

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

**ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT TÜREVİ
BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Eyüp DUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Mustafa BULUT**

İSTANBUL 2009

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT TÜREVİ
BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Eyüp DUR
(141102620070194)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof.Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma, Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat birimleri içeren bazı metalli (Zn, Co, Cu, Ni) ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlerini ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, önerileri ve yol göstericiliği ile bize her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Mustafa BULUT'a, sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca gösterdikleri yardım, anlayış ve birçok durumda yararlandığım engin tecrübelerinden dolayı değerli hocalarım; Sayın Doç. Dr. Ümit SALAN' a, Meryem ÇAMUR' a, A. Aslı ESENPINAR' a, Dr. Zafer ODABAŞ' a, Arş. Gör. Selçuk ALTUN' a

Benden hiçbir desteği esirgemeyen değerli dostum ve çalışma arkadaşım Aydın ALEMDAR' a

Laboratuar çalışmalarım ve bilimsel hazırlık aşamasında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma;

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemde çok büyük emeği bulunan, maddi ve manevi her türlü sıkıntılarımı paylaşan sevgili AİLEME' e sonsuz minnnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

TEMMUZ, 2009

Eyüp DUR

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
YENİLİK BEYANI	xi
SEMBOLLER	xii
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİLLER	xiv
TABLolar	xxv
BÖLÜM I.	1
GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II	2
GENEL BİLGİLER	2
II.1 KUMARİNLER	2
II.1.1 Kumarinlerin Sınıflandırılması	4
II.1.2 Benzen Halkası Sübstitüe Kumarinler	4
II.1.2.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler	5
II.1.3 α -Piron Halkası Sübstitüe Kumarinler	6
II.1.4 Benzen Halkası ve Piron Halkası Sübstitüe Kumarinler	6
II.1.5 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu Sonucu Meydana Gelen Kumarinler	7
II.1.6 Dimer Kumarinler	8
II.2. KUMARİN VE KROMONLARI AYIRT ETME METODLARI	8
II.3. KUMARİNLERİN SENTEZ METODLARI	11
II.3.1 Perkin Reaksiyonu	11
II.3.2 Pechmann Reaksiyonu	12
II.3.3 Wittig Reaksiyonu	14
II.3.4 Reformatsky Tepkimesi	16

II.3.5 Knoevenagel Reaksiyonu	17
II.3.6 Halka Kapanma Metatez Metodu	18
II.3.7 Diğer Kumarin Sentez Metodları	19
II.4 KUMARİN SİSTEMİNDE SÜBSTİTÜSYON	24
II.4.1 Açıl- ve Formil- Kumarinler	24
II.4.2 Nitrolama	25
II.4.3 Halojenleme.....	27
II.4.4 Sülfolama.....	27
II.4.5 Alkilasyon.....	27
II.5 KUMARİNLERİN SENTETİK OLARAK KULLANIMLARI.....	28
II.5.1 Kumaronlar.....	28
II.5.2 Furanokumarinler (furokumarinler).....	28
II.5.3 Kumarino- α -pironlar	29
II.5.4 Kumarinlerin Grignard Reaktifleri ile Muamele Edilmesi	30
II.5.5 Kumarinlerden Taç Eterlerin Sentezi.....	30
II.6 KUMARİNLERİN GENEL BİYOLOJİK ETKİLERİ	31
II.7 3-KARBOKSİ KUMARİNLER	32
II.7.1 3-Karboksikumarin Türevlerinin Farklı Metodlarla Sentezleri.....	33
II.7.2 3-Karboksikumarin Türevlerinin Bazı Sentetik Uygulamaları	35
II.8 3-KARBOKSİ KUMARİN TÜREVLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ.....	38
II.9 KUMARİNLERDE YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ.....	40
II.9.1 Kumarinlerin Kalitatif Tayinleri.....	40
II.9.2 Kumarinlerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini.....	41
II.10 FTALOSİYANİNLER.....	53
II.10.1 Genel Ftalosiyanın Sentez Metodları.....	57
II.11 FTALOSİYANİNLERİN OLUŞUM MEKANİZMASI	64
II.12 FTALOSİYANİNLERİN SINIFLANDIRILMASI	66
II.12.1 Tetrasübstitüe Ftalosiyanınler.....	66
II.12.2 Oktasübstitüe Ftalosiyanınler	70
II.12.3 Hekzasübstitüe Ftalosiyanınler.....	71
II.12.4 Çok Çekirdekli Ftalosiyanınler.....	72
II.12.5 Sandviç (Double-Decker) Ftalosiyanınler.....	73

II.12.6 Dendritik Ftalosiyeninler.....	74
II.12.7 Subftalosiyeninler.....	75
II.12.8 Süperftalosiyenin.....	76
II.13 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRILMASI	76
II.14 FTALOSİYANİNLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	79
II.14.1 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri.....	79
II.14.2 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	81
II.15 FTALOSİYANİNLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ.....	83
II.16 KUMARİN BİRİMİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER	85
II.17 FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ.....	88
II.17.1 Ftalosiyeninlerin İnfrared (FT-IR) Spektrumları.....	88
II.17.2 Ftalosiyeninlerin Kütle Spektroskopisi.....	89
II.17.3 Ftalosiyeninlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	90
II.17.4 Ftalosiyeninlerin UV-vis Spektrumları.....	91
II.17.5 Ftalosiyeninlerin Floresans Spektroskopisi.....	92
II.18 FTALOSİYANİNLERİN UYGULAMA ALANLARI	98
II.18.1 Kimyasal Sensör	98
II.18.2 Elektrokromik Görüntüleme	98
II.18.3 Optik Veri Depolama	98
II.18.4 Katalizör Uygulamaları.....	99
II.18.5 Boyama	99
II.18.6 Fotodinamik Terapi (PDT).....	100
BÖLÜM III.....	105
III.1 DENEYSEL BÖLÜM	105
III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	106
III.2.1 3-Nitroftalimid sentezi (1)	106
III.2.2 3-Nitroftalamid Sentezi (3).....	107
III.2.3 3-Nitroftalonitril sentezi (4).....	108
III.2.4 4-Nitroftalimid Sentezi (5).....	109
III.2.5 4-Nitroftalamid Sentezi (6).....	110
III.2.6 4-Nitroftalonitril Sentezi (7).....	111

III.2.7	Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat (8).....	112
III.2.8	Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Sentezi (9)....	113
III.2.9	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (10)	118
III.2.11	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) (11) Sentezi	121
III.2.12	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) (12) Sentezi	124
III.2.13	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) (13)	127
III.2.14	Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat Sentezi (14).....	129
III.2.15	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (15) Sentezi	134
III.2.16	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (16) Sentezi	137
III.2.17	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi	140
III.2.18	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (18) Sentezi	142
III.2.19	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) Sentezi	145
III.2.20	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) Sentezi	148
BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME		151
IV.1	ETİL 7-(3,4-DİSİYANOFENOKSİ)KUMARİN-3-KARBOKSİLAT	153
IV.2	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II).....	153
IV.3	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO KOBALT (II).....	155

IV.4	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO BAKIR (II)	155
IV.5	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO NİKEL (II)	156
IV.6	ETİL 7-(2,3-DİSİYANOFENOKSİ)KUMARİN-3-KARBOKSİLAT (14).....	156
IV.7	1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II).....	157
IV.8	1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO KOBALT (II).....	159
IV.9	1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO BAKIR (II)	160
IV.10	1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT]FTALOSİYANİNATO NİKEL (II).....	160
IV.11	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLİK ASİT]FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II)	161
IV.12	2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[7-OKSOKUMARİN-3-(MORFOLİN-4-KARBONİL)]FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II).....	162
KAYNAKLAR		164
EK		183
ÖZGEÇMİŞ		189

ÖZET

ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kumarinler (2H-chromen-2-ones) yapısında heteroatom olarak oksijen içeren ve bitkilerde doğal olarak oluşan heterohalkalı bileşiklerdir. Kumarin birimi içeren pek çok bileşik; mantarlara karşı (antifungal), pıhtılaşmayı önleyici (antikoagülant), damar genişletici (vazodilatör), fotoduyarlastırıcı (fotosensizer), sedatif, antimikrobiyal ve anti-HIV gibi pek çok biyolojik aktiviteye sahiptirler. Biyolojik aktivitelerinin yanı sıra, kumarinler besin ve kozmetik maddelerinin üretiminde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. 7-Hidroksikumarin türevleri floresans özelliklerinden dolayı; lazer ve optik aydınlatma uygulamalarında da kullanılabilmektedir.

Diğer yandan, konjuge 18π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyanın bileşikleri de, yararlı kullanım alanlarından dolayı, pek çok bilimsel çalışmada incelenmektedir. Ftalosiyanınlarla ilgili yapılan birçok bilimsel çalışmada, ftalosiyanın yapısına periferel olarak bağlı olan fonksiyonel süstitüentlerin, makrohalkaya olan etkileri incelenmektedir. Bunun yanı sıra, ftalosiyanınların son zamanlarda fotodinamik terapi, gaz sensör özellikleri ve solar hücre uygulama potansiyelleri de önemli araştırma alanları olmaktadır.

Ftalosiyanınların yapısal özellikleri, makrohalkaya periferel olarak bağlanan değişik fonksiyonel süstitüentlerin sayesinde değiştirilebilir olması, onların kumarinler gibi geniş uygulama alanına sahip bileşikler ile süstitüe olduğu pek çok çalışma için esin kaynağı olmaktadır. Ftalosiyanınlere kumarin birimlerinin süstitüe olması sonucu elde edilen yeni tip ftalosiyanın bileşiklerinin yapısal özelliklerinde önemli değişmelere neden olduğunu kanıtlayan pek çok çalışma sunulmuştur.

Deneyisel çalışmalarda, öncelikle 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra, Knoevenagel reaksiyonuna göre sentezlenen Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiği ile 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinin ayrı ayrı reaksiyonu sonucu, sırası ile Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat ve Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-

karboksilat bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden de Zn, Co, Cu, Ni metalleri içeren ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca, Etil 7-(3,4-disiyanoftenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinden sentezlenen Zn metalli ftalosiyenin bileşiği asidik ortamda hidroliz edilerek, periferik kumarin birimlerinin 3 pozisyonlarında ester grupları karboksilik asit gruplarına dönüştürülmüştür. Daha sonra bu bileşiğin morfolin ile reaksiyonu sonucu, periferik kumarin birimlerinin 3 pozisyonunda amit grupları olan Zn metalli ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri organik solventlerde yıkanarak saflaştırılmıştır.

Yeni sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle spektrumlarıyla aydınlatıldı.

TEMMUZ, 2009

Eyüp DUR

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES WITH FOUR ETHYL 7- OXOCOUMARIN-3-CARBOXYLATE SUBSTITUENTS

Coumarins (2H-chromen-2-ones), belong to a very large class of oxygen heterocycles found in nature. Compounds containing a coumarin moiety display a broad spectrum of biological activities such as antifungal, anticoagulant, vasodilator, dermal, photosensitizing, sedative, antimicrobial, anti-inflammatory, anti-HIV activities. Moreover, coumarins are widely used as additives in food and cosmetics, dispersed fluorescent, laser dyes, optically brightening agents.

Phthalocyanines (Pcs), nitrogen containing planar 18π -electron heterocyclic conjugated compounds, have been the subject of intense research. Emphasis in this area has recently switched to the exploration of practical usefulness of functionalized Pc molecules. Research is now focused on the investigation of their conductive, catalytic, photocatalytic and electrochromic properties when a simple functional unit (e.g., redox-active, photo-active, catalytic) is attached to the periphery of a phthalocyanine core. Pcs have found application as dyes and pigments. Also many other applications have appeared recently including photodynamic therapy, gas sensors and solar cell technology.

Coumarins can also be used as intermediates for the synthesis of other useful molecules such as Pcs. Within the class of 7-hydroxycoumarins that typically display favorable fluorescence and lasing properties, the derivatives that bear an additional carboxylate substituents at the 3-position have several differentiating properties. The coumarins contain a lactone ring, which is involved in pharmaceutical activity. 7-Hydroxycoumarins allow the binding of this structure to a Pc via a phenoxy bond. This covalent binding should not affect significantly the biological activity of the coumarin moiety. The combined structure of the coumarin and Pc may be a potential candidate molecule in the application of photodynamic therapy. In view of the biological importance of both coumarins and Pcs, it is worthwhile to combine these two functional molecules into a single compound via synthetic methodology and to

prepare and characterize their Co and ZnPc derivatives, which may also exhibit biological activities.

In this study, we have been concerned with the synthesis and characterization of novel, soluble metallo phthalocyanines [MPc, M: Zn, Co, Cu and Ni] carrying ethyl 7-oxocoumarin-3-carboxylate substituents on the peryphery and examined their spectral data as well. In addition, the ethyl carboxylate functional group was reacted with morpholine after having reacted with thionyl chloride. The novel phthalocyanines were purified by washing with some organic solvents.

Novel compounds were characterized by UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR and Mass spectroscopy.

JULY, 2009

Eyüp DUR

YENİLİK BEYANI

ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT TÜREVİ BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat **(9)** ve Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat **(14)** , bu bileşikler kullanılarak sentezlenen metalli ftalosiyanın [(EK bölümünde açık formülleri ve isimleri belirtilmiştir) **(10)-(13), (15)-(18)** ve **(19), (20)**] bileşikleri şimdiye kadar sentezi ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olup periferik olarak kumarin birimleri içeren ftalosiyanın kompleksleridir. Bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, Kütle ve Floresans spektral analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

TEMMUZ, 2009

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Eyüp DUR

SEMBOLLER

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

KISALTMALAR

HNO₃	Nitrik asit
KMnO₄	Potasyum permanganat
H₂SO₄	Sülfürik asit
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
KBr	Potasyum bromür
THF	Tetrahidrofuran
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
PDT	Fotodinamik Terapi
EM	Emisyon
EX	Uyarma

ŞEKİLLER

	SAYFA
Şekil II.1 Sübstitüe olmamış benzo- α -piron ve benzo- γ -piron.....	2
Şekil II.2 Olgunlaşmış tonka fasulyesi.....	3
Şekil II.3 Mono-sübstitüe kumarinler.....	3
Şekil II.4 Di-sübstitüe kumarinler.....	3
Şekil II.5 Bazı tri-sübstitüe kumarin türevleri.....	3
Şekil II.6 α -Piron halkası sübstitüe olmuş bazı kumarin türevleri ve sentezleri.....	4
Şekil II.7 Benzen halkası ve piron halkası sübstitüe bazı kumarinler ve sentezleri.....	6
Şekil II.8 Bitki kökenli bazı furanokumarinler.....	7
Şekil II.9 Bitki kökenli bazı piranokumarinler.....	7
Şekil II.10 Bazı dimer kumarin türevleri.....	8
Şekil II.11 Bazı biyolojik olarak aktif dimer kumarin türevleri ve sentezleri.....	8
Şekil II.12 Kumarin piron halkasının alkali ortamda hidrolizi.....	9
Şekil II.13 Kromon piron halkasının alkali ortamda hidrolizi.....	9
Şekil II.14 Bazı kumarin ve kromon türevlerinin uv-absorbsiyon spektrumları.....	10
Şekil II.15 Perkin reaksiyonu genel mekanizması.....	11
Şekil II.16 Perkin reaksiyonu ile salisil aldehitten kumarin sentezi.....	11
Şekil II.17 Perkin reaksiyonu ile sentezlenen dinitril yapısı içeren fonksiyonel kumarin sentezi.....	12
Şekil II.18 Pechmann reaksiyonu ile 7-hidroksikumarin (umbelliferon) sentezi.....	12
Şekil II.19 Pechmann reaksiyonu ile 4-metilkumarin sentezi.....	12

Şekil II.20 Pechmann kondenzasyonu ile sentezlenen ve antioksidan özelliği olan bazı 4. pozisyonu süstitüe kumarinler.....	13
Şekil II.21 4. Pozisyonu alkil halojenür ile süstitüe kumarininin nörotransmitter özelliğe sahip bazı bileşiklerle modifikasyonu.....	14
Şekil II.22 Wittig reaksiyonunun genel mekanizması.....	14
Şekil II.23 Moleküllü wittig reaksiyonu ile bazı kumarin türevlerinin sentezi.....	15
Şekil II.24 Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi.....	16
Şekil II.25 Reformatsky reaksiyonu ile sentezlenen, 3. ve 4. pozisyonu süstitüe kumarinler.....	16
Şekil II.26 1,3-Dikarbonil bileşiğinin kararlı enolat formu.....	17
Şekil II.27 Knoevenagel reaksiyonu genel mekanizması.....	17
Şekil II.28 Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi.....	18
Şekil II.29 Knoevenagel reaksiyonu ile bazı 3. pozisyonu süstitüe kumarinlerin sentezi.....	18
Şekil II.30 Olefin metatezinde genel olarak kullanılan katalizörler.....	19
Şekil II.31 Genel metatez reaksiyonu ve mekanizması.....	19
Şekil II.32 Halka kapama-metatez reaksiyonu ile kumarin sentezi.....	19
Şekil II.33 Sonn tarafından önerilen kumarin sentezi metodu.....	19
Şekil II.34 Weiss ve Merksammer tarafından önerilen kumarin sentezi metodu.....	20
Şekil II.35 Baker tarafından önerilen kumarin sentezi metodu.....	20
Şekil II.36 Smith ve Dobrovolny tarafından önerilen kumarin sentezi metodu.....	20
Şekil II.37 Chakravarti ve majumdar kumarin sentezi metodu.....	21
Şekil II.38 Bert tarafından öne sürülen kumarin sentezi metodu.....	22
Şekil II.39 Kostanecki açılması ile kumarin sentezi.....	23
Şekil II.40 Baylis – Hillman reaksiyonu ile salisik aldehit üzerinden kumarin sentezi.....	23
Şekil II.41 Ultrasonik dalga tekniği ile yapılan bir reaksiyon düzeneği.....	24
Şekil II.42 Homojen ve heterojen bir sistemdeki kaviteasyon kabarcığı.....	24
Şekil II.43 Ultrasonik dalga tekniği ile kumarin türevlerinin sentezi.....	24
Şekil II.44 Bazı açıl- kumarinlerin sentezi.....	25

Şekil II.45 8-Aldehidokumarin ve 6-aldehidokumarin.....	25
Şekil II.46 7-Hidroksi-4-metilkumarin' in nitrolama reaksiyonu ve oluşan izomerik ürün karışımı.....	25
Şekil II.47 Bazı hidroksikumarinlerin ve bazı türevlerinin seçici olarak nitrolanması.....	26
Şekil II.48 Bazı kumarin türevlerinin seryum(IV) amonyum nitrat (CAN) reaktifi ile nitrolanma reaksiyonu.....	26
Şekil II.49 4-Klorometil-7-hidroksikumarin bromlama reaksiyonu.....	27
Şekil II.50 7-Hidroksikumarin türevinin sülfolanasyonu.....	27
Şekil II.51 Disiyanofeniltiyo ve disiyanofenoksi türevi kumarinlerin sentezi.....	28
Şekil II.52 Kumaron sentez reaksiyonu.....	28
Şekil II.53 Furanokumarin sentez reaksiyonu.....	29
Şekil II.54 Açısız kumarino-7,8- α -piron ve lineer kumarino 6,7- α -piron.....	29
Şekil II.55 Kumarinlerin Grignard reaktifi ile reaksiyonu sonucu karbinol üzerinden kroman oluşumu.....	30
Şekil II.56 Kumarin türevleri üzerinden sentezlenen bazı taç eterler.....	30
Şekil II.57 Yağmur ormanlarında yetişen <i>calophyllum lanigerum</i> bitkisi.....	32
Şekil II.58 Potansiyel anti-HIV aktivitesine sahip piranokumarin türevleri.....	32
Şekil II.59 3-Karboksikumarin'in yapısı.....	32
Şekil II.60 3-Karboksikumarin sentezi.....	32
Şekil II.61 7-Hidroksi-3-karboksikumarinin tek aşamada (one-pot) sentezi.....	33
Şekil II.62 3-Karboksikumarin türevlerinin meldrum asiti katalizli sentezi.....	34
Şekil II.63 Heteropoliasit katalizörler kullanarak 3-karboksikumarin türevlerinin sentezi.....	34
Şekil II.64 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat ve 7-hidroksi-3-karboksikumarin türevlerinin solventsiz sentezi.....	35
Şekil II.65 Bazı 3-karboksikumarin türevlerinin antibakteriyel gümüş tuzlarının sentezi.....	36

Şekil II.66 3-Karboksikumarinlerden benzokzazol türevi kumarinlerin sentezi.....	37
Şekil II.67 3-Karboksikumarinlerin aromatik amin ve aseton ile reaksiyonu.....	37
Şekil II.68 3-Karboksikumarin ile metilaminin reaksiyonu.....	38
Şekil II.69 3-Karboksikumarinlerin [2+2] siklo katılma reaksiyonu ile dimerizasyonu ve x-ışını kristalografisi ile bağ mesafelerinin karşılaştırılması.....	38
Şekil II.70 3-Karboksikumarinlerin hidroksil radikali ile hidroksilasyonu.....	39
Şekil II.71 Cis-platin kompleksinin yapısı.....	40
Şekil II.72 Bir ince tabaka kromatografisi (tlc) örneği.....	41
Şekil II.73 7-Hidroksikumarin' in (umbelliferon) keto ve enol tautameri formları.....	43
Şekil II.74 Sübstitüe olmamış kumarin molekülü ve 7-hidroksikumarin sübstitüe kumarin molekülü (umbelliferon) için uv-görünür bölge spektrumları.....	43
Şekil II.75 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün FT-IR spektrumu.....	44
Şekil II.76 Rezorsinol molekülünün birbirine göre meta pozisyonundaki hidroksil sübstitüentinden kaynaklanan 3J Ve 2J yarıлма değeri.....	45
Şekil II.77 3-Karboksikumarinin eşleşme düzenlemesinin değışimi.....	46
Şekil II.78 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu.....	46
Şekil II.79 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün 1H -NMR spektrumu.....	48
Şekil II.80 MALDI-TOFF şematik gösterimi.....	49
Şekil II.81 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün kütle spektrumu.....	50
Şekil II.82 Absorbsiyon ve floresans emisyon spektrumlarını oluşturan geçişler.....	50
Şekil II.83 İdeal absorbsiyon ve emisyon spektrumları.....	52

Şekil II.84 Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin moleküler yapısı.....	53
Şekil II.85 Süperftalosiyanin (SuperPc) ve subftalosiyanin (SubPc)	55
Şekil II.86 1,2-NcM(<i>C4h</i> izomeri), 2,3-NcM, 2,3-NcM ve 9,10-Pc ftalosiyaninler.....	56
Şekil II.87 CuPc için belirlenen en kararlı modifikasyon (β -modifikasyonu).....	57
Şekil II.88 1,2-Siyanobenzamid bileşiği üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	58
Şekil II.89 Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	59
Şekil II.90 1,3-Diiminizindolin türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	59
Şekil II.91 Ftalikanhidrit türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi.....	60
Şekil II.92 Katı fazda ve oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezi.....	60
Şekil II.93 Subftalosiyaninlerden halka genişletme metodu ile ftalosiyanin sentezi.....	61
Şekil II.94 Süperftalosiyaninlerden halka çıkarma metodu ile ftalosiyanin sentezi.....	61
Şekil II.95 Elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölgesi.....	62
Şekil II.96 Konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga enerjisi ile ısıtma.....	63
Şekil II.97 Organik sentez için kullanılan bir mikrodalga fırın.....	63
Şekil II.98 Pentan-1-ol içerisinde nikel(II) klorürün ve izoindolediminin reaksiyonunda gözlemlenen bileşikler.....	64
Şekil II.99 Metalsiz ftalosiyaninlerin oluşum reaksiyonunda gözlemlenen araahalleri.....	65
Şekil II.100 Bazı metalsiz 1,8(11),15(18),22(25)-tetrasüstitüe ftalosiyaninler.....	66
Şekil II.101 Bazı metalsiz 2,9(10),16(17),23(24)-tetrasüstitüe ftalosiyaninler.....	67
Şekil II.102 2,9(10),16(17),23(24) pozisyonlarının birinde farklı süstitüent bulunan tetrasüstitüe ftalosiyaninler.....	68
Şekil II.103 Sentezleri sırasında tek izomer problemi ile karşılaşılan bazı ftalosiyaninler.....	69
Şekil II.104 Tetra-2,3-dipiridinoporfirazin (1,8(11),15(18),22(25)-tetraazaftalosiyanin) molekülünün metalsiz ve zn metalli tetrametil kuarternizerize türevleri.....	70

Şekil II.105 Bazı metalsiz 1,4,8,15,18,22,25-oktasüstitüe ftalosiyaninler.....	70
Şekil II.106 Bazı metalsiz 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler.....	71
Şekil II.107 Bazı metalsiz 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler.....	71
Şekil II.108 Bazı simetrik metalsiz hekzasüstitüe ftalosiyaninler.....	72
Şekil II.109 Kovalent köprü içeren bazı metalsiz binükleer ftalosiyaninler.....	72
Şekil II.110 Çok çekirdekli ftalosiyaninler ve ftalosiyanin birimi içeren makrohalkalı yapılar.....	73
Şekil II.111 Sandviç tipi ftalosiyaninlerin temel yapısı.....	74
Şekil II.112 Organik çözücülerde çözünebilen bir dendritik ftalosiyanin türevi.....	75
Şekil II.113 Subftalosiyanin yapısı.....	75
Şekil II.114 Süperftalosiyanin yapısı.....	76
Şekil II.115 Yapısında ter-butıl, antrasen ve nafto gibi hacimli gruplar bulunan ftalosiyaninler.....	77
Şekil II.116 Ftalosiyaninlerin süblimasyon metodu ile saflaştırılmasının şematik gösterimi.....	78
Şekil II.117 Ftalosiyaninlerdeki π -elektron sisteminin elektron yoğunluğu haritasının x-ışını kırınım tekniği ile elde edilen görüntüsü.....	80
Şekil II.118 β -FePc, β -PbPc ve β -CoPc için x-ışını kırınım modelleri.....	80
Şekil II.119 Silikon substratlar üzerine uygulanmış ince film örneklerinin atomik kuvvet mikroskopu (afm) ile elde edilen görüntüleri.....	80
Şekil II.120 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanin molekülünün dodekan çözücüsündeki konsantrasyona bağlı absorbans spektrumu.....	84
Şekil II.121 Metalsiz ftalosiyaninin kloroformda farklı sıcaklıklardaki elektronik absorbsiyon spektrumu.....	85
Şekil II.122 Alkilasyon ve lakton halkası açma işlemleri ile çözünürlüğü arttırılan kumarin birimi içeren ftalosiyanin türevleri.....	86
Şekil II.123 Kuaternize amonyum grubu içeren kumarin birimleri ile süstitüe olmuş çözünür ftalosiyaninlerin sentezi.....	87
Şekil II.124 Lakton halkası açılma reaksiyonu ile sinnamik asit türevi oluşturan kumarinler ile süstitüe olmuş ftalosiyaninler.....	88
Şekil II.125 Süstitüe olmamış ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu.....	89

Şekil II.126 Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanin yapısının MALDI-TOFF spektrumu.....	90
Şekil II.127 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin temel hal elektronik absorpsiyon spektrumları.....	91
Şekil II.128 Ftalosiyaninlerdeki elektronik geçişler.....	92
Şekil II.129 Mg metalli ve metalsiz ftalosiyanin analoglarının vakumdaki değişikliklere göre gerçekleştirilen absorpsiyon ölçümleri sonucu elde edilen bandlar.....	95
Şekil II.130 Bazı periferik kumarin sübstitüentleri içeren ftalosiyanin yapıları	
Şekil II.131 Bazı periferik kumarin sübstitüentleri içeren ftalosiyanin bileşiklerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları.....	96
Şekil II.132 C.I. Pigment Green 7 : ftalosiyanin türevi bir boya.....	96
Şekil II.133 PDT’de meydana gelen olayların şematik gösterimi.....	102
Şekil II.134 PDT’de tip I ve tip II reaksiyonları.....	102
Şekil II.135 PDT’de kullanılan bazı fotoduyarlaştırıcıların absorpsiyon spektrumları.....	103
Şekil III.1 3-Nitroftalimid sentezi.....	106
Şekil III.2 3-Nitroftalamid sentezi.....	107
Şekil III.3 3-Nitroftalonitril sentezi.....	108
Şekil III.4 4-Nitroftalimid sentezi.....	109
Şekil III.5 4-Nitroftalamid sentezi.....	110
Şekil III.6 4-Nitroftalonitril sentezi.....	111
Şekil III.7 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiğinin (8) sentezi.....	112
Şekil III.8 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiğinin (8) FT-IR spektrumları.....	113
Şekil III.9 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat sentezi.....	114
Şekil III.10 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (9) ¹ H-NMR spektrumu.....	116
Şekil III.11 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (9) Kütle spektrumu.....	116
Şekil III.12 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (9) FT-IR spektrumu.....	117

Şekil III.13	Etil7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin floresans spektrumu.....	117
Şekil III.14	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin sentezi.....	118
Şekil III.15	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (10) FT-IR spektrumu.....	119
Şekil III.16	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (10) kütle spektrumu.....	120
Şekil III.17	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (10) UV-Visible spektrumları.....	120
Şekil III.18	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) (10) bileşiğinin floresans spektrumu.....	121
Şekil III.19	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) (11) sentezi.....	122
Şekil III.20	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (11) FT-IR Spektrumu.....	123
Şekil III.21	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (11) kütle spektrumu.....	123
Şekil III.22	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (11) UV-Visible spektrumları.....	124
Şekil III.23	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) (12) bileşiğinin sentezi.....	125

Şekil III.24	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (12) FT-IR spektrumu.....	126
Şekil III.25	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (12) UV-Visible spektrumları.....	126
Şekil III.26	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) (13) bileşiğinin sentezi.....	127
Şekil III.27	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (13) FT-IR spektrumu.....	128
Şekil III.28	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (13) UV-Visible spektrumları.....	129
Şekil III.29	Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat sentezi.....	130
Şekil III.30	Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (14) ¹ H NMR spektrumu.....	132
Şekil III.31	2 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (14) kütle spektrumu.....	133
Şekil III.32	Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (14) FT-IR spektrumu.....	133
Şekil III.33	Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (14) floresans spektrumu.....	134
Şekil III.34	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) sentezi.....	135
Şekil III.35	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) kütle spektrumu.....	136
Şekil III.36	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) FT-IR spektrumu.....	136

Şekil III.37	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) UV-Visible spektrumları.....	137
Şekil III.38	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) floresans spektrumu.....	137
Şekil III.39	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (16) sentezi.....	138
Şekil III.40	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (16) FT-IR spektrumu.....	139
Şekil III.41	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (16) UV-Visible spektrumları.....	139
Şekil III.42	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (17) sentezi.....	140
Şekil III.43	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (17) FT-IR spektrumu.....	141
Şekil III.44	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (17) UV-Visible spektrumları.....	142
Şekil III.45	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (18) sentezi.....	143
Şekil III.46	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (18) FT-IR spektrumu.....	144
Şekil III.47	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (18) UV-Visible spektrumları.....	144

Şekil III.48	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (19) sentezi.....	145
Şekil III.49	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (19) FT-IR spektrumu.....	146
Şekil III.50	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (19) UV-Visible spektrumları.....	147
Şekil III.51	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (19) floresans spektrumu.....	147
Şekil III.52	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-(morfolin-4- karbonil)] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (20) sentezi.....	148
Şekil III.53	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-(morfolin-4- karbonil)] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (20) FT-IR spektrumu.....	149
Şekil III.54	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-(morfolin-4- karbonil)] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (20) UV-Visible spektrumları.....	150
Şekil III.55	2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-(morfolin-4- karbonil)] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (20) floresans spektrumu.....	150

TABLolar

SAYFA NO

Tablo II.1 Süstitüe 7-hidroksikumarinlerin floresans değeri.....	53
Tablo II.2 Klorofil ve magnezyum metalli ftalosiyenin analogunun farklı solventlerdeki floresans intensiteleri.....	93
Tablo II.3 Klorofil ve analogu olan ftalosiyeninlerin (Mg metalli ve metalsiz) floresans intensitelerinin değeri ve vakuma göre değeri absorpsiyon katsayılarının değeri.....	94
Tablo III.1 3-Nitroftalimid bileşiminin deneysel sonuçları.....	106
Tablo III.2 3-Nitroftalimid bileşiminin deneysel sonuçları.....	107
Tablo III.3 3-Nitroftalonitril bileşiminin deneysel sonuçları.....	109
Tablo III.4 4-Nitroftalimid bileşiminin deneysel sonuçları.....	110
Tablo III.5 4-Nitroftalimid bileşiminin deneysel sonuçları.....	111
Tablo III.6 4-Nitroftalonitril bileşiminin deneysel sonuçları.....	112
Tablo III.7 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiminin deneysel sonuçları.....	113
Tablo III.8 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiminin deneysel sonuçları.....	115
Tablo III.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato çinko (II) (10) bileşiminin deneysel sonuçları.....	119
Tablo III.10 7,9,16,23-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato kobalt (II) (11) bileşiminin deneysel sonuçları.....	122
Tablo III.11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato bakır (II) (12) bileşiminin deneysel sonuçları.....	125
Tablo III.12 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato nikel (II) (13) bileşiminin deneysel sonuçları.....	128

Tablo III.13 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin deneysel sonuçları.....	131
Tablo III.14 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (15) deneysel sonuçları.....	135
Tablo III.15 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin (16) deneysel sonuçları.....	138
Tablo III.16 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğinin (17) deneysel sonuçları.....	141
Tablo III.17 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel (II) bileşiğinin (18) deneysel sonuçları.....	143
Tablo III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (19) deneysel sonuçları.....	146
Tablo III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (20) deneysel sonuçları.....	149

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Önemsenecek kadar çok sayıda doğal veya sentetik kumarin türevi bileşikler, yüksek aktivitede ve geniş çapta farmakolojik özelliklere sahiptirler [1]. Bunun yanı sıra, birçok kumarin türevi optik uygulamalarda da kullanılabilir. Özellikle, 7-Hidroksikumarinler etkili fotostabil lazer boyalardır ve lazer uygulamalarındaki bu özellikleri de kumarinlerin 3. pozisyonlarındaki heterohalkalı grupların varlığında daha uygulanabilir bir düzeyde artmaktadır [2].

Ftalosiyaninler, 18π -elektron sistemine sahip düzlemsel makro halkalı bileşiklerdir. Ftalosiyanin bileşikleri, kimyasal ve ısısal olarak kararlı, kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup, organik çözücüler ve suda çözünmektedirler. Keşfedildiklerinden bu yana, yapılan pek çok bilimsel çalışmada, periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal lazer teknolojisi için kızılötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Ayrıca doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamalara da sahiptir [3].

Bu çalışmada, hem kumarinlerin hem de ftalosiyaninlerin yararlı kullanım alanları göz önünde tutularak, ftalosiyaninlerde kumarinlerin periferik olarak bulunmasının yeni özellikte ve daha geniş çapta kullanım potansiyeline sahip yeni tip metalli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenerek spektral yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır.

BÖLÜM II

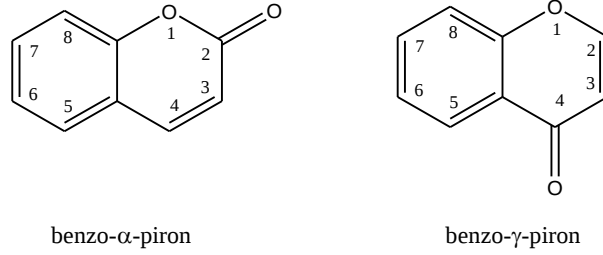
GENEL BİLGİLER

II.1 KUMARİNLER

Bir piron halkası ve benzen çekirdeği içeren ve aynı zamanda heterohalkalı bileşik olarak da bilinen iki farklı tür moleküler yapı vardır:

- benzo- α -pironlar (kumarinler)
- benzo- γ -pironlar (kromonlar)

Bu sınıflandırma, heterohalkalı yapıda olan bu bileşiklerin karbonil gruplarının heterohalkadaki pozisyonlarına göre yapılmıştır.



Şekil II.1 Sübstitüe olmamış benzo- α -piron ve benzo- γ -piron

Bu bileşik gruplarının örnekleri bitkilerde doğal olarak bulunabildiği gibi serbest veya kombine halde de bulunabilmektedir. Benzo- α -piron grubundan olan kumarinler, ilk kez 1820 yılında tonka fasulyesinden izole edilmişlerdir.



(a)

(b)

Şekil II.2 Olgunlaşmış tonka fasulyesi (a) ve kurutulmuş tonka fasulyesi (b)

Yaygın olarak bilinen birçok kumarin türevi bitkilerden izole edilerek keşfedilmiştir. Bunlar özellikle; *Leguminosae*, *Rutaceae*, *Umbelliferae* ve *Labiatae* bitki familyalarından izole edilen kumarin türevleridir [4].

Kapalı formülü $C_9H_6O_2$ olan sübtitue olmamış temel kumarin yapısının IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) adı 2H-1-benzopyran-2-one' dır. Moleküler ağırlığı 146,14 g/mol, erime noktası $69-71^{\circ}C$ ve kaynama noktası $301^{\circ}C$ dir. Kolay sentezlenebilme, yüksek stabilite ve etkin ışık emisyon özellikleri nedeniyle boya özelliği de göstermektedirler [5-8].

Kumarinler için ilk sentetik metod salisil aldehit ve o-hidroksisinnamik asit kullanılarak yapılan ve W.H. Perkin tarafından yayınlanan metoddur [9]. Bu metoda göre kumarin, salisil aldehit ve o-hidroksisinnamik asit ile muamele edilerek bir molekül suyun uzaklaşması sonucu lakton halkasının olduğu bir reaksiyon sistemi içerisinde sentezlenmiştir.

Kumarin molekülünün önemli fizyolojik etkileri olduğundan (pıhtılaşma önleyici, antiosteoporoz aktiviteleri, ritim bozukluğu, zayıf toksin, vb) biyoloji ve tıpta önemli yer tutmaktadırlar [10-14]. Doğal ürünler olan eskuletin (6,7-dihidroksikumarin), fraksetin (7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin), dafnetin (7,8-dihidroksikumarin) ve onlarla ilgili diğer kumarin türevleri anti oksidan aktiviteler kadar iyi bir iltihap baskılayıcı olarak bilinmektedirler [15]. Aynı zamanda kumarinler, parfüm ve agro-kimyasalların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [16]. Doğal olarak oluşan bitki kökenli kumarinler kanser tedavisinde kullanılmaktadır [17] ve benzer birçok kumarin türevi lipoksijenaz ve siklooksijenaz kadar iyi antibakteriyel [18], antitümör [19] ajan olarak bazı

biyolojik etkilere de sahiptirler. Kumarinlerin antibakteriyel ve antitümör etkileri değişik temel yapılarının değişik süstitüentlerle süstitüe olmalarına göre değişebilmektedir. Son zamanlarda kumarinlerin bilinen biyolojik etkilerine ek olarak onların karbonik anhidraz inhibitörü olarak kullanıldığı uygulamalara da rastlanmaktadır [20].

1930 Yılıının başlarında Spath ve çalışma arkadaşları uzun süren çalışmalar sonucunda *Umbelliferae* ailesine ait bitkilerden elde ettikleri kumarin molekülünün yapısını aydınlattılar ve geniş izolasyon çalışmalarını başarıyla yürüttüler. Spath' ın bu çalışmalarından sonra 1960 yılına kadar kumarin çalışmaları üzerinde geçici bir durgunluk dönemi yaşandı. 1960 yılının sonuna doğru kumarinin verimli uygulama alanlarının farkına varıldı ve son yıllarda yeniden yoğun araştırma çalışmaları yapılmaya başlanmıştır [21].

II.1.1 Kumarinlerin Sınıflandırılması

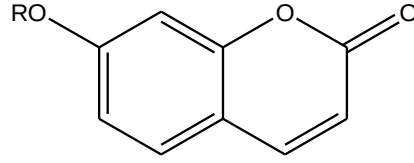
Kumarin türevleri başlıca 5 sınıfta toplanabilir [22]. Bunlar;

1. Benzen halkası süstitüe kumarinler
2. α -Piron halkası süstitüe kumarinler
3. Hem benzen halkası hem de piron halkası süstitüe kumarinler
4. Benzen halkasına halkalı yapıların kondenzasyonu sonucu meydana gelen kumarinler
5. Dimer kumarinler

II.1.2 Benzen Halkası Süstitüe Kumarinler

Kumarinlerin benzen halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono, di, tri süstitüe kumarinler meydana gelir. Bu süstitüentler genellikle kumarinin benzen çekirdeğine bağlı olan hidroksi, alkoksi ve alkil süstitüentleridir.

