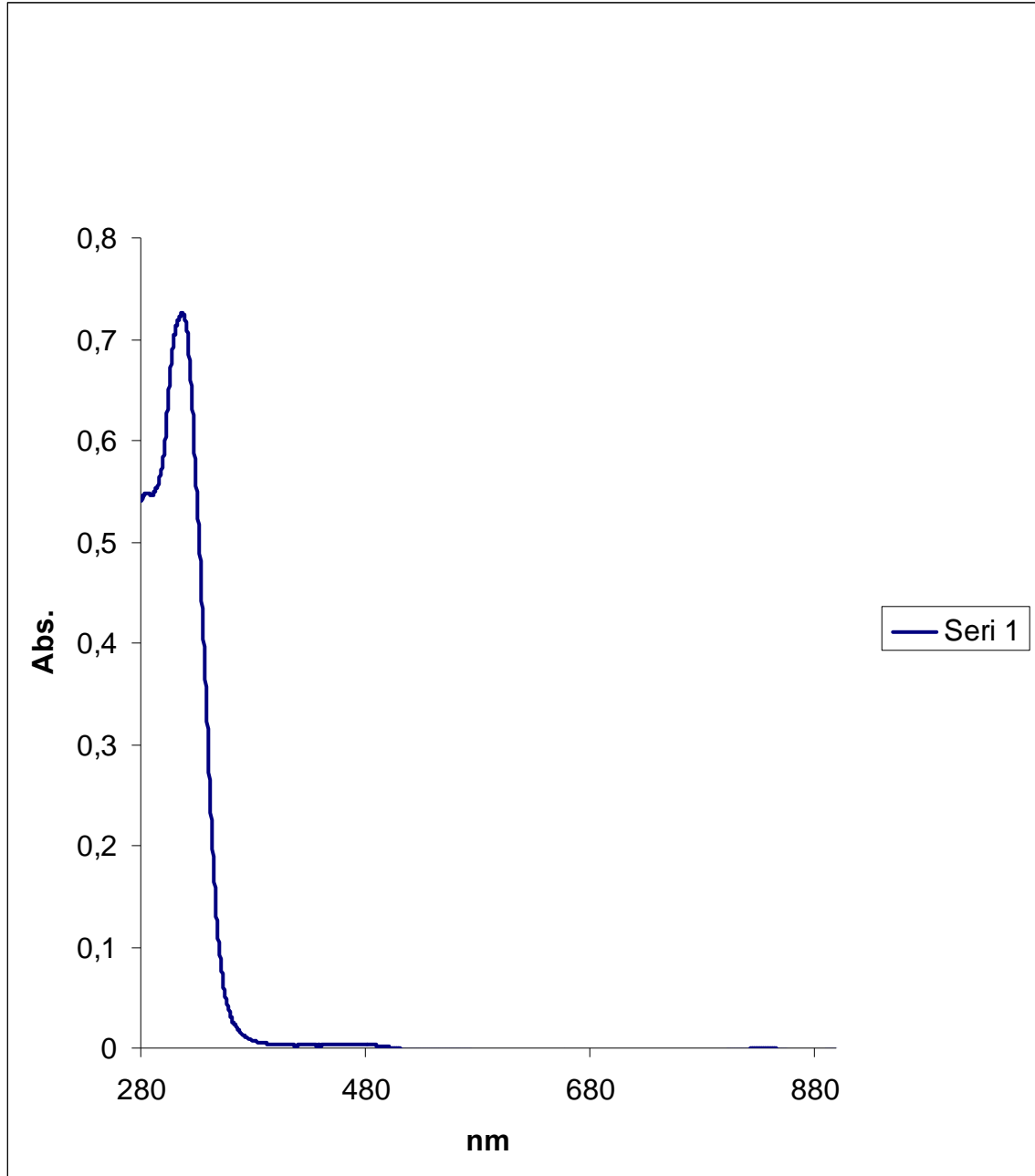
Şekil C.4. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilumarin ^1H -NMR Spekturumu