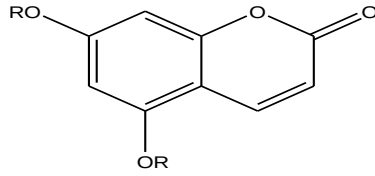
II.1.2.1 Mono-Süstitüe Kumarinler



R= H 7-hidroksi kumarin (Umbelliferon)
R= CH₃ 7-metoksi kumarin (Herniarin)

Şekil II.3 Mono-süstitüe kumarinler

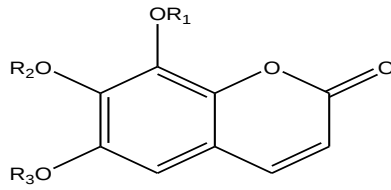
II.1.2.2 Di-Süstitüe Kumarinler



R= H 5,7-dihidroksi kumarin
R= CH₃ 5,7-dimetoksi kumarin

Şekil II.4 Di-süstitüe kumarinler

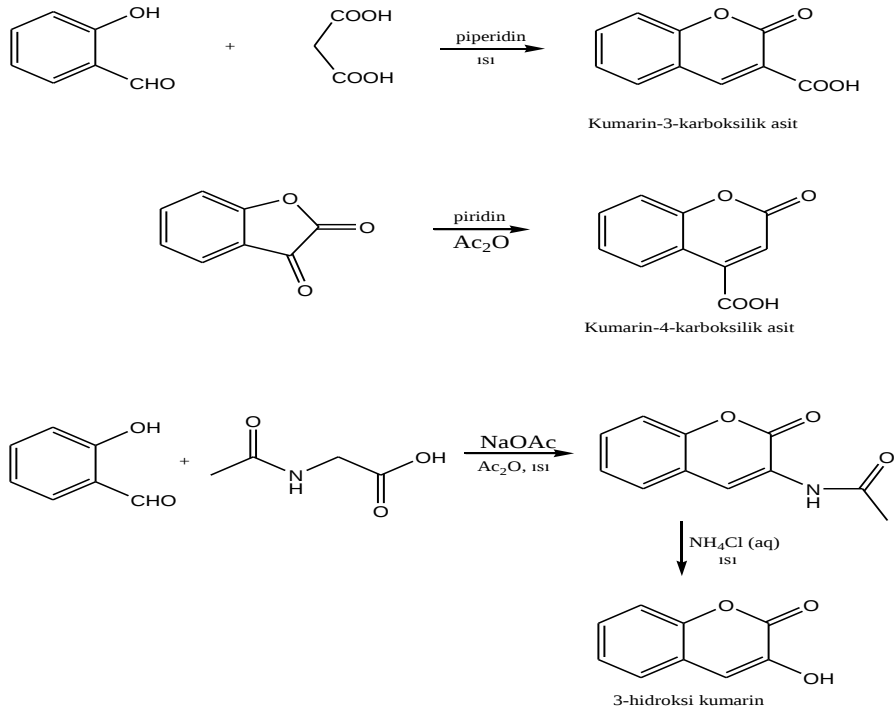
II.1.2.3 Tri-Süstitüe Kumarinler



R ₁ , R ₂ = H ve R ₃ = CH ₃	7,8-dihidroksi-6-metoksi kumarin
R ₁ = CH ₃ ve R ₂ , R ₃ = H	7,8-dihidroksi-6-metoksi kumarin
R ₁ , R ₃ = CH ₃ ve R ₂ = H	6-hidroksi-5,7-dimetoksi kumarin

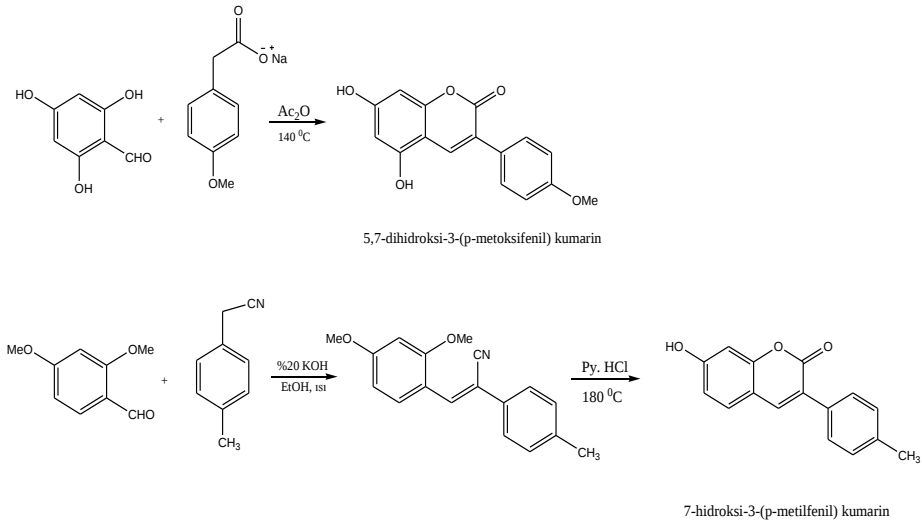
Şekil II.5 Bazı tri-süstitüe kumarin türevleri

II.1.3 α -Piron Halkası Sübstitüe Kumarinler



Şekil II.6 α -piron halkası sübstitüe olmuş bazı kumarin türevleri ve sentezleri.

II.1.4 Benzen Halkası ve Piron Halkası Sübstitüe Kumarinler



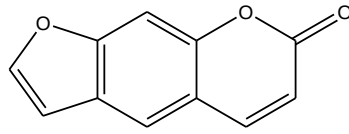
Şekil II.7 Hem benzen halkası hem de piron halkası sübstitüe bazı kumarinler ve sentezleri

II.1.5 Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu Sonucu

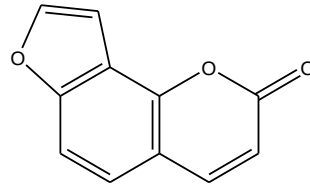
Meydana Gelen Kumarinler

II.1.5.1 Furanokumarinler

Değişik biyolojik aktivitelere (analjezik, antibakteriyel, antiviral, antikoagulan) sahip [23] furanokumarinler, bitki hücrelerinde; furan halkasının 2. ve 3. pozisyonlarındaki karbon atomlarının, kumarin halkasının 6. ve 7. pozisyonlarındaki karbon atomlarına kondenze olmasıyla meydana gelmektedirler [24].



Psoralen

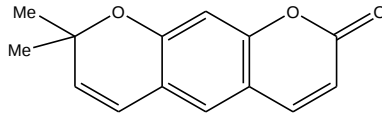


Angelicin

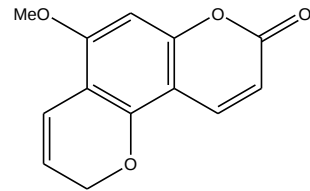
Şekil II.8 Bitki kökenli bazı furanokumarinler

II.1.5.2 Piranokumarinler

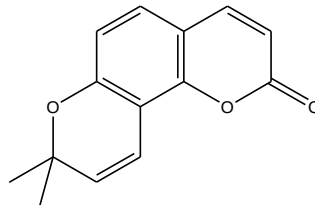
Piranokumarinler, yapısında bir piran halkası bulundurlar. Ksantiletin, Alloksantoksiletin ve Seselin bilinen bitki kökenli piranokumarin türevleridir [25].



Ksantiletin



Alloksantoksiletin

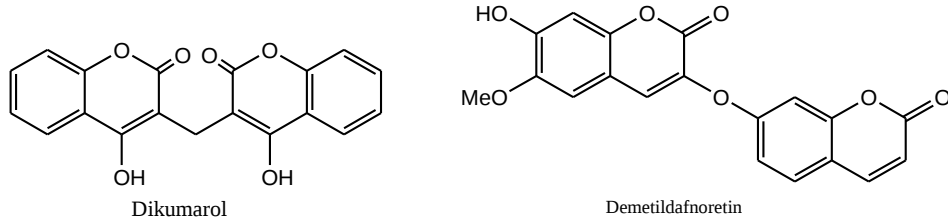


Seselin

Şekil II.9 Bitki kökenli bazı piranokumarinler

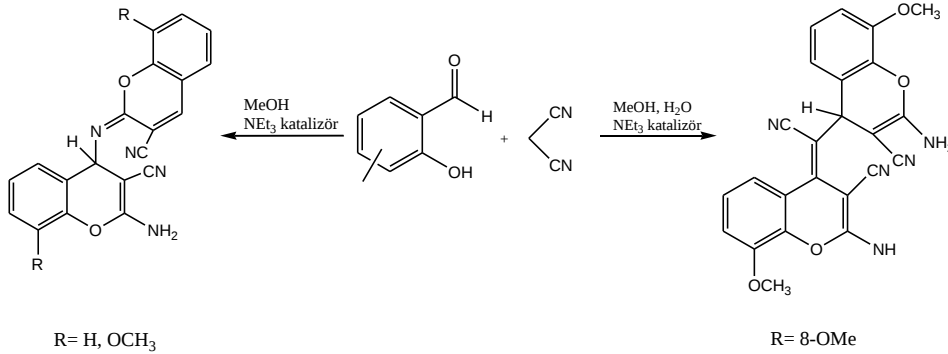
II.1.6 Dimer Kumarinler

İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonlarındaki aktif karbon atomlarının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevi bileşikler meydana gelmektedir [26].



Şekil II.10 Bazı dimer kumarin türevleri

Dimer kumarinler, biyolojik ve fotobiyolojik özelliklerinden dolayı son zamanlarda sentetik olarak ilgi görmektedirler [27].



Şekil II.11 Bazı biyolojik olarak aktif dimer kumarin türevleri ve sentezleri

II.2. KUMARİN VE KROMONLARI AYIRT ETME METODLARI

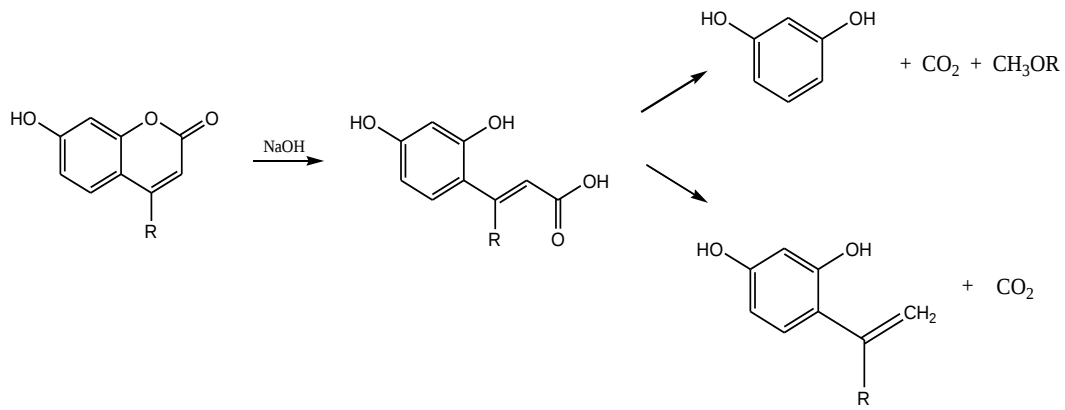
Kumarin ve kromonları birbirinden ayırmadaki metodlar ikiye ayrılmaktadır:

- Alkali reaktiflerle hidroliz metoduna dayanan yöntem
- Bazı özel türevlerin hazırlanmasına dayanan yöntem

Bu konuda hidrolitik yöntemeye dayanan metod ile yapılan çalışmalar sık sık hatalara neden olmaktadır. Alkali bazın kumarin üzerindeki ilk etkisi, başlangıç kumarinin asidifikasyonla yeniden oluştuğu kumarinik asitin tuzunun oluşumu ile piron halkasının açılmasıdır. Burada şu göze çarpmaktadır ki; çoğu durumda asidik grupların girişiyle kumarinik asit kararlı olabilmektedir. Bu etki asidik radikalın

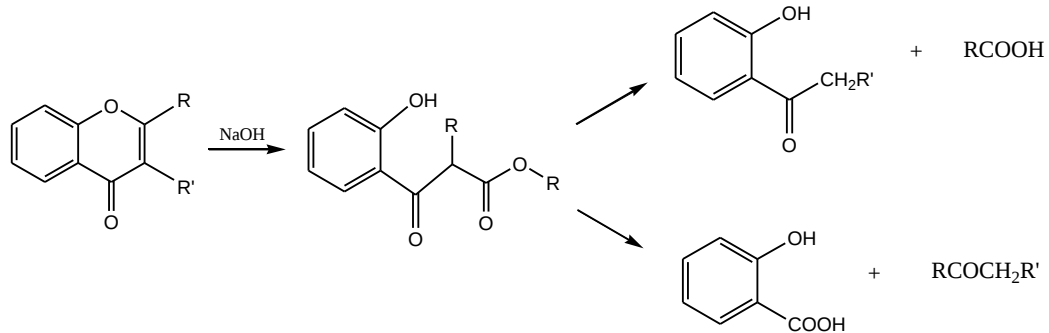
kumarinin, 8. pozisyonunda olduğu durumda daha net gözlenebilmektedir. Bu sebepten ötürü, Dey ve Krishnamurti bu duruma bağlı olarak, asidik formu çok daha kararlı 6-nitrokumarini, 8-nitrokumarinin de olduğu karışımdan ayırabilmiştir. Diğer yandan, alkil gruplarının girişim yaptığı koşullarda, bu durumun tam tersi bir etki gözlenmektedir. Bu duruma göre kararlı kumarinik asit veren α,β -1,2-naftapiron molekülünde alkil gruplarının varlığı ve kumarin halkasında hiç asidik süstitüent olmaması böyle bir duruma neden olmaktadır.

Alkali bazın etkisi uygun koşullarda sürdürülürse, kararlı kumarik asit oluşabilmektedir. Piron halkasının, alkali ile hidrolizi sonucu oluşan eliminasyon ürünleri; bir fenol ve bir stiren türevidir [28].



Şekil II.12 Kumarin piron halkasının alkali ortamda hidrolizi

Kromonların piron halkalarının alkali ortamdaki hidrolizi sonucu ise bir orto-hidroksi asit veya bir orto-hidroksi keton üzerinden bir fenol türevi oluşmaktadır [28].



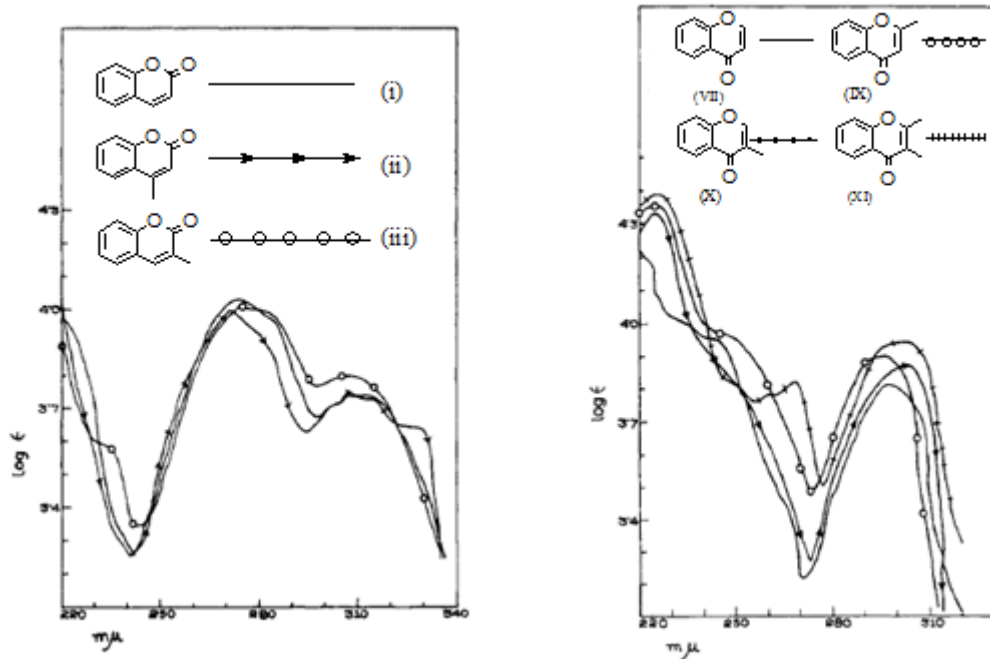
Şekil II.13 Kromon piron halkasının alkali ortamda hidrolizi

Buna göre bir molekülün kumarin ya da kromon olduğu o molekülün hidrolizi sonucu oluşan ürünlerin incelenmesi ile anlaşılabilmektedir. Böylece;

- Eğer bir o-hidroksidiketon elde edilmiş ise incelenen molekül kesinlikle bir kromondur.
- Eğer bir kumarik asit elde edilmiş ise bu durumda molekül bir kumarindir.

Kumarinler ile kromonları ayırt edebilmenin bir başka yolu da Wittig tarafından geliştirilmiştir. Bu metoda göre; kumarin ve kromon karışımı sodyum etoksi ile muamele edildikten sonra ortam asitlendirildiğinde, kumarinin açılan piron halkası kapanarak tekrar kumarin formuna dönerken, kromondan oluşan β -diketon türevinde böyle bir dönüşüm olmamaktadır. Böylece alkali ile muamele sonucu kumarin, karışımından ekstrakte edilebilmektedir. Bu yöntemin başarısı karışımdaki kumarinin hidroksikumarin olmamasına ve kuvvetli bazla muamele sonucu kromonun açılan piron halkasının asitlendirme işlemi ile tekrar kapanmamasına bağlıdır [28].

Bütün bu yöntemlere ek olarak spektrofotometrik bir yöntemle de kromonların ve kumarinlerin ayırt edilebilmeleri mümkündür. Kumarinlerin UV-görünür bölgede 274 nm ve 311 nm arasında absorpsiyon bandı verdikleri bilinmektedir [29]. Kromonlar ise 240 nm de kuvvetli olmayan bir absorpsiyon bandı vermektedirler.



Şekil II.14 Bazı kumarin ve kromon türevlerinin UV-Absorpsiyon spektrumları

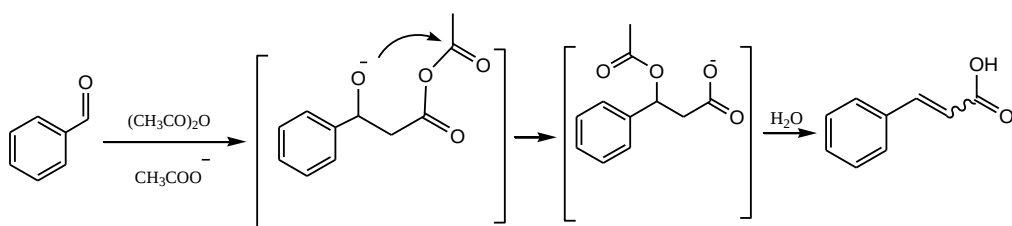
^{13}C -NMR spektroskopisi de kumarin ve kromonları ayırt etmede kullanılmaktadır. Kumarin ve kromonları ayırt etmedeki en belirgin sinyaller ^{13}C -NMR spektrumlarındaki; kumarinler için $\delta = 163,73$ ppm ve kromonlar için $\delta = 178,33$ ppm olan karbonil grubu karbonlarının sinyalleridir [30].

II.3. KUMARİNLERİN SENTEZ METODLARI

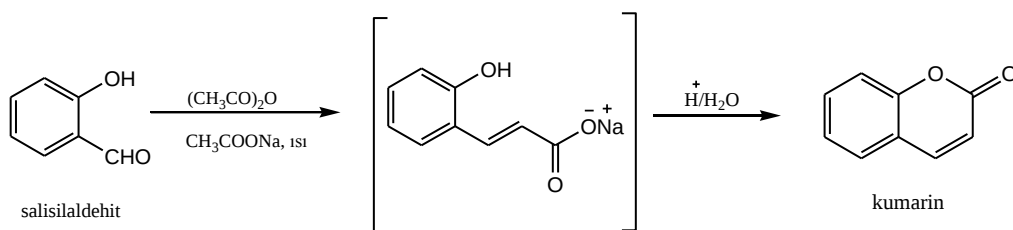
Kumarin türevli bileşiklerin birçok sentez metodu olmasına rağmen bunların sadece bazıları önemli derecede verim sağlamaktadır.

II.3.1 Perkin Reaksiyonu

Bu klasik metod çoğu organik kimya kitabında yer almaktadır. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere (Bölüm II.1); Perkin ilk kumarin sentezini salisil aldehiti, asetik anhidrit ve susuz sodyum asetat ile ısıtarak gerçekleştirmiştir [31].



Şekil II.15 Perkin reaksiyonu genel mekanizması

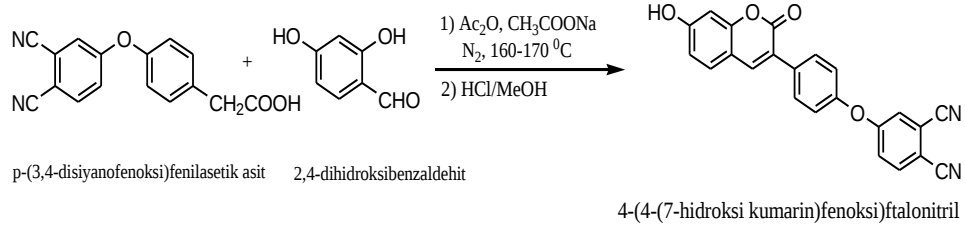


Şekil II.16 Perkin reaksiyonu ile salisil aldehitten kumarin sentezi

Bu reaksiyon, sodyum tuzundan serbest hale geçtiğinde spontane olarak lakton halkası oluşturan bir o-hidroksisinnamik asit türevi üzerinden yürümektedir.

Son zamanlarda Perkin reaksiyonu ile pek çok kumarin türevi sentezlenmiştir. Mustafa Bulut ve grubu tarafından 2,4-dihidroksibenzaldehit bileşiğinin, sodyum asetat ve susuz asetik anhidrit ortamında p-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit ile

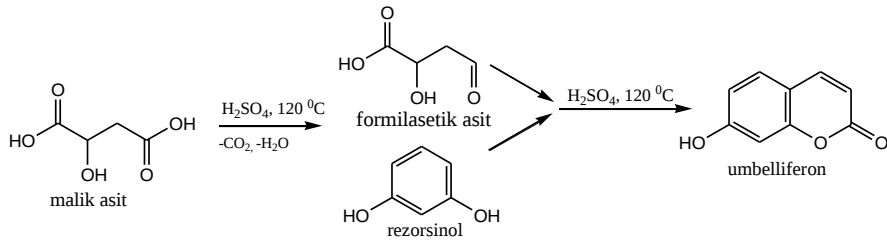
ısıtılması ile gerçekleştirilen Perkin reaksiyonu sonucu yararlı sentetik metodlarda kullanılabilecek kumarin türevleri sentezlenmiştir [32].



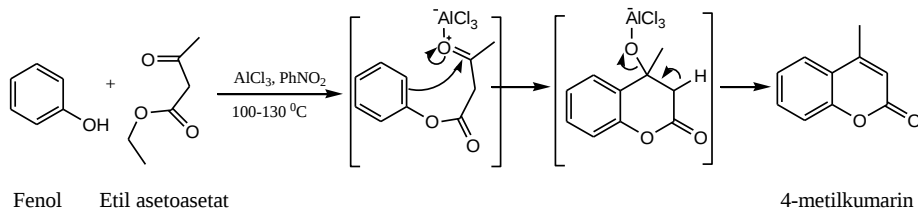
Şekil II.17 Perkin reaksiyonu ile sentezlenen orto-dinitril yapısı içeren fonksiyonel kumarin sentezi

II.3.2 Pechmann Reaksiyonu

Pechmann, bir mol fenol ile malik asitin konstantre sülfürik asit varlığında ısıtıldığında bir kumarin türevinin oluştuğunu keşfetmiştir [33].



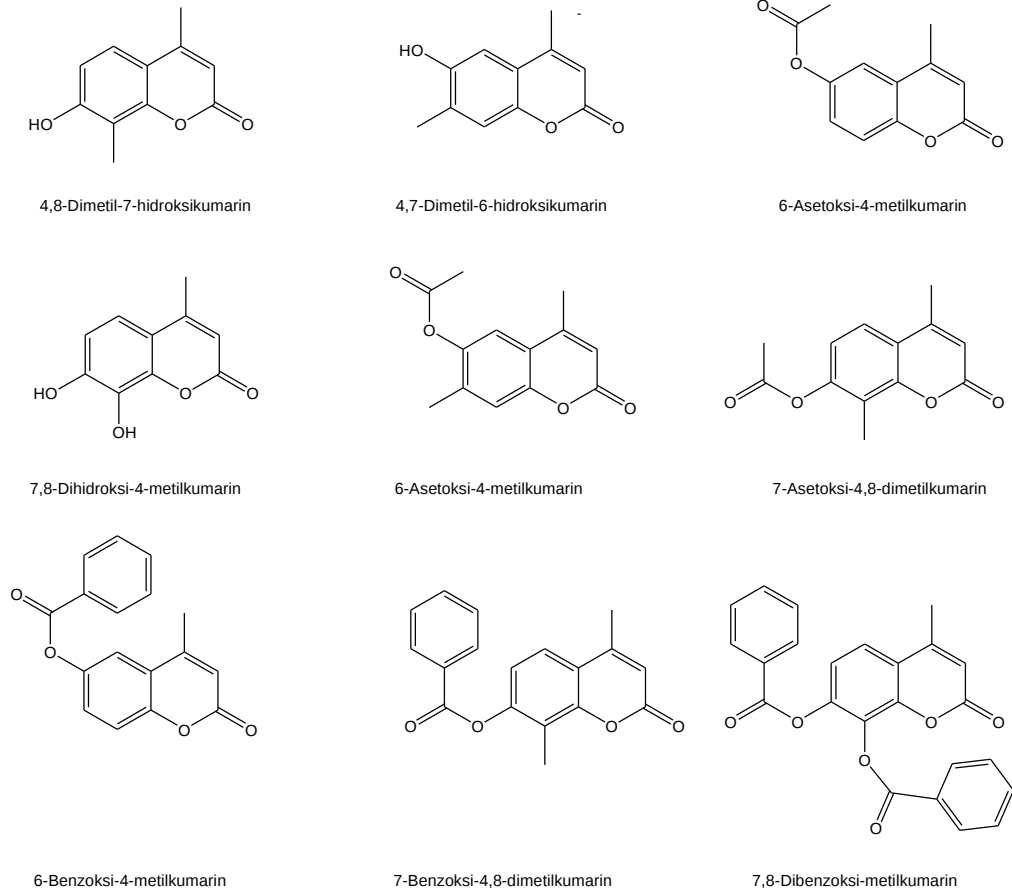
Şekil II.18 Pechmann reaksiyonu ile 7-Hidroksikumarin (Umbelliferon) sentezi



Şekil II.19 Pechmann reaksiyonu ile 4-metilkumarin sentez mekanizması

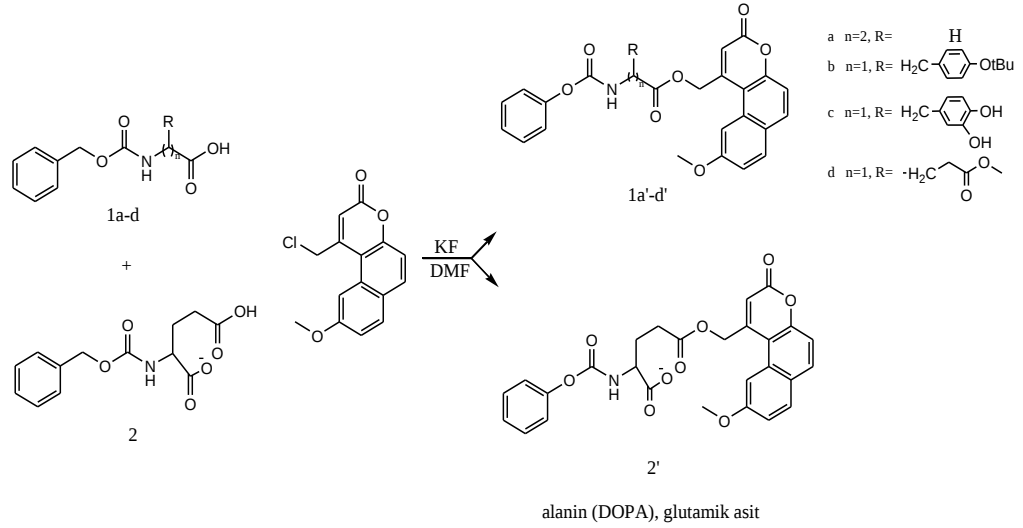
Bu metod uygulanabilirlik açısından bazı sınırlamalara sahip olmakla birlikte özellikle 4 pozisyonu substitüe kumarinlerin sentezi için uygun bir methodtur [34]. Çoğu substitüe fenol bileşikleri bu reaksiyonu vermemektedir.

Son zamanlarda, Pechmann kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenebilen, potansiyel antioksidan özelliği olan, 4. pozisyonu süstitüe bazı kumarinler rapor edilmiştir [35].



Şekil II.20 Pechmann kondenzasyonu ile sentezlenen ve antioksidan özelliği olan bazı 4. pozisyonu süstitüe kumarinler

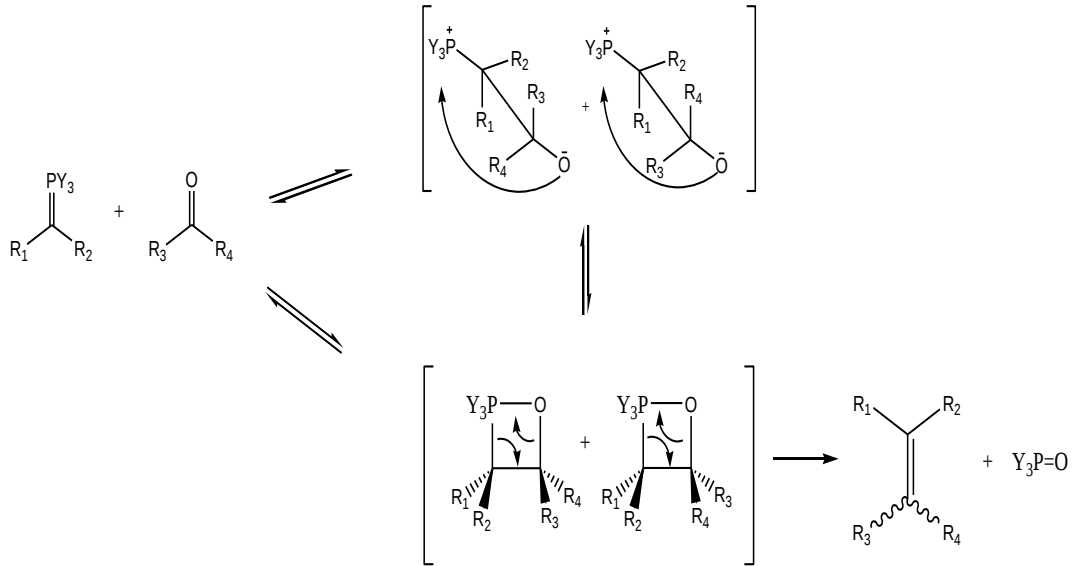
Pechmann kondenzasyonu ile sentezlenebilen ve 4 pozisyonunda alkil halojenür süstitüenti bulunduran kumarin türevlerinin β -alanin, tirozin, 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA) ve glutamik asit gibi nörotransmitter bileşikler ile modifiye edildiği çalışmalar rapor edilmiştir [36].



Şekil II.21 4. Pozisyonu alkil halojenür ile süstitüe kumarininin nörotransmitter özelliğe sahip bazı bileşiklerle modifikasyonu

II.3.3 Wittig Reaksiyonu

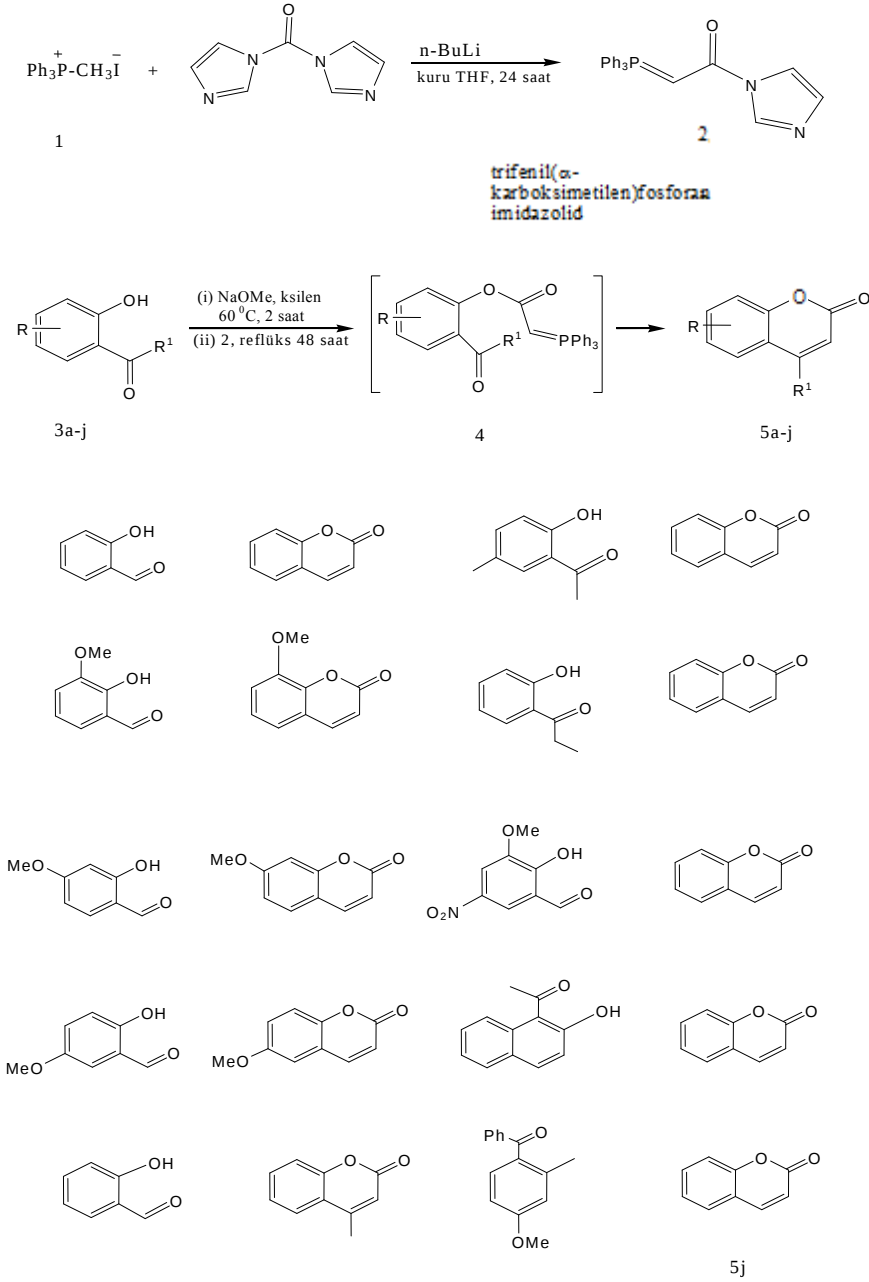
Wittig reaksiyonu temel olarak, bir aldehit veya keton ile bir trifenil fosfonyum yilür (Wittig reaktifi) arasındaki tepkime sonucu bir alken ve bir trifenilfosfin oksit bileşiklerinin oluştuğu sentetik bir yöntemdir [37].



Şekil II.22 Wittig reaksiyonunun genel mekanizması

Moleküliçi Wittig reaksiyonu doğal ürünlerin sentezindeki C-C bağ oluşumu prosesi için yararlı bir metodur. Bu metoda göre, uygun fosfonyum yilürler sayesinde kumarin türevlerinin sentezlenebilmesi mümkün olabilmektedir [38].

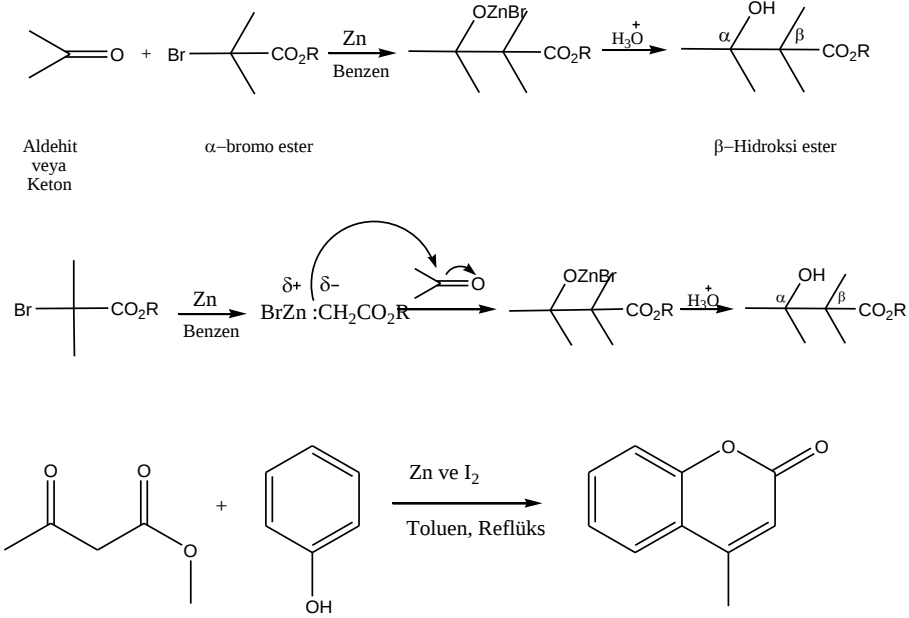
Son zamanlarda sentezlenen değişik Wittig reaktifleri ile moleküliçi Wittig reaksiyonları sonucu kumarin türevlerinin sentezi daha pratik olmaktadır. Trifenil(α -karboksimetilen) fosforan imidazolid bileşiği de bu tür Wittig reaktiflerindendir [38].



Şekil II.23 Moleküliçi Wittig reaksiyonu ile bazı kumarin türevlerinin sentezi

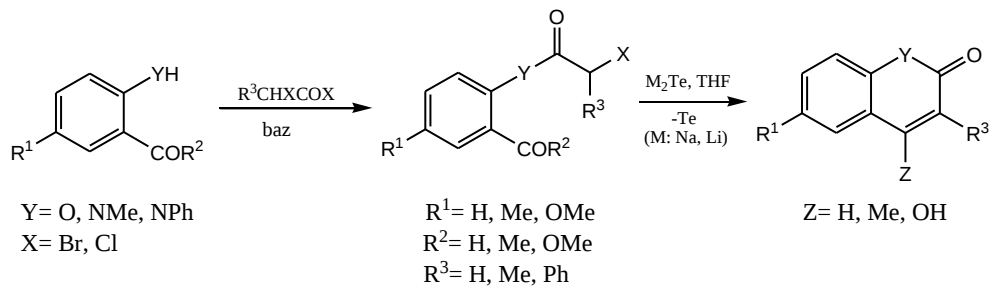
II.3.4 Reformatsky Tepkimesi

Reformatsky tepkimesi temel olarak bir aldehit veya keton ile bir α -halo esterin çinko metali varlığında reaksiyona girerek β -hidroksiesterleri veren organik sentez metodudur [39].



Şekil II.24 Reformatsky tepkimesinin genel mekanizması ve Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi

Reformatsky reaksiyonu ile 3. ve 4. pozisyonu substitüe kumarinlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [40].

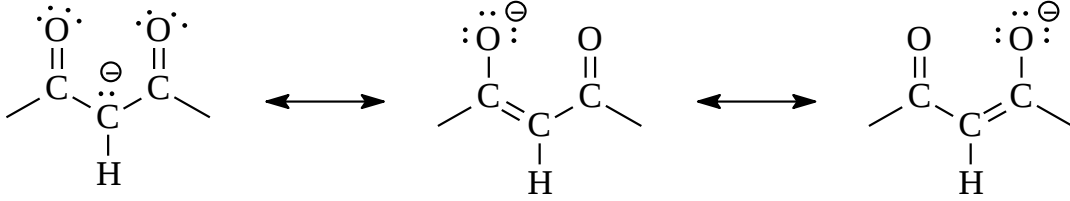


Şekil II.25 Reformatsky reaksiyonu ile sentezlenen, 3. ve 4. pozisyonu süstitüe kumarinler

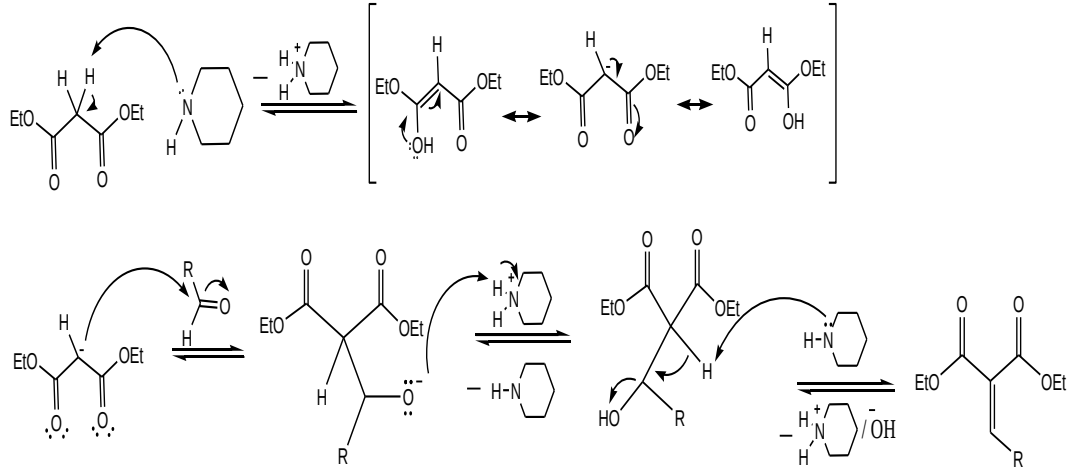
II.3.5 Knoevenagel Reaksiyonu

Knoevenagel reaksiyonu, özellikle dietil malonat gibi 1,3-dikarbonil bileşiklerden oluşan kararlı enolatların aldol kondenzasyonlarına dayanan bir reaksiyondur [41].

Bu kararlı enolatlar daha sonra piperidin gibi zayıf bazların katalizörlüğünde kolayca dikarbonil bileşiklerine dönüşebilir.

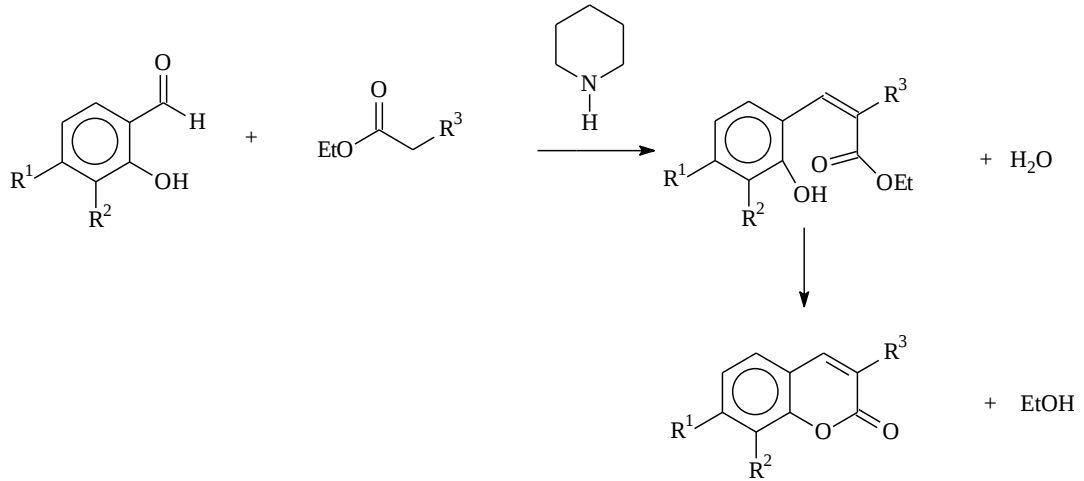


Şekil II.26 1,3-Dikarbonil bileşiğinin kararlı enolat formu



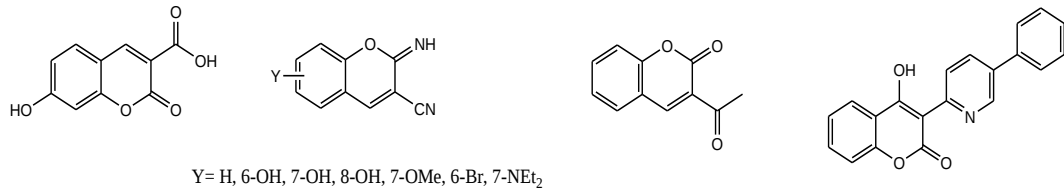
Şekil II.27 Knoevenagel reaksiyonu genel mekanizması

Knoevenagel reaksiyonu, o-hidroksialdehitlerin; piperidin, piridin veya diğer zayıf organik bazlar varlığında etil malonat, etil asetoasetat, etil siyanoasetat gibi ester türevleri kondenzasyonları sonucu kumarin türevlerinin sentezini mümkün kılmaktadır.