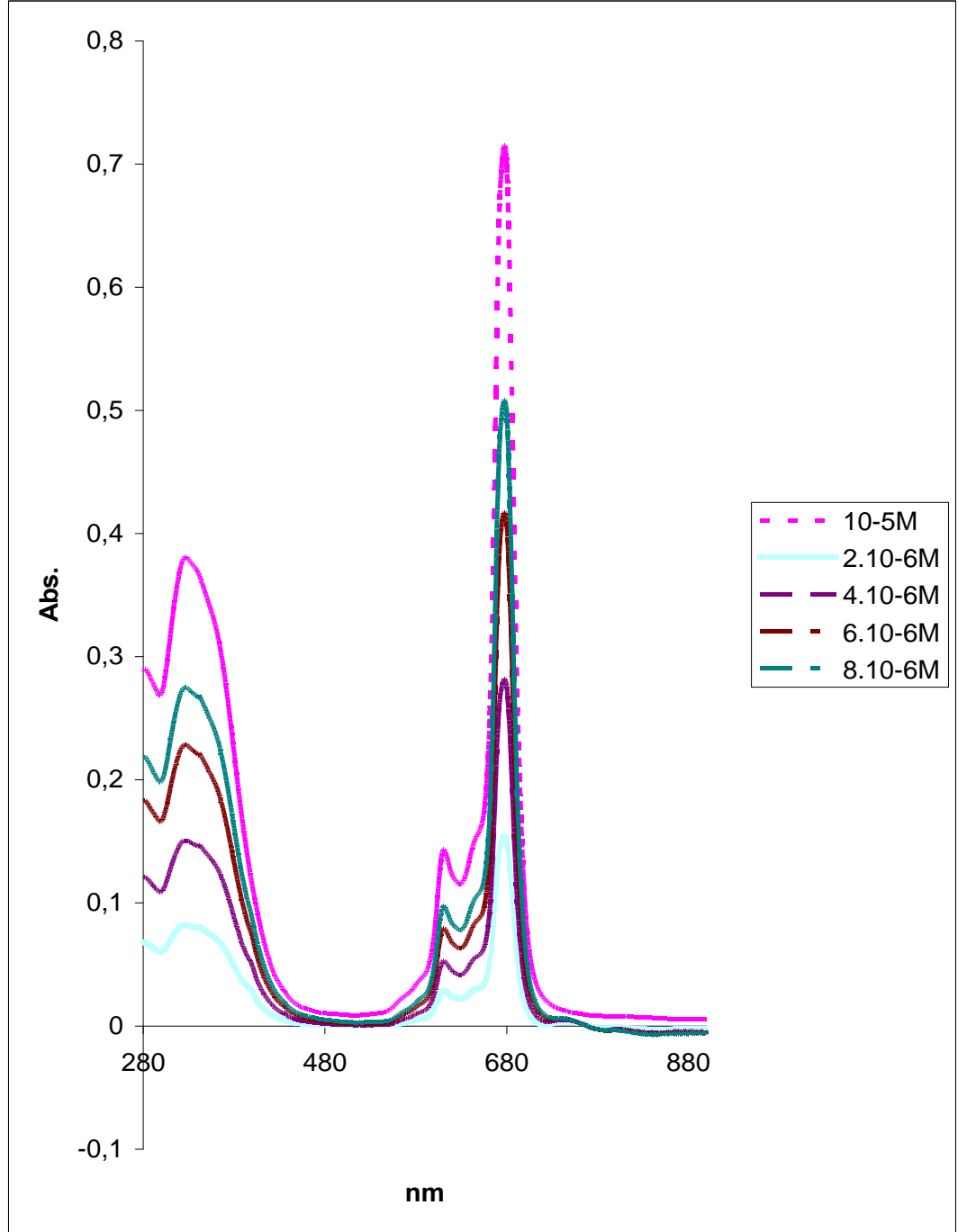
Şekil C.5. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilumarin ¹H-NMR Spekturumu

EK-D

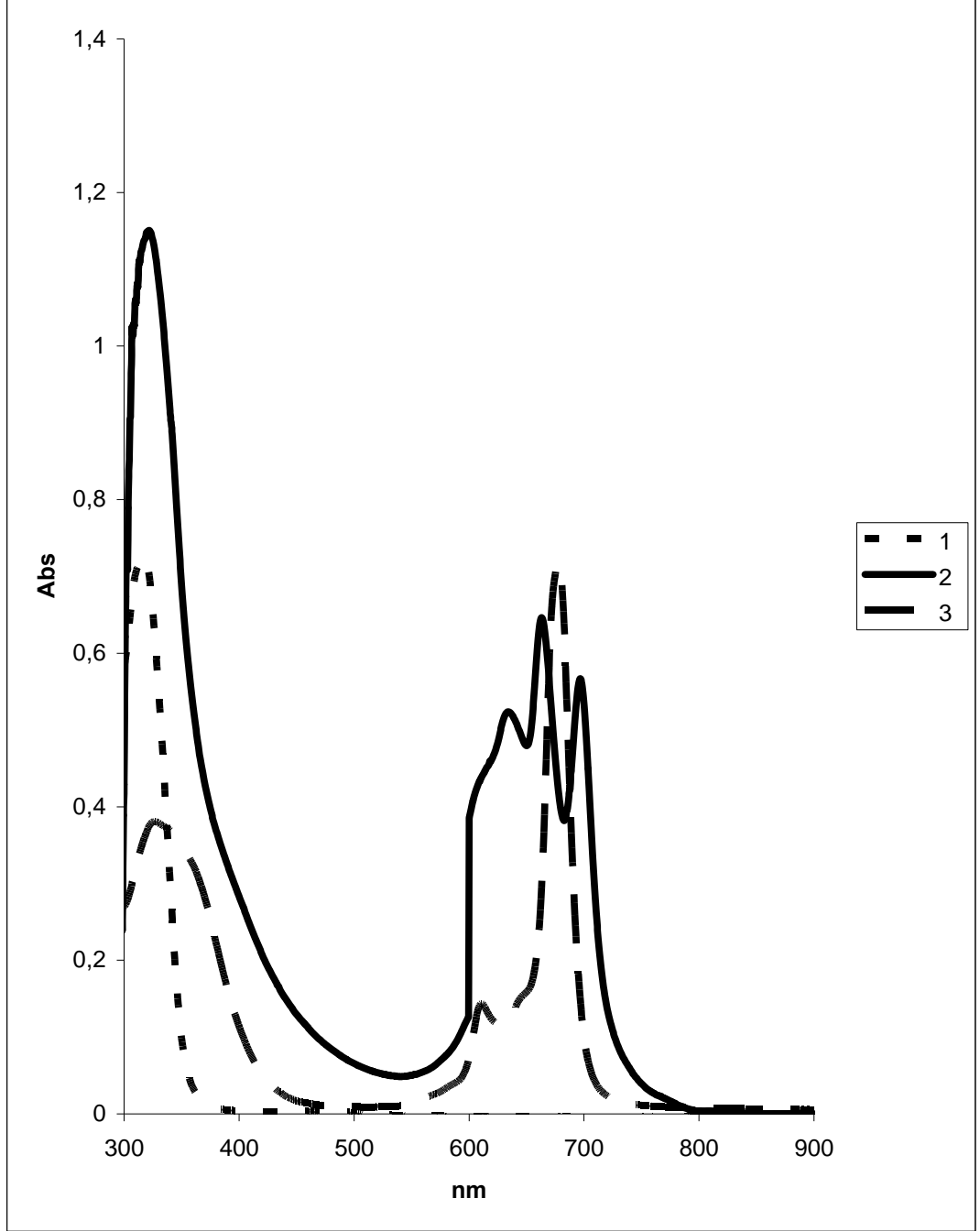
**SENTEZLENEN BİLEŐIKLERE AİT UV-VİSİBLE
SPEKTRUMLARI**



Şekil D.1 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilkumarin
UV-Visible Spektrumu (CHCl_3 , 10^{-5}M)