Şekil II.28 Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi

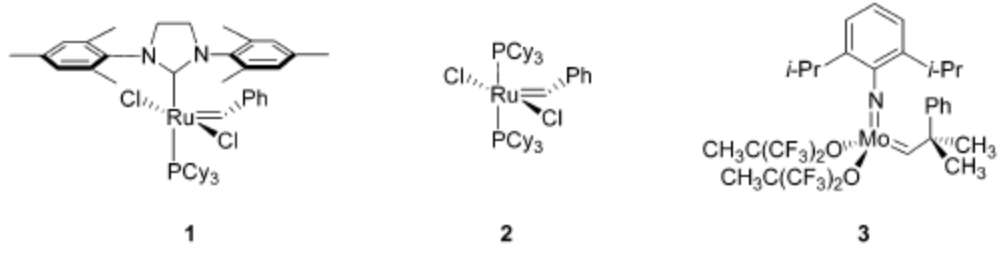
Knoevenagel reaksiyonu ile son zamanlarda pek çok kumarin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Knoevenagel reaksiyonu ile sentezlenen kumarinlere iyi birer örnek olarak 3 pozisyonlarında karboksil, imino, asetil, piridinil gibi fonksiyonel gruplar olan kumarinler verilebilir [41-44].



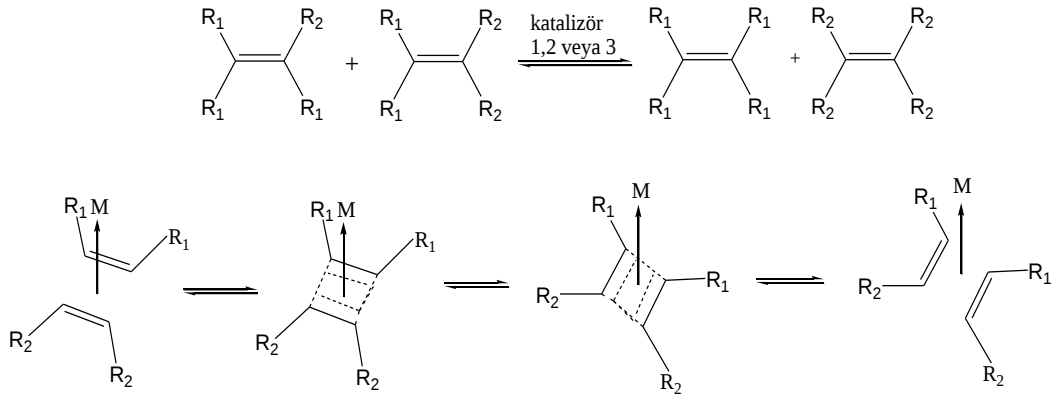
Şekil II.29 Knoevenagel reaksiyonu ile bazı 3 sübstitüe kumarinlerin sentezi

II.3.6 Halka Kapanma Metatez Metodu

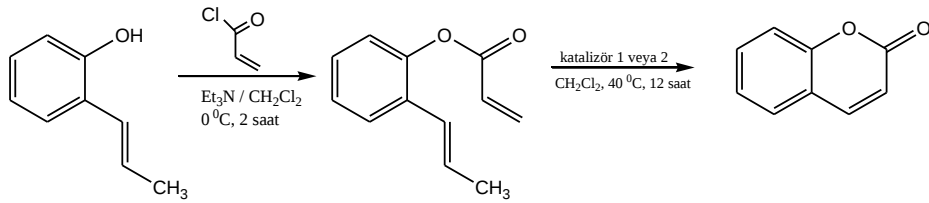
Olefinlerin halka-kapanma metatez reaksiyonu (RCM) ile ilgili araştırmalar kumarinlerin sentezi için yeni bir metoda olanak sağlamıştır [45]. İkinci nesil rutenyum katalizörler gibi daha yüksek aktiviteye sahip katalizörler, iki elektron eksikliği olan olefinler arasındaki moleküleri reaksiyonlar için ilerleme sağlamıştır [46]. Bu metod, tetra sübstitüe kumarinlerin sentezleri için de uygun bir methodtur.



Şekil II.30 Olefin metatezinde genel olarak kullanılan katalizörler



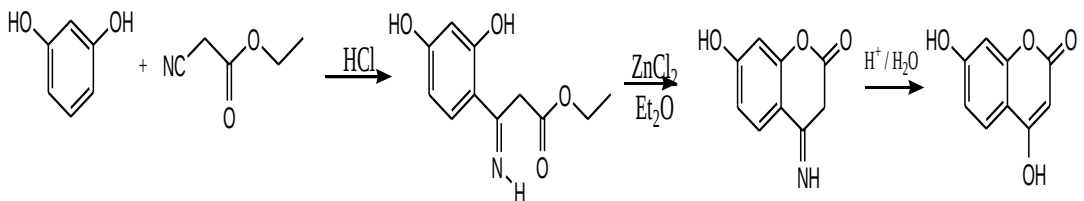
Şekil II.31 Genel metatez reaksiyonu ve mekanizması



Şekil II.32 Halka kapama-metatez reaksiyonu ile kumarin sentezi

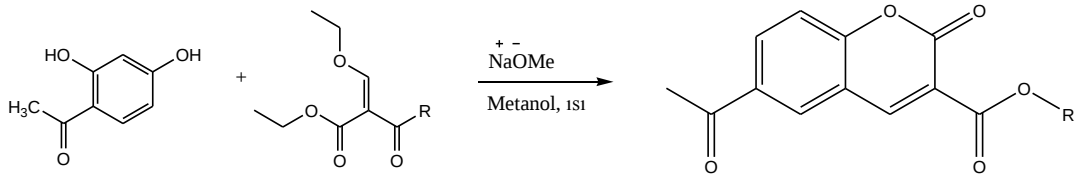
II.3.7 Diğer Kumarin Sentez Metodları

Sonn, rezorsinolün siyanoasetik asit esteri ile kondenzasyonu sonucu oluşan ketimin hidroklorürün hidrolizi ile 4,7-dihidroksikumarinlerin sentezlenebileceğini keşfetmiştir [47].



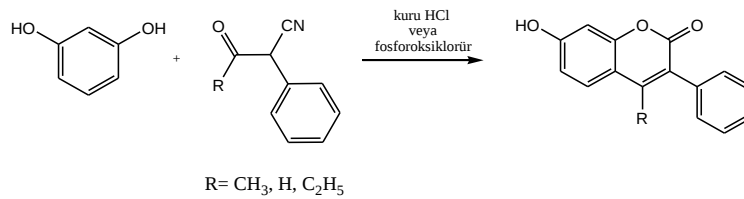
Şekil II.33 Sonn tarafından önerilen kumarin sentezi metodu

Weiss ve Merksammer, reasetofenonun sodyum etoksi ortamında etiletoksimetilen asetoasetat ile ısıtılarak gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu sonucu 7-Hidroksi kumarin ve 3,6-diasetilkumarinlerin sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir [48].



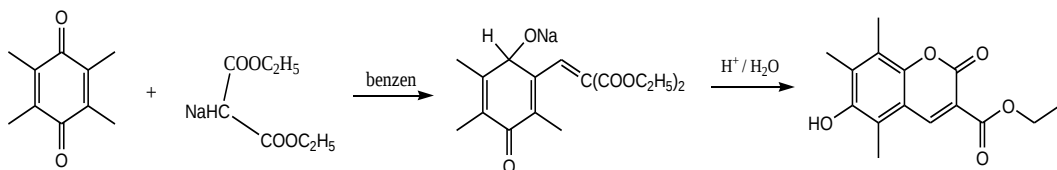
Şekil II.34 Weiss ve Merksammer tarafından önerilen kumarin sentezi metodu

Baker, α -formilfenilasetonitrilin ve onun türevlerinin susuz hidroklorik asit veya fosforoksiklorür gibi kondenzasyon ajanları varlığında rezorsinol ve diğer fenollerle kondenzasyonu sonucu 3-fenilkromonların izomeri olmayan, 3-fenil kumarinlerin sentezlenebildiğini keşfetmiştir [49].



Şekil II.35 Baker tarafından önerilen kumarin sentezi metodu

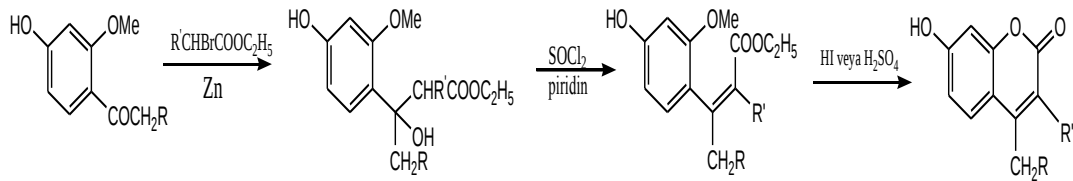
Genel uygulanabilirliği olan ancak fazla ilgi görmeyen başka bir kumarin sentezi metodu da Smith ve Dobrovolny tarafından öne sürülmüştür [50]. Bu metoda göre benzen solventi içinde durokinonun etil sodyomalonat ile reaksiyona girmesi sonucu 3-karbetoksi-5,7,8-trimetil-6-hidroksikumarin bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir.



Şekil II.36 Smith ve Dobrovolny tarafından önerilen kumarin sentezi metodu

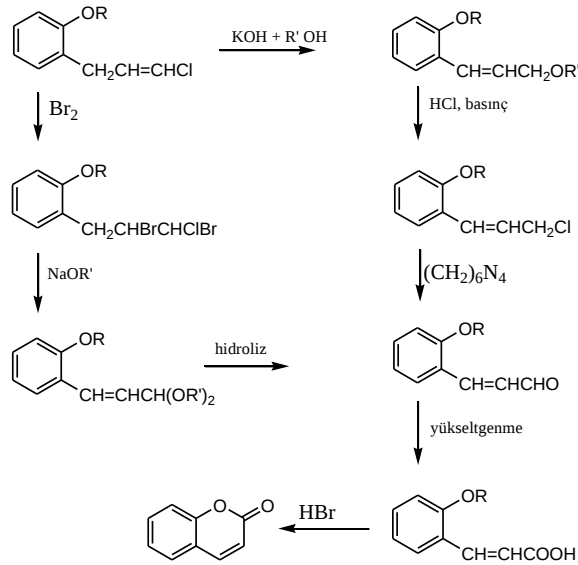
Bu reaksiyon, 3. pozisyonunda; karbetoksil, açıl, siyano gibi gruplar ile süstitüe olmuş 6-hidroksikumarin ve 5,7,8-trimetilkumarinlerin sentezi için bir yol olabilecek sodyum enolatlar ve tam olarak metilenmiş kinonlar arasında oluşmaktadır.

Chakravarti ve Majumdar olağan metodlarla sentezlenmeyen 3,4-dialkil süstitüekumarinlerin sentezi için bir metod geliştirmişlerdir. Bu metoda göre, o-hidroksiarilalkilketonların, Reformatsky reaksiyonu koşullarındaki reaksiyonları sonucunda kumarin türevlerine dönüştükleri belirtilmiştir [51].



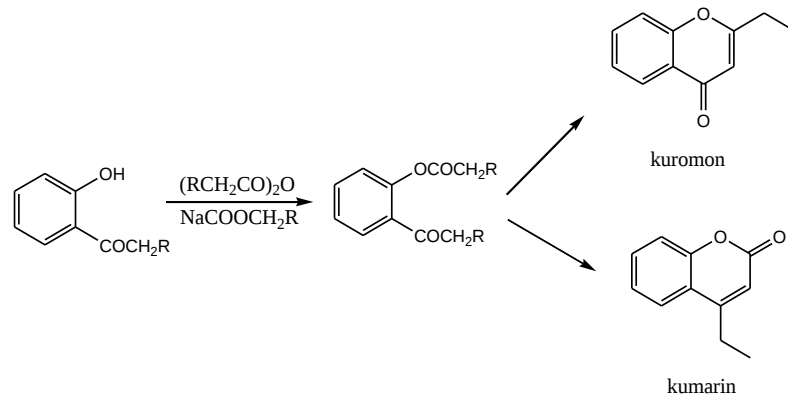
Şekil II.37 Chakravarti ve Majumdar kumarin sentezi metodu

Bert, Grignard reaksiyonu yardımıyla o-bromofenolik eterin 1,3-dikloropropen ile ya da fenolik eterlerin 1,3-dikloropropen arasındaki Friedel-Crafts reaksiyonu ile sentezlenen $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonuna dayanan bir sentetik metod geliştirmiştir. Bu molekül daha sonra iki farklı yol ile uygun kumarine dönüştürülebilmektedir [52].



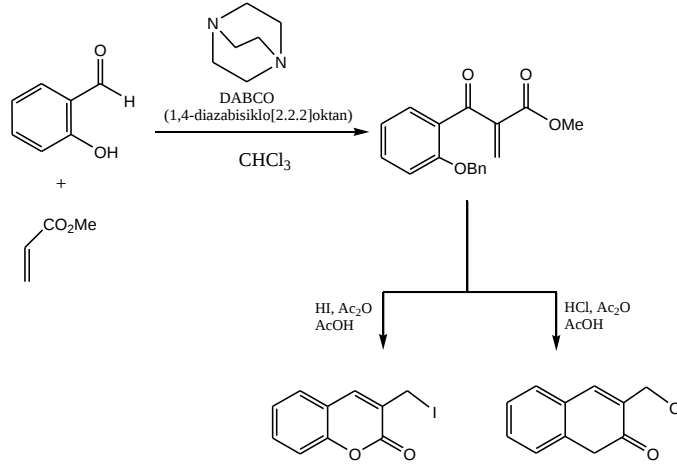
Şekil II.38 Bert tarafından öne sürülen kumarin sentezi metodu

o-hidroksiketonların Kostanecki açılması metodu ile kumarin ve kromon türevi bileşiklerinin herhangi birinin oluştuğu belirtilmiştir [53,54]. Kostanecki, resasetofenon ve onun monometil eterinin asetik anhidrit ve sodyum asetat ile ısıtılarak elde edilen ürünlerin kromon türevleri olduğunu göstermiştir. Fakat bu metod ne kromonların ne de kumarinlerin sentezi için uygulanabilir bir metod değildir. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan açıl türevi bileşiğinden bir mol su ayrılmasıyla ya bir kromon ya da bir kumarin oluşabilmektedir.



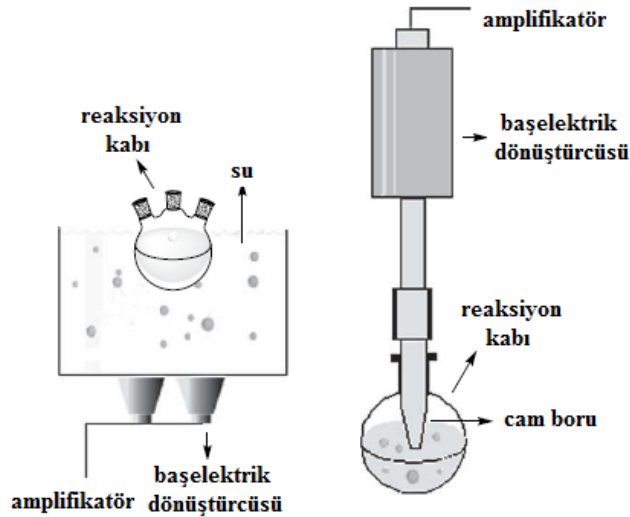
Şekil II.39 Kostanecki açılması metodu ile kumarin sentezi

Salisilik aldehytlar veya salisilik iminlerin α,β -doymamış bileşiklerle tandem reaksiyonları son zamanlarda sistematik olarak incelenmektedir. Bu tür tandem reaksiyonları kumarin ve ona benzer heterohalkalı yapı içeren bileşiklerin elde edilebilmesi için yararlı bir sentetik metod olmuştur [55]. Baylis-Hillman reaksiyonu [56] ile bazı kumarin türevlerinin aromatik aldehytlar veya iminlerin α,β -doymamış bileşiklerle tandem reaksiyonu yardımıyla sentezlenmeleri sağlanmıştır [57].

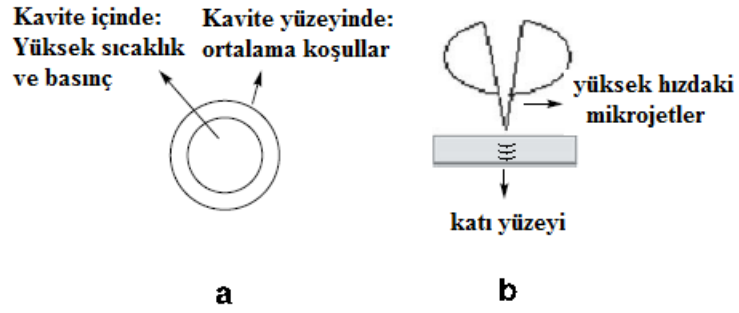


Şekil II.40 Baylis – Hillman reaksiyonu ile salisik aldehit üzerinden kumarin sentezi

Son zamanlarda, ultrasonik dalgaların kullanıldığı pek çok organik materyal sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonokimya adı verilen bu proses ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı yeni bir sentez metodudur. Ultrasonik dalgaların etkileri akan bir sıvıda düşük basınçlı buhar boşluklarının meydana gelerek çökmesine bağlı fiziksel bir proses olan kavitasyondan dolayı gözlenmektedir. Kavitasyon çok yüksek kısmi sıcaklıklara neden olur ve kabarcıklara (kavitelere) basınç uygular böylece şiddetli sıvı akışı ve geliştirilmiş kütle transferlerine neden olur.



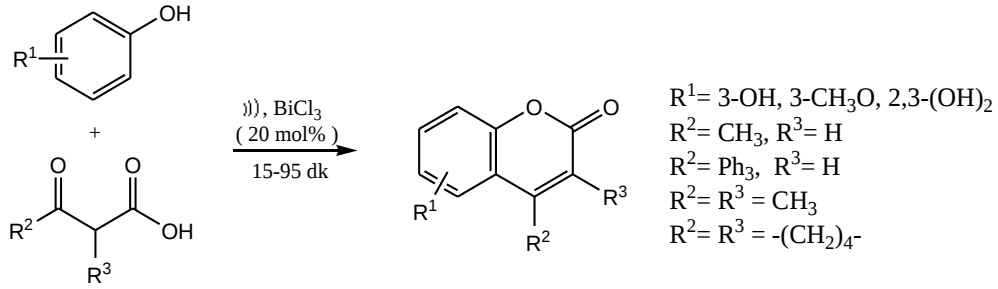
Şekil II.41 Ultrasonik dalga tekniği ile yapılan bir reaksiyon düzeneği



Şekil II.42 (a) Homojen bir sistemdeki kavitasyon kabarcığı

(b) Heterojen bir sistemdeki kavitasyon kabarcığı

Ultrasonik dalgaların bu özelliklerinden yararlanarak pek çok heterohalkalı bileşik sentezlenebilmiştir. Kumarin türevleri de, son zamanlarda bu tür sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenebilmektedir [58].



Şekil II.43 Ultrasonik dalga tekniği ile kumarin türevlerinin sentezi

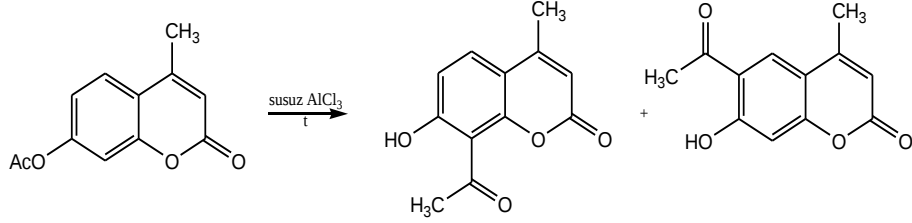
II.4 KUMARİN SİSTEMİNDE SÜBSTİTÜSYON

Bir benzoit ünitesi ve heterohalkalı α -piron ünitesi içeren kumarinin halka sistemi her iki yapısında da sübstitüent içeren kumarin türevlerinin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Bu hem sübstitüe olmuş fenoller ile farklı β -ketonikesterlerin kondenzasyonu ile olabileceği gibi, aynı zamanda temel kumarin türevleri üzerinden gerçekleştirilen sübstitüsyon reaksiyonları ile de yapılabilmektedir.

II.4.1 Açıl- ve Formil- Kumarinler

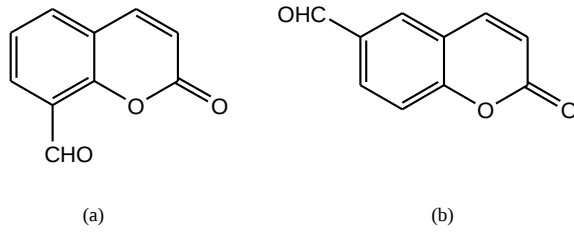
Friedel-Craft reaksiyonu ile asetil kumarin oluşturmak üzere, 7-Hidroksi ve 7-metoksi-4-metilkumarinlerin açılleme reaksiyonu deneysel olarak gerçekleştirilememiştir [59]. Bununla birlikte, 7-asetoksi-4-metil kumarine Fries

göçü ile susuz aliminyum klorür katalizörlüğünde, az miktarda 7-Hidroksi-6-asetil-4-metilkumarin ile beraber 7-hidroksi-8-asetil-4-metilkumarin elde edilmiştir [60].



Şekil II.44 Bazı açıl- kumarinlerin sentezi

7-Hidroksikumarin üzerinde heksametilentetraamin aracılığıyla 8-aldehidokumarin düşük verimle sentezlenebilmiştir [60].

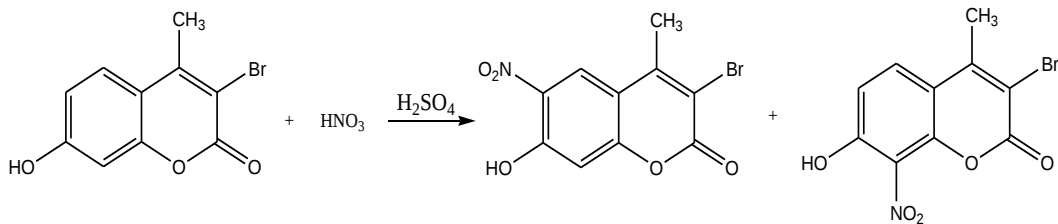


Şekil II.45 8-Aldehydokumarin (a) ve 6-aldehydokumarin (b)

II.4.2 Nitrolama

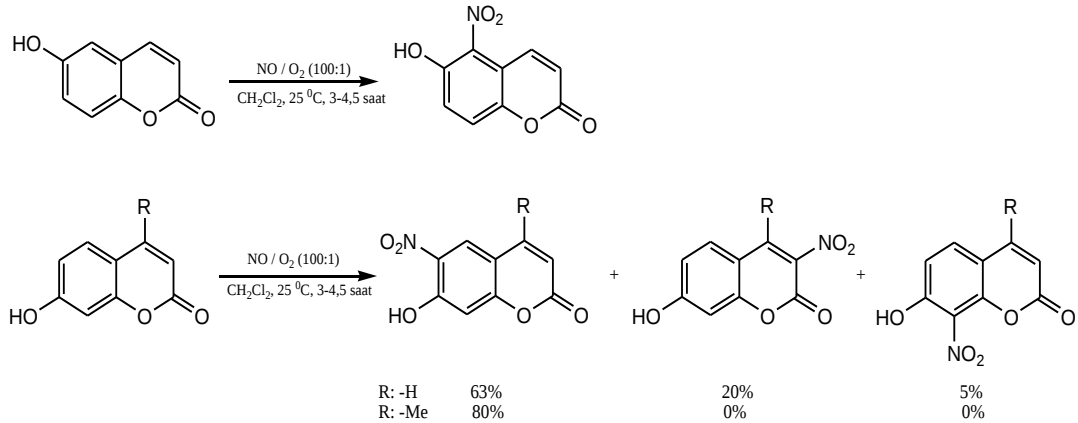
Kumarinler birden fazla nitro grubu bağlamaya karşı oldukça direnç göstermektedir. Buna rağmen kumarin molekülüne alkil gruplarının bağlanması ile bu direnç belirgin şekilde azalmaktadır [61].

Klasik nitrolama reaksiyonları ile kumarinlerin nitrolanması sonucunda ürünlerin izomerik karışımı elde edilmektedir [62].



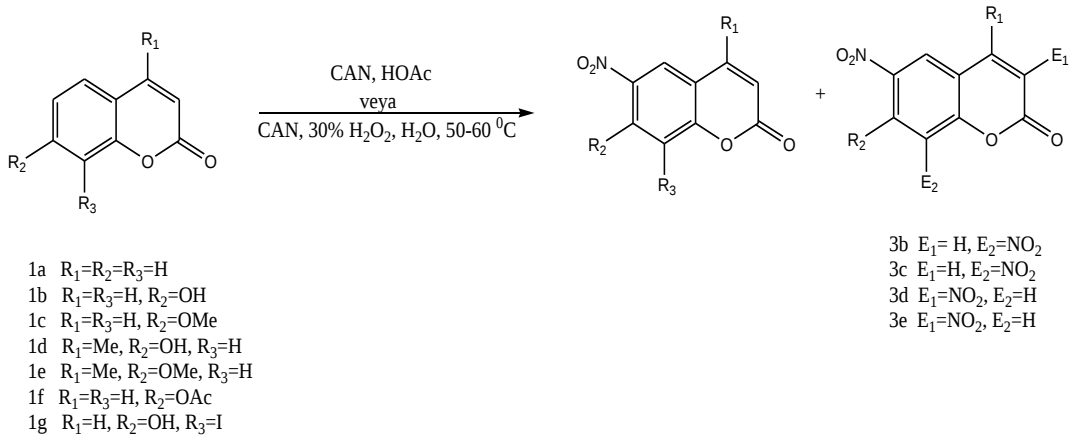
Şekil II.46 7-Hidroksi-4-metil kumarinin nitrolama reaksiyonu ve oluşan izomerik ürün karışımı

Son yıllarda kumarinlerin nitrolama reaksiyonları için etkili ve verimli bir metod geliştirilmiştir. Bu metoda göre az miktarda O₂ içeren NO gaz karışımı kullanılarak hidroksikumarinlerin mononitrasyonu seçici olarak gerçekleştirilmiştir [63].



Şekil II.47 Bazı hidroksikumarinlerin ve bazı türevlerinin seçici olarak nitrolanması

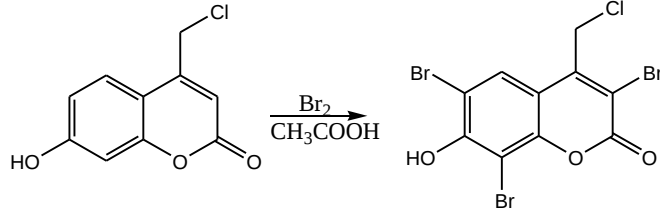
Kumarinlerin etkili olarak nitrolanması için yeni metodlar geliştirilmektedir. Yeni tip nitrolama reaktifi olan seryum(IV) amonyumnitrat (CAN) ile nitrolama reaksiyonu son zamanlarda geliştirilen yeni tip nitrolama yöntemlerinden biridir [64].



Şekil II.48 Bazı kumarin türevlerinin seryum(IV) amonyumnitrat (CAN) reaktifi ile nitrolanma reaksiyonu

II.4.3 Halojenleme

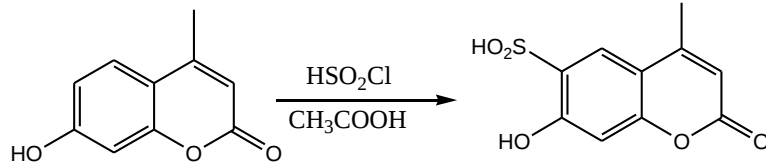
Kumarinlerin halojenleme reaksiyonlarında, halojen atomu ilk olarak kumarinin 3. pozisyonuna bağlandıktan sonra benzen çekirdeğine bağlanır [65].



Şekil II.49 4-Klorometil-7-Hidroksikumarin bromlama reaksiyonu

II.4.4 Sülfolama

Kumarin sülfolama reaksiyonlarında sülfolama ajanı olarak genellikle klorosülfonik asit kullanılmaktadır. Kumarin türevlerinden, özellikle 7-Hidroksi kumarinlerin 6. pozisyonları sülfolamaya karşı en reaktif pozisyonudur. Bu reaktivite sırasını 3. ve 8. pozisyonları takip etmektedir. Diğer yandan, kumarin sülfonil klorürlerin oluşması için 8. pozisyonu uygun değildir. 7-Hidroksikumarinlerde ise 6. pozisyonu 3. pozisyonundan daha reaktiftir. Kumarinlerin 100 °C ve altında sülfolanması ile monosülfo kumarin türevleri oluşmaktadır [66].

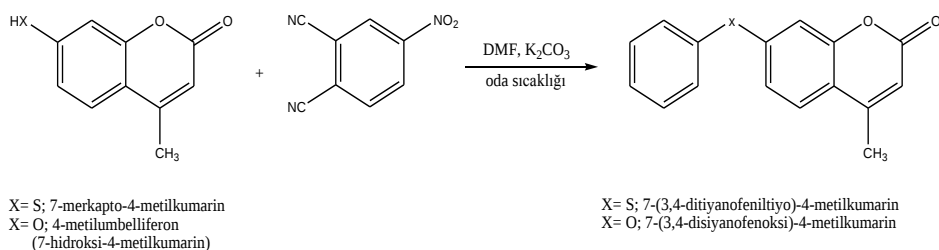


Şekil II.50 7-Hidroksi kumarin türevinin sülfolanasyonu

II.4.5 Alkilasyon

Kumarinlerin çözünürlüklerini arttırmak amacıyla, özellikle 7-Hidroksi-kumarinlerde alkilasyon reaksiyonu ile zincir uzatma işlemi gerçekleştirilmiştir. 7-Hidroksi kumarinlerin alkilleme reaksiyonlarında alkilleme ajanı olarak genellikle 1-bromohekzan veya 1-bromooktan gibi uzun zincirli alkil halojenür bileşikleri kullanılmaktadır [66].

Son zamanlarda, Mustafa Bulut ve grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve ftalosiyenin bileşiğine de dönüştürülebilecek nitril grupları bulunduran kumarin türevlerinin sentezi rapor edilmiştir [67].



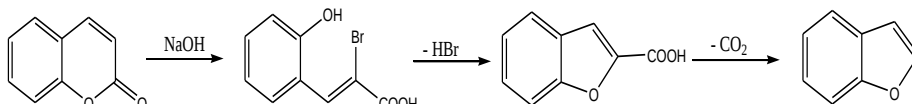
Şekil II.51 Orto-disiyanofeniltiyo ve orto-disiyanofenoksi türevi kumarinlerin sentezi

II.5 KUMARİNLERİN SENTETİK OLARAK KULLANIMLARI

Kumarinler ve kumarin türevi olan bileşikler sentetik amaçlar için yüksek potansiyele sahip bileşiklerdir. Birçok kumarin türevinin kolay elde edilebilir olması, bu bileşiklerden kromonlar, furanokumarinler (veya furokumarinler), kromono- α -pironlar, flavono- α -pironlar, kumaronlar, kumarin türevi taç eterler ve kumarin türevi ftalosiyanın bileşikleri gibi çeşitli heterohalkalı ve makrohalkalı bileşiklerin sentezlenebilmelerine olanak sağlamaktadır [68].

II.5.1 Kumaronlar

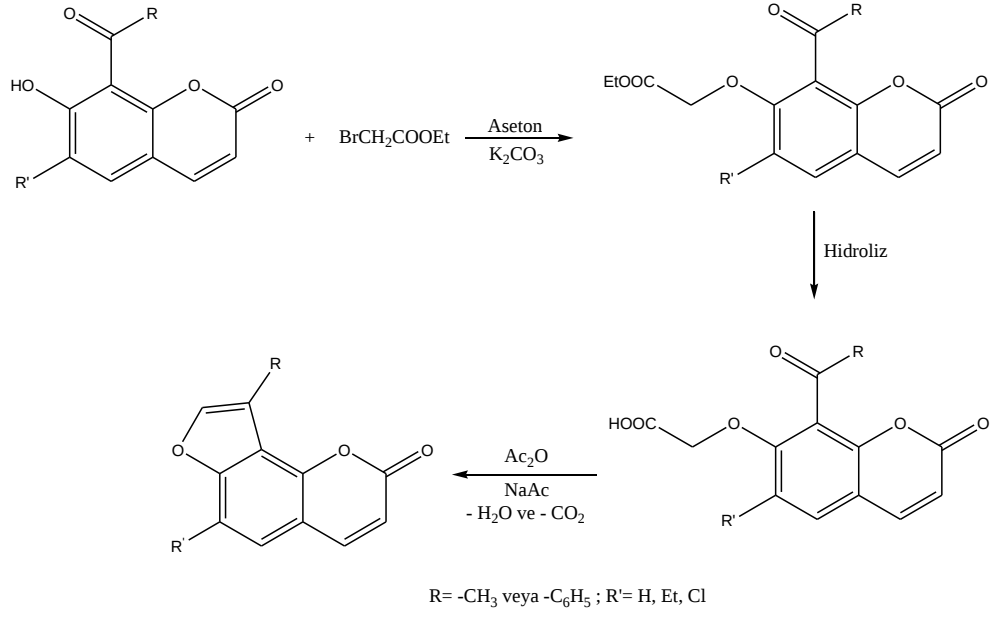
3. pozisyonunda halojen atomu bulunan kumarinler alkali ile muamele edilerek uygun kumarilik asitlere dönüştürülebilmektedir. Piron halkası açıldıktan sonra 1 molekül halojen asiti ayrılmasını takiben kumarilik asit oluşumunun ardından, sistemin ısıtılması ile ayrılan karbondioksit ile kumaronlar elde edilebilmektedir. Bu Fittig ve Ebert reaksiyonu olarak bilinen bir procestir [68].



Şekil II.52 Kumaron sentez reaksiyonu

II.5.2 Furanokumarinler (furokumarinler)

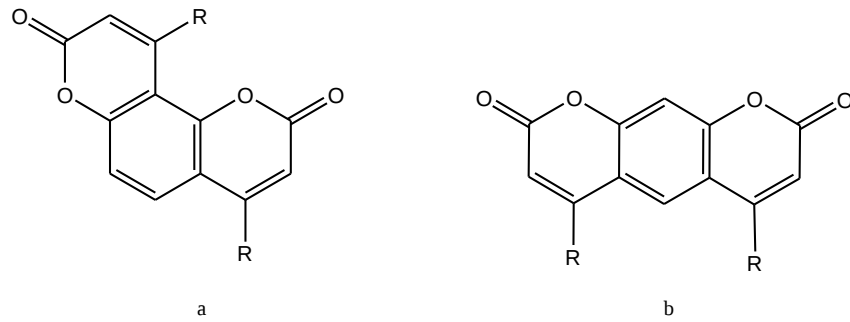
Furan halkasının, uygun bir şekilde kumarin veya kromon ile süstitüe olduğu durumda, genellikle furanokumarin veya furanokromon olarak bilinen kumaronokumarinler veya kumaronokromonlar oluşmaktadır [69].



Şekil II.53 Furanokumarin sentez reaksiyonu

II.5.3 Kumarino- α -pironlar

Umbelliferon'ların H₂SO₄ varlığında malik asit ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu düşük verimle kumarino- α -pironlar oluşmaktadır. Buna göre kondenzasyon sonucu oluşan ürün iki izomerik form içermektedir. Bunlar; ana ürün olan açısall kumarino-7,8- α -piron (a) ve düşük verimle oluşan lineer kumarino 6,7- α -piron (b) 'dur [70].

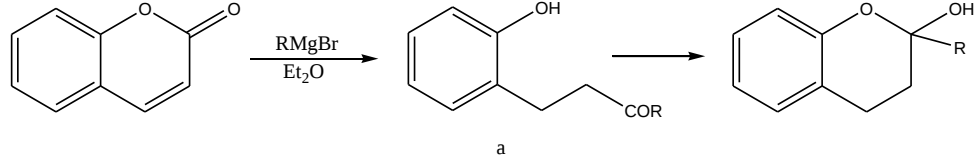


Şekil II.54 (a) Açısall kumarino-7,8- α -piron

(b) Lineer kumarino-6,7- α -piron

II.5.4 Kumarinlerin Grignard Reaktifleri ile Muamele Edilmesi

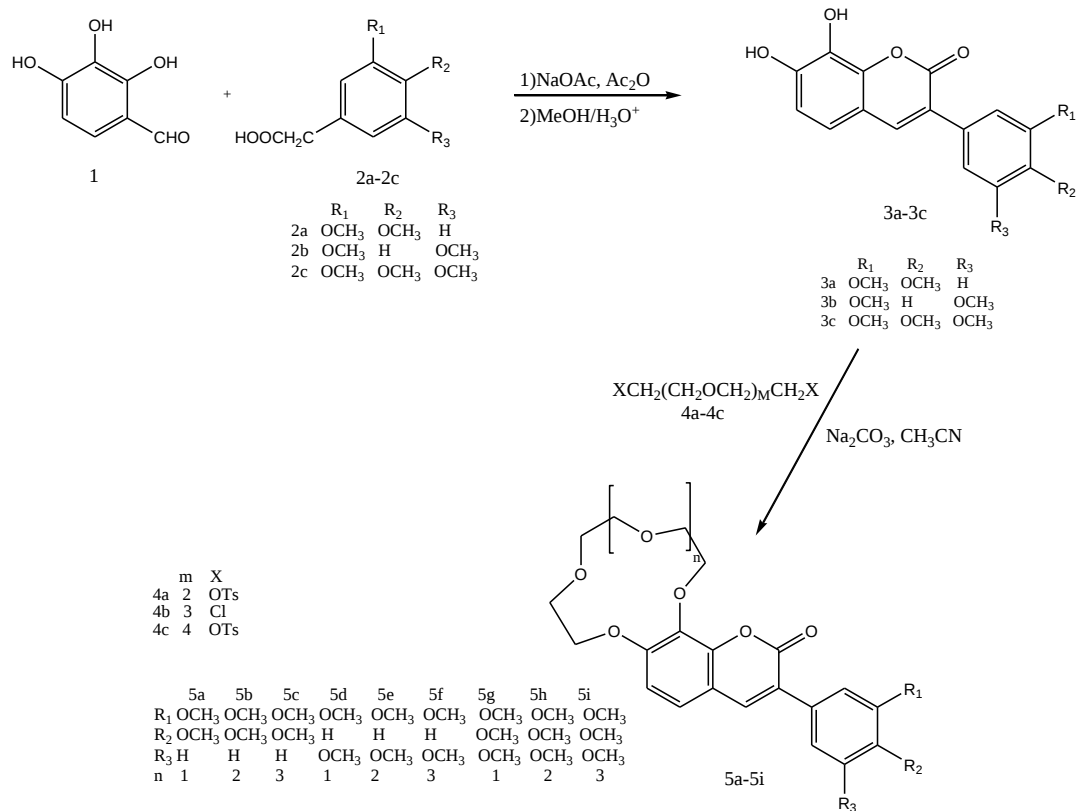
Grignard reaktifleri ile kumarinler reaksiyona girdiklerinde, halka kapanması ile 2,2-dialkilkromanlar oluşturabilen karbinoller (a) elde edilir [71].



Şekil II.55 Kumarinlerin Grignard reaktifi ile reaksiyonu ile karbinol (a) üzerinden kroman oluşumu

II.5.5 Kumarinlerden Taç Eterlerin Sentezi

İlk kez Pederson tarafından tesadüfen keşfedilen taç eterler keşfedildiklerinden bugüne kadar sentetik olarak kullanıldıkları pek çok reaksiyon gerçekleştirilmiştir [72]. Kumarin türevleri üzerinden taç eterlerin sentezi, o-dihidroksikumarinlerin polietilen glikolditosilat veya polietilen glikoldiklorür ile alkali metal karbonat varlığındaki reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [73].



Şekil II.56 Kumarin türevleri üzerinden sentezlenen bazı taç eterler

II.6 KUMARİNLERİN GENEL BİYOLOJİK ETKİLERİ

Kumarinlerin; antikoagülant, östrojenik, deri fotoduyarlaştırıcı, antimikrobiyal, kan damarlarını genişletici (vasodilator), bağırsak parazitlerine karşı (antihelmintik), sakinleştirici (sedatif), ağrı kesici (analjezik) ve hipotermik etkileri gibi pek çok biyolojik etkileri bilinmektedir [74].

Yanık kökenli iltihaplarda görülen dört ana belirti deride kızarıklık, yüksek ateş, ağrı ve fonksiyon kaybıdır. Bazı doğal olarak oluşan kumarin türevlerinin bu belirtilere yol açan iltihapların giderilmesinde arabulucu olarak davranan histamin, serotonin ve prostaglandinlerin uyarılmasında aktivite gösterdiği belirlenmiştir [75]. Steroid türevli olmayan iltihap giderici ilaçlar, siklooksijenaz enzimini inhibe ederek prostaglandinlerin sentezini bloke ederler. Siklooksijenaz ve 5-lipooksijenaz enzimleri de kumarin ve flavonoidlerin bu prosese katılmasıyla araşidonik asit ve polifenollerin peroksidasyonlarını katalizlemektedirler.

Yeni antimikrobiyal doğal ürünlerin keşfedilmesi küçük miktardaki, hedef patojenlerin belirlenmesinde seçici olan biyolojik aktif kimyasalların biyolojik tekniklerde kullanılması için ihtiyaç duyulan gelişmelerdir. Buna göre, 7. pozisyonunda serbest hidroksil grubu bulunduran kumarinler antibakteriyel aktiviteleri bakımından önemli olmaktadır [76].

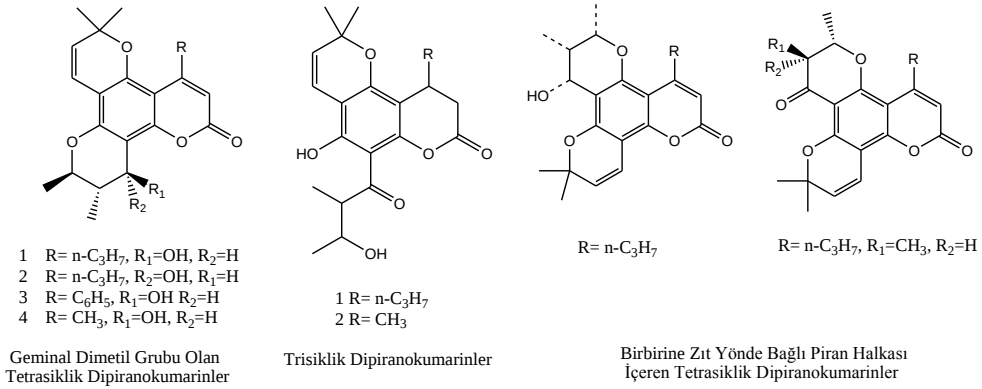
4-hidroksikumarin türevi olan warfarinler metabolizmada K vitaminine benzer antikoagülant etki gösteren bir kumarin türevi olup, aynı zamanda akciğer kanserinin kemoterapisinde de destek sağlamaktadır [77].