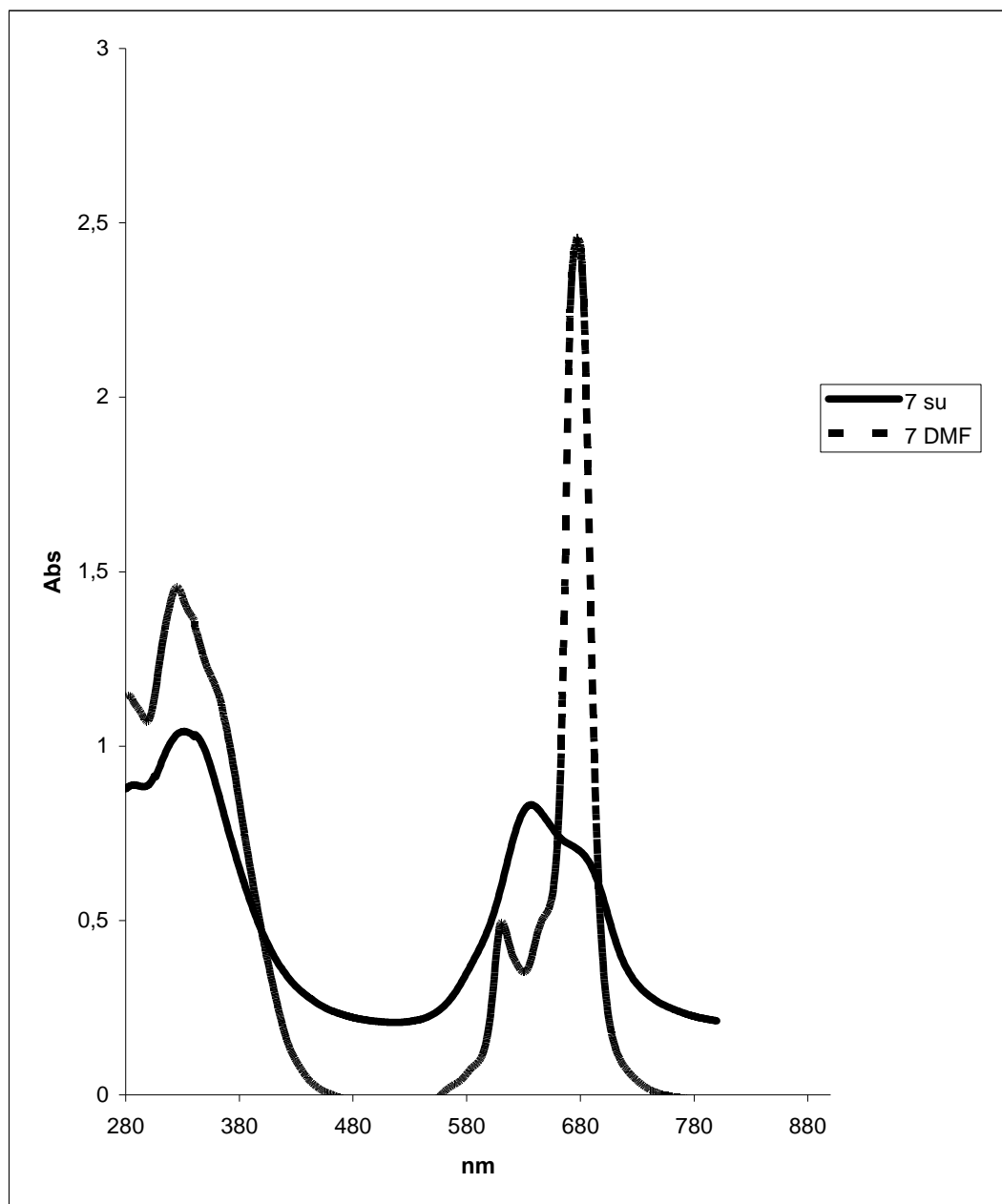


Şekil D.2. 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko (II) Metalli Ftalosiyanin UV-Visible spektrumu (DMF, 10⁻⁵, 8.10⁻⁶, 6.10⁻⁶, 4.10⁻⁶, 2.10⁻⁶M)

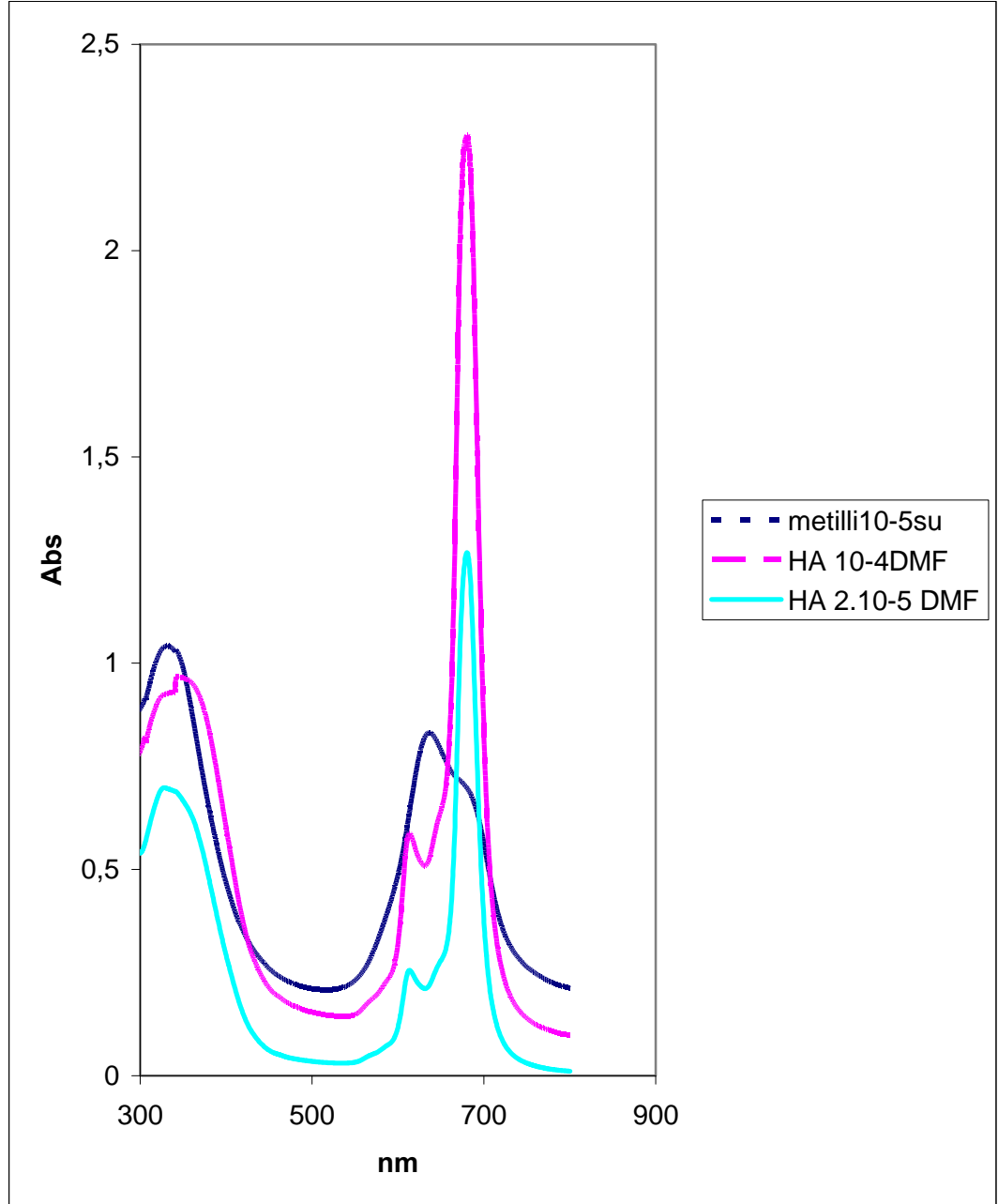


Şekil D.3 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin

UV-Visible Spektrumu [(1)Ligand CHCl_3 10^{-5}M , (2)MetalsizPc CH_3COOH 10^{-5}M , (3)ZnPc DMF 10^{-5}]