Floresans özelliği olan birçok kumarin bazı biyolojik uygulamalarda kilit role sahiptirler. Floresans kumarinler, özellikle florijenik enzim substratı olarak kullanılabilen 7-Hidroksikumarinler; proteinlerin, DNA ve lipidlerin enzimatik aktivitelerinde etiketleyici olarak kullanılmaktadırlar [78].

Kimyasal yapılarına göre üç heterohalkası olan dipiranokumarinler üç basit yapısal türe sahiptirler. Bunlar; yapısında geminal dimetil grubu olan tetrasiklik dipiranokumarinler, birbirlerine göre zıt yönde bağlı piran halkası içeren tetrasiklik dipiranokumarinler ve trisiklik piranokumarinlerdir. *Calophyllum lanigerum* bitkisinden izole edilen kalanolid kumarin türevlerinin anti-HIV aktivitelerine sahip oldukları gösterilmiştir [79].



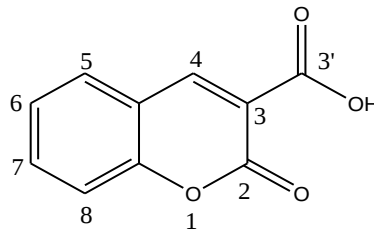
Şekil II.57 Yağmur ormanlarında yetişen *Calophyllum lanigerum* bitkisi



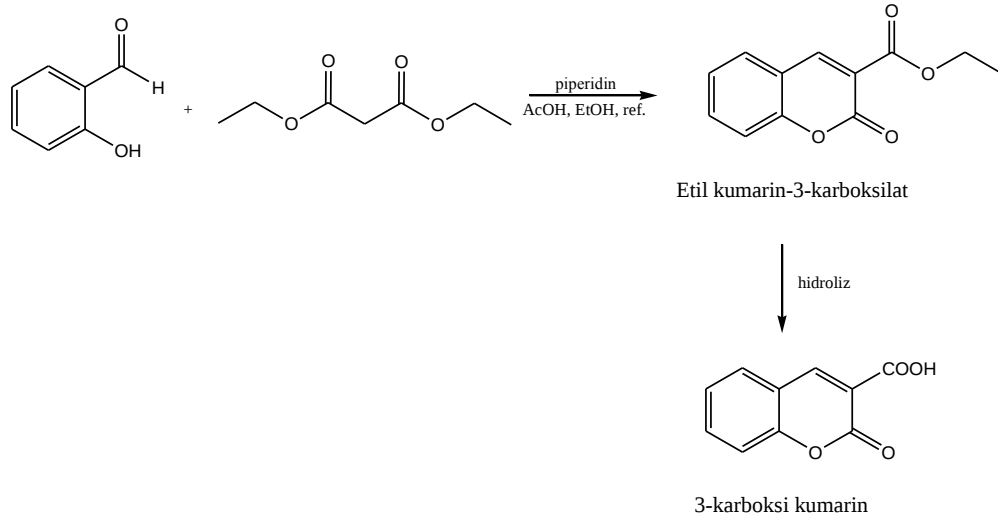
Şekil II.58 Potansiyel Anti-HIV aktivitesine sahip piranokumarin türevleri

II.7 3-KARBOKSİ KUMARİNLER

Yaklaşık bir asırdan beri bilinen kumarin sentezi metodu olan Knoevenagel reaksiyonu ile salisil aldehytlerin, malonik asitler veya esterlerle kondenzasyonu sonucu 3-Karboksikumarin türevi bileşikler sentezlenebilmektedir. Bu tür sentez reaksiyonları için uygun katalizörler genellikle zayıf bazlar veya homojen ortamdaki aminler, karboksilik asitler ve Lewis asitleri olabilmektedir [80].



Şekil II.59 3-Karboksikumarin'in yapısı



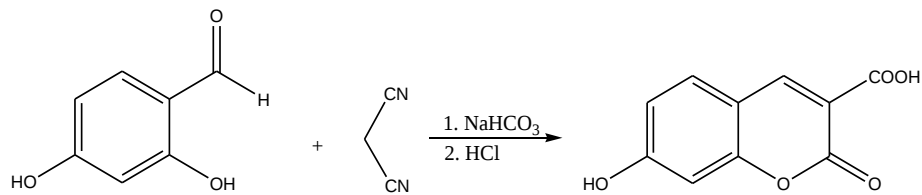
Şekil II.60 3-Karboksikumarin sentezi

Diğer yandan, 3-Karboksikumarinler (2-okso-2H-benzopiran-3-karboksilik asit) farklı biyolojik etkilere sahip doğal ürünlerin sentezleri için önemli başlangıç bileşikleridirler.

II.7.1 3-Karboksikumarin Türevlerinin Farklı Metodlarla Sentezleri

II.7.1.1 Tek Aşamada (One-pot) Sentez

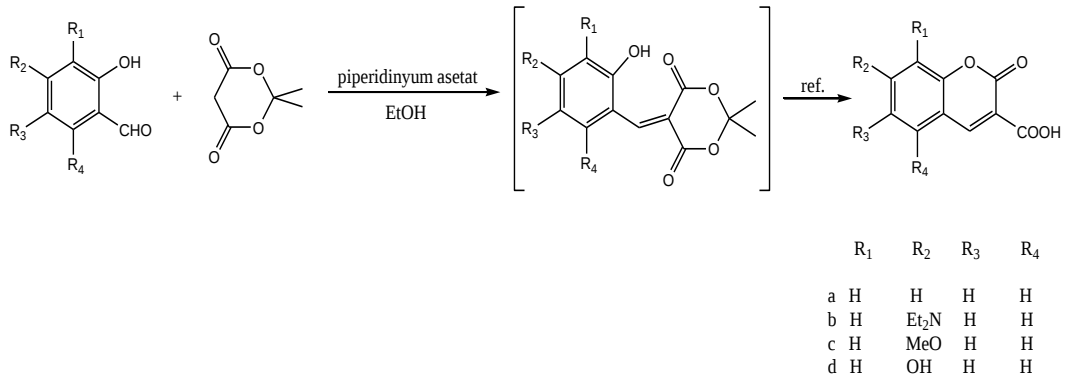
2,4-dihidroksibenzaldehitin Na_2CO_3 ve HCl varlığında malononitril ile tek aşamada reaksiyonu (one-pot) sonucu 7-Hidroksi-3-Karboksikumarin bileşiği sentezlenebilmiştir [81].



Şekil II.61 7-Hidroksi-3-Karboksikumarinin tek aşamada (one-pot) sentezi

II.7.1.2 Meldrum Asiti katalizli Kondenzasyon Reaksiyonu İle 3-Karboksikumarin Türevlerinin Sentezi

o-Hidroksiarıl aldehytlerin veya ketonların Meldrum asiti ile kondenzasyonu ile 3-Karboksikumarinlerin sentezi için uygun bir metod geliştirilmiştir [82].

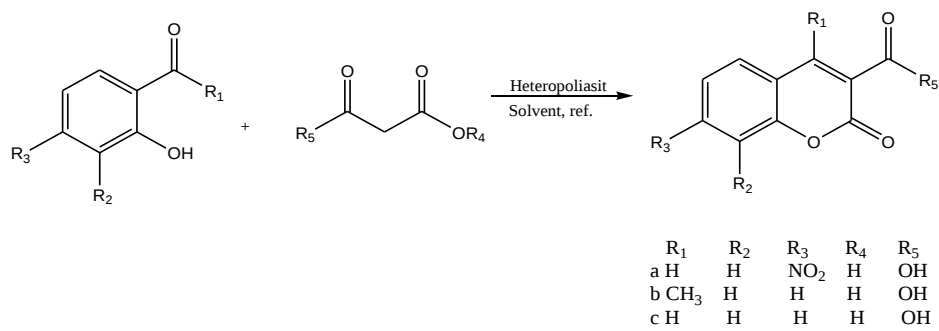


Şekil II.62 3-Karboksikumarin türevlerinin Meldrum asiti katalizli sentezi

Bu sentez metoduna göre elde edilen ürünün çoğu zaman kristallendirilmesine gerek duyulmamaktadır. Bununla birlikte, bu metod 4-alkilkumarin-3-karboksilik asitlerin sentezi için uygun metod değildir. Çünkü kullanılan aldehitlere kıyasla bu reaksiyon için ketonlara nükleofilik atakların zayıf olması, 4-alkilkumarin-3-karboksilik asitlerin oluşmasına engel olmaktadır.

II.7.1.3 Geridönüşümü Olan Heteropoliasit Katalizörler İle 3-Karboksikumarin Türevlerinin Sentezi

$H_4[NaP_5W_{30}O_{110}]$, $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ ve $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ heteropoliasitler katalizörlüğünde 2-hidroksibenzaldehit türevleri ile 1-etilasetoasetat veya malonik asit türevlerinin siklizasyonu sonucu 3-Karboksikumarinler sentezlenmiştir [83].



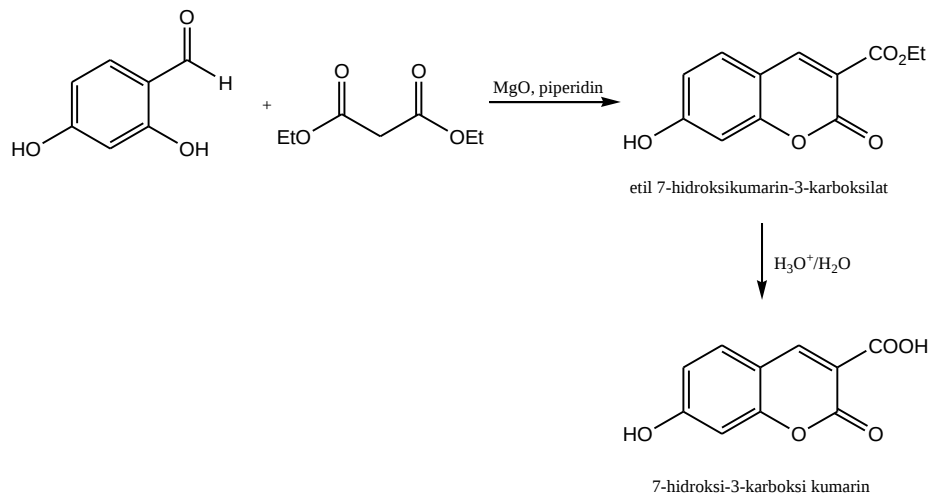
Şekil II.63 Heteropoliasit katalizörler kullanarak 3-Karboksikumarin türevlerinin sentezi

Katalizörlerin geridönüşümü söz konusu olduğu için bu yöntem metalli çevreyi kirleten, pahalı ve toksik metalli katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlara alternatif olabilecek bir sentetik yöntem olabilmektedir.

II.7.1.4 Solventsiz Ortamdaki 3-Karboksikumarin Sentezi

Son zamanlarda kumarinlerin katı fazda, Knoevenagel kondenzasyonu ile sentezlendiği çalışmalar rapor edilmiştir. Bu metodlar bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Bundan dolayı verimli ve yeşil kimyaya uygun metodlar hala gerekliliğini korumaktadır.

Salisil aldehitin, MgO üzerinde ve piperidin gibi zayıf bir baz katalizörlüğünde β -ketoesterlerle Knoevenagel kondenzasyonu aracılığıyla 3. pozisyonu süstitüe kumarinler sentezlenmiştir [84].

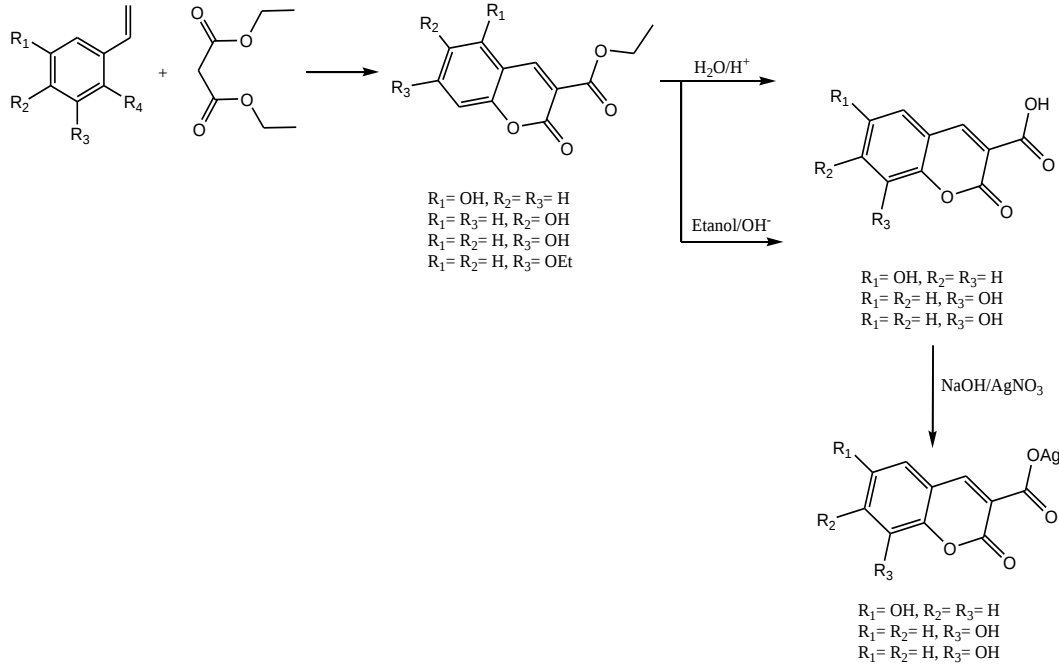


Şekil II.64 Etil 7-Hidroksikumarin-3-karboksilat ve 7-Hidroksi-3-Karboksikumarin türevlerinin solventsiz sentezi

II.7.2 3-Karboksikumarin Türevlerinin Bazı Sentetik Uygulamaları

II.7.2.1 3-Karboksikumarin Türevlerinin Gümüş(I) Kompleksleri

Bazı yeni karboksilat türevi kumarinler ve onların gümüş tuzlarının antifungal aktivitelerinin yanı sıra antibakteriyel etkilerinin de olduğu rapor edilmiştir [85].



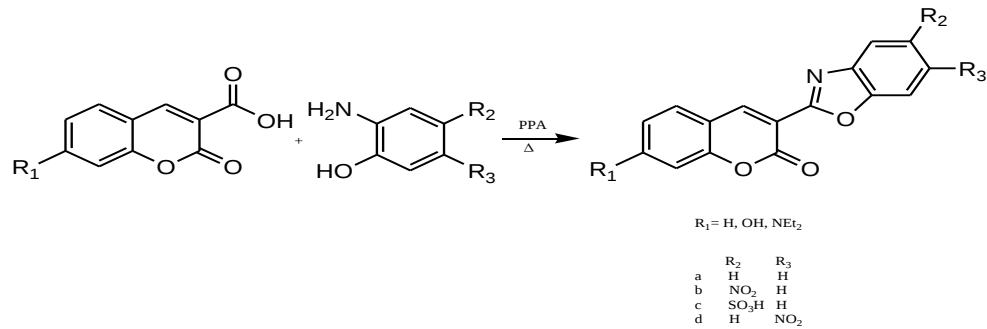
Şekil II.65 Bazı 3-karboksikumarin türevlerinin antibakteriyel gümüş tuzlarının sentezi

Uygun ester türevlerinden asidik veya bazik koşullar altında hidroliz ile elde edilen 3-Karboksikumarin türevlerinin $AgNO_3$ ile reaksiyonları sonucu sentezlenen 3-Karboksikumarinin gümüş kompleksleri potansiyel antibakteriyel ajanı olarak düşünülmektedir.

II.7.2.2 3-Karboksikumarin Türevlerinden Benzokzazol Türevi

Kumarinlerin Sentezlenmesi

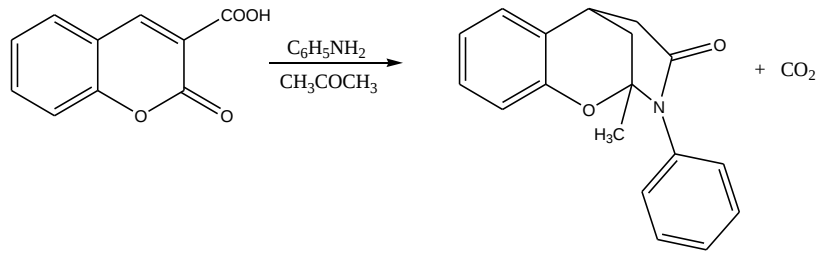
Bazı 3-Karboksikumarinlerin o-aminofenollerle reaksiyonu sonucu 3-benzokzazol kumarin türevi bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir [86].



Şekil II.66 3-Karboksikumarinlerden benzokzazol türevi kumarinlerin sentezi

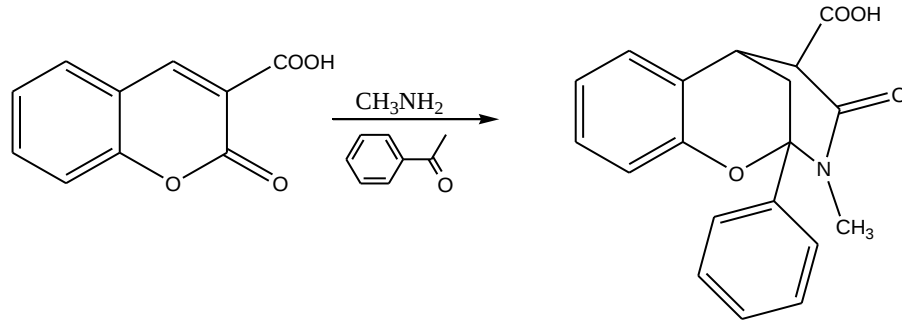
II.7.2.3 3-Karboksikumarin Türevlerinin Ketonlar ve Aminler İle Reaksiyonları

3-Karboksikumarinler 4-(o-hidroksifenil)piperidin oluşturmak üzere, aseton ve aromatik aminlerle reaksiyona girebilmektedir. Ayrıca aromatik aminler yerine metilamin, aseton yerine de çeşitli keton türevleri de 3-Karboksikumarinler ile reaksiyona girebilmektedir [87]. Bu tür bileşiklerin morfin sentezleri ile bağlantılı oldukları düşünüldüğü için, morfin sentezlerinin gerçekleşebileceği bu tür paralel reaksiyonlar incelenmektedir [88].



Şekil II.67 3-Karboksikumarinlerin aromatik amin ve aseton ile reaksiyonu

Aromatik aminler ile 3-Karboksikumarinlerin reaksiyonu sırasında dekarboksilasyon kaçınılmaz bir durumdur, fakat metilamin kullanıldığında, karboksilasyon gerçekleşmemektedir.

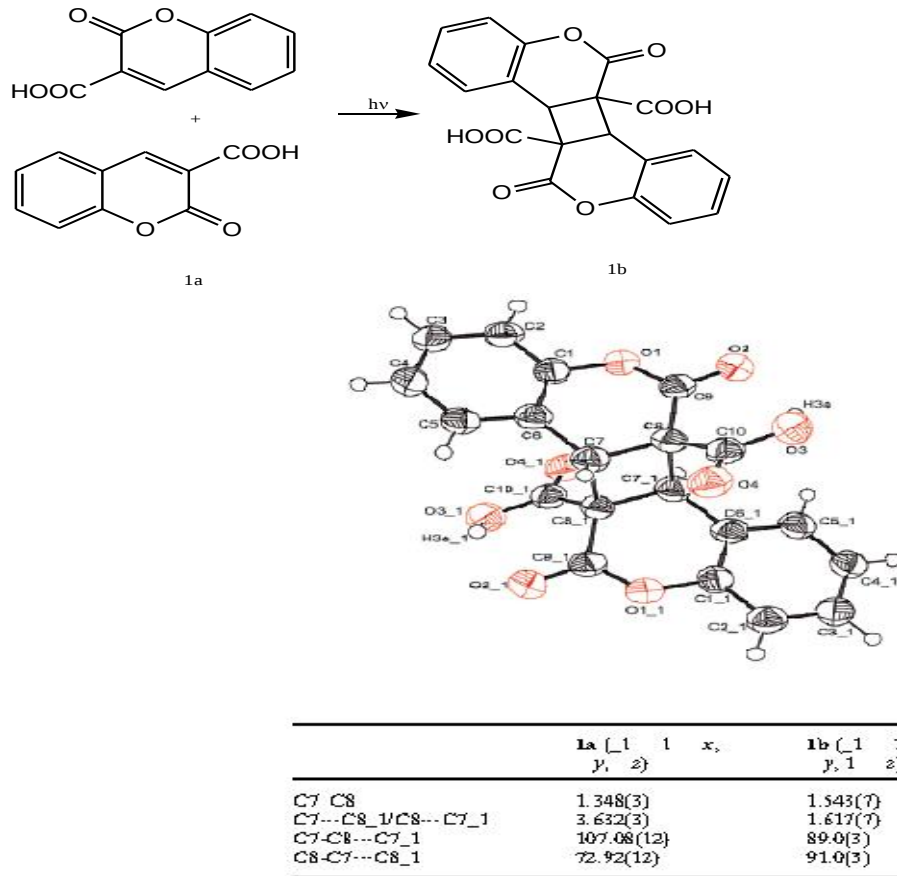


Şekil II.68 3-Karboksikumarin ile metilaminin reaksiyonu

II.7.2.4 3-Karboksikumarin Türevlerinin Katı Fazda Fotodimerizasyonu

3-Karboksikumarin bileşiğinin, katı fazda [2+2] siklo katılma reaksiyonu ile fotodimerizasyonu 150 W civa lambası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem öncesinde, 3-Karboksikumarinlerin x-ışını kristalografisi yöntemi ile, 3.632 Å olan

reaktif C=C bağlarının mesafelerinin reaksiyon sonrasında elde edilen dimerize üründe açılmal siklobütan oluşumuyla 1.617 Å değerine düştüğü belirlenmiştir [89].



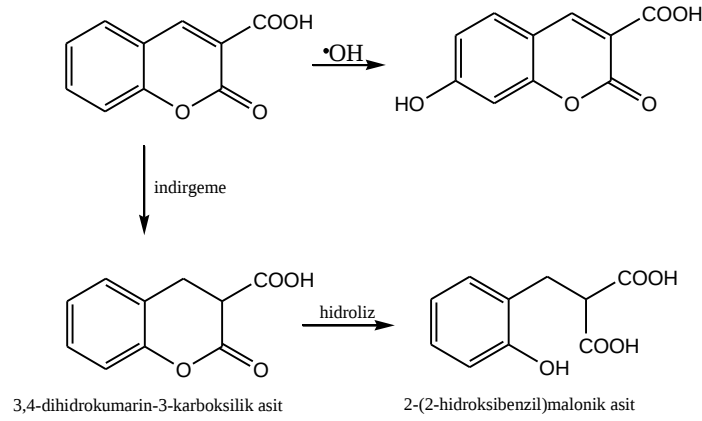
Şekil II.69 3-Karboksikumarinlerin [2+2] siklo katılma reaksiyonu ile dimerizasyonu ve x-ışını kristalografisi ile bağ mesafelerinin karşılaştırılması

II.8 3-KARBOKSİ KUMARİN TÜREVLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Son zamanlarda kumarin türevlerinin sitotoksik ajan olarak kullanıldığı birçok çalışma sunulmuştur [90]. Yapılan birçok araştırma bir ilacı bir metal elemente bağlamanın, o ilacın aktivitesini arttırdığını ve çoğu durumda da yapılan bu işlemin hiçbir metal bağlanmamış orijinal bileşiğin iyileştirici etkisinden daha fazla etki gösterdiğini göstermektedir. 3-Karboksikumarin türevlerinin bazı lantanit kompleksleri de bazı tümörlere karşı sitotoksik etkilere sahip olduğu gözlemlenmektedir [91].

Reaktif oksijen türevleri, tüm aerobik hücreler tarafından normal metabolizma sürecinde yan ürün olarak oluşmaktadır. Fakat bunların aşırı oluşumu

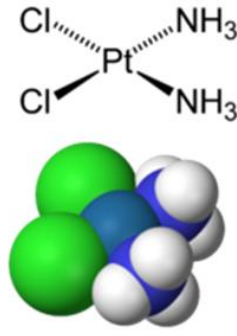
makromoleküllerde sitotoksiteye yol açan biyolojik hasarlara da neden olmaktadır. Reaktif oksijen türevlerinden biri olan hidroksil radikali güçlü bir oksitleyici olup bitki, hayvan ve diğer organizmalarda oksijenin sitotoksik etkisinden sorumlu olmaktadır. Ağaçların çürümeye neden olan mantarlar tarafından üretilen hidroksil radikalının analitik olarak belirlenmesinde 3-Karboksikumarinlerin kullanıldığı çalışmalar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak 3-Karboksikumarinlerin hidroksil radikali ile hidroksilasyonundan yararlanılmıştır [92].



Şekil II.70 3-Karboksikumarinlerin hidroksil radikali ile hidroksilasyonu

Gliseraldehit-3-fosfat dehidrojenaz (gGAPDH) enzimi metabolizmada ATP üretiminde glikoz akışını sağlayan altıncı enzimdir. Ancak bazı parazitler bu enzimin glikolitik faaliyeti sırasında inhibisyonuna neden olarak etkinliğini azaltmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için gGAPDH enziminin inhibisyonuna neden olan bakterilere karşı pek çok ilaç geliştirilmiştir. Diğer yandan 3-Karboksikumarin türevi bileşiklerin gGAPDH enziminin inhibisyonuna neden olan bakterilere karşı inhibitör etkisini kanıtlayan çalışmalar da yapılmıştır [93].

Geçiş metallerinin komplekslerinin antikanser ajanları olarak kullanım potansiyellerini inceleyen birçok çalışma rapor edilmiştir. Bunların en çok bilineni cis-platin kompleksidir. Fakat, cis-platinin mide bulantısı, kusma, böbrek iltihabı gibi yan etkilerinden dolayı kullanımı sınırlı olmaktadır.



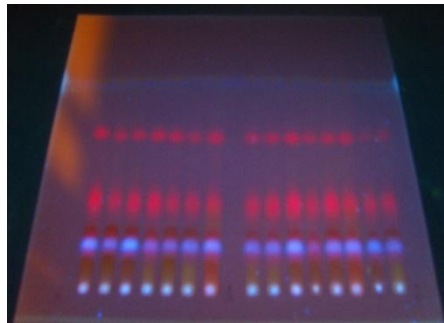
Şekil II.71 Cis-platin kompleksinin yapısı

Diğer yandan, kumarinlerin metal komplekslerinin anti-tümör etkilerinin hem inorganik metal iyonlarından hem de metal içermeyen kumarinlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Buna göre bazı 3-Karboksikumarinlerin birçok gümüş komplekslerinin insanda sık rastlanan kanser türlerinde etkili olduğu rapor edilmiştir [94].

II.9 KUMARİNLERDE YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ

II.9.1 Kumarinlerin Kalitatif Tayinleri

Kısa sürede sonuç vermesi ve uygulanabilirliği kolay olması açısından kumarinlerin kalitatif olarak belirlenmesinde en yaygın yöntem ince tabaka kromatografisidir [95, 96].



Şekil II.72 Bir ince tabaka kromatografisi (TLC) örneği

Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile kumarinlerin hem kalitatif hem de kantitatif olarak belirlenmesi mümkün olmaktadır [97].

II.9.2 Kumarinlerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini

II.9.2.1 Kumarin Türevlerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

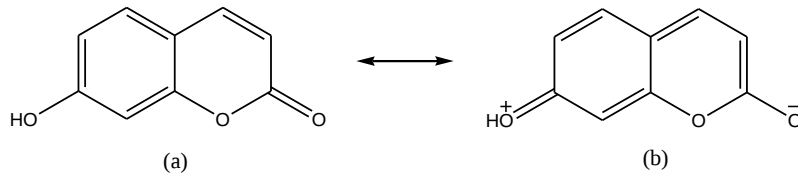
Kumarinler UV-Görünür bölgede 270 nm ve 310 nm arasında maksimum absorpsiyon bandı vermektedirler. Kumarinlerin UV-Görünür bölgedeki bu absorpsiyon bandları, ya benzen çekirdeğindeki ya da piron halkasındaki elektronik geçişler tarafından tayin edilmektedir. Kumarinlerin UV-Görünür bölge spektrumlarında π - π^* ve n - π^* elektronik geçişleri gözlenmektedir. n - π^* geçişleri, başlıca, karbonil ($=C=O$) grubundan kaynaklanmaktadır ve en düşük enerjili elektronik geçiş değildir. Kumarin molekülünde C-O-C arasındaki bağ açısı, sp^2 hibritleşmesinden dolayı $1,22^0$ dir. Bundan dolayı, oksijen atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlardan biri $2p_z$ atomik orbitalinde yer alarak molekülün π -sisteminin bir parçası olmaktadır [98].

Şekil II.74' de süstitüe olmamış kumarinin ve 7-Hidroksi süstitüe (umbelliferon) kumarinin etanol ve dioksan solventlerindeki elektronik absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Sadece süstitüe olmamış kumarinin elektronik absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, uyarılmış halin polaritesinin temel halin polaritesinden önemli derecede farklı olmadığını göstererek, solvent polaritesinin band maksimumlarının pozisyonu etkilemediği gözlenmektedir. Polar solventlerdeki polar formlarının elektronik geçişleri kararlıdır ve band maksimumlarında kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır. Süstitüe olmamış kumarinin spektrumu hiçbir n - π^* geçişlerinden kaynaklanmayan üç absorpsiyon bandı vermektedir. Genel olarak n - π^* geçişleri simetri yasaklı geçişlerdir ve ϵ değerleri 100 'den daha azdır. Ayrıca, n - π^* geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandları polar solventlerde maviye kaymaya da neden olmaktadır. 275 nm civarındaki absorpsiyon bandları asimetriktir ve uzun dalga boyuna sahip omuz oldukça belirgindir. Bu durum iki elektronik geçişin çakıştığını göstermektedir ve MO teori yöntemleriyle hesaplanabilmektedir. Şekil II.74' de, süstitüe olmamış kumarinin elektronik absorpsiyon spektrumunda π - π^* elektronik geçişlerinden kaynaklanan bandlar, beklendiği gibi, n - π^* geçişlerinden kaynaklanan bandları maskeleymektedir. Gözlemlenen hiçbir π - π^* geçişi için tek başına benzen veya piron kromoforlarından kaynaklandığı söylenememektedir. Kumarinlerin elektronik

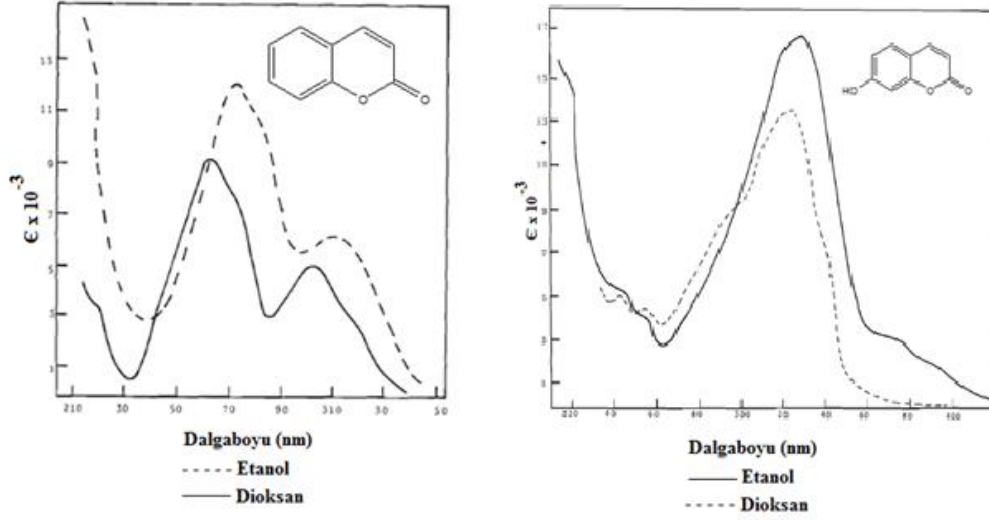
spektrumlarındaki bantlara neden olan geçişler için kesin olarak söylenebilecek durum, kumarin molekülünün MO karakteristiklerinin arasındaki geçişlerden kaynaklandığıdır.

Kumarinlerin; -OH, -OCH₃, -CH₃ ve -NH₂ gibi süstitüentlerle süstitüe olması onların elektronik spektrumlarını değıştirebilmektedir. Bu değışim, kumarinin π sistemi ile ona bağı olan süstitüent arasındaki mesafeye bağı olmaktadır. Bu yüzden, süstitüentlerin kumarin molekülleri üzerindeki pozisyonu önemlidir.

7. pozisyonu hidroksil grubu ile süstitüe kumarinin (umbelliferon) elektronik absorbsiyon spektrumu dikkate alındığında (Şekil II.74), -OH grubunun süstitüsyonun belirgin bir şekilde, 7-Hidroksikumarin' in elektronik absorbsiyon spektrumunu etkilediğı görölmektedir. 7-Hidroksikumarin' in polar formu (b) beklendiğı gibi, çoğunlukla uyarılmış hale ve kısmen de temel hale katkıda bulunmaktadır. Bu katkının, süstitüe olmamış kumarin ile kıyaslandığında, enerji seviyelerinde belirgin düşüşe neden olduğı gözlenmektedir. Bu durumda, süstitüe olmamış kumarinin spektrumunda 310 nm bölgesindeki absorbsiyonu ile 7-Hidroksi kumarin' in elektronik spektrumunda 370 nm deki absorbsiyonları karşılaştırıldığında 7-Hidroksikumarin' in enerjisinin daha düşük olduğı gözlemlenmektedir. Bundan dolayı, 7-Hidroksikumarin' in tautomer formu (b) elektronik spektruma belirgin katkı yaptığı söylenebilmektedir. Şekil II.74' de, 7-Hidroksikumarin' in spektrumunda göröldüğü gibi UV-Görünür bölgede süstitüe olmamış kumarin yapısının gösterdiği 4 elektronik geçişe kıyasla, 5 elektronik geçiş göstermektedir. 320 nm 'deki yayvan, şiddetli ve simetrik olmayan band iki çakışık geçişini temsil etmektedir. Bandın sonundaki kısa dalgaboyundaki omuzun varlığı oldukça belirgindir. Gözlemlenen bandlar π - π^* geçişini temsil etmektedir ve daha zayıf olan n- π^* geçişleri kuvvetli olan π - π^* geçişleri tarafından maskelenmiştir.



Şekil II.73 7-Hidroksikumarin' in (umbelliferon) keto (a) ve enol (b) tautameri formları



Şekil II.74 Sübstitüe olmamış kumarin molekülü ve 7-Hidroksi sübstitüe kumarin molekülü (umbelliferon) için UV-Görünür bölge spektrumları

II.9.2.2 Kumarin Türevlerinin Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi yöntemi ile kızılötesi bölgedeki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşimi sonucu soğurulan ışın incelenerek molekülün yapısı hakkında bilgi edinilmektedir. Kırmızı altı spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alışverişi olur. Dolayısıyla enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. O halde geçiş olabilmesi için ;

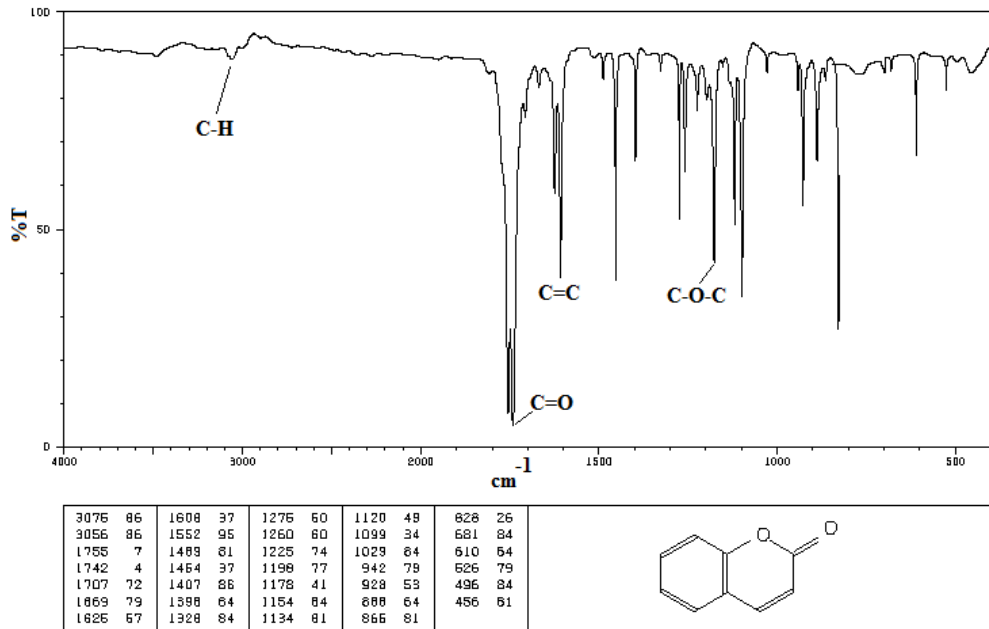
$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0$$

olmalıdır. Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları , μ elektrik dipol moment, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Geçiş momenti, geçiş esnasındaki ışımanın şiddetini belirler. Şiddet ise μ_{nm} ' in büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm} = 0$ ise bu soğurma da yasaklanmıştır [99, 100].

Günümüzde, infrared spektrometrelerinin kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların giderilmesini sağlamak

amacıyla, Fourier Dönüştürücü Infrared Spektroskopisi kullanılmaktadır (FTIR). Bu spektroskopi cihazında her dalga tek tek taranmadığı için spektrum çok daha hızlı alınabilmekte ve yarık kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilmektedir.

Kumarin türevlerinin infrared spektrumlarında pirondaki karbonil gerilmesine ait $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik kumarin türevleri için karakteristik piklerdendir. Kumarinlerde C-H gerilme frekansları 3000 cm^{-1} bölgesinin solunda çıkmaktadır. C=C iskelet titreşimleri ise, $1600-1660\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde üç güçlü absorpsiyon bandı olarak kendini göstermektedir.



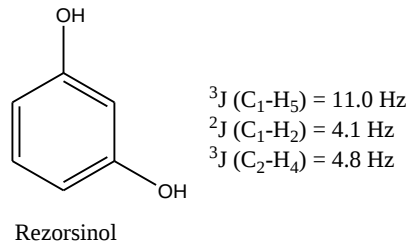
Şekil II.75 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün FT-IR spektrumu

II.9.2.3 Kumarin Türevlerinin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Yeni kumarin türevlerinin yapılarının aydınlatılmasındaki gelişmeler, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi sayesinde sürdürülmektedir. ^{13}C -NMR spektroskopisi de kumarinlerin yapılarının tayini için son zamanlarda sıkça uygulanan spektroskopik yöntemlerden biri olmaktadır [101].

Sübstitüe olmamış bir kumarin molekülünün C_9 ve C_{10} pozisyonlarının ^{13}C - ^1H eşleşme düzenlerinin rezonans sinyalleri karmaşık yarılmalardan dolayı, ilk zamanlarda analiz edilememişlerdir. C_9 sinyallerinde gözlemlenen en büyük 3 bağ

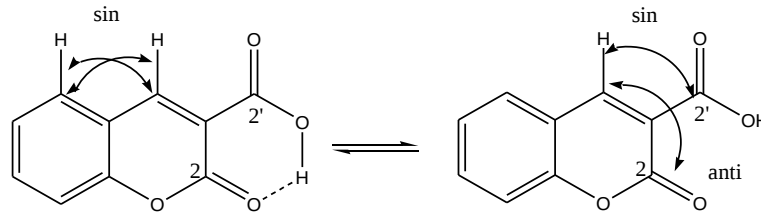
üzerinden yarılma (3J) ; 4-, 5-, 7- ve 8- sübstitüe kumarinlere kıyasla, C₉ ve H₅ arasındaki eşleşme düzenlerine göre tayin edilmektedir. Bu karşılaştırma yine, sübstitüe kumarinlerde gözlemlenen 3J yarılmaların diğer ikisi hakkında da bilgi vermektedir; ($^3J(C_9-H_7) > ^3J(C_{10}-H_6)$). Benzer şekilde, $^3J(C_{10}-H)$ için de ($^3J(C_{10}-H_6) \geq ^3J(C_{10}-H_3) > ^3J(C_{10}-H_8)$) sıralamaları yapılabilmektedir. $^3J(C_{10}-H_8)$ yarılmasının en küçük yarılma olmasının sebebi oksijen ile sübstitüe karbondan dolayı olduğu düşünülmektedir. $^3J(C_{10}-H_8)$ yarılmasındaki bu durum 6,7- ve 7,8-dioksijen sübstitüe kumarinlerin spektral analizleri için tanımlayıcı bir değerdir. Biraz daha büyük iki bağ üzerinden gerçekleşen yarılma (2J) ayrıca, 7 pozisyonu oksijen ile sübstitüe kumarinler ($^2J(C_9-H_8)$) ve 5,7-dihidroksiflavonoidler için de gözlemlenmektedir. Bu durum, rezorsinol (Şekil II.76) gibi birbirine göre meta pozisyonda bulunan dioksijen sübstitüe moleküllerde de görülebilmektedir [101].



Şekil II.76 Rezorsinol molekülünün birbirine göre meta pozisyonundaki hidroksil sübstitüentinden kaynaklanan 3J ve 2J yarılma değerleri

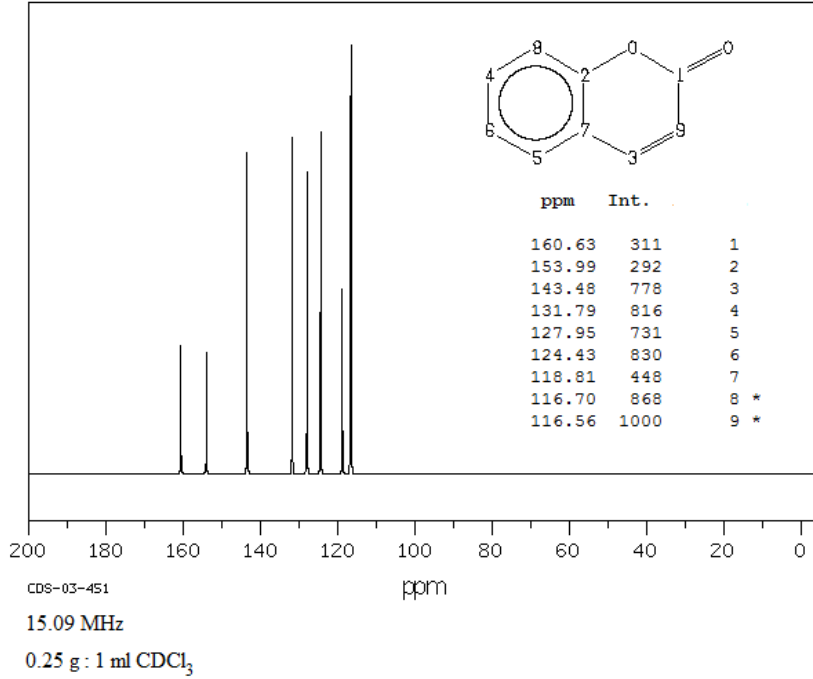
Bu tür ^{13}C - 1H iki bağ üzerinden gerçekleşen eşleşmeler deneysel olarak ^{13}C -OH eşleşmesini belirlemektedir. Bu iki ve üç bağ üzerinden gerçekleşen eşleşmeler, kumarin sistemlerinde oksijen sübstitüentlerinin yerini belirlemede yardımcı olmaktadır.

Kumarinlerin $^2J(C^2-H^3)$ (4.5 Hz) ve $^3J(C^2-H^4)$ (11.5 Hz) yarılmaları, daha küçük olan $^2J(C^2-H^3)$ yarılmasının olmadığı 3-Karboksikumarin molekülündeki eşleşme düzenlemesinin değişimi (Şekil II.77) incelenerek anlaşılabilir [102].



Şekil II.77 3-Karboksikumarinin eşleşme düzenlemesinin değişimi

Şekil II.77' de, 3-Karboksikumarinin rezonanslarının eşleşme analizleri (3J (C_2-H_4) (10.3 Hz)) (anti) > (3J (C_2-H_4) (5.4 Hz) (sin)) olarak ifade edilen üç üzerinden eşleşmelerinin yarılmalarının stereoözümlüğünü göstermektedir.



Şekil II.78 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu

1H -NMR spektroskopisi de ^{13}C -NMR spektroskopisi gibi kumarinlerin yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılan bir başka nükleer manyetik rezonans spektroskopisi uygulamasıdır. Kumarin türevlerinin 1H -NMR spektrumlarında gözlemlenen sinyallerin kimyasal kayma değerleri ilgili protonun kimyasal çevresine bağlıdır. Kumarinlerde benzen çekirdeğinden kaynaklanan π -elektronlarının halka akımı etkisi, onların 1H -NMR spektrumlarındaki sinyalleri de etkilemektedir. Bu durum, özellikle 7 pozisyonu sübstitüe kumarinlerde, sübstitüentlerin de etkisiyle π -elektron sisteminde ani değişmelere neden olarak moleküllerarası yük transferlerini (ICT) etkilemektedir. Sübstitüe kumarinlerde lakton halkasındaki karbonil grubu, benzen çekirdeğinde elektron verici grup olmadığı sürece, yük transferini önleyen iyi bir elektron alıcısıdır. Sübstitüe olmamış kumarinlerde, 1 pozisyonundaki oksijen tarafından π -elektronları bir döngü oluşturmaktadır ve bu durum içindeki π -elektron düzeninden dolayı, çekirdeklerin kimyasal kaymalarına neden olmaktadır [103].

Kumarinlerin amino veya dietilamino gibi elektron verici sübstituentlerle sübstitüe olması moleküllerarası yük transferlerini arttırmaktadır. Bu durumda, π -elektronlarının döngüsü de uyarılır ve böylece kumarinlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında karşımıza ilgili protonun kimyasal kayma değeri olarak çıkar.

Kumarinlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlemlenen kimyasal kayma değerlerinde değişikliklere neden olan halka akımı etkisi, kumarin molekülündeki π -elektronlarının döngüsünden kaynaklanmaktadır. Bu etki ;

$$H = -2\beta^0(2\pi e / hc)^2(S^2 / a^3) \sum_{\mu} J'_{\mu} K_{\mu} ,$$

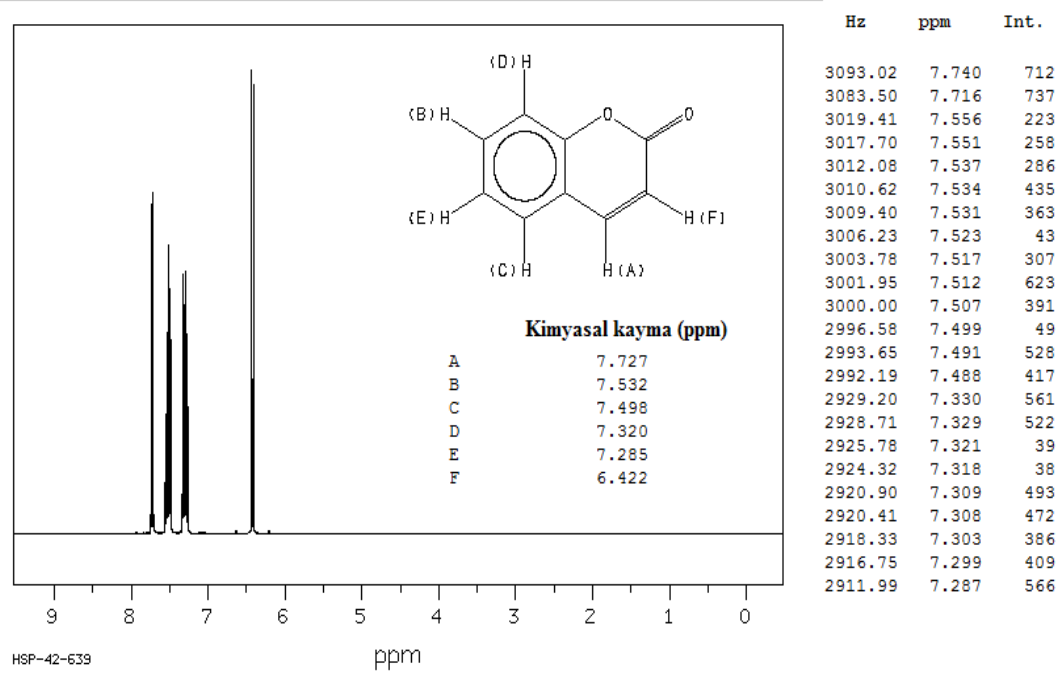
$$J'_{\mu} = P_{\mu} J_{\mu} + \pi_{\mu\mu} J_{\mu} + \sum_{\nu} \pi_{\nu\mu} J_{\nu} ,$$

$$J_{\mu} = \sum_{(i-j)} S_{ij} \cos v_{ij}(1/S); K_{\mu} = \sum_{(i-j)} S_{ij}(1/S)k_{ij} \cos v_{ij};$$

eşitliği ile hesaplanabilmektedir. H; kumarindeki π -elektronlarının neden olduğu ekstra manyetik alanı ifade etmektedir. Halka akımından kaynaklanan kimyasal kaymaların gerçek değerleri hesaplanırken, benzen halkasının π -elektronlarının neden olduğu halka akımının, protonların kimyasal kaymalarına 1.56 ppm kadar katkı yaptığı göz önünde bulundurulmalıdır.

4 pozisyonu metil grubu ile sübstitüe kumarinlerde metil grubu H-3 protonunda 6.15 ppm kimyasal kayma değerine neden olmaktadır. Buna rağmen; yine 4 pozisyonunda aril grubu olduğu durumda kimyasal kayma değeri 6.00 ppm; bir metoksi grubu olduğunda ise yaklaşık 5.5 ppm olmaktadır.

Doğal olarak oluşan kumarinlerin çoğu 7 pozisyonunda oksijen atomu bulundurulur. Bu durum, benzen halkasındaki π -elektronlarından kaynaklanan halka akımı etkisini arttırdığı için C_3' deki protonun elektron yoğunluğu da artmaktadır. Böylece, C_3' deki protonun kimyasal kayma değeri yaklaşık 0.17 ppm değerinden daha yüksek bir alana kayar [104].



Şekil II.79 Sübstitüe olmamış kumarin molekülünün ^1H -NMR spektrumu

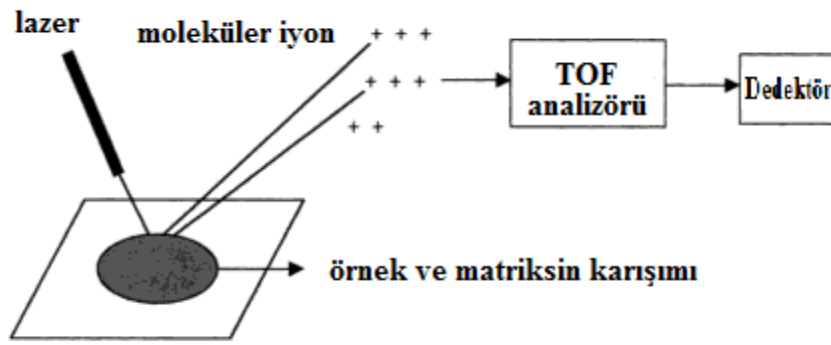
II.9.2.4 Kumarin Türevlerinin Kütle Spektroskopisi

Genel olarak protein ve peptid gibi makromoleküllerin analizlerinde kullanılmasının yanı sıra, kütle spektroskopisi, kumarinlerin de molekül ağırlıklarının ve bölünme ürünlerinin tesbit edilmesinde kullanılmaktadır.

Kütle spektroskopisi için son yıllarda geliştirilen enstrümanlar oldukça kullanışlıdır ve kısa sürede, hata payı düşük olan yararlı sonuçlar vermektedir. MALDI-TOFF (matrix-assisted laser desorption ionization – time of flight) olarak bilinen kütle ölçüm tekniği için kullanılan enstrümanlar da bunlardan birisidir. Burada “MALDI” iyonizasyonun kaynağını, “TOF” ise kütle analizörünün türünü ifade etmektedir. Uygulama prosedürü, kromofor içeren ve küçük organik molekül olan bir kimyasal matriks ile analiz örneği karışımını kapsamaktadır. Yaygın olarak kullanılan matriks genellikle α -siyano-4-hidroksisinnamik asit’ tir [105].

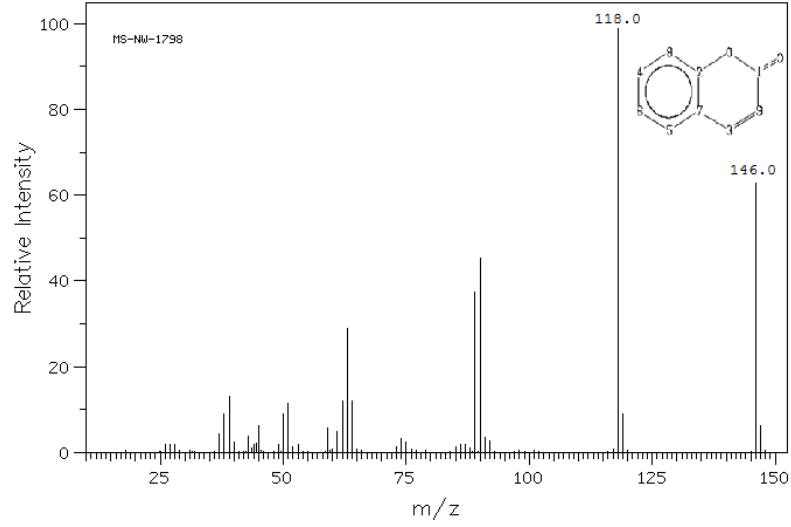
Matriks ve numune karışımını kolay buharlaşabilen bir çözücü (Tetrahidrofur, Kloroform gibi) ile çözüldükten sonra “target” diye bilinen bir tabakaya uygulanır. Daha sonra, target üzerindeki numune-matriks karışımı lazer ışınına maruz bırakılır ve matriks lazer ışını absorbe ederek uyarılma işlemini gerçekleştirir. Fazla enerji ise numuneye aktararak gaz fazına geçmesi sağlanır. Bu iyonizasyon prosesi incelenen molekülün pozitif iyonlar oluşturmaya neden olur. Matriks’ ten bir proton alındığında da bütün moleküller tek bir yük ile yüklenerek

“TOF” analizörüne transfer edilir. TOF analizörünün mekanizması, analizör tüpünün en başından sonuna kadar geçen iyonların geçiş sürelerine bağlı olmaktadır. İyonlar tüp içinden geçerek dedektöre çarparlar ve bu geçişin hızı da iyonların m/z oranlarına bağlı olarak değişir. Büyük m/z oranına sahip olan iyonlar tüpten daha hızlı geçerler. Bu aşamada TOF analizörü devreye girerek m/z oranı ve geçiş sürelerine göre iyonlar için lineer bir mod oluşturur. Daha sonra uygun bir bilgisayar programı aracılığıyla bu veriler kütle spektrumu olarak elde edilir [106].



Şekil II.80 MALDI-TOFF şematik gösterimi

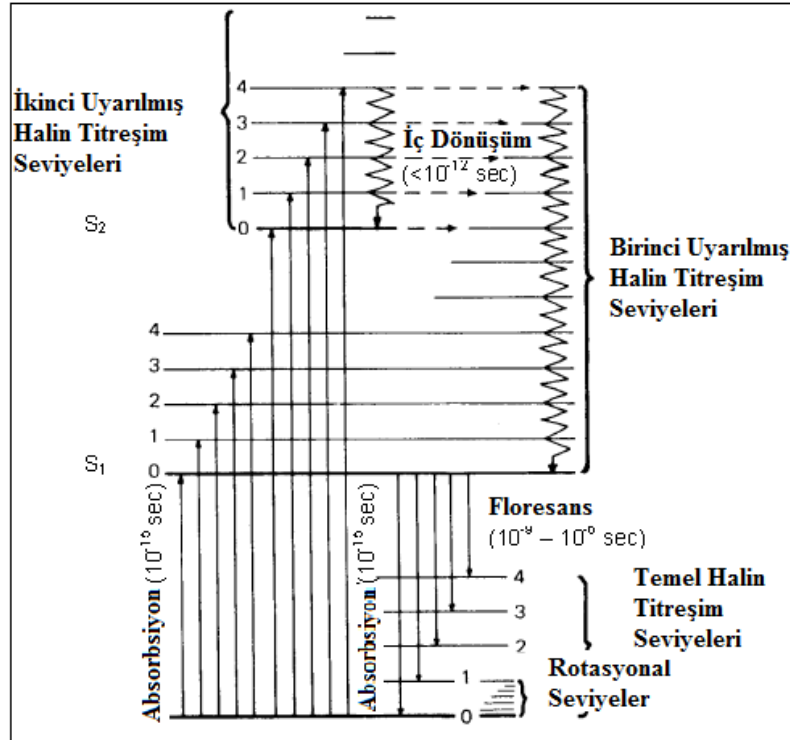
Kumarin türevlerinin kütle spektrumlarında, öncelikle piron halkasının karbonil grubunun kopması ile oluşan parçalanma ürünleri ve bunlara ait sinyallerin m/z değerlerinden yararlanarak elde edilen moleküler iyon (M^+) piki sayesinde incelenen kumarinin molekül ağırlığı belirlenmektedir.



Şekil II.81 Süstitüe olmamış kumarin molekülünün kütle spektrumu

II.9.2.5 Kumarin Türevlerinin Floresans Spektroskopisi

Birçok molekül, oda sıcaklığında, temel elektronik konumunun en düşük titreşim seviyesinde bulunmaktadır ve ışık absorpsiyonu ile uyarılmış hale geçmektedir. Şekil II.82’ de, moleküler absorpsiyon ile birinci uyarılmış S_1 veya ikinci uyarılmış S_2 hallerine geçişler görülebilmektedir [107].

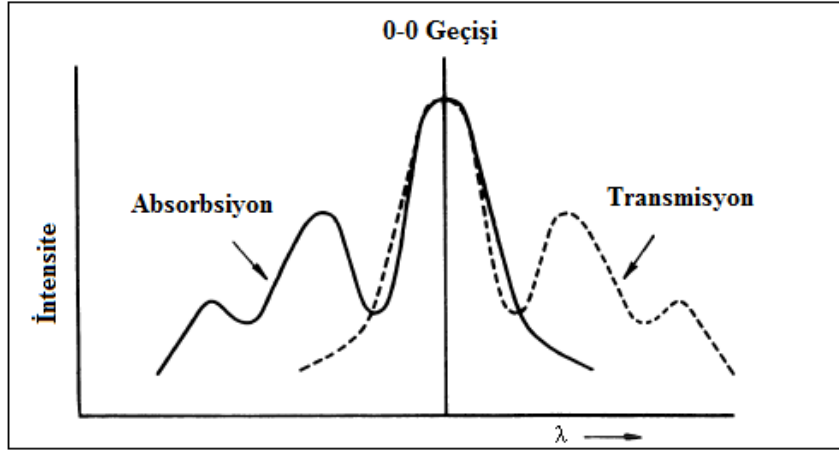


Şekil II.82 Absorbsiyon ve Floresans Emisyon Spektrumlarını Oluşturan Geçişler

Uyarılma; moleküllerde her bir elektronik hal ile ilişkili herhangi bir titreşim seviyesinin altında olduğunda gerçekleşmektedir. Enerji ayrı ayrı kuantum parçacıkları tarafından absorblandığı için, farklı absorbsiyon band serilerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, şekil II.82' deki diyagramda her bir titreşim seviyesi ile ilişkili olan rotasyonel hareketlerden kaynaklanan seviyeler ihmal edilmiştir. Bu yüzden, rotasyonel seviyeleri kısıtlanmış olan bileşikler dışında (açısal ve aromatik bileşikler gibi) birçok bileşik yayvan absorbsiyon bandlarına sahiptir.

Enerji absorblandıktan ve uyarılmış halin daha yüksek titreşim seviyesine ulaştıktan sonra, uyarılmış olan moleküller, titreşim enerjilerinin fazlasını çarpışmalardan dolayı hızla kaybetmeye başlayarak uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesine düşmektedirler. Ayrıca, ikinci enerji seviyelerinden daha yüksek elektronik seviyede bulunan hemen hemen bütün moleküller iç dönüşüme uğrarlar ve daha yüksek bir konumun en düşük titreşim seviyesinden, aynı enerjiye sahip olan daha düşük uyarılmış konumun daha yüksek bir titreşim seviyesine geçerler. Buradan da moleküller, ulaşılan ilk uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesine gelene kadar enerjilerini tekrar kaybederler. Bu seviyeden sonra, molekül temel halin herhangi bir titreşim seviyesine geri dönebilir ve geri dönerken enerjisini de floresans olarak yayar. Eğer bu proses, ışık absorbsiyonu yapan tüm moleküller tarafından gerçekleştirilirse, molekülün kuantum verimi maksimum olur. Buna göre kuantum veriminin sayısal değeri her zaman 0 ile 1 arasındaki bir değer olmalıdır [107].

Temel haldeki en düşük titreşim seviyesinden, birinci uyarılmış haldeki en düşük titreşim seviyesine olan bir geçiş olarak bilinen 0-0 geçişi hem absorbsiyon hem de emisyon durumlarında rastlanan bir geçiş türüdür. Halbuki, diğer tüm absorbsiyon geçişleri, floresans emisyonu sırasındaki herhangi bir geçişten daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu yüzden 0-0 geçişlerinin olduğu dalga boyunda emisyon spektrumlarının, absorbsiyon spektrumları ile çakıştıklarını şekil II.83' de görebilmekteyiz [107].



Şekil II.83 İdeal absorbsiyon ve emisyon spektrumları

Pratikte, absorbsiyon ve emisyon spektrumlarındaki 0-0 geçişleri nadiren aynı zamanda oluşmaktadır. Çünkü etrafındaki çözücü molekülleri ile etkileşiminden dolayı enerjisinde küçük bir miktar azalma gözlemlenmektedir.

Floresans özelliği olan moleküller özellikle hangi enzimin hangi substrat ile etkileşim içinde olduğunu belirlemede yaygın olarak uygulama alanına sahiptirler. Bu yüzden, enzim aktivasyonunun floresans özelliği olan bir molekül ile etkileşimi sonucu oluşan ürünlerin floresans özellikleri incelenmektedir. β -glukozidaz enziminin 4-metil-7-Hidroksi kumarin ile etkileşimi sonucu oluşan floresans özelliğe sahip 7-(β -D-glukopiranosiloksi)-4-metil kumarin bu uygulamaya verilebilecek örnektir [108].

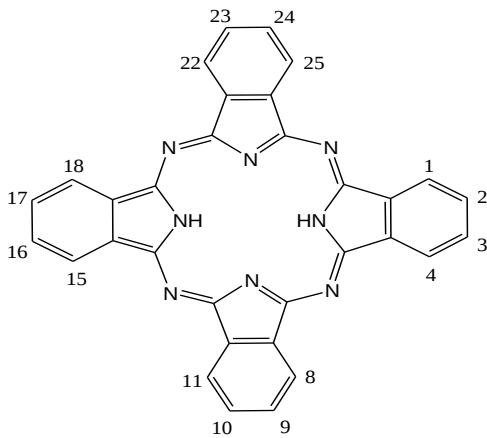
Bazı 7-Hidroksi kumarin türevleri için elde edilmiş olan artan floresans intensivitesine göre tabloda floresans değerleri gösterilmiştir.

Tablo.II.1 Sübstitüe 7-Hidroksi kumarinlerin floresans değerleri

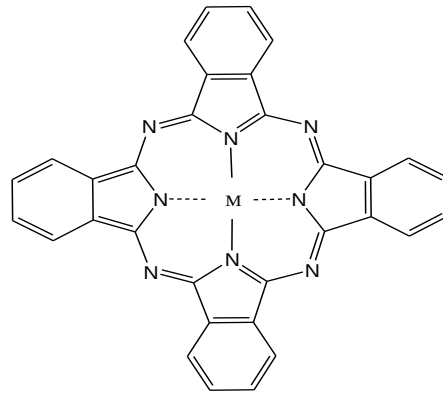
7-Hidroksi kumarin	Uyarma λ_{max} , m μ	Floresans max, m μ	4-metil-7- hidroksi kumarine göre floresans intensivitesi	Absorbsiyon λ_{max} m μ	ϵ
3-Benzoyl-	415	468	6.4×10^{-4}	412	43,000
4-Phenyl-	365	515	1.2×10^{-3}	372	17,700
Unsubstituted	376	454	0.96	365	18,500
4-Methyl-	367	449	1.0	359	17,000
3-Carboxy-	396	450	1.9	385	36,700
3-Carboxamido-	398	445	2.5	400	39,300
3-Phenyl-	420	456	2.7	412	37,700
3-Acetyl-	419	458	3.1	413	43,500
3-Carboethoxy-	398	445	3.6	402	38,700
3-Cyano-	408	450	3.6	407	41,600

7 pozisyonunda fenolat grubu olan rezonans kararlılığına sahip kinoid yapıları 3 pozisyonu sübstitüe kumarinlerde absorbsiyon katsayılarını arttırmaktadır. Bununla birlikte, tablo.II.1’de görüldüğü gibi bütün 3-sübstitüe kumarinlerin hepsinin ϵ değerleri birbirine yakın olduğu için bu tür konjuge sistemlerde floresans yoğunluğu sadece 3 pozisyonundaki sübstitüentin indüktif etkisine bağlı olmamaktadır. Elektron verici gruplar ile sübstitüe olan kumarinlerin orto ve para pozisyonlarında temel halde elektron yoğunluğu azalmaktadır. Uyarılmış hale geçtiklerinde orto ve meta pozisyonlarındaki elektron yoğunlukları düşmektedir [108].

II.10 FTALOSİYANİNLER



Metalsiz Ftalosiyanın



Metalli Ftalosiyanın

Şekil II.84 Metalli ve Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapısı

Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) ve metalli ftalosiyaninler (PcM), özellikle boyarmadde uygulamaları göz önünde tutularak, yıllardan beri ayrıntılı olarak incelenmektedirler. Son zamanlarda, bu bileşiklerin malzeme biliminde de uygulama alanına sahip oldukları da keşfedilmiştir. Bu uygulamalar ftalosiyaninlerin; optik, sıvı kristal, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler semikondüktörler, elektrofotografi, optik bilgi depolama, fotodinamik kanser terapisi, yakıt hücreleri, fotoelektrokimyasal hücreler, fotovoltaiik hücreler, gaz sensörü aygıtlar, elektrokromik cisimler ve fotoduyarlastırıcılar ile ilgili uygulamalardır [109].

Ftalosiyaninler yapısal olarak B_{12} vitamini, klorofil a ve hemoglobin gibi porfirinlerle benzerliklere sahip olmalarına rağmen, doğal olarak meydana gelmezler. Biçimsel olarak, ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirin ve dört izoindolin ünitesinin kondenzasyon ürünleri olarak düşünülebilir.

Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc), ilk kez 1907 yılında 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ancak, bu keşif, o zamanlarda yeteri kadar ilgi uyandırmamıştır. 1927 yılında, $CuPc$, 1,2-dibromobenzen ile bakır(I) siyanid bileşiğinin piridin içerisinde ısıtılması sonucu %23 verimle elde edilmiştir.

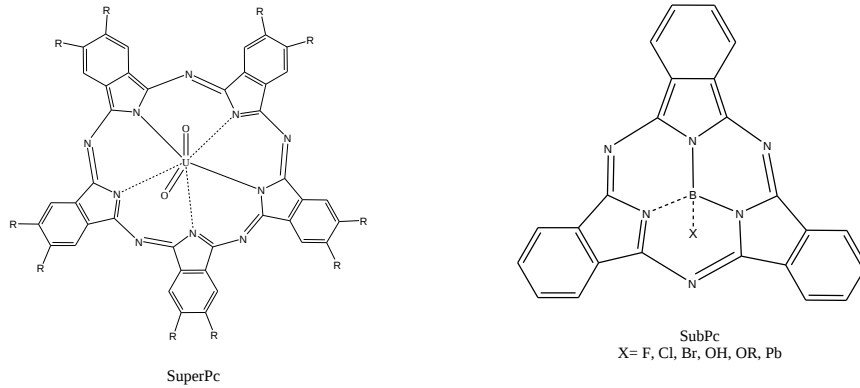
Ftalosiyanin terimi ilk kez Linstead tarafından 1933 yılında kullanılmıştır. 1929 yılından 1939 yılına kadar, Linstead ftalosiyaninlerin yapılarını aydınlatmaya çalışmış ve bazı metalli ftalosiyaninler için sentetik metodlar geliştirmiştir.

Bakır ftalosiyaninlerin endüstriyel üretimleri 1935 yılında ICI kuruluşu tarafından başlatılmıştır. Bu üretim için ftalik anhidrit ve metal tuzları kullanılmıştır. 1936 ve 1937 yıllarında I.G. Farbennindustrie ve Du Pont kuruluşlarının da takip etmesiyle en önemli ftalosiyanin komplekslerinden biri olan bakır metali içeren ftalosiyaninler ($CuPc$), dünya çapında üretilen ftalosiyaninler olmuşlardır.

Mavi renkli pigment olan $CuPc$, arzu edilen ışık, kimyasal ve ısı direnci özellikleri sebeplerinden dolayı, endüstriyel olarak; boya, plastik, tekstil ve hepsinden önemlisi olan baskı mürekkeplerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin temel yapısındaki yeşil pigment, klorin ve bromin aracılığı ile hidrojenlerin ard arda yer değiştirmesi ile meydana gelmektedir. Bunlar, aliminyum ve sodyum klorürün ötektik eriyikleri içerisinde $CuPc$ nin doğrudan halojenizasyonu ile elde

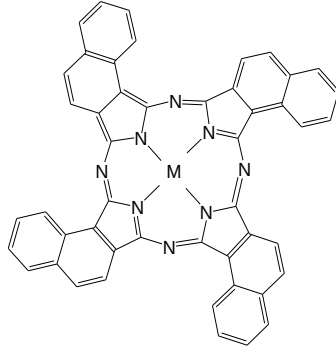
edilmektedirler. Bu durumda klorlama ile ftalosiyaninler mavi-yeşil renge dönüşürken, bromlama ile sarı-yeşil renge dönüşürler.

Şimdiye kadar, ftalosiyaninlerde merkez atom olarak pek çok element kullanılmıştır. Hemen hemen her metal ve ayrıca boron, silikon, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ftalosiyanin ligandı ile koordine edilebilir. Kare-planar ftalosiyaninlerin koordinasyon sayısı dördür. Bazı durumlarda merkez metali, klorin, su ve piridin gibi bir ya da iki aksiyal ligand ile koordine olabilmektedir. Lantanit ve aktinitler ile birlikte, sekiz azot atomu ile koordine olmuş merkez metal ve iki ftalosiyanin molekülü tarafından sandviç yapısına benzer kompleksler oluşabilmektedir. Diğer sıra dışı ftalosiyaninler; merkezinde boron olan üç izoindolin ünitesi içeren subftalosiyaninler (SubPc) ve merkezinde uranyum olan beş izoindolin ünitesi içeren süperftalosiyaninlerdir (SuperPc).

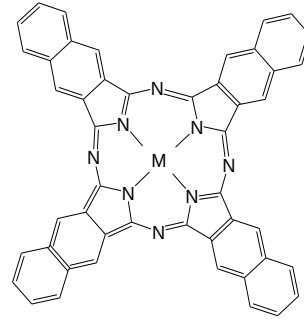


Şekil II.85 Süperftalosiyanin (SuperPc) ve Subftalosiyanin (SubPc)

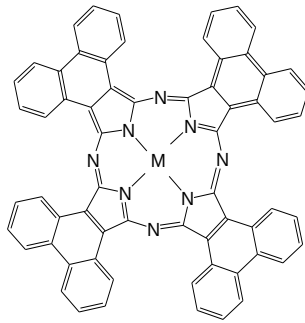
Benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ftalosiyanin türevleri naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) türevli ftalosiyaninlerdir. Bu bileşikler de ftalosiyanin bileşikleri sınıfında yer almaktadırlar. Naftalen sistemi için iki tip makrohalkalı bileşik türü bilinmektedir. Bunlar; 1,2-naftalosiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bileşikleridir.



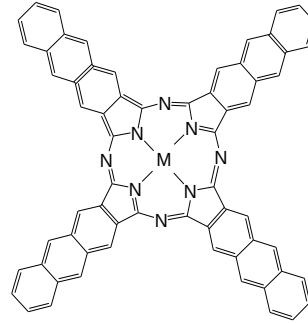
1,2-NcM (C_{4h} izomeri)



2,3-NcM



9,10- Pc

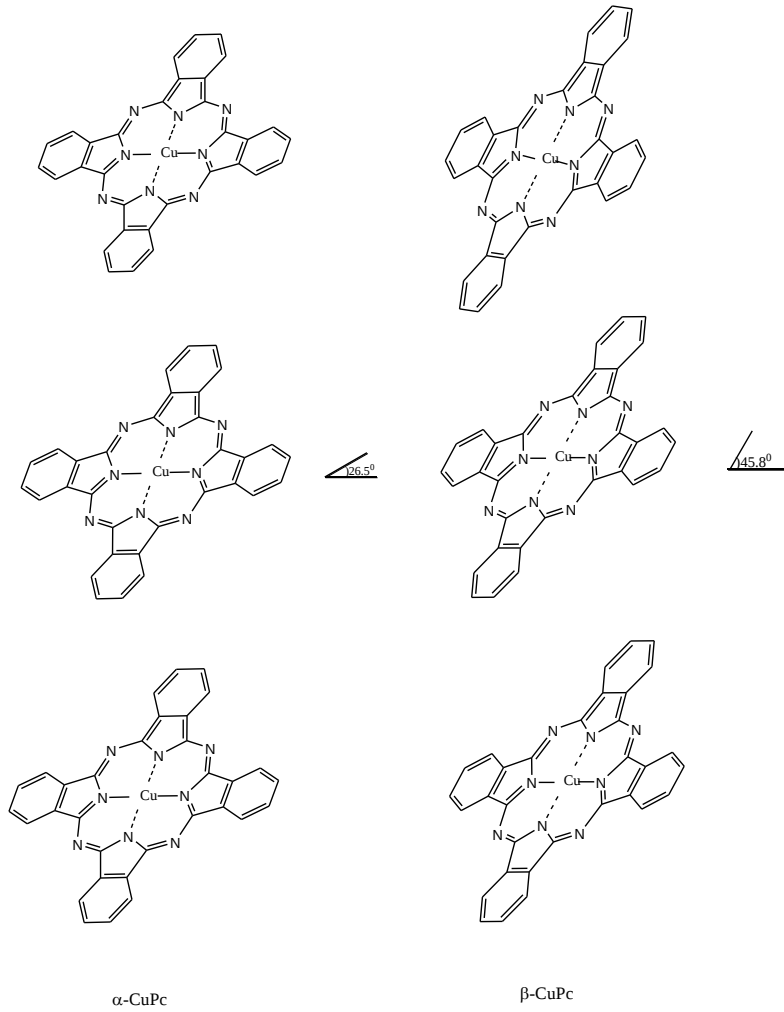


2,3- Ac

Şekil II. 86. 1,2-NcM(C_{4h} izomeri), 2,3-NcM, 2,3-NcM ve 9,10-Pc ftalosiyeninler

1,2-naftoftalosiyenin (1,2-Nc) yapısına göre dört yapı izomerinin karışımı ile biçim almaktadır [110a].

Süstitüe olmamış ftalosiyeninler ve halojenlenmiş ftalosiyeninler organik solventlerde çok düşük çözünürlüğe sahiptirler. Katı haldeki süstitüe olmamış ftalosiyeninler, çoğu durumda düzlemsel moleküllerde gözlemlenen tek boyutlu yığın oluşturma eğilimleri sergilemektedirler. Diğer polimorf (çok şekilli) modifikasyonlarının yanı sıra CuPc, α ve β düzenlenmesi göstermektedirler.



Şekil II. 87 CuPc için belirlenen en kararlı modifikasyon (β-modifikasyonu)

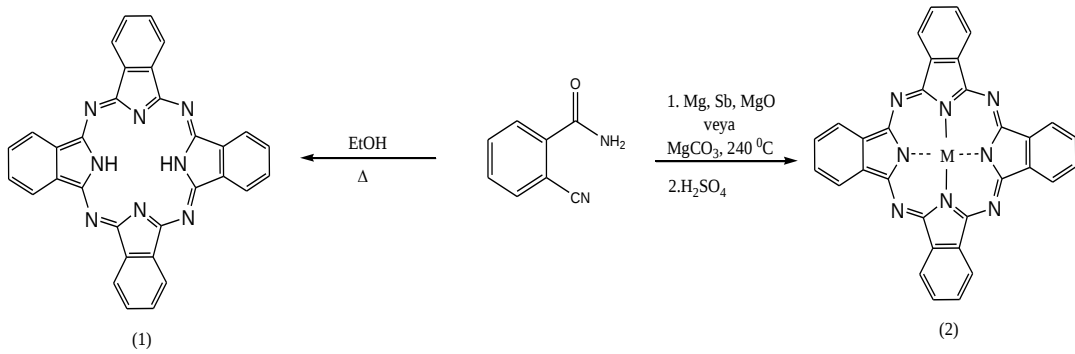
CuPc ve H₂Pc dikkate alındığında sentez sırasında gözlemlenen en kararlı modifikasyonlarının β-modifikasyonu olduğu gözlemlenmektedir [110b].

II.10.1 Genel Ftalosiyanin Sentez Metodları

Ftalosiyaninler periyodik tablodaki hemen hemen bütün metaller ile sentezlenebilmişlerdir. Genellikle, mevcut ftalik asit türevlerinden tek aşamalı reaksiyon ile oluşabilmektedirler. Bunun için kullanılan ftalik asit türevleri genellikle; ftalik anhidrit, ftalimid, 2-siyanobenzamid, ftalonitril türevleri olmaktadır. Ftalosiyaninlerin, genel sentez metodları alt bölümlerde açıklanmaktadır [111].

II.10.1.1 1,2-Siyanobenzamid Bileşiğinden Ftalosiyanin Sentezi

1,2-Siyanobenzamid bileşiğinden ftalosiyanin sentezi ilk olarak Linstead tarafından gerçekleştirilmiştir. Buna göre; 1,2-Siyanobenzamidin etanol içerisinde reflüks olması ile düşük verimle mavi renkli (1) ürünü sentezlenmiştir. Yine 1,2-Siyanobenzamidin magnezyum ve antimon metali veya bunların tuzları ile 230 °C’ da ısıtıldıktan sonra soğuk H₂SO₄ ile muamele sonucunda (2) bileşiği elde edilmiştir.



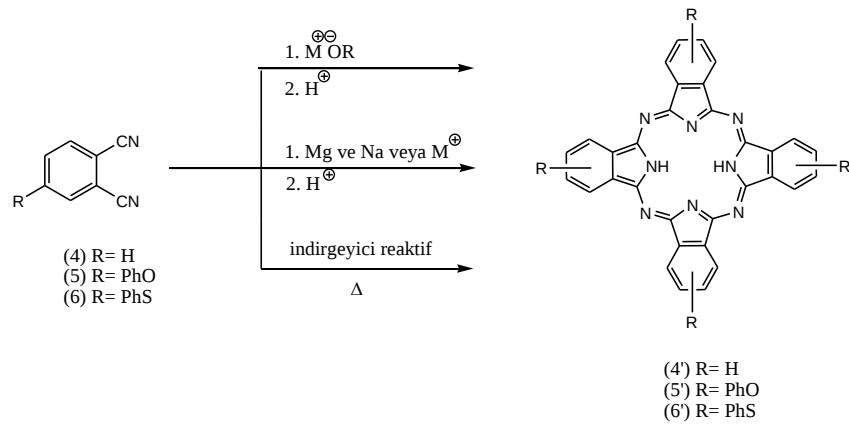
Şekil II. 88 1,2-Siyanobenzamid bileşiği üzerinden ftalosiyanin sentezi

II.10.1.2 Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitril türevlerinin n-pentanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkollerin çözücü olarak kullanıldığı reaksiyon ortamında sodyum veya lityum n-pentaoksit ile muamele edilmesi sonucu ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir. Daha sonra konsantre H₂SO₄ muamelesi ile metalsiz ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Bu metoda göre, süstitüe ftalosiyaninler yüksek verimle 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde asit ile muamele işlemi olmaksızın sentezlenebilmektedir.

Ftalonitrillerin 200 °C ‘ın üzerinde magnezyum ve sodyum metali ile beraber ısıtılmasını takip eden işlem sonrasında konsantre H₂SO₄ ile muamele ile sentezlenebilmektedir.

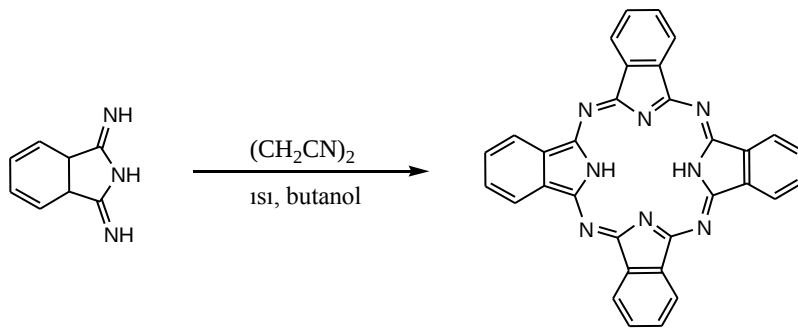
Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4’-dihidroksibifenil gibi indirgeyici reaktiflerle süstitüe ftalonitrillerin 180 °C da ısıtılması ile ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir [111].



Şekil II. 89 Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

II.10.1.3 1,3-Diiminizindolin Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

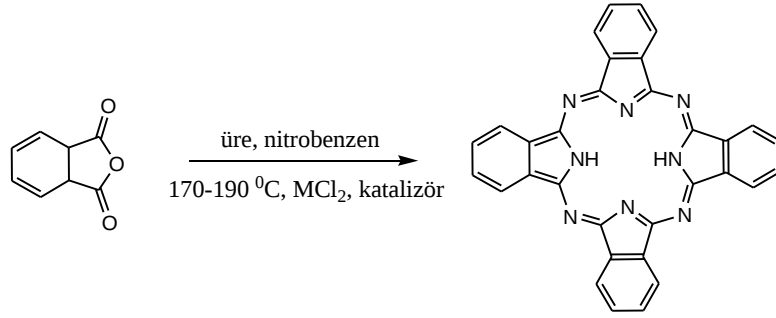
1,3-Diiminizindolin türevi bileşiklerin süksinonitril veya sıcak tetralin gibi hidrojen verici bileşiklerin varlığında ısıtılması ile ftalosiyanin sentezlenebilmektedir. Eğer bu yolla sentezlenen ftalosiyanin 2-N,N-dimetilaminoetanol ile reflüks edilirse metallsiz ftalosiyanin türevleri oluşabilmektedir [111].



Şekil II. 90 1,3-Diiminizindolin türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

II.10.1.4 Ftalik Anhidrit Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

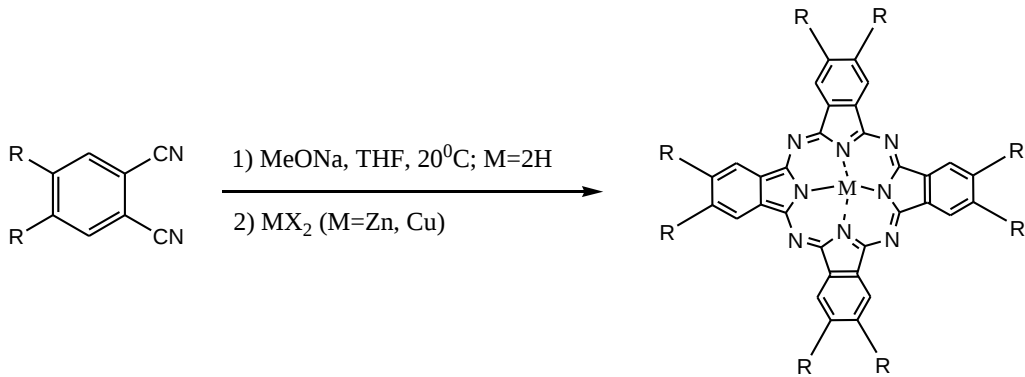
Ftalik asit, ftalimid ve ftalamid bileşikleri gibi farklı anhidrit türevi olan bileşikler süstitüe matalli ftalosiyaninlerin oluşumu için uygun reaktiflerdir. Kullanılan metale bağlı olarak, sentezlenen ftalosiyaninlerden konsantre asitle muamele sonucu metallsiz ftalosiyaninler de sentezlenebilmektedir [111].