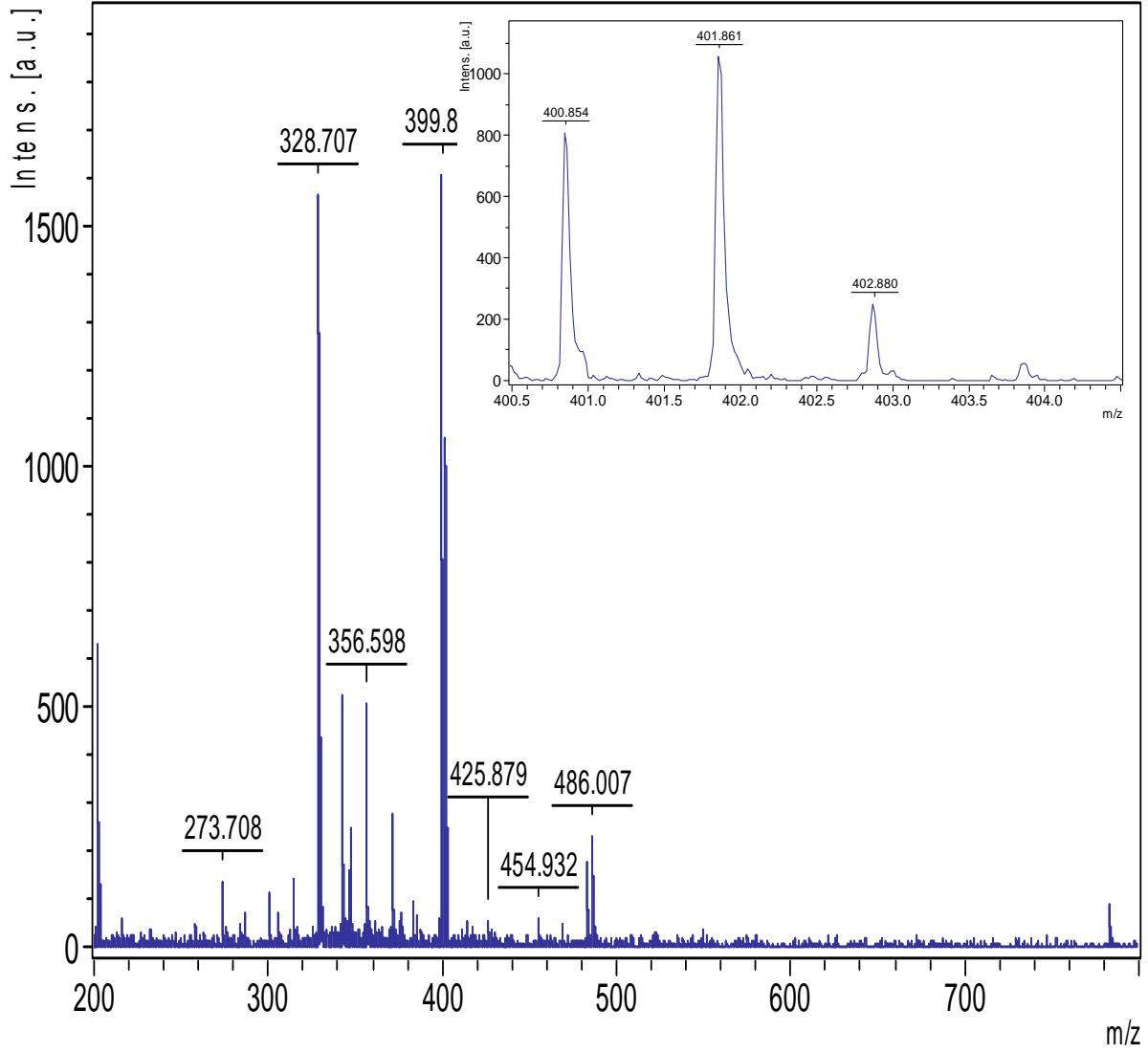
Şekil D.4 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-2-(2-(dietilamino)etil-3-(2-(hekziloksi)but-2-enoat' UV- Visible Spektrumu