Şekil II. 91 Ftalik anhidrit türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

II.10.1.5 Katı Fazda ve Oda Sıcaklığında Ftalosiyanin Sentezi

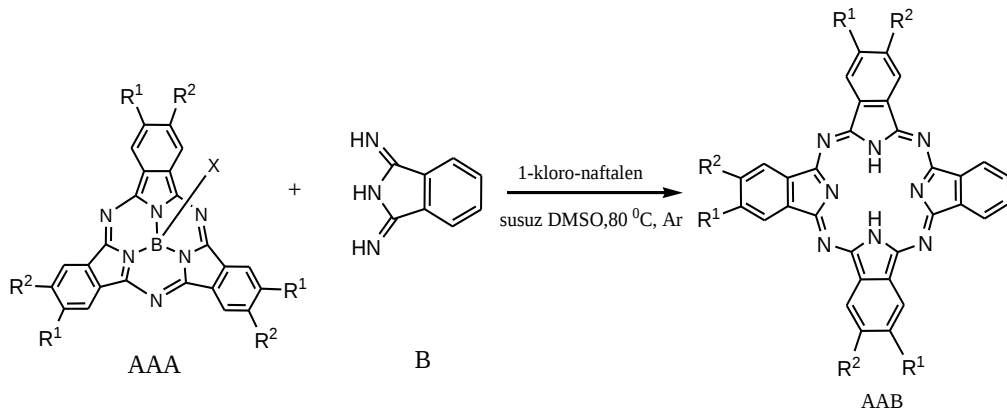
Oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezinin bilinen diğer sentez yöntemlerine göre bazı avantajları vardır. Bunlar; nükleofilik saldırıya ve yüksek sıcaklığa duyarlı süstitüent içeren başlangıç reaktiflerinin bulunduğu sentezlere uygulanabilir olması ve reaksiyon sonunda elde edilen ftalosiyaninin THF solventinde çözünür olması durumunda alkoksi türevi tuzundan ve/veya metal tuzundan kolaylıkla ayrılabilmesidir [112].



Şekil II. 92 Katı fazda ve oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezi

II.10.1.6 Subftalosiyaninlerden Halka Genişletme Metodu İle Ftalosiyanin Sentezi

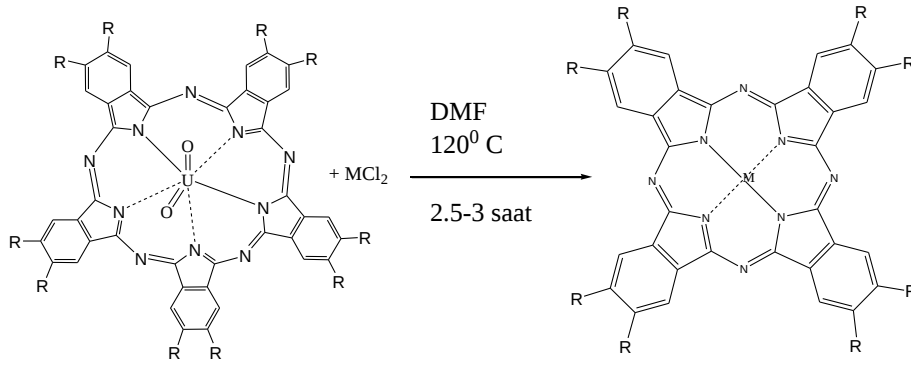
Subftalosiyaninlerin; 1,3-Diiminizoindolin türeleri ile susuz 1-kloro-naftalen ve susuz DMSO içinde $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ da argon atmosferi altında ısıtılması ile ftalosiyanin bileşikleri sentezlenebilmektedir [113a].



Şekil II. 93 Subftalosiyaninlerden halka genişletme metodu ile ftalosiyanin sentezi

II.10.1.7 Süperftalosiyaninlerden Halka Çıkarma Metodu İle Ftalosiyanin Sentezi

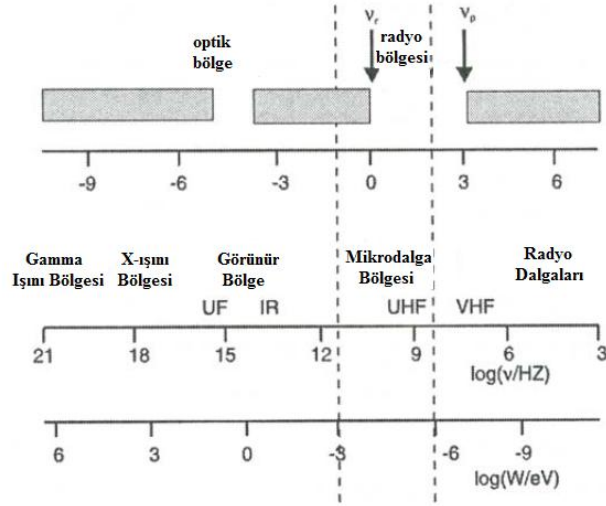
Asit veya metal iyonları varlığında beş makrohalkalı halkaya sahip süper ftalosiyaninlerden halka çıkarma yolu ile uygun metalli veya metallsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir [113b].



Şekil II. 94 Süperftalosiyaninlerden halka çıkarma metodu ile ftalosiyanin sentezi

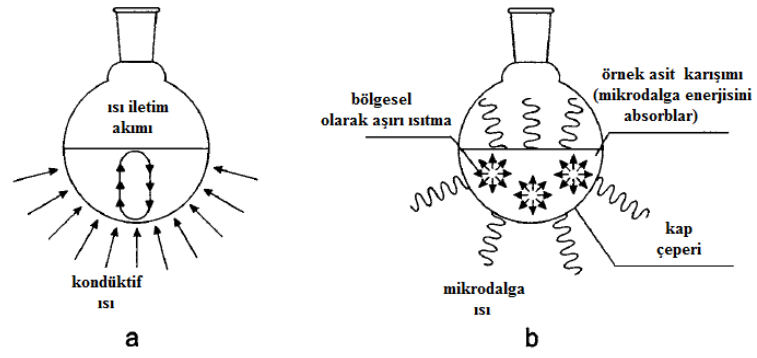
II.10.1.8 Mikrodalga Enerjisi Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

Mikrodalga, frekans değeri olarak 300 GHz ile 300 MHz aralığına karşılık gelen veya 1 cm ile 1 mm dalgabouyu aralığında olan ve elektromanyetik spektrumda kızılötesi frekans ile radyo frekans bölgesi arasında yer alan elektromanyetik ışımadır [114].

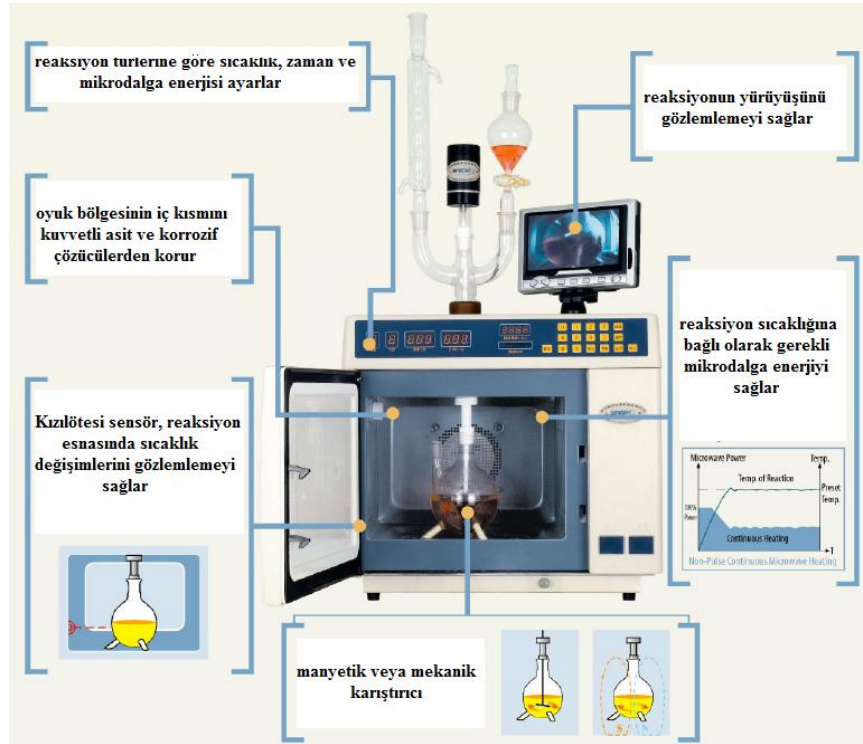


Şekil II. 95 Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölgesi

Konvansiyonel ısıtma sağlayan araçların kullanıldığı, uzun reaksiyon süresi gerektiren, düşük verimle ürün oluşan ftalosiyanın sentez metodlarına alternatif olması, oluşan ürünlerin kolay saflaştırılması ve genellikle de çözücüsüz ortamda ftalosiyanın oluşum reaksiyonu gerçekleşmesi gibi avantajlarından dolayı mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi son zamanlarda kullanılan yararlı metodlardan biri olmaktadır. Ayrıca, kullanılan solvent miktarının hacimce az olması hızlı reaksiyon ve yüksek verim avantajları mikrodalga kullanılarak yapılan sentezleri farmakoloji alanında da yaygın kılmaktadır. Mikrodalga koşullarında gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon süresinin konvansiyonel koşullara göre daha kısa olmasının sebebi ile ilgili iki teori bulunmaktadır. Bunlardan birinde öne sürülen fikir; mikrodalga koşullarında reaksiyon karışımının sıcaklığının aniden hatta bazen kontrolsüz olarak yükselmesi sonucu reaksiyonun kısa sürede olmasıdır. Böylece, reaksiyon mekanizması klasik yöntemle göre aynı olmasına rağmen genel kinetik yasalara uyarak reaksiyon artan bir verimle gerçekleşmektedir. Diğer bir teori ise “ termal olmayan mikrodalga etkisi ” veya “ spesifik mikrodalga etki ” olarak kabul edilen teoridir. Bu teoriye göre klasik yöntemlerle yüksek sıcaklıkların bile yeterli olmadığı reaksiyonlar için mikrodalga aktivasyonu ile reaksiyonların veriminde artışa neden olan etkiler üzerinde durulmuştur [115]. Bu etkilerden en önemlisi mikrodalga koşullarında ısıtmanın konvansiyonel koşullarda ısıtmaya kıyasla, reaksiyon karışımının iç kısmından ani olarak ısınmaya başlamasıdır.



Şekil II. 96 (a) Konvansiyonel ısıtma
(b) Mikrodalga enerjisi ile ısıtma

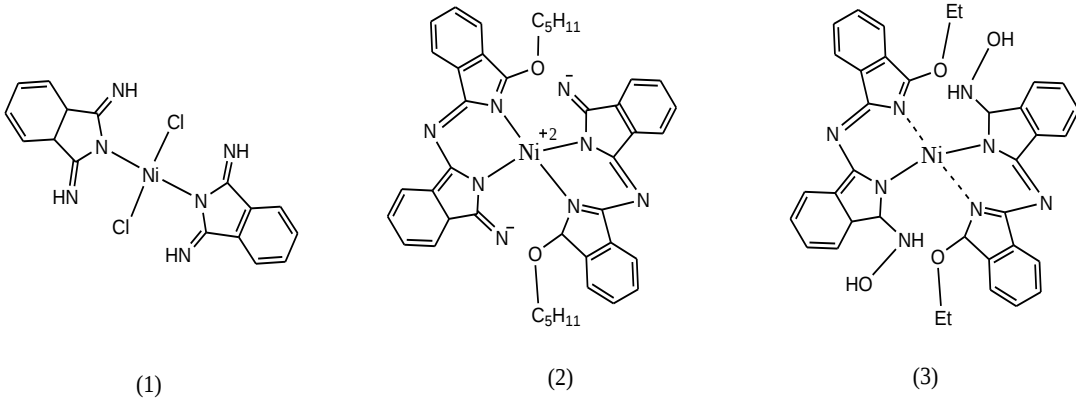


Şekil II. 97 Organik sentez için kullanılan bir mikrodalga fırın

II.11 FTALOSİYANİNLERİN OLUŞUM MEKANİZMASI

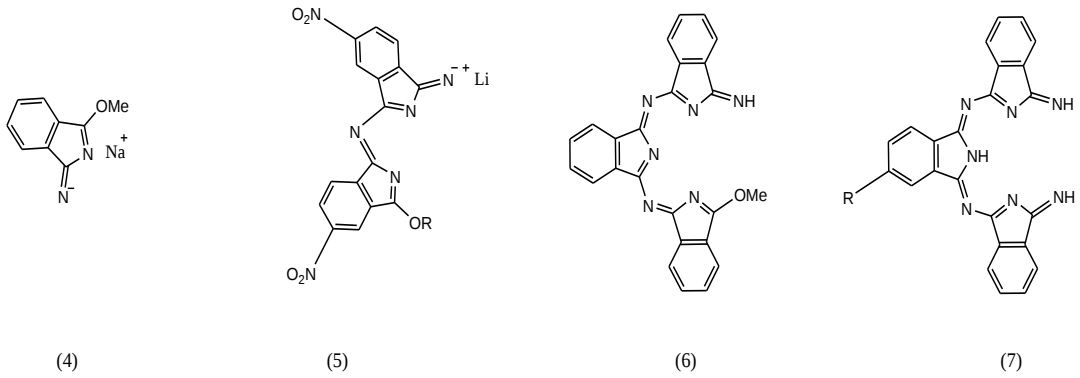
Ftalosiyanınların oluşum reaksiyonlarının mekanizmalarının ayrıntılı bir şekilde anlaşılması; başlangıç reaktiflerinin çeşitliliği, yüksek sıcaklık ve reaksiyonun gerçekleştiği ortamdan dolayı çok zordur. Ftalosiyanınların oluşum mekanizmalarına yönelik, ftalonitril ve ftalik asit bileşik türevlerinin üre ile eriyik halde reaksiyona girerek ftalosiyaninlere dönüştürüldüğü reaksiyonlar için sunulan önerilere rağmen genel olarak ftalosiyanınların oluşum mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır [116].

Pentan-1-ol içerisinde nikel(II) klorürün ve izoindolediminin reaksiyonunda gözlemlenen (1) ve (2) arahallerinin oluşumu ya da benzer elektrokimyasal metotlarla gözlemlenmiş (3) arahalı için edinilen bulgular genelleştirilememektedir.



Şekil II. 98 Pentan-1-ol içerisinde nikel(II) klorürün ve izoindolediminin reaksiyonunda gözlemlenen bileşikler.

Özellikle metalsiz ftalosiyanınler dikkate alındığında böyle bir durum söz konusu olmayabilir. Çünkü metalsiz ftalosiyanın oluşum reaksiyonu, teorik olarak izole edildiği düşünülen (4), (5) ve (6) arahalleri üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil II. 99 Metallsiz ftalosiyeninlerin oluşum reaksiyonunda gözlemlenen arahalleri. (4-7)

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin oluşum mekanizmaları arasındaki farklar, sadece sentezlenmeleri sırasında uygulanan reaksiyon koşullarının benzer olması koşulu ile karşılaştırılabilir. Başlangıç bileşiği ftalonitril türevi olan ftalosiyeninlerin oluşumuna yönelik alkol çözücüsü içerisinde ve aynı alkolün alkoksi türevinin baz olarak kullanıldığı faydalı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, ftalosiyenin oluşumuna öncülük eden ilk arahalin (5) arahaline benzer bir dimerik tür) metal iyonu varlığında bile olmadığına yönelik bilgiler de bulunmaktadır. Metal atomu reaksiyon sırasında dimerik türlere koordinasyon merkezi gibi davranır ve ftalonitril moleküllerine saldırı gerçekleştirilerek reaksiyon oluşumunu destekleyen uzaysal bir yakınlık oluşumu sağlanır. Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizmaları için belirlenmiş olan bu mekanizma şablonları ayrıca, son zamanlardaki hacimli yan gruplar içeren simetrik olmayan ftalonitril türevlerinden sentezlenmiş süstitüe ftalosiyeninlerin oluşumundaki farklı ürün karışımlarının açıklanmasına da olanak sağlamaktadır.

Ftalosiyenin oluşumundan sonra metal bağlayarak elde edilen metalli ftalosiyeninlerde ürün karışımı durumuna bazen rastlanırken, direkt olarak metal tuzu ile başlangıç bileşiği ile beraber reaksiyona sokularak elde edilen ftalosiyeninler genellikle en az sterik engel ile izomer ürünü vermektedirler. Buna (1,8(11),15(18),22(25)-(2-etilhekziloksi) ftalosiyenin) molekülünün D_{4h} izomeri örnek verilebilir.

Sadece sterik engel değil, aynı zamanda elektronik etkiler de ftalonitrillerin siklokondenzasyonlarında önemli rol oynadıkları gözlenmektedir [116].

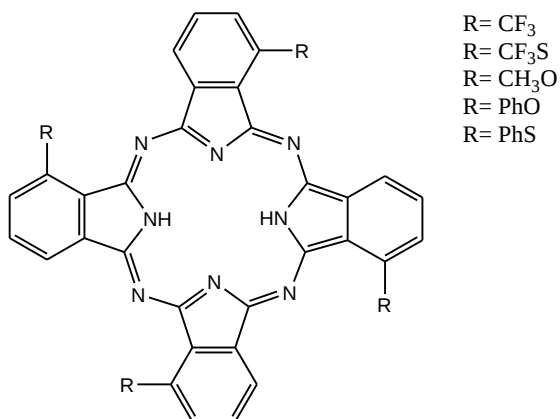
II.12 FTALOSİYANİNLERİN SINIFLANDIRILMASI [117]

II.12.1 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler, makrohalkalı halka üzerindeki sübstitüentlerin pozisyonlarına değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Sübstitüentlerin değişik pozisyonlarına göre tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin bazı alt grupları bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) 1,8,15,22 pozisyonlarında aynı sübstitüentler bulunan tetrasübstitüe ftalosiyaninler
- 2) 2,9,16,23 pozisyonlarında aynı sübstitüentler bulunan tetrasübstitüe ftalosiyaninler
- 3) 2,9,16,23 pozisyonlarının birinde farklı sübstitüent bulunan tetrasübstitüe ftalosiyaninler
- 4) 1,8,15,22 pozisyonlarında aynı sübstitüentler bulunan tetrasübstitüe ftalosiyaninler

1,8,15 ve 22 pozisyonlarında (Şekil II. 100) aynı sübstitüentler bulunan bazı metalsiz ftalosiyanin molekülleri gösterilmektedir. Bu tür ftalosiyaninler, genellikle, başlangıç bileşiği olarak seçilen uygun ftalonitril türevinin sodyum veya lityum n-pentaoksit ile n-pentanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkollerdeki reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Fakat bu tür ftalosiyaninler; 1,8,15,25-, 1,11,15,25- ve 1,11,18,22- pozisyonları sübstitüe izomer karışımları halinde (tek izomer problemi) sentezlenmektedirler.

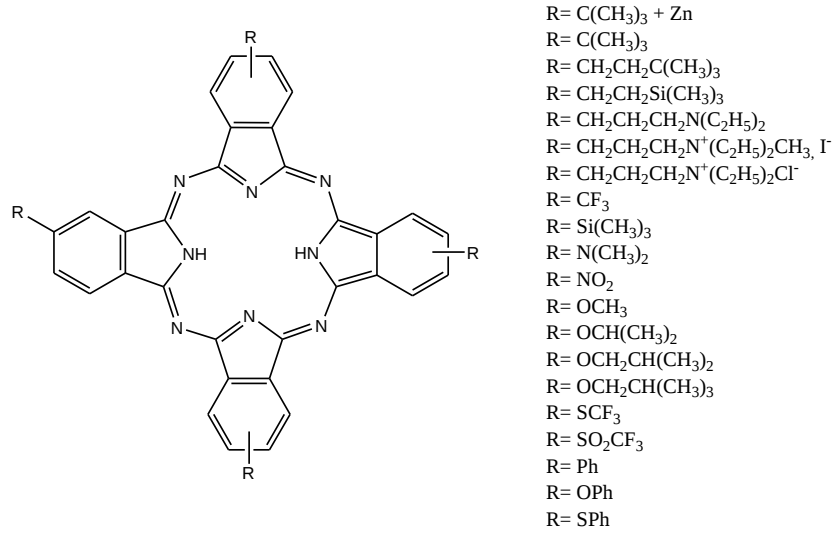


Şekil II. 100 Bazı metalsiz 1,8(11),15(18),22(25)-tetrasübstitüe ftalosiyaninler

II.12.1.1 2,9,16,23 Pozisyonlarında Aynı Süstitüentler Bulunan

Tetrasüstitüe Ftalosiyaninler

Bu tür ftalosiyaninlerin verimleri sterik etkiden dolayı %11-70 arasında değişebilmektedir. Sentezleri sırasında tek izomer elde edilememe soruna bu tür ftalosiyaninlerde de rastlanmaktadır. Bazı 2,9(10),16(17),23(24) -tetrasüstitüe örneklere Şekil II. 101’de verilmiştir ve bunlardan sadece trimetil ter-butil süstitüenti içeren ftalosiyaninin Zn metali ile olan kompleksinde tek tip izomer problemine rastlanmamaktadır.

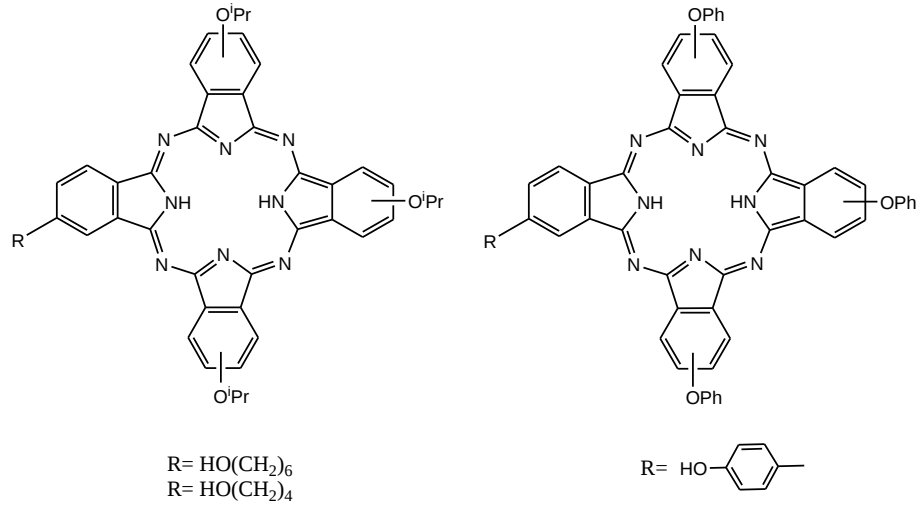


Şekil II. 101 Bazı metallsiz 2,9,6,23-tetrasüstitüe ftalosiyaninler

II.12.1.2 2,9,6,23 Pozisyonlarının Birinde Farklı Süstitüent Bulunan

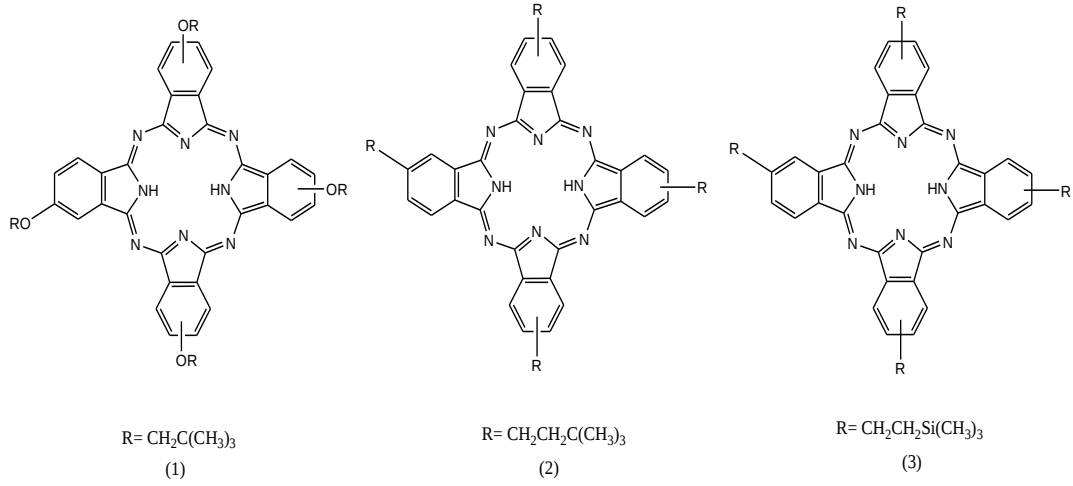
Tetrasüstitüe Ftalosiyaninler

Her bir benzo halkasında tek tip süstitüent içeren tetrasüstitüe ftalosiyaninlerden farklı olarak 1,2,3,4 veya 1,2,3,8 pozisyonları süstitüe ftalosiyaninlerde bulunmaktadır. Şekildeki gibi üç tanesi aynı ve 1 tanesi de farklı süstitüentler içeren ftalosiyaninler de karakterize edilmiştir. Farklı süstitüentler içeren ftalosiyaninleri, aynı süstitüentler içeren ftalosiyaninlere kıyasla ayırmak zor olduğu için, bu tür ftalosiyaninlerin analizlerinde kütle spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır.



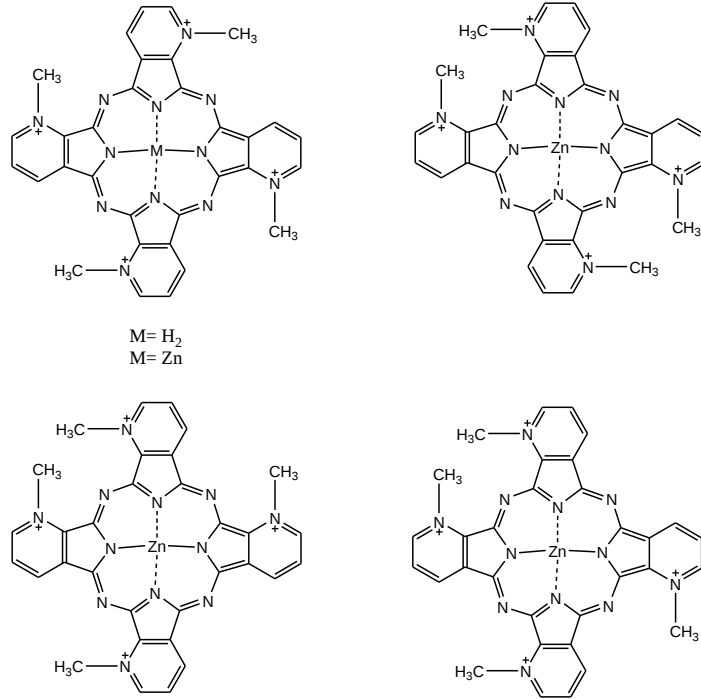
Şekil II.102 2,9,16,23 pozisyonlarının birinde farklı sübstitüent bulunan tetrasübstitüe ftalosiyanınlar

Linstead tarafından gerçekleştirilen, naftalen-1,2-dikarbonitril veya piridin-2,3-dikarbonitril gibi simetrik olmayan orto dinitrillerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin 4 izomerik ftalosiyanın karışımı olduğu anlaşılmıştır. Fakat, o zamanlarda bu bileşenlerin belirlenmesi mümkün olmamaktaydı. Daha sonra şekilde belirtilen (1), (2) ve (3) ftalosiyanınleri ile yapılan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR çalışmaları sonucu bunların herbirinin 1:1:2:4 oranlarındaki 2,9(10),16(17),23(24)-, 2,10,16,24-, 2,9,17,24- ve 2,9,16,24- izomerlerinin olduğu belirlenmiş ve (3) molekülünün 4 izomerinde de bulunan CH_2Si gruplarının olası 8 kimyasal çevresine göre 8 eşdeğer NMR absorbans pikleri olduğu anlaşılmıştır.



Şekil II. 103 Sentezleri sırasında tek izomer problemi ile karşılaşılan bazı ftalosiyeninler; (1), (2) ve (3)

Tek izomerik türü sentezlemek için birkaç çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri de Wöhrle [leznoff 73] tarafından yapılan çalışmadır. Bu çalışmada; şekilde gösterilen tetra-2,3-dipiridinoporfirazin (1,8,15,22-tetraazaftalosiyenin) molekülünün metalsız ve Zn metalli tetrametil kuarternerize türevleri sentezlenmiştir ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile yapılan çalışmalar neticesinde, Zn metalli kompleksinin olası; 1,11,15,25-, 1,8,18,25- ve 1,18,15,25- izomerlerine rastlanmamıştır.

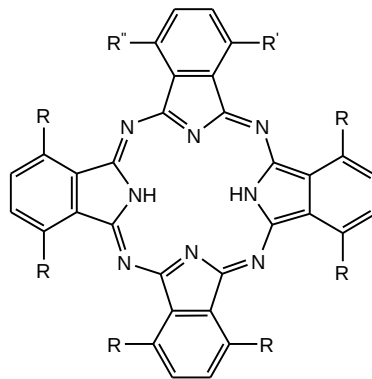


Şekil II.104 Tetra-2,3-dipiridinoporfirazin (1,8,15,22-tetraazaftalosiyenin) molekülünün metalsız ve Zn metalli tetrametil kuarternerize türevleri

II.12.2 Oktasüstitüe Ftalosiyeninler

Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin aksine, birçok oktasüstitüe ftalosiyenin türevleri simetrikler ve her bir benzo halkasında iki süstitüent içermektedirler. Fakat tetrasüstitüe ftalosiyeninlere kıyasla, organik solventlerdeki çözünürlükleri daha azdır.

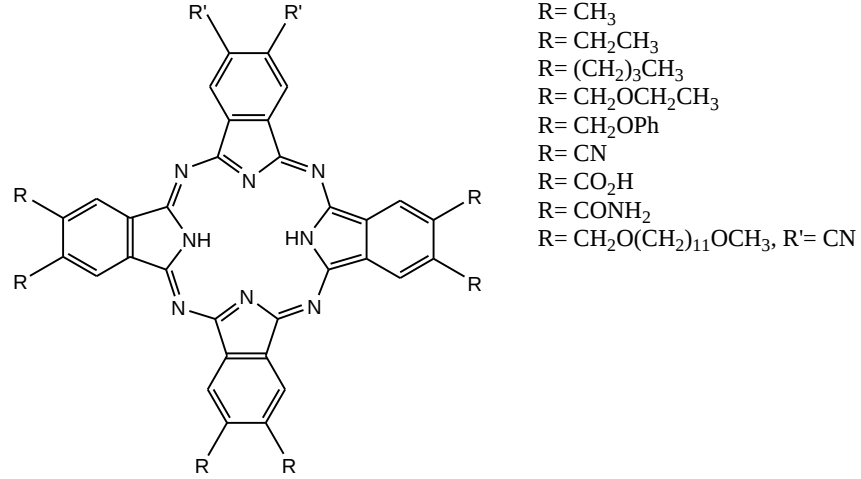
II.12.2.1 1,4,8,15,18,22,25 Pozisyonlarında Aynı Ve Farklı Süstitüent İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyeninler



R= n-C₄H₉
R= n-C₅H₁₁
R= OC₅H₁₁
R= n-C₈H₁₇, R'=R''= -(CH₂)₃CO₂H
R= n-C₁₀H₂₁, R'=R''= -(CH₂)₃CO₂H
R= R'= p-^tBuPhS, R''= Cl

Şekil II.105 Bazı metalsız 1,4,8,15,18,22,25-oktasüstitüe ftalosiyeninler

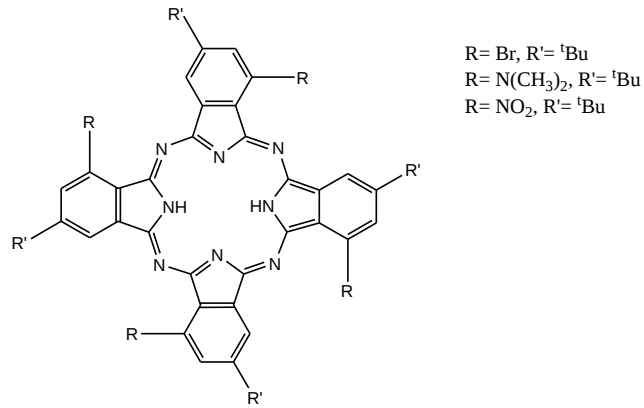
II.12.2.2 2,3,9,10,16,17,23,24 Pozisyonları Aynı Ve Farklı Olan Oktasüstitüe Ftalosiyaninler



Şekil II.106 Bazı metalsız 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler

II.12.2.3 1,3,8,10,15,17,22,24 Pozisyonları Oktasüstitüe Ftalosiyaninler

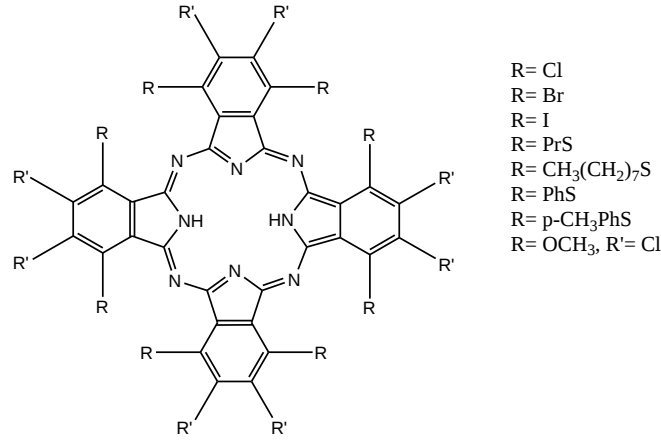
Bu tür ftalosiyaninler 1,8,15,22 pozisyonları ve 3,10,17,24 pozisyonları aynı süstitüentleri içeren ftalosiyaninlerdir.



Şekil II.107 Bazı metalsız 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler

II.12.3 Hekzasüstitüe Ftalosiyaninler

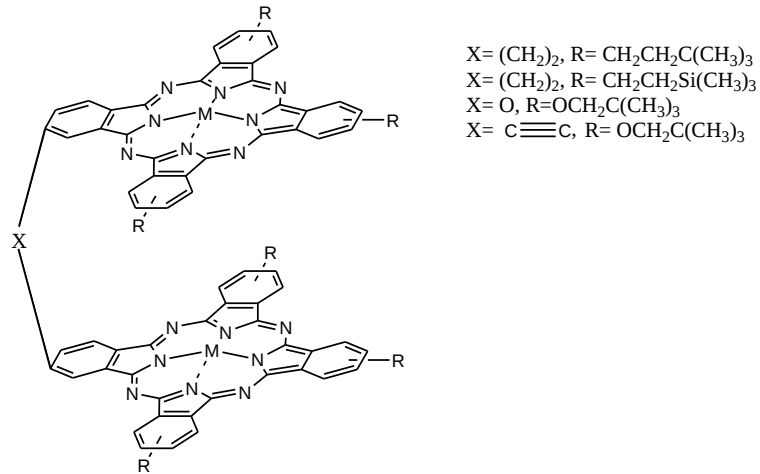
1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzasüstitüe ftalosiyaninler, hekzadekahalosüstitüe ftalosiyaninlerin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu veya uygun tetrasüstitüe ftalonitrillerin kondenzasyonu ile sentezlenebilmektedir.



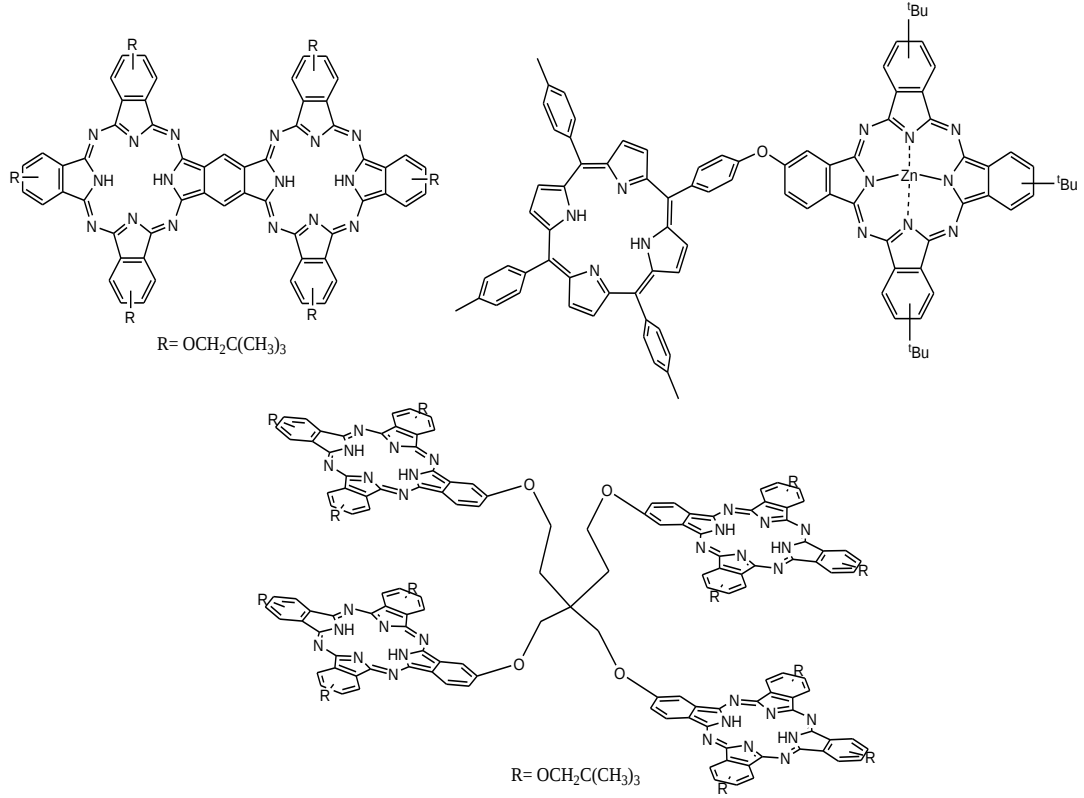
Şekil II.108 Bazı simetrik metallsiz hekzasüstitüe ftalosiyaninler

II.12.4 Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Çok çekirdekli ftalosiyaninler, benzo halkaları üzerinden kovalent olarak bağlı olan binükleer, trinükleer ve tetranükleer ftalosiyaninlerdir.



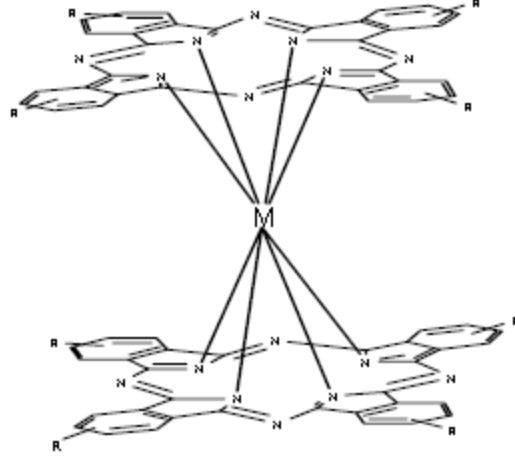
Şekil II.109 Kovalent köprü içeren bazı metallsiz binükleer ftalosiyaninler



Şekil II.110 Diğer çok çekirdekli ftalosiyeninler ve ftalosiyenin birimi içeren makrohalkalı yapılar

II.12.5 Sandviç (Double-Decker) Ftalosiyeninler

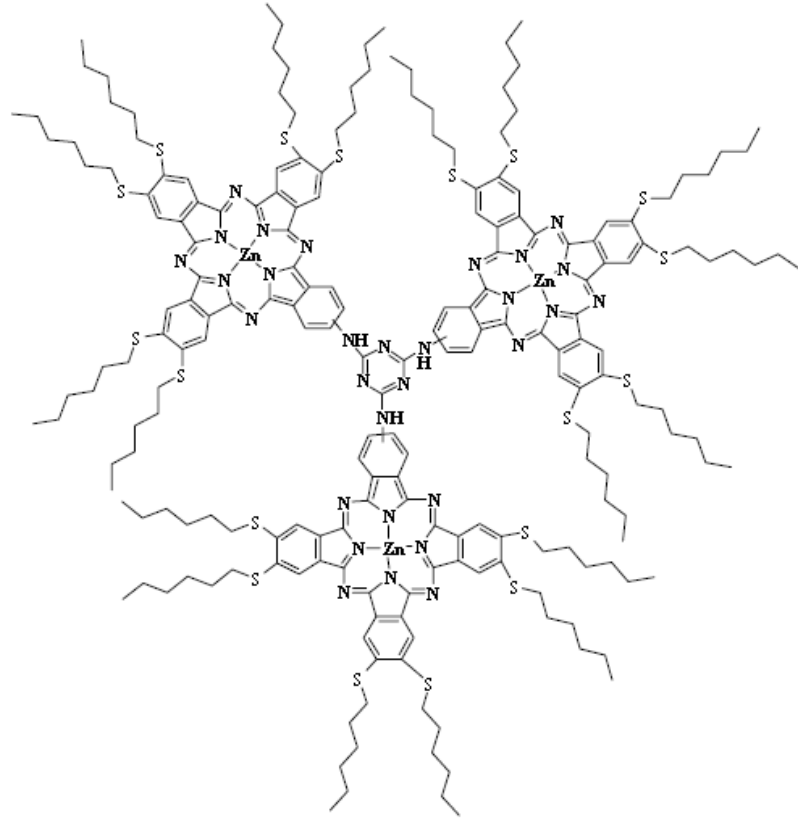
Sandviç tipi ftalosiyeninlerde uç grup olarak; -C₁₀H₂₁, -CH₂OC₆H₁₃, -OC₉H₁₇ gibi gruplar kullanılırken, merkez metali olarak da; İtiryum, Zirkonyum, Hafniyum, Kalay, İndiyum, Titanyum, Civa, Bizmut gibi yüksek koordinasyona ulaşabilen metaller kullanılmaktadır. Bu türlerin hazırlanmasında en basit yöntem; bir metal tuzu ve ftalonitril karışımının 280-290 °C 'de ısıtılmasıdır [118].



Şekil II.111 Sandviç tipi ftalosiyaninlerin temel yapısı

II.12.6 Dendritik Ftalosiyaninler

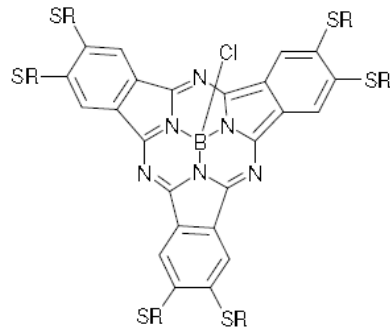
Dendrimerler, bir merkez içeren, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir. Dendritik ftalosiyaninler, dendrimer merkezi olarak bir ftalosiyanin sentezini takip eden ve kademe kademe ilerleyen bir prosese göre sentezlenmektedirler [119].



Şekil II.112 Organik çözücülerde çözünebilen bir dendritik ftalosiyanin türevi

II.12.7 Subftalosiyaninler

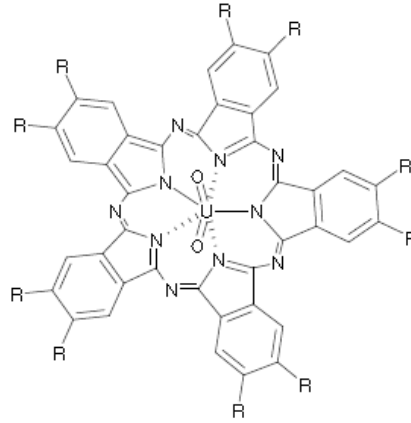
Subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrohalkalı bileşiklerdir.



Şekil II.113 Subftalosiyanin yapısı

II.12.8 Süperftalosiyanin

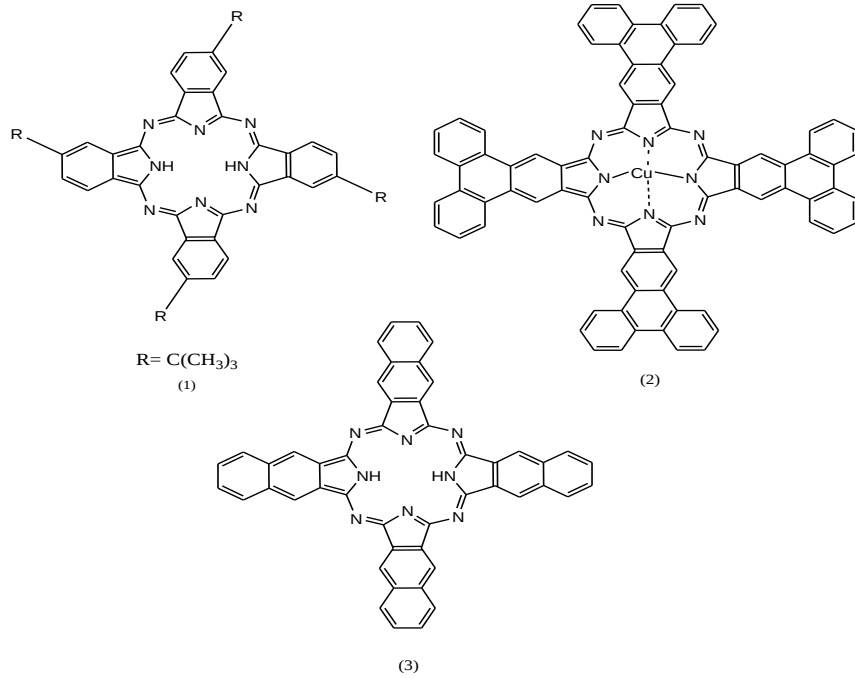
Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna $(4n+2)$ sahip konjuge makrohalkalıdır. Bu tarz ftalosiyaninler, uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşmaktadırlar.



Şekil II.114 Süperftalosiyanin yapısı

II.13 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRILMASI

Süstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyanin türevleri için yaygın saflaştırma metodlarının başında süblimasyon ve H_2SO_4 çözdükten sonra buzda çöktürme metodu gelmektedir. Ancak bu metodlar yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı hassas süstitüent içeren ftalosiyaninlerin saflaştırması için uygun metodlar değildirler. Süstitüe ftalosiyaninler, süstitüe olmamış temel yapılarına kıyasla artan molekül kütlesi ve periferel süstitüentlerden dolayı gözlemlenen dipol etkileşimleri nedeni ile, süblimasyon tekniği ftalosiyaninlere genellikle başarılı bir şekilde uygulanamamaktadır. Yapısında ter-butil gibi hacimli gruplar bulunan ftalosiyaninlerde (1) agregasyon eğilimi bu hacimli gruplardan dolayı az olduğu için süblimasyon tekniği ile saflaştırmaya elverişli olabilmektedir.

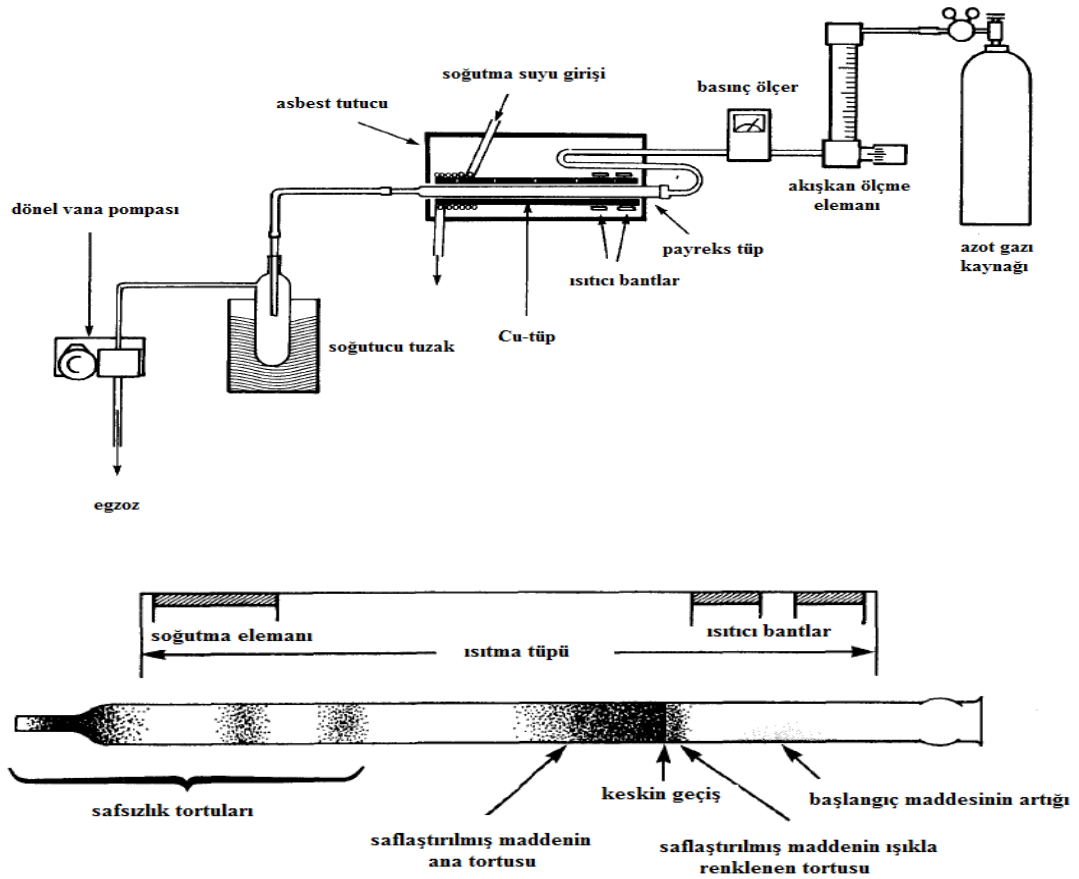


Şekil II.115 Yapısında ter-butil, antrasen (2) nafto (3) gibi hacimli gruplar bulunan ftalosiyeninler

Süstitüent olarak fenil grubu içeren ftalosiyeninlerde (2) konsantre H₂SO₄ ile saflaştırma işlemi soğuk ortamda yapılsa bile bazı durumlarda fenil gruplarının sülfonasyonu ile karşılaşılabilinmektedir. Bu nedenle süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında konsantre H₂SO₄ ile muamele nadir uygulanan bir saflaştırma işlemidir. Çözünürlüğü oldukça az olan ftalosiyeninler; (2), (3) için süblimasyon ya da konsantre H₂SO₄ ile saflaştırma metodları uygun metodlar değildirler. Bu tür ftalosiyeninler için en uygun saflaştırma, su ve organik solventler ile yıkama yaparak uygulanan saflaştırma işlemidir [120].

Ftalosiyeninlerin süblimasyon metodu ile saflaştırılması ile ilgili olarak dizi süblimasyon metodu da uygulanabilir bir saflaştırma metodudur. Sistemin (Şekil II.116) ana unsuru olan eleman; 500 mm uzunluğunda ve dış çapının 30 mm kadarı bor olan bakırdan yapılmış bir ısıtıcı tüptür. Bu ısıtıcı tüpün etrafında asbestten yapılmış bir tutucu ve termal olarak izolasyonu sağlayan bir cam yünü bulunmaktadır. Saflaştırılacak madde yaklaşık 600 mm uzunluğunda ve 25 mm çapındaki bir cam tüpe yerleştirilir (özellikle ftalosiyeninler gibi yüksek süblimleşme sıcaklığına sahip maddeler için yüksek sıcaklığa direnç gösteren payreks cam tüpler

kullanılmalıdır). Daha sonra cam tüp ısıtıcı bantlara arasına belirli bir mesafe olacak şekilde ısıtıcı tüpe yerleştirilir. Dönel vana pompası bu sistemde kullanılan azot gazı akışının sürdürülmesini sağlar. Böylece cam tüp içerisinde ısı akışıyla süblimleşen maddenin soğutucuya ulaşılması sağlanır. Sıvı azotla sağlanan soğutucu tuzaklar bu sistemde saflaştırma esnasında oluşabilecek bozunmuş ürünlerden ve uçucu türlerden gelebilecek safsızlıkları önlemek için kullanılır [121].



Şekil II.116 Ftalosiyanın süblimasyonu ile saflaştırılmasının şematik gösterimi.

Buna göre, ftalosiyaninlerin saflaştırma metodları şu şekilde özetlenebilir:

- Konsantre H_2SO_4 ile çözdükten sonra soğuk su ve buz ile çöktürmek,
- Konsantre HCl ile çözdükten sonra sulu baz ile çöktürmek (bu yöntem özellikle amino sübtitüentler içeren ftalosiyaninler için uygundur),
- Alumüna ile kolon kromatografisi ve solvent evoperasyonu veya kristalizasyonu ile,
- Silikajel ile kolon kromatografisi ve solvent evoperasyonu veya kristalizasyonu ile,
- Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile,
- Organik solventlerle yıkama yaparak (çözünür olmayan sübtitüe ftalosiyaninler için),
- Çözünür olan sübtitüe ftalosiyaninleri çözünür olamayan safsızlıklardan çeşitli çözücüler ile ekstrakte ederek,
- Süblimasyon metodları ile
- İnce tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile, saflaştırma metodları ftalosiyaninlere uygulanabilmektedir.

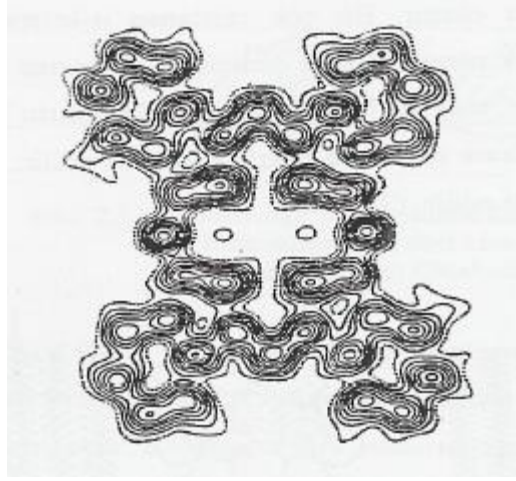
II.14 FTALOSİYANİNLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Metalli ftalosiyaninlerin makrohalkalı yapılarının açısallı olduğu bilinmektedir ve merkez simetrisine sahip bu molekül ve merkezde bulunan metal atomu sayesinde ftalosiyaninler yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip kristal serileri oluşturabilmektedir [122].

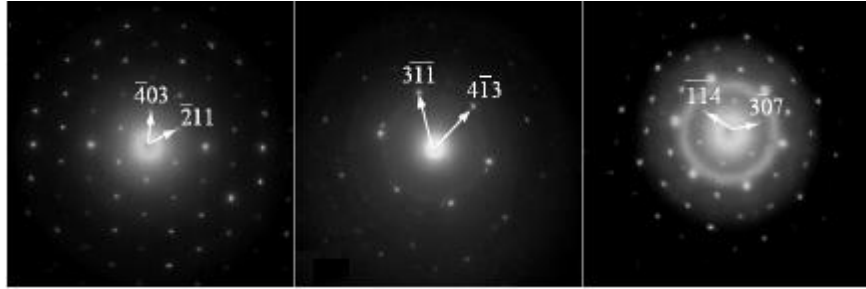
II.14.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Metalli ftalosiyaninlerin düşük simetri özellikleri başlıca, pek çok kristal yapıllı organik bileşimin karakteristik özelliğı olan kristal örgüsünün anizotropisine neden olmaktadır. Bu örgü anizotropisi kristal yapının; optik, elektriksel, manyetik, mekanik ve diğerr fiziksel özelliklerinde değışikliklere de neden olmaktadır [122].

Ftalosiyeninlerin kristal yapılarını incelemek için kullanılan X-ışını teknikleri sayesinde, metallsiz ftalosiyenlerde, π elektron sisteminin elektronik delokalizasyonu belirlenebilmiştir [123].

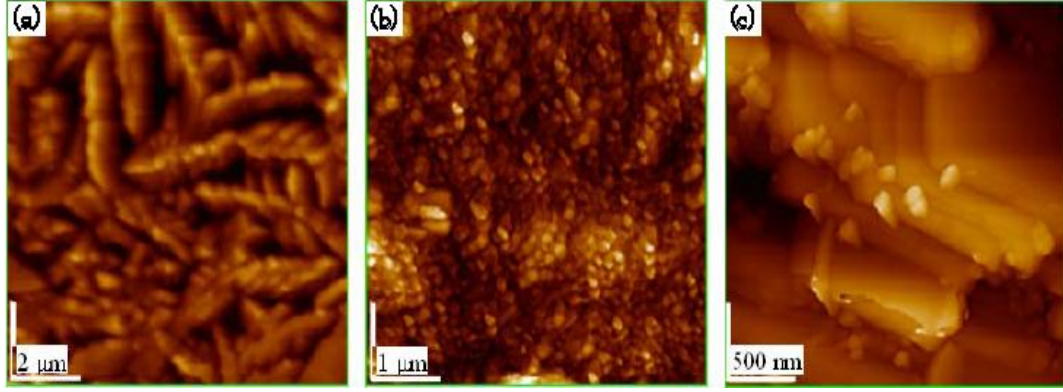


Şekil II.117 Ftalosiyenlerdeki π elektron sisteminin elektron yoğunluğu haritasının X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen görüntüsü



Şekil II.118 β -FePc, β -PbPc ve β -CoPc için X-ışını kırınım modelleri

Metalli ftalosiyenlerin atomik kuvvet mikroskopi (AFM) ile topografik özellikleri silikon substrat üzerinde incelenerek yüzey çıkıntılarının her $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ yüzey alanı için 145 ve 580 nm değerleri arasında olduğu anlaşılmıştır [124]. Buna göre; Şekil II.119’ da görüldüğü gibi iğneye benzer ve granül yapıda oldukları belirlenmiştir.



Şekil II.119 Silikon substratlar üzerine uygulanmış ince film örneklerinin atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile elde edilen görüntüleri; (a) FePc/Si (b) CuPc/Si (c) CoPc/Si

II.14.2 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynamaktadır. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığa etki etmektedir. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyonu çapı, 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılabilir. Örneğin ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık Pb^{+2} iyonunun çapı 1,75 Å, Mg^{+2} iyonunun çapı ise 1.18 Å 'dur.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilmektedirler. Bunlar; elektrokovalent ve kovalent. Elektrokovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içermektedirler ve organik solventlerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiklerinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ile yapılan ftalosiyaninler diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiklerinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanin oluşumu da sağlanabilmektedir [125].

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrokovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır ve 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünebilmektedirler. Bazı türleri inert ortamda ve vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilmektedirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın

çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak; berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyanimler kararlı değildirler.

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmemektedirler. Bu ürünler periferik pozisyonundaki süstitüe gruplar sayesinde, sülfonik asit, kuarternir amonyum grubu, karboksil grubu gibi gruplarla suda çözünür hale gelebilmektedirler. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanimlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç olmaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonunda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanimlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Bütün ftalosiyanimler, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşmektedirler. Bakır ftalosiyanim seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyanimlerin kantitatif analizlerinde de kullanılmaktadır.

Metal ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmaktadır. Örneğin; demir ftalosiyanim varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir. Kobalt ftalosiyanim, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt, vanadyum ftalosiyanimler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

Ftalosiyanimler kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyanimlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyanimlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yöntem, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyanimlerin pigment olarak fazla önemleri yoktur, ancak aminoftalosiyanim eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanim asitli ortamda kalay(II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek aminoftalosiyanim elde edilir. Aminoftalosiyanimler kuvvetli asitlerle kuarternir tuzu oluşturmaktadırlar. Halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanim rengi maviye döner.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısına bakarsak simetri merkezini görürüz ve moleküllerin varlığı yaklaşık olarak kare düzlemdir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, vs. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi göstermektedirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyaninlerinin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyaninlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artmaktadır. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyaninin yarılanma zamanı 0 °C'de 1.1 saat ve 50 °C'de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunması hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50 °C'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin dissiasiyonunda stabilite şu sıraya göre artmaktadır: $\text{ZnPc} < \text{CuPc} < \text{CoPc} < \text{NiPc} < \text{CuPcCl}_{15} < \text{Al}(\text{HSO}_4)\text{Pc}$.

Ftalosiyaninlerin çoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyaninlerin farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır. Örneğin; bakır ftalosiyanin mavi renkli, klorlanmış-bakırftalosiyanin yeşil renkli, sülfolanmış-bakırftalosiyanin ise yeşil renkte sentezlenmiştir.

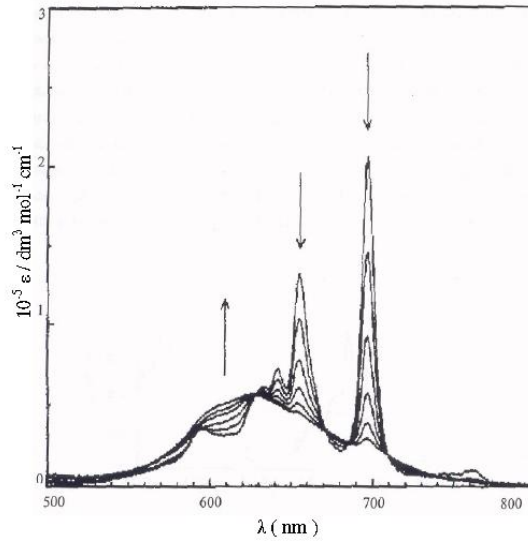
Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerlikleri vardır [125].

II.15 FTALOSİYANİNLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ

Ftalosiyaninler, fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı başta kanser olmak üzere birçok medikal problemin fotodinamik terapisi (PDT) için kullanım potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte, fotodinamik terapide kullanılabilir olmaları onların fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerine bağlı olmaktadır. Diğer yandan, ftalosiyaninler gibi büyük makrohalkalı yapıya sahip olan moleküllerde görülen, moleküllerarası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla makrohalkalı yapının üst üste istiflenerek yığın oluşturma durumu olan “agregasyon” kavramı, ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Çünkü uyarılmış elektronik hallerin deaktivasyonlarının

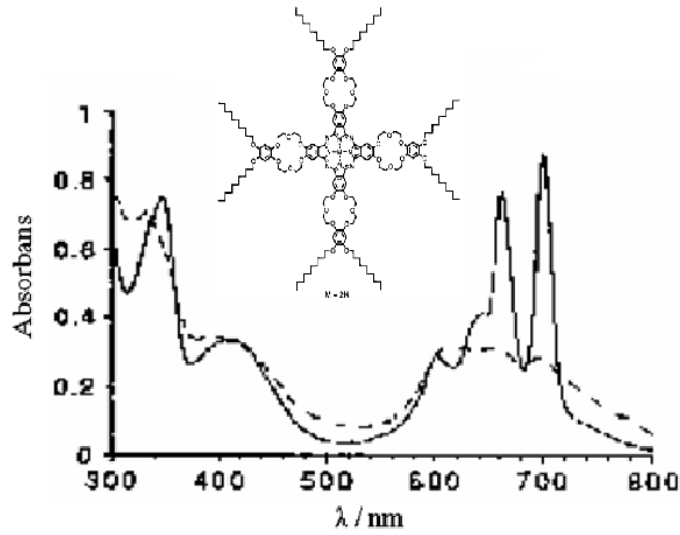
fotokimyasal mekanizmaları agregasyona bağı olarak değişmektedir ve fotooksidasyon olayı da buna göre belirlenmektedir. Çözücülerdeki agregasyon olayları, fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılan ftalosiyanınların; hasarlı biyolojik doku ile etkileşecek yüksek enerjili singlet oksijen oluşturan uyarılmış triplet haldeki fotoduyarlaştırıcı ile reaksiyona girebilen serbest radikallerin oluşumuna uzanan prosesin gerçekleşmesine etki etmektedir [126].

Ftalosiyanınlerde agregasyon, kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artmaktadır. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanın (H_2Pc) molekülünün dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyonları incelendiğinde (Şekil II.120), artan konsantrasyona göre ftalosiyanınin 697 ve 655 nm dalgaboylarındaki Q bantlarının şiddetlerinin azaldığı gözlenmektedir. Diğer yandan, artan konsantrasyonun çözünen tanecikler arasındaki perdeleme etkisini azaltmasından dolayı, 620-625 nm dalgaboylarındaki piklerin (omuz piki) şiddetlerinde ve yayvanlığında artış gözlenmektedir. Çözücünden kaynaklanabilecek agregasyonu engellemek için dielektrik sabiti düşük olan dodekan çözücüsü bu incelemede çözücü olarak seçilmiştir [127].



Şekil II.120 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanın molekülünün dodekan çözücüsündeki konsantrasyona bağı absorbans spektrumu (konsantrasyon aralığı $7.74 \times 10^{-6} - 4.89 \times 10^{-4} M$) (okların yönü artan konsantrasyonu belirtmektedir)

Çözücü polaritesi ve dielektrik sabitinin yanısıra, sıcaklık da agregasyonu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Şekil II.117’de sıcaklık değişimi ile agregasyon arasındaki ilişkiyi anlamaya olanak sağlayan bir spektrum gösterilmektedir. 25 °C sıcaklıkta 614 nm dalgaboyunda gözlemlenen yayvan band molekülün dimer formda olduğunu belirtmektedir. Buna rağmen, sıcaklığın 50 °C ’ye çıkarılması ile elde edilen 661-700 nm dalgaboyundaki bandlar aynı yükseklikte olup, metallsiz ftalosiyeninlerdeki karakteristik ikiye yarılmış bandlar halindedir. Bu iki durum karşılaştırıldığında, ftalosiyeninlerde sıcaklık arttıkça agregasyonun azalarak monomer yapının gözlemlendiği sonucu elde edilmektedir [127].



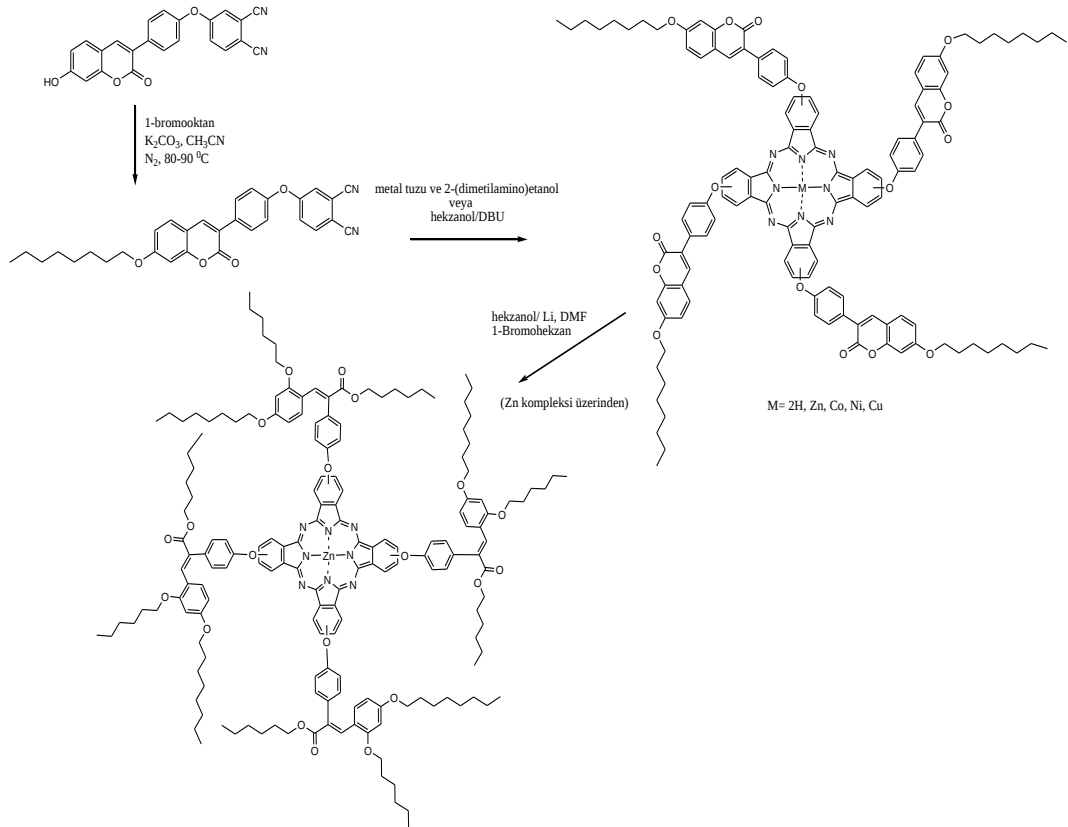
Şekil II.121 Metallsiz ftalosiyenin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C’ deki elektronik absorpsiyon spektrumu

Ftalosiyeninlerde agregasyonun önlenmesi, onların fotodinamik terapide uygulanabilir olmaları bakımından önemlidir. Hacimli gruplar ile süstitüe ftalosiyeninlerin agregasyonlarında önemli miktarda azalmalar gözlenebilmektedir [128, 129].

II.16 KUMARİN BİRİMİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER

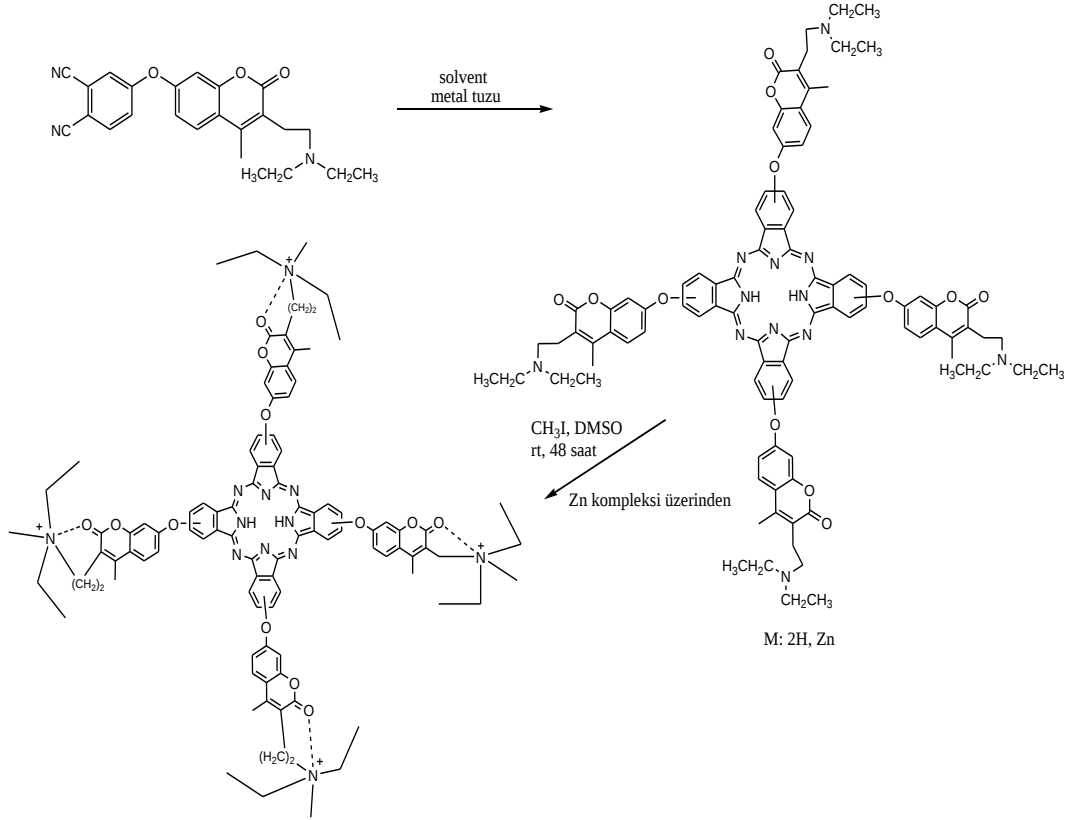
Pek çok yararlı uygulama alanlarına sahip olmalarına rağmen, metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin en önemli dezavantajı organik çözücüler ve suda düşük çözünürlüklere sahip olmalarıdır. Diğer yandan, ftalosiyenin yapısının periferel

pozisyonlarına uzun zincirli alkil ve alkoksi gruplarının veya taç eter yapılarının bağlanması, onların çözünürlüklerinde önemli artışlara neden olabilmektedir. Bununla birlikte, kumarin birimleri içeren ftalosiyanimlerde lakton halkasının açılmasının ardından yapılan alkilasyon işlemi ile ftalosiyanimlerin çözünürlükleri arttırılabilmektedir [130].



Şekil II.122 Alkilasyon ve lakton halkası açma işlemleri ile çözünürlüğü arttırılan kumarin birimi içeren ftalosiyanimin türevleri

Ftalosiyanimlerin çözünürlüklerini arttırabilmek için periferik konumdaki süstituentlerde bazı modifikasyonlar gerçekleştirilerek yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. 3. pozisyonunda kuarternize olabilen amonyum grubu içeren kumarin birimleri ile süstitüe olmuş bazı ftalosiyanimlerin periferik modifikasyonu ile çözünürlüklerinde önemli derecede artış sağlanmıştır [131].

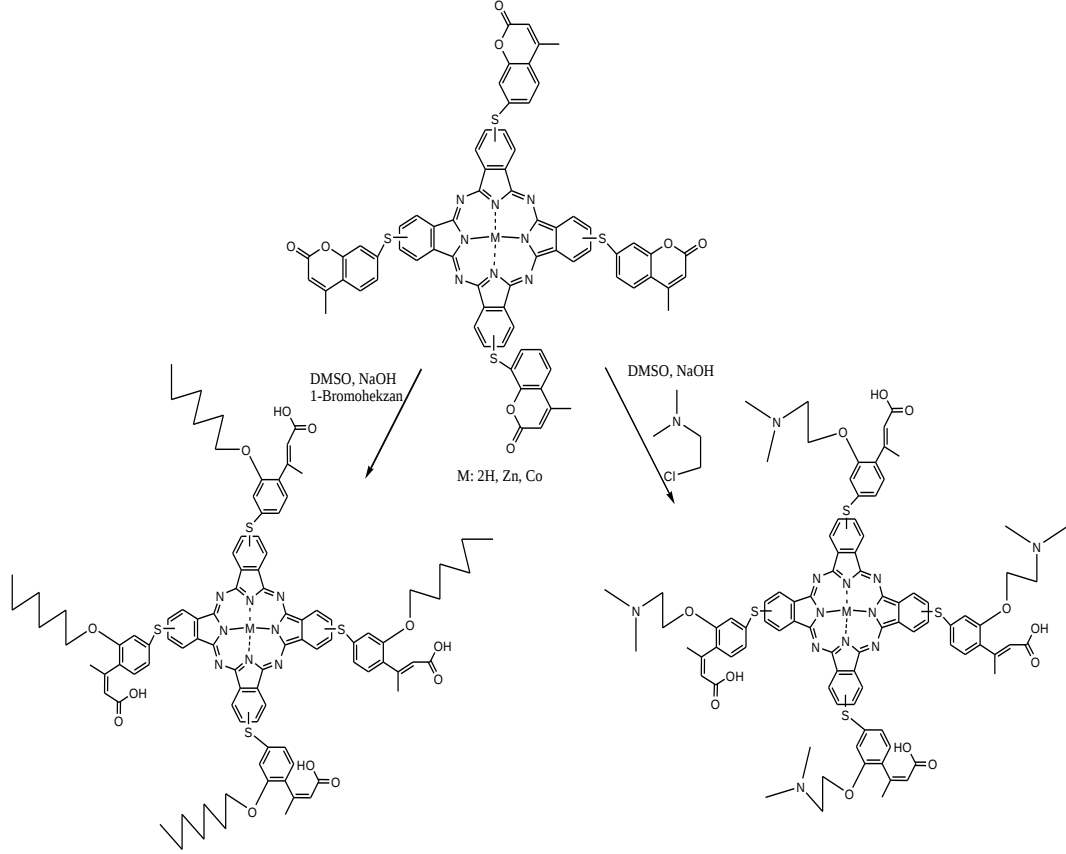


Şekil II.123 Kuarternize amonyum grubu içeren kumarin birimleri ile süstitüe olmuş çözünür ftalosiyenin sentezi

Ftalosiyenler bilindiği gibi mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Ancak, floresans özellikleri oldukça zayıftır. Floresans özelliklere sahip moleküllerin emisyon ve uyarma intensiteleri, bu tür moleküllere şelat yapıcı grupların bağlanması ile değişebilmektedir [132]. Özellikle 7. pozisyonunda $-NH_2$, $-OH$ gibi elektron verici gruplar bulunan kumarinlerin, ftalosiyenlerin yapısına katılması ile makrohalkanın floresans özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelebilmektedir [133].

Ftalosiyenlerin su gibi yüksek polariteye sahip sistemlerdeki çözünürlükleri, aggregasyon eğilimlerine rağmen, bazı avantajlar da sağlamaktadır. Ftalosiyenlerin geniş π -sistemlerinden dolayı yüksek aggregasyon eğilimlerine sahip oldukları bilinmektedir. Buna rağmen aggregasyon, ftalosiyenin çekirdeklerinin bir araya gelerek toplandığı malzeme uygulamaları için istenilen bir durumdur. Diğer yandan, kumarin türevlerinin bazik ortamda lakton halkası açılması reaksiyonu sonucu oluşan sinamik asit türevi yapılar yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve lakton halkası açılma

reaksiyonu ile sinnamik asit türevi oluşturan kumarinler ile süstitüe olmuş ftalosiyaninlerin çözünürlüklerinde de önemli derecede artış gözlenmektedir [134].



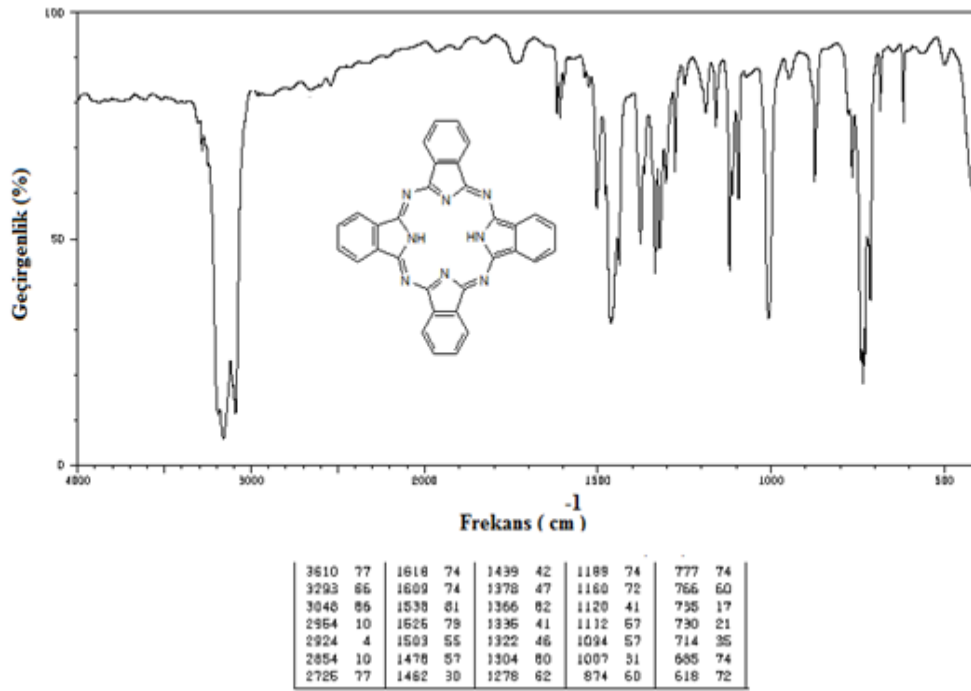
Şekil II.124 Lakton halkası açılma reaksiyonu ile sinnamik asit türevi oluşturan kumarinler ile süstitüe olmuş ftalosiyaninler

II.17 FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

II.17.1 Ftalosiyaninlerin İnfrared (FT-IR) Spektrumları

Ftalosiyaninlerin infrared spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülmektedir. Makrohalkalı yapının çok büyük olmasından dolayı, infrared spektrumları oldukça karmaşıktır ve metalden bağımsız liganda ait birçok titreşim bandı göstermektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarındaki önemli fark, metalsiz ftalosiyaninlerin iç kısmında bulunan -NH grubunun titreşim frekansından sorumlu piktir. İnfrared spektrumları ftalosiyaninlerin yapıları hakkında tek başına yeterli bilgi vermemekle birlikte, ftalosiyaninler üzerinden yapılan

reaksiyonlarda fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerin anlaşılabilmesi açısından önem teşkil etmektedir [135].



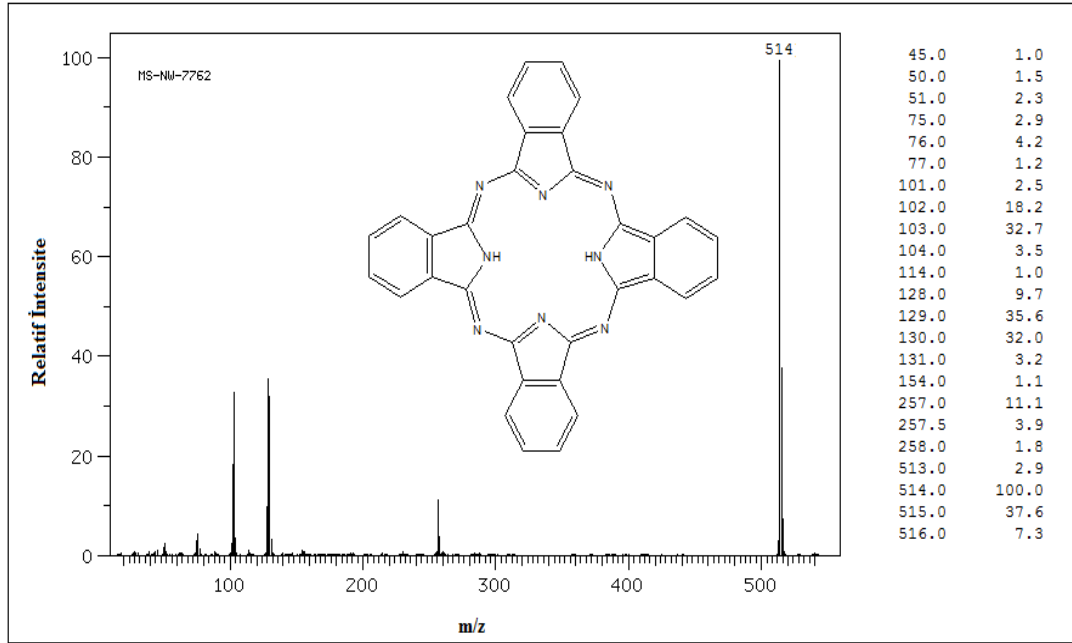
Şekil II.125 Süstitüe olmamış ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu

II.17.2 Ftalosiyaninlerin Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanin yapıları gibi makrohalkalı yapılara sahip porifirin türevlerinin analizlerinde kütle spektroskopisi (MALDI-TOFF) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin MALDI-TOFF analizlerinde metal atomunun stabilizasyonu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani olarak değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin elde edilmesine engel olabilmektedir. Bu yüzden kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu korumak gerekmektedir [136].

Metalli ftalosiyaninlerin kütle spektrumları başlıca, M^+ ve M^{+2} moleküler iyonlarını göstermektedir. Pt(II), Zn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerini içeren ftalosiyaninlerin analizlerinde metalin makrohalkalı yapıdan ayrılması gözlenmezken, Mg(II) ve Mn(II) metallerini içeren ftalosiyaninlerin analizlerinde ise metalin ayrılması ve stabilizasyonunun değişmesi gözlenebilmektedir. Buna rağmen, Mn(III) ve Al(III) gibi metalleri içeren ftalosiyanin yapılarında da stabil

iyonlar görülebilmektedir. Bu durum, değişik değerliklere sahip komplekslerin stabilizasyonlarının da metale göre değişebildiğini göstermektedir [136].



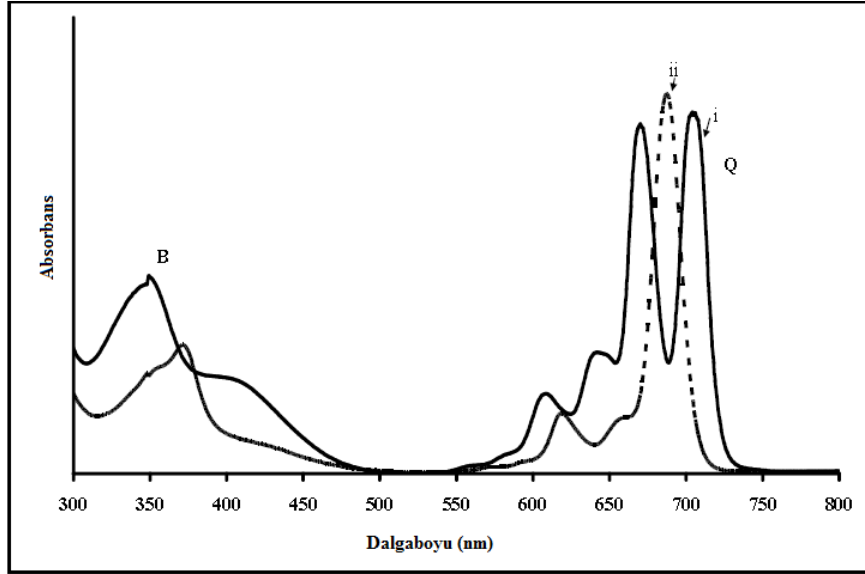
Şekil II.126 Süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanin yapısının MALDI-TOFF spektrumu

II.17.3 Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Ftalosiyaninler, makrohalkalı π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların ^1H -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları göstermektedirler. Ftalosiyaninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel olarak bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, protonların makrohalkaya olan mesafelerine ve birbirlerine göre olan pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır. Şayet agregasyon, ilave aksiyel ligandlarla veya 1,4-pozisyonlarda uzun yan zincirlerle engellenebilirse, bu etki azalabilmektedir [137].