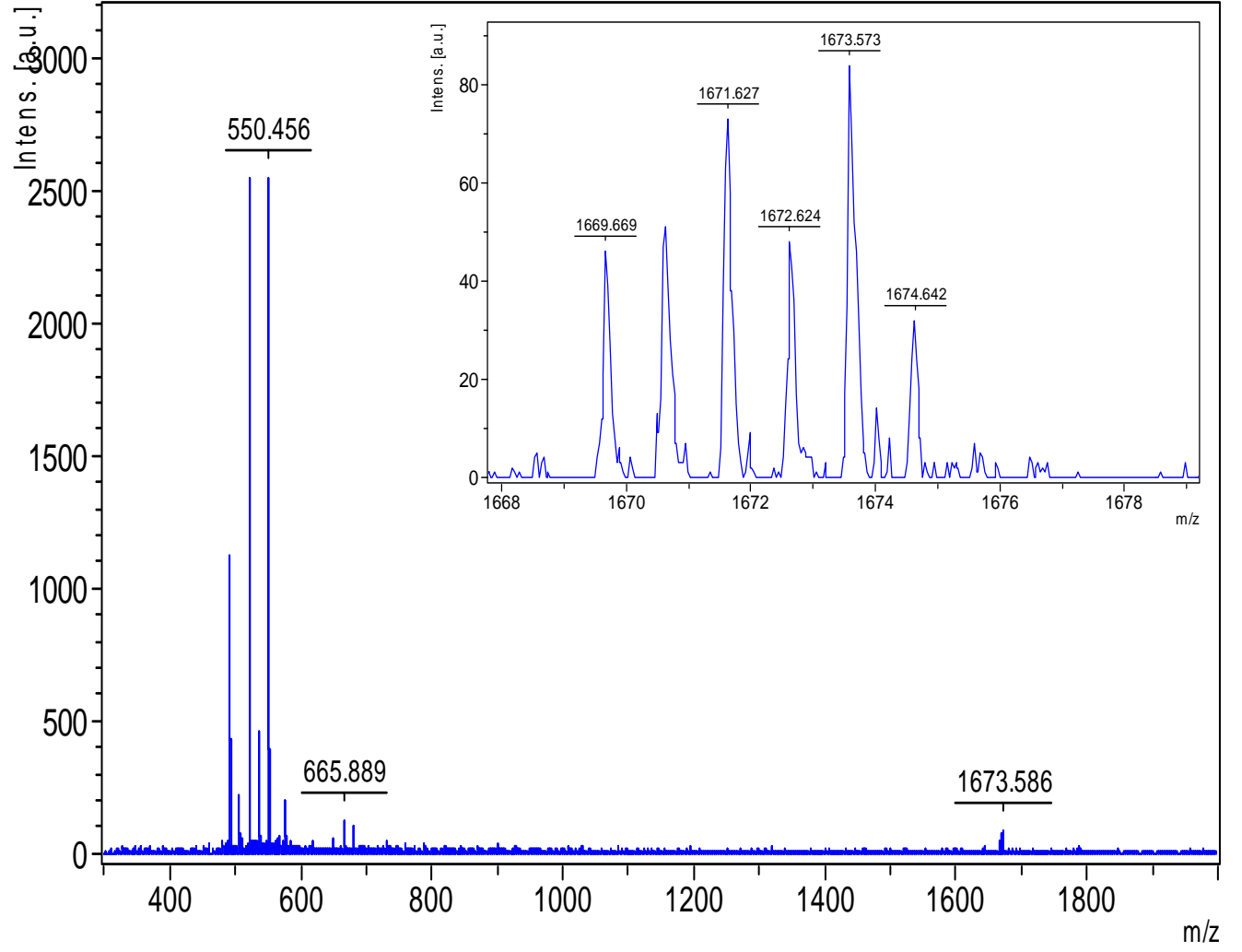
Şekil D.5 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin Türevi Çinko Ftalosiyanınin Kuaterner Amonyum Tuzunun UV-Visible Spekturumu (- - - -) $H_2O 10^{-5}$

EK-E

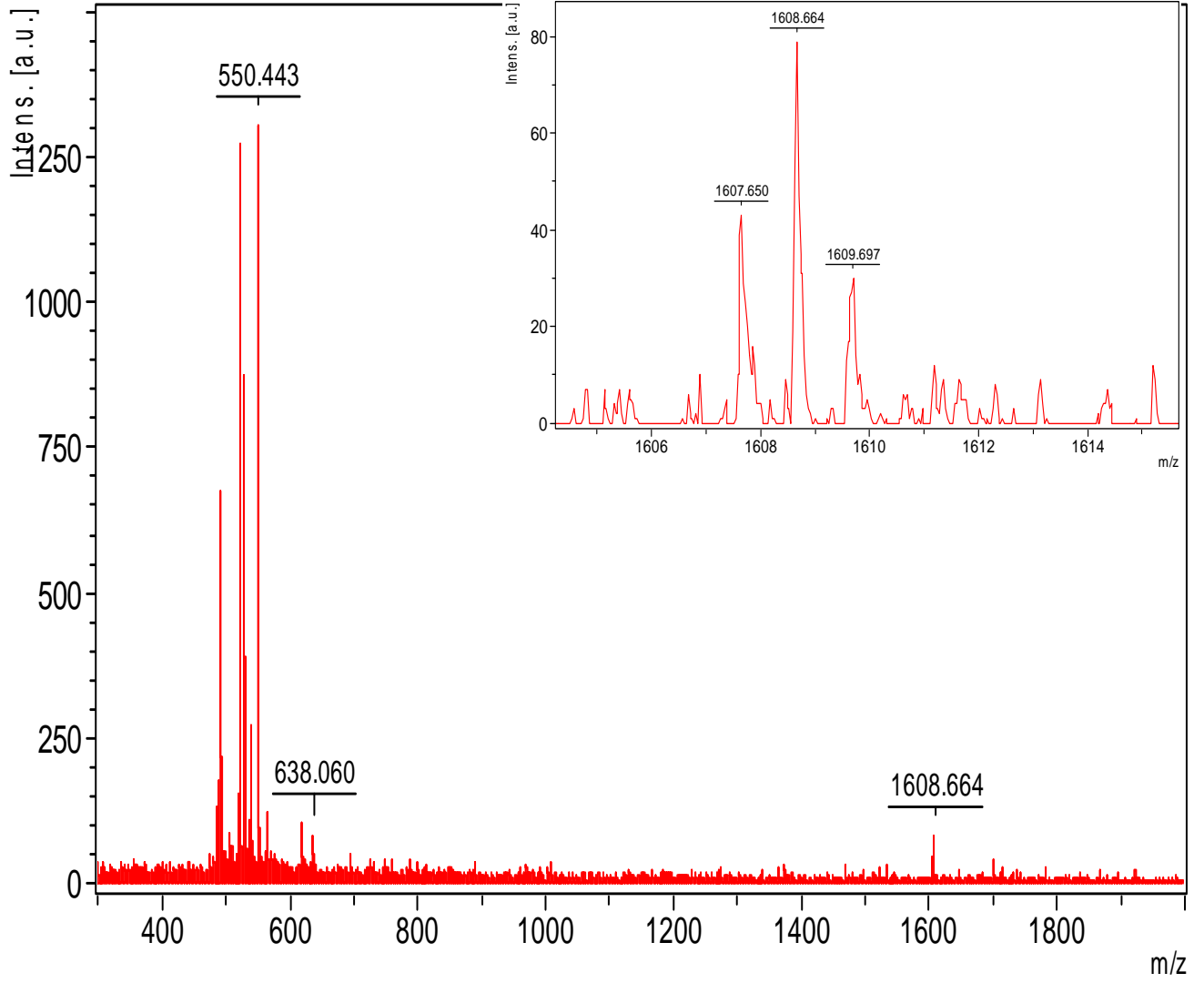
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE KÜTLE
SPEKTRUMLARI**