II.17.4 Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları

Metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisi ile kare düzlemsel yapıdaki bir geometriye sahiptirler. Ftalosiyanin oyuğuna bir metal bağlandığında düzlemsellik devam eder ve D_{2h} simetrisi D_{4h} simetrisine yükselir. Bu durum metalli ftalosiyaninlerin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. Simetrideki bu artış da izinli geçişlerin azalmasına neden olur.

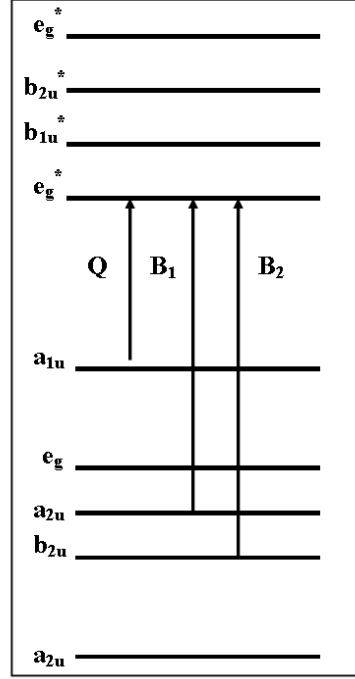


Şekil II.127 Metalli (ii) ve metalsiz (i) ftalosiyaninlerin temel hal elektronik absorpsiyon spektrumları

Metalli ftalosiyaninler görünür bölgede 670 nm civarındaki Q bandı ile karakterize edilirler. Ftalosiyaninlerin, saflığına ve renklerinin derinliğine de bağlı olan, absorpsiyon spektrumlarındaki bu Q bandı çoğu zaman $10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ miktarını aşmaktadır. Q bandı $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve a_{1u} ile a_{2u} moleküler orbitallerinin lineer kombinasyonlarının geçişleri ile açıklanmaktadır. Bu geçiş başka bir ifadeyle, metalli ftalosiyaninlerin en yüksek dolu moleküler orbitalinden (HOMO), en düşük boş moleküler orbitaline olan geçişler olarak da gösterilmektedir. Bu tür bir geçiş, oyuklarındaki iki protonun D_{2h} moleküler simetrisini azaltması sonucu, metalsiz ftalosiyaninlerde daha az gözlenmektedir. Bunun sonucu olarak absorpsiyon spektrumunda bu durum karşımıza ikiye yarılmış Q bandı olarak çıkmaktadır.

Görünür bölge spektrumunun mavi bölgesine uzanan, 340 nm civarındaki ikinci bir absorpsiyon bandı olan B bandı da Q bandına kıyasla genellikle daha az

şiddete sahiptir. İkinci izinli $\pi-\pi^*$ geçişi ile oluşan B bandı, a_{2u} ve yine bir e_g^* orbitali arasındaki geçiş sayesinde ortaya çıkmaktadır [138].



Şekil II.128 Ftalosiyanimlerdeki elektronik geçişler

B ve Q bandından başka, absorbsiyon yapan moleküllerin spektrumunda gözlemlenen ekstra N, L ve C bantları, dimerik komplekslerin π sistemleri arasında metalden liganda veya liganddan metale yük transferinden ya da uyarım eşleşmesinden kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte, katı halde ftalosiyanimlerin spektrumları, band pozisyonlarının kaymalarına da sebep olan uyarım eşleşmesi etkileri ile genişleyebilmektedir [138].

II.17.5 Ftalosiyanimlerin Floresans Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin floresans özellikleri ile ilgili yapılan ilk çalışma, klorofil ve onun magnezyum metalli ve metalsiz ftalosiyanim analoglarının floresans özelliklerinin karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Klorofilin magnezyum metalli ftalosiyanim analogunun, alkol çözücüsünde gerçekleştirilen absorbands ölçümlerinin sonucunda, klorofilinkinden yaklaşık 5 nm daha fazla olan, 670-675 nm dalgaboyu aralığında dar bir emisyon bandına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada floresans, istenmeyen fotokimyasal etkileri engellemek amacıyla ultraviyole bölgede

değil, kırmızı bölgede uyarılmıştır. Floresans sönümlemesi ise oksijen , kinon ve hidrokinon ile birlikte etanol çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. Çünkü, kinon ve oksijen gibi oksidatif moleküllerin, klorofil ve onun magnezyum metalli ftalosiyanın analogunun floresans sönümlenmesini önemli derecede etkilemektedir. Bunun yanında, hidrokinon, askorbik asit ve alkali iyodürler ise floresans sönümlemesine daha az etki göstermektedirler. Tablo II.2’ de, farklı solventlerin neden olduğu, klorofil ve onun analogu olan magnezyum metalli ftalosiyanın floresans intensitelerindeki değişiklikler görülmektedir [139].

Tablo II.2 Klorofil ve magnezyum metalli ftalosiyanın analogunun farklı solventlerdeki floresans intensiteleri

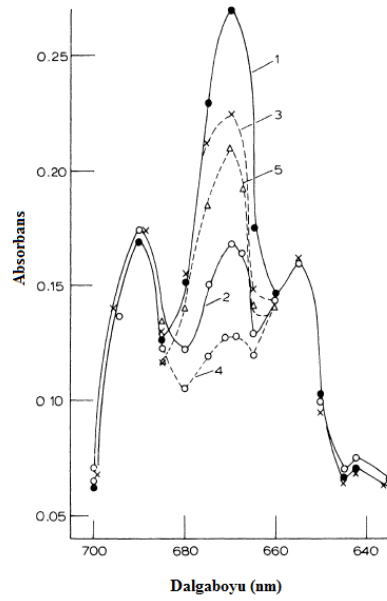
Solvent	E= Optik Yoğunluk F= Floresans İntensitesi			
	Mg ftalosiyanın		Klorofil (a+b)	
	E	F	E	F
95% etanol	0.415	61.5	0.418	40.5
Aseton	0.413	70.5	0.417	50.5
Piridin	0.412	35.5	0.416	32.0

Oksidasyon olaylarının floresans sönümleme değerlerine girişim yapmasından dolayı klorofil ve onun magnezyum metalli ve metalsiz ftalosiyanın analogları için florimetrik analizleri farklı vakum seviyelerinde gerçekleştirilerek elde edilmiştir (Tablo II.3).

Tablo II.3 Klorofil ve analogu olan ftalosiyanın (Mg metali ve metalsiz) floresans intensitelerinin değişimi ve vakuma göre değişen absorbsiyon katsayılarının değerleri.

Bileşikler (Toluende zlmştr)	Floresans İntensitesi			Absorbsiyon Katsayısı (Absorbsiyonun gerçekleştiği maksimum dalga boyunda)			
	Başlangıçta	Vakumda	Vakum bozulduktan sonra	Başlangıçta	Vakumda	Vakum bozulduktan sonra	Maksimum absorbsiyonun dalgaboyu (nm)
Mg ftalosiyanın	49	27	45	0.700	0.314	0.557	672
Mg ftalosiyanın	30	23	30	0.268	0.165	0.226	672
Mg ftalosiyanın	27	19	36	0.186	0.095	0.200	672
Metalsiz ftalosiyanın	21	22	22	0.327	0.300	0.290	690
Klorofil a	30	31	32	0.900	0.895	0.892	670
Klorofil b	24	27	28	0.345	0.346	0.341	670

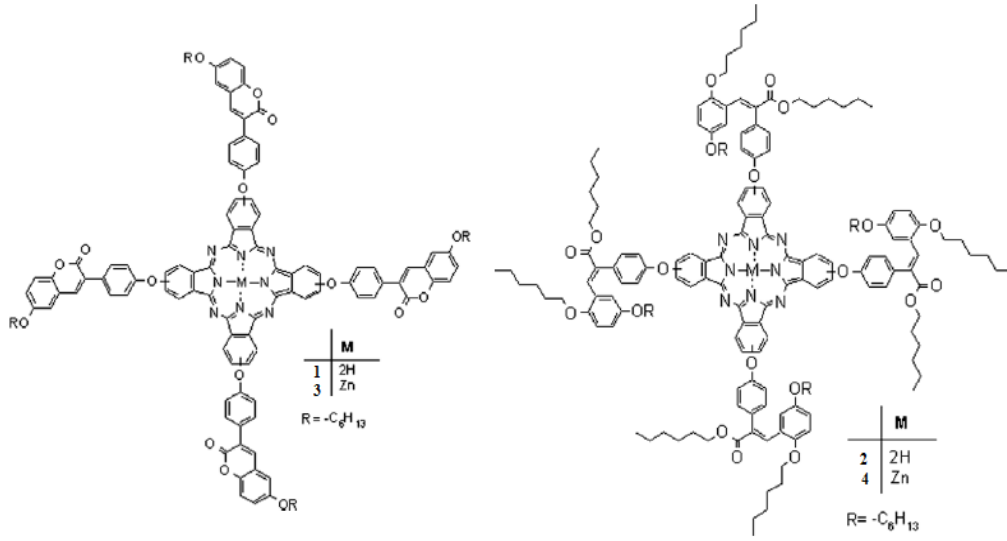
şekil II.129’da, klorofil ve analogu olan ftalosiyanın (Mg metali ve metalsiz) absorbsiyon spektrumları verilmiştir. 655 ve 690 nm’ deki maksimumlar, vakumdaki değişikliklere göre elde edilmiştir. Buna göre, klorofil vakumdaki değişikliğe rağmen sabit absorbsiyon değerlerine sahip iken, onun ftalosiyanın analoglarının (Mg metali ve metalsiz) absorbsiyon değerleri değişmektedir. Analoglar arasındaki absorbsiyon değerlerinin değişik olması Mg atomundan kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, klorofildeki floresans özellikleri arttıran faktörün merkezinde magnezyum atomu bulunan kompleks yapısının olduğu söylenebilir. Makrohalkalı yapıya sahip moleküllerin metal kompleksleri, onların floresans özelliklerini arttırabilmektedir.



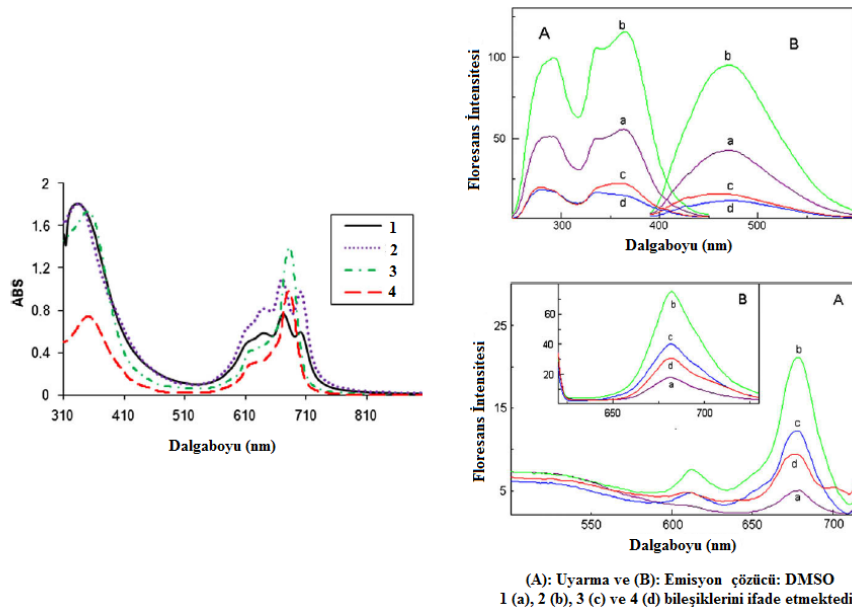
Şekil II.129 Mg metalli ve metalsiz ftalosiyenin analoglarının vakumdaki değişikliklere göre gerçekleştirilen absorbans ölçümleri sonucu elde edilen bandlar; 1-başlangıçtaki, 2-vakumdaki, 3-vakum bozulduktan sonra, 4-tekrar vakum yapıldıktan sonra 5-tekrar vakum bozulduktan sonra.

Bir molekülde floresans özellikleri etkileyen başka bir faktör de, floresans özelliğe sahip molekülün polaritesidir. Polarite, emisyonun gerçekleştiği dalgaboyunun belirlenmesinde önemli bir faktördür. Çünkü, emisyon dalgaboyunun daha uzun dalgaboylarına kaymasına neden olabilmektedir.

Ftalosiyenin floresans intensiteleri, periferel olarak bağlı olan sübstitüentlere göre değişebilmektedir. Bazı durumlarda, periferel olarak bağlı olan sübstitüentlerin kimyasal yollarla floresans intensitelerini değiştirebilmek mümkündür. Şekil II.130'da periferel kumarin sübstitüentleri içeren (1), (2), (3) ve (4) ftalosiyenin yapıları verilmiştir.



Şekil II.130 (1), (2), (3) ve (4) ftalosiyenin yapıları



Şekil II.131 (1), (2), (3) ve (4) ftalosiyenin bileşiklerinin absorbans ve floresans spektrumları

Şekil II.131’de floresans spektrumlarından da görülebildiği gibi, bu ftalosiyenin türevleri, kumarin birimlerinin tek başına yüksek uyarma intensitesi gösterdikleri 380 nm dalgaboyunda (spektrum verilmemiştir) uyarma maksimumu vermektedir. Ftalosiyenin yapısına bağlandığında uyarma intensitesi azalmasına rağmen, kumarin süstitüentinin maksimum pozisyonunda kayma gözlenmemektedir.

Şekil II.131’de 380 nm’ de gerçekleşen ve hemen hemen bütün absorpsiyonun ftalosiyanine periferel olarak bağı kumarin birimlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu yüzden, 460 nm civarında gerçekleşen floresans emisyonlarının ftalosiyanınlerdeki kumarin birimleri tarafından gerçekleşmektedir. Periferel olarak bağı kumarin birimlerinden kaynaklanan bu floresans intensiteleri, ftalosiyanın çekirdeğinin iç filtre etkisinden dolayı meydana gelen ışımsal (radyatif) enerji transferinden kaynaklanmaktadır. (4) bileşiği (2)’ ye kıyasla daha zayıf spektral çakışma gösterdiği için, (2)’ nin emisyonunda çok daha fazla düşüş gözlenmektedir. Spektrum çakışmaları iç filtre etkisine sebep olduğu için, kimyasal işlemlerle değişikliğe uğrayan kumarinlerin emisyonlarında azalma gözlenebilmektedir. Diğer yandan, (1), (2), (3) ve (4) bileşikleri, periferel olarak bağı kumarin süstituentlerine kıyasla, sırasıyla 15 nm, 1 nm, 13 nm ve 18 nm Stokes kaymaları göstermektedir. Bu kırmızıya kaymalar, uyarılmış halde, moleküllü etkileşimlerden kaynaklanan çok küçük moleküler düzenlenmelerin olduğunu göstermektedir. (3) ve (4) bileşiklerinin uyarma spektrumları, hemen hemen temel haldeki absorpsiyon spektrumlarına benzemektedir. Bu durum, (3) ve (4) bileşiklerinin enerji transfer proseslerinin hemen hemen aynı miktarda olduğunu ve bunların agregate olmadıklarını göstermektedir. Diğer yandan, (1) ve (2) bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarının, uyarma spektrumlarından farklı olması, agregasyonun olduğunu göstermektedir.

Aynı kumarin birimlerine sahip (1) ve (3) bileşiklerinin, (2) ve (4) bileşiklerinden daha fazla emisyon intensitelerine sahip oldukları görülmektedir. (2) ve (3) bileşiklerinde gözlemlenen bu azalma; periferel olarak bağı olan kumarin birimlerine uygulanan lakton halkası açılma reaksiyonu sonucu, uyarılmış hallerinin enerjilerinin ışımsal olmayan dönüşüm ile temel hale dönerek azalmasından kaynaklanmaktadır. Buna rağmen, emisyon dalgaboyunda da bir kayma gözlenmemektedir. Bu durum ise, metali veya metalsiz ftalosiyanınlerin S₁ singlet uyarılmış hallerinden kaynaklanan floresans emisyonları üzerinde, farklı kumarin süstituentlerinin herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir [140].

II.18 FTALOSİYANİNLERİN UYGULAMA ALANLARI

II.18.1 Kimyasal Sensör

Ftalosiyanınların makrohalkalı yapılarındaki konjuge π -elektron sisteminin elektron verici özelliği sayesinde, NO_2 gibi elektron alıcısı gazlarla yüzeysel yük transferi oluşabilmektedir. Böylece, kristal tabakaları şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında NO_2 gibi gazlar ve organik çözücü buharları için sensör olarak kullanılabilirler [141].

II.18.2 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir ve elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin bisftalosiyanınleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilmektedir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}, \text{Ln}^{3+}, \text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki p elektron sistemlerinin düzlemler arası etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [142].

II.18.3 Optik Veri Depolama

Kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında yararlı malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme, üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile noktasal olarak süblimleşmesi sağlanır ve bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [143].

II.18.4 Katalizör Uygulamaları

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizleme yeteneğine sahiptirler. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal halde olan ve demir ya da kobalt metalleri içeren ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanimin kendi kendine yükseltgenmesi olamaz.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine metalli ftalosiyanimler ile kaplanmış yüksek yönlendirilebilme yeteneğine sahip pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok metalli ftalosiyanim bileşiği, oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizlemektedir. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı kobalt ve demir metallerini içeren ftalosiyanim türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

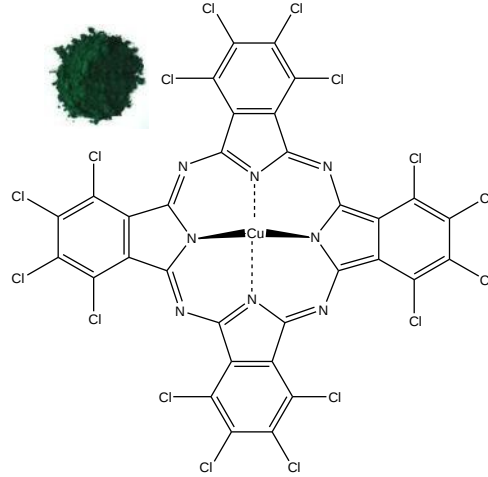
Kobalt metali içeren ftalosiyanimlerin, karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin de metanole elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonları, kalay içeren ftalosiyanim ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür $\text{FePc-t-SO}_3\text{H}$ kullanarak yok edilmesi ftalosiyanimlerin önemli katalitik reaksiyonlarıdır [144].

II.18.5 Boyama

Ftalosiyanimler yaklaşık çeyrek asırdan bugüne kadar ticari önemi sahip olan mavi-yeşil pigment ve boyalardır. Bakır metali içeren ftalosiyanimler mükemmel haslık özelliklerinden dolayı tekstil, baskı mürekkepleri, resim boyaları, kauçuk boyaları, duvar kağıtları gibi alanlarda kullanılan ftalosiyanim türevlerindendir. Metalsiz ftalosiyanimler de benzer özellikleri göstererek aynı alanlarda boya ve

pigment olarak kullanılabilir. Sülfo grubu içeren bakır ftalosiyanimler bağli olarak, tekstil fiberlerine düşük affiniteye sahip ve suda çözünebilen mavi-yeşil pigmentlerdir [145].

Her molekül biriminde 15 veya 16 klor atomu içeren poliklorlanmış C.I. Pigment Green şekil 7 gibi halojen atomu (klor veya brom) içeren ftalosiyanimler özellikle baskı mürekkepleri uygulamaları için yararlı ftalosiyanim türevleridirler [146].



Şekil II.132 C.I. Pigment Green 7 : Ftalosiyanim türevi bir boya

II.18.6 Fotodinamik Terapi (PDT)

Ultraviyole (UV), görünür ya da görünüre yakın bölgedeki ışığın tedavi edici olarak kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılmaktadır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. PDT ise fotokemoterapinin bir alt dalıdır.

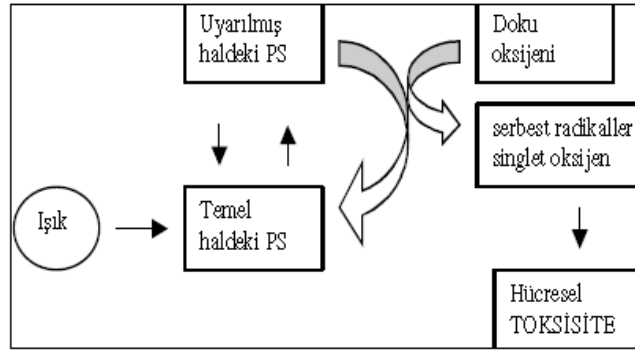
Güneş ışığının sağlık üzerindeki etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Herodotus (M.Ö. 6.yy.) güneş ışığının kemik gelişimi üzerindeki etkisinden bahsederken, Hippocrates (M.Ö.460-370) güneş ışığının kronik hastalıklar üzerinde iyileştirici etkisi olduğunu savunmuştur. Fototerapiyi bilimsel bir yöntem olarak ilk kez kullanan ise Niels Finsen olmuştur. 19. yüzyılın sonlarında Finsen, kırmızı ışık kullanılarak çiçek hastalığını tedavi etmeyi başarmış, ayrıca kırmızı ışığın sivilcelerin cerahat toplamasını engellediğini göstermiştir. Güneşten elde ettiği UV ışığı kullanarak lupus vulgaris (deri tüberkülozu)'i tedavi etmeyi başaran Finsen, bu çalışmasıyla Nobel Ödülü almıştır.

PDT, toksik olmayan üç ajanın kombine etkisine dayanmaktadır. Bunlar; fotoduyarlaştırıcı, ışık ve oksijendir. PDT'nin temeli uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan fotoduyarlaştırıcı tarafından başlatılan bazı fotokimyasal reaksiyonlardır. PDT sonucunda etkili bir biyolojik cevabın oluşabilmesi için serbest radikaller ve O_2 'ye, dolayısıyla da oksijen (O_2)'e ihtiyaç duyulmaktadır.

Bir molekül elektronlar tarafından uyarıldığında (uygun dalga boyundaki bir fotonu soğurduğunda), farklı yollarla temel hal (ground state)'e geri dönebilir. Bu yollardan biri, fotonun geri verilmesidir (emission). Floresans denen bu olay sırasında molekül, yüksek enerjili pozisyonlardan düşük enerjili pozisyona geçmektedir.

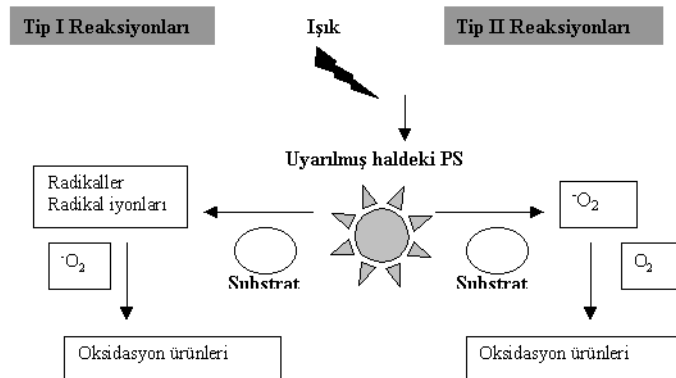
Molekülün ısı veya floresans oluşumu ile temel hale dönmesi, nanosaniyeler ile ifade edilebilecek kısa zamanlı bir olaydır. Potansiyel bir fotoduyarlaştırıcı ise absorbe ettiği enerjiyi daha uzun bir süre (mikro ya da milisaniye düzeyinde) korumalıdır. Böyle bir molekülde uyarılmış elektron, dönüş yönünü (spin) değiştirir. Elektronun dönüş yönünü değiştirmesi sistemler arası geçiş (intersystem crossing) olarak adlandırılır. Uyarılmış haldeki fotoduyarlaştırıcı için ise üçlü durum (triplet state) halindedir denir. Üçlü durumdaki fotoduyarlaştırıcı, enerjisini bir substrat moleküle transfer edebilir ve böylelikle temel hale dönebilir. Kuantum mekaniğine göre, doğrudan ışık enerjisiyle uyarılamayacak olan substrat molekül (genellikle oksijen), fotoduyarlaştırıcı tarafından aktarılan enerji ile elektronik olarak uyarılmış hale gelir. Başka bir deyişle fotoduyarlaştırıcı, ışık enerjisini oksijene transfer eder ve sonunda yağ ve protein gibi hücre içi yapılara hasar veren ROS oluşumuna neden olan bir katalizör gibi çalışır. Bu olaylar sonunda temel hale dönen fotoduyarlaştırıcı, yeni bir fotonu absorbe etmeye hazırdır ancak çoğunlukla ROS tarafından değişime ya da yıkıma uğrar. Fotoduyarlaştırıcı ve ROS etkileşimi sonucu bazı fotokimyasal ürünler oluşabileceği gibi fotoduyarlaştırıcının ışığa karşı hassaslığını kaybetmesi ya da floresansta azalma (photobleaching) mümkündür. ROS oluşumu elektron transferi reaksiyonları (Tip I reaksiyonları) ya da enerji transfer reaksiyonları (Tip II reaksiyonları) ile gerçekleşebilir. Tip I reaksiyonlarında, uyarılmış haldeki fotoduyarlaştırıcının sahip olduğu hidrojen atomunu, hücrel bir moleküle aktarmasıyla ortaya çıkan yüksek reaktif özelliği olan radikaller, özellikle hidroksi ve hidrojen peroksit radikalleri, moleküler oksijenle reaksiyona girerek oksijenlenmiş ürünler oluşturur. PDT'de kullanılan pek çok fotoduyarlaştırıcı ise etkisini

çoğunlukla bir ROS olan $\cdot\text{O}_2$ üzerinden, Tip II reaksiyonları ile gösterir. Tip II reaksiyonlarında uyarılmış haldeki fotoduyarlayıcı enerjisini doğrudan moleküler oksijene (O_2) verir ve $\cdot\text{O}_2$ oluşmasına neden olur. O_2 'nin elektronik olarak uyarılmış hali olan $\cdot\text{O}_2$, biyomolekülleri oksitleyerek hücrel hasara neden olur [147].



Şekil II.133 PDT'de meydana gelen olayların şematik gösterimi.

Fotoduyarlayıcı uygun dalga boyundaki ışıkla uyarıldığında, temel halden uyarılmış hale geçer. Uyarılmış haldeki fotoduyarlayıcının temel hale dönerken sahip olduğu enerjiyi moleküler oksijene vermesiyle, $\cdot\text{O}_2$ ve serbest radikaller gibi reaktif oksijen türleri oluşur. Bu reaktif oksijen türleri ise hücrel toksisiteye neden olur.

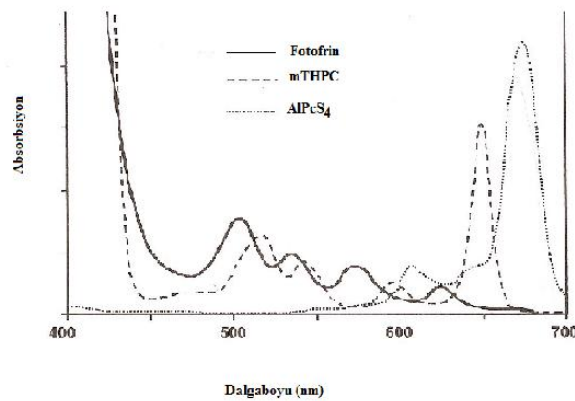


Şekil II.134 PDT'de Tip I ve Tip II reaksiyonları

II.18.6.1 Fotodinamik Terapide Kullanılan Işık ve Dalgaboyu

PDT’de kırmızı ya da kızılötesi denen, gözle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın fotoduyarlaştırıcı tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyiş ile kullanılan ışığın dalga boyunun fotoduyarlaştırıcının absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir.

Kullanılan ışığın dalga boyu ile ışığın doku içinde ulaşabildiği derinlik (penetrasyon) ilişkilidir ancak dalga boyuyla birlikte, ışığın hücreler ve diğer mikroyapılar tarafından kırılması ve bazı moleküller tarafından (özellikle hemoglobin, melanin ve su) absorbe edilmesi de penetrasyonu etkiler. 630 nm civarında ışığın etkili olabildiği derinlik (penetrasyon) 2-3 mm iken, 600 nm üzerindeki dalga boyları söz konusu olduğunda hemoglobinin absorpsiyonu düşüğünden, ışığın dokuya penetrasyonu 5-6 mm’ye ulaşır. 800 nm’nin üzerinde ise, ışık fotonlarının enerjisi dalga boyuyla ters ilişkili olduğundan, O_2 oluşumuna yetecek foton enerjisi ortaya çıkmaz. Bu nedenle derinde yer alan, geniş çaplı kanser dokularında çalışırken, fotoduyarlaştırıcının maksimum absorpsiyon değeri ile uygunluk göstermese de uzun dalga boyundaki ışık uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Şekil II.135’ de, ikinci nesil fotoduyarlaştırıcı olan meta-Tetra hidrosifenil klorin (m-THPC) ve sülfürlü alüminyum Pc (AlPcS_4)’nin maksimum absorpsiyon (Y eksenini) verdikleri dalgaboyu (X eksenini) 650 nm’nin üzerinde iken, birinci nesil fotoduyarlaştırıcılardan olan fotofrin, 630 nm civarında, ancak küçük bir absorpsiyon değeri oluşturmaktadır.



Şekil II.135 PDT’de kullanılan bazı fotoduyarlaştırıcıların absorpsiyon spektrumları.

II.18.6.2 Ftalosiyeninlerin Fotodinamik Terapide Fotoduyarlaştırıcı Olarak Kullanımı

Ftalosiyeninlerin, ikinci nesil fotoduyarlaştırıcı olarak PDT’de kullanılmak üzere geliştirilmesi oldukça yenidir.

Ftalosiyeninlerde, benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol grupları, aza nitrojenlerle birbirine bağlanmıştır. Bu kimyasal yapı, absorpsiyon spektrumunun daha uzun dalga boylarına kaymasına (genellikle 680 nm civarı) neden olmaktadır. Bu nedenle ftalosiyenleri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır. Ftalosiyeninler, uzun dalga boylarında (660-700 nm) yüksek molar absorpsiyon katsayısına ($>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sahiptirler, kararlıdırlar, karanlıkta toksik özellik göstermezler ve tümör dokusunda seçici olarak birikirler.

Potansiyel bir fotoduyarlaştırıcının üçlü fazdaki ömrü uzun olmalıdır. Bu koşul Pc’lerde, Zn ya da Al gibi bir diamagnetik atomun ftalosiyenin makromolekülüne dahil edilmesiyle sağlanır. Metalsiz bileşikler ve paramagnetik ftalosiyeninler, yapılarına katılan pek çok metalle oldukça kararlı yapılar meydana getirebilirler. Katılan bir merkezi metal iyonu ayrıca ftalosiyenin fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Metal içermeyen ftalosiyeninler ile Cu, Co ve Fe gibi paramagnetik metaller içeren Pc’lerin üçlü haldeki ömürleri çok kısadır ve düşük düzeyde fototoksisite oluşturlar [147].

BÖLÜM III

III.1 DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan GALLenkAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

¹H-NMR Spektrumları; Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Üniversitesi Ar-Ge Merkez Laboratuvarında bulunan 500 MHz işletim frekanslı UNITY INOVA çok çekirdekli NMR spektrometresi'nde DMSO çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

Mass Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan BRUKER AUTOFLEX III cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

Bileşiklerin floresans Spektrumları; HITACHI F-7000 FLUORESENCE Spektrofotometre cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

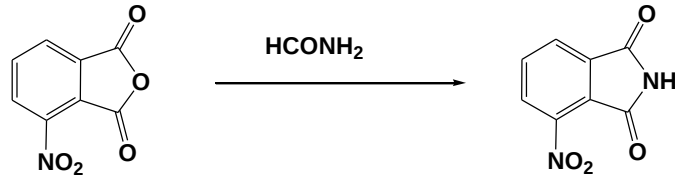
Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler PAR VersoStat II Model Potansiyostat, Gamry Reference 600 model Bipotansiyostat ve Agilent 2453 Model UV-Vis spektrometresi'nde DMSO çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, Etil-7-hidroksikumarin-3-karboksilat Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. Bu bileşikler üzerinden sentezlenen tüm ftalosiyaninler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı Bileşiklerin saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve yapıları UV-Visible, FT-IR, Mass ve ¹H-NMR Spektrumları ile aydınlatıldı.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1 3-Nitroftalimid sentezi (1)

22.2g(0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. . Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde kurutuldu.



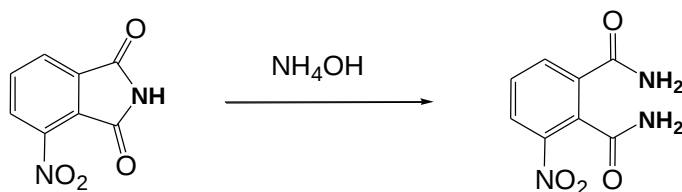
Şekil III.1 3-Nitroftalimid Sentezi

Tablo III.1 3-Nitroftalimid Bilişığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₄ O ₄ N ₂
Mol Ağırlığı	: 176,02 gr
Ürün	: 20.24 g
Verim	: %92
Erime Noktası	: 213 °C

III.2.2 3-Nitroftalamid Sentezi (3)

23.6g(0.123 mol) 3-Nitroftalimid 60ml %25'lik NH_4OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edildi. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45°C ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzöldü ve katı madde soğuk su ile yıkandı. . Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde kurutuldu.



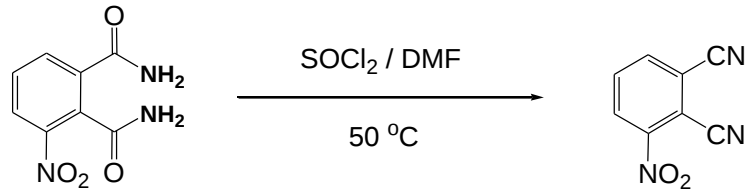
Şekil III.2 3-Nitroftalamid Sentezi

Tablo III.2 3-Nitroftalimid Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$
Mol Ağırlığı	: 209,4 gr
Ürün	: 18.08 g
Verim	: %76
Erime Noktası	: 223°C

III.2.3 3-Nitroftalonitril sentezi (4)

250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içersine argon atmosferinde 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7.01g (0.033 mol) 3-Nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. . Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde kurutuldu.



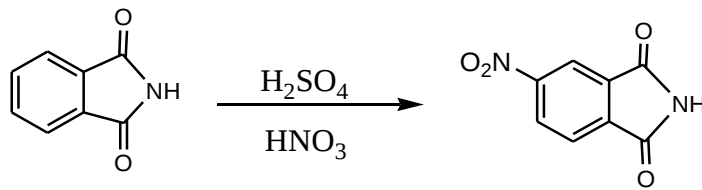
Şekil III.3 3-Nitroftalonitrilin Sentezi

Tablo III.3 3-Nitroftalonitril Bileşığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₃ O ₂ N ₃
Mol Ağırlığı	: 173,02 g
Ürün	: 4.17 g
Verim	: %72
Erime Noktası	: 165°C
IR (γ_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3131-2839 (Ar-CH), 2239 (CN), 1540–1607 (-C=C), 1535 ve 1585 (-NO ₂)

III.2.4. 4-Nitroftalimid Sentezi (5)

200 mL sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı buz banyosunda soğutuldu. 40 g (0,27 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde azar azar ilave edildi ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve sonra 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edildi. Karışım 0 °C' ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken sarı renkli ürün asitliği gidene kadar soğuk su ile yıkandı ve vakum altında süzülde. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi. Daha sonra vakum etüvünde kurutuldu.



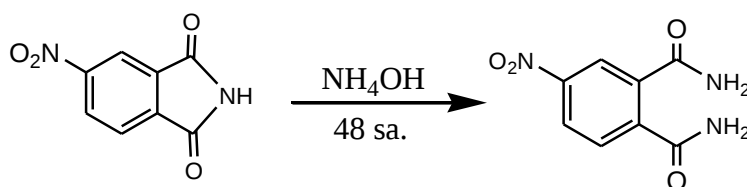
Şekil III.4 4-Nitroftalimid Sentezi

TabloIII.4 4-Nitroftalimid Bilişğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₄ O ₄ N ₂
Mol Ağırlığı	: 176,02 gr
Ürün	: 33,00 gr
Verim	: %69
Erime Noktası	: 195 °C

III.2.5 4-Nitroftalamid Sentezi (6)

35g (0,18 mol) 4-Nitroftalimid, 300 mL %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) içinde 24 saat karıştırıldı. 176,5 mL %35'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edilerek 24 saat daha karıştırılması sağlandı. Oluşan çökelti vakum altında süzöldü. Saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde kurutuldu.



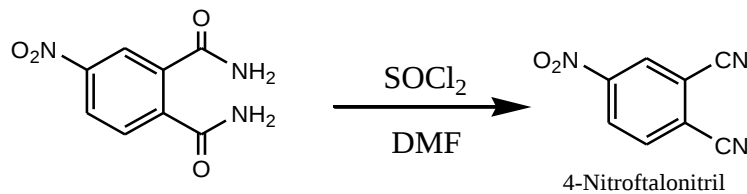
Şekil III.5 4-Nitroftalamid Sentezi

Tablo III.5 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_8H_7O_4N_3$
Mol Ağırlığı	: 209,4 gr
Ürün	: 24,40 gr
Verim	: %58
Erime Noktası	: 197 °C

III.2.6 4-Nitroftalonitril Sentezi (7)

140 mL kuru N,N-dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bolanda argon gazı altında tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu ve 14,5 mL tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Balona kalsiyum klorür ($CaCl_2$) tüpü takıldıktan sonra argon gazı kesildi. Bu sırada çözeltinin rengi sarı oldu. 24,4 gr (0,12 mol) 4-Nitroftalamid 0-5 °C arasındaki sıcaklık değerinde argon gazı geçişi devam ederken porsiyonlar halinde 2 saat süresince karışıma eklendi. Tuz-buz banyosunda ki karıştırma, 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 mL buzlu suya dökülerek çöktürülmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün vakum altında süzüldü, önce saf suyla sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra vakum etüvünde 70-80 °C' de kurutuldu.



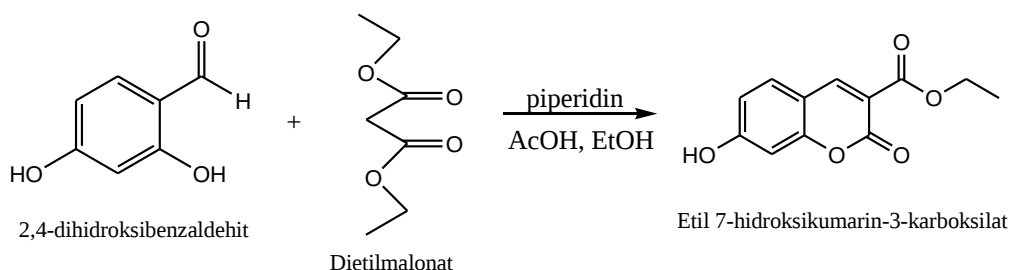
Şekil III.6. 4-Nitroftalonitrilin Sentezi

Tablo III.6 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₃ O ₂ N ₃
Mol Ağırlığı	: 173,02 g
Ürün	: 17,70 gr
Verim	: %80
Erime Noktası	: 141°C
IR (ν_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3040-3090 (Ar-CH), 2230 (-CN), 1610 (-C=C), 1536 ve 1587 (-NO ₂)

III.2.7 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat (8)

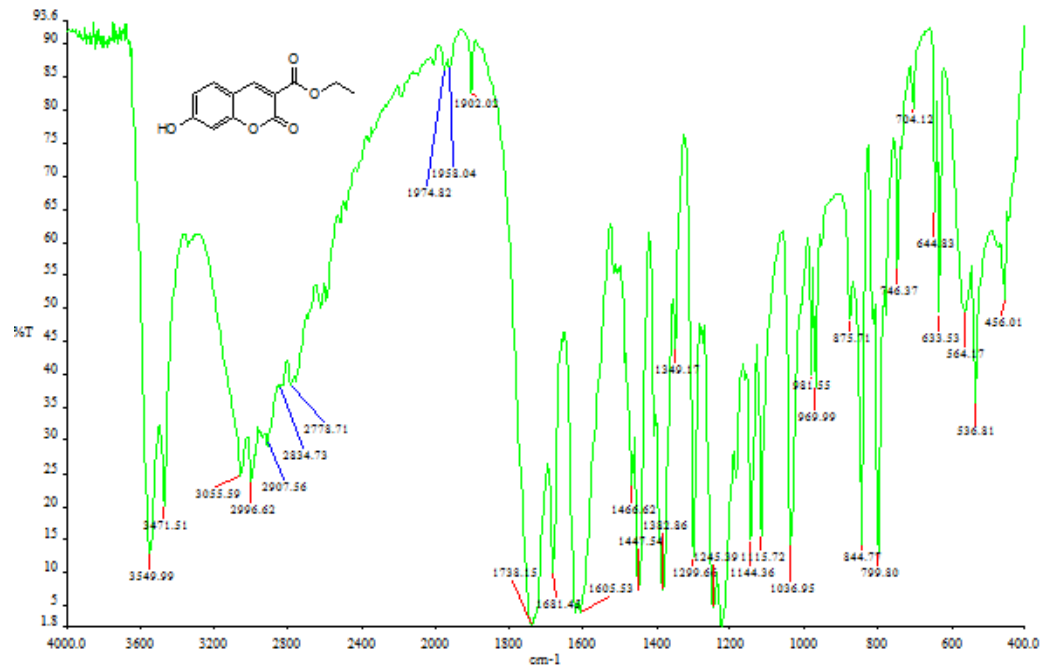
2 g (14.4800 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit, 4.6390g (14.4800 mmol) dietilmalonat, 45 mL kuru etanol, 12 damla glasiyel asetik asit ve 0.8 mL piperidin 100 mL lik bir balonda 3 saat reflüks (78⁰C) yapıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Düşük basınç altında etanol uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım buz üzerine döküldü. Sarı renkli çökelek ayrıldı. Çökelek vakum altında filtrelendi. İlk süzöntü ayrı bir erlene alındı. Filtrelenmiş çökelti su ile yıkandı. Ayrı erlene alınan ilk süzöntü sey.HCl ile asitlendirildi. Oluşan çökelek vakum altında filtrelendi. Su ile yıkandı. Ayrı ayrı süzülen her iki çökelek de vakum altında kurumaya bırakıldı. Kuruduktan sonra iki çökelek, TLC’ de incelendi aynı ürün olduğu anlaşıldıktan sonra birleştirildi.



Şekil III.7 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiğinin (8) sentezi

TabloIII.7 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₁₂ H ₁₀ O ₅
Mol Ağırlığı	: 234.20 g
Ürün	: 2.78g
Verim	: %81,94
Erime Noktası	: 172-174°C
IR (ν_{max} /cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3550 (Ar-OH), 3055-2996 (Ar C-H), 2907-2778 (alifatik CH), 1738 (C=O), 1605-1466 (C=C), 1299 (Ar-O).