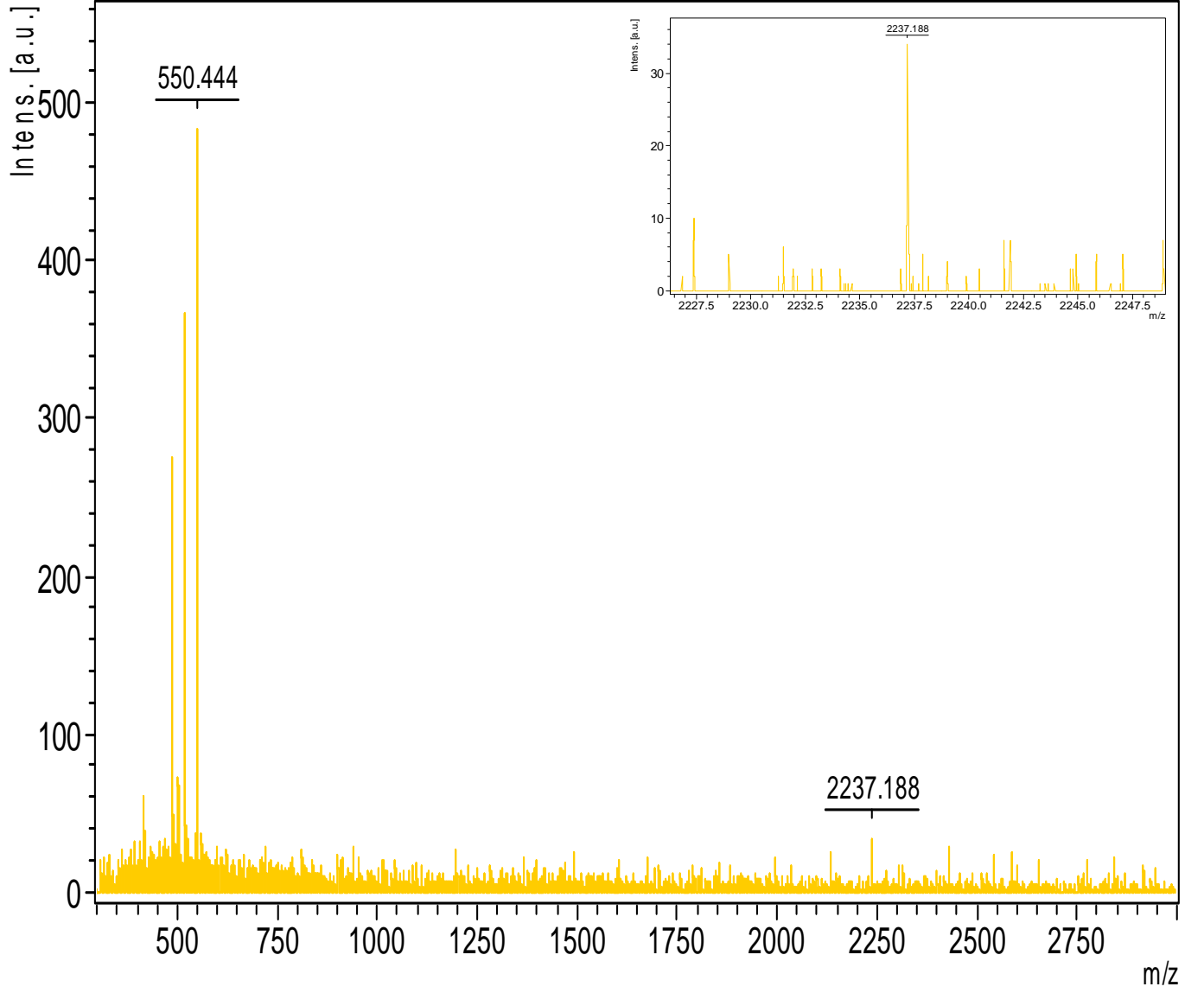
Şekil E-1 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-[3,4-disiyanofenoksi]-4-metilkumarin (2) Kütle Spektrumu



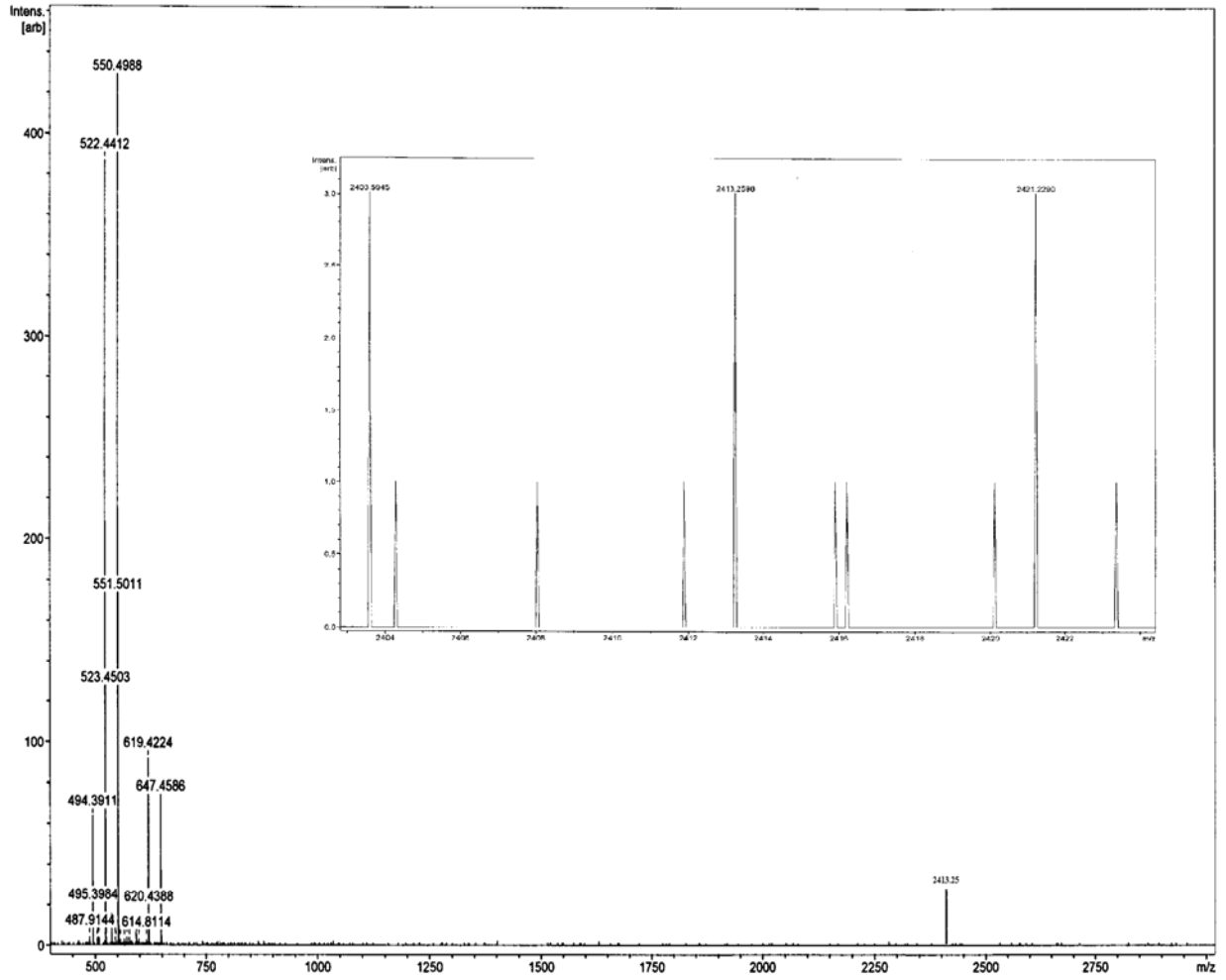
Şekil E.2. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Çinko Ftalosiyenin (3) Kütle Spektrumu



Şekil E.3. 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Metalsiz Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



Şekil E.4 3-[(2-Diethylamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi Çinko Ftalosiyenin Kuarterner Amonyum Tuzu Kütle Spektrumu



Şekil E.5 2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-heksil-2-(2-(diethylamino)etil-3-(2-(heksiloksi)but-2-Enoat
Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzin’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana’da tamamladı. 2004 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2006 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı’na Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi.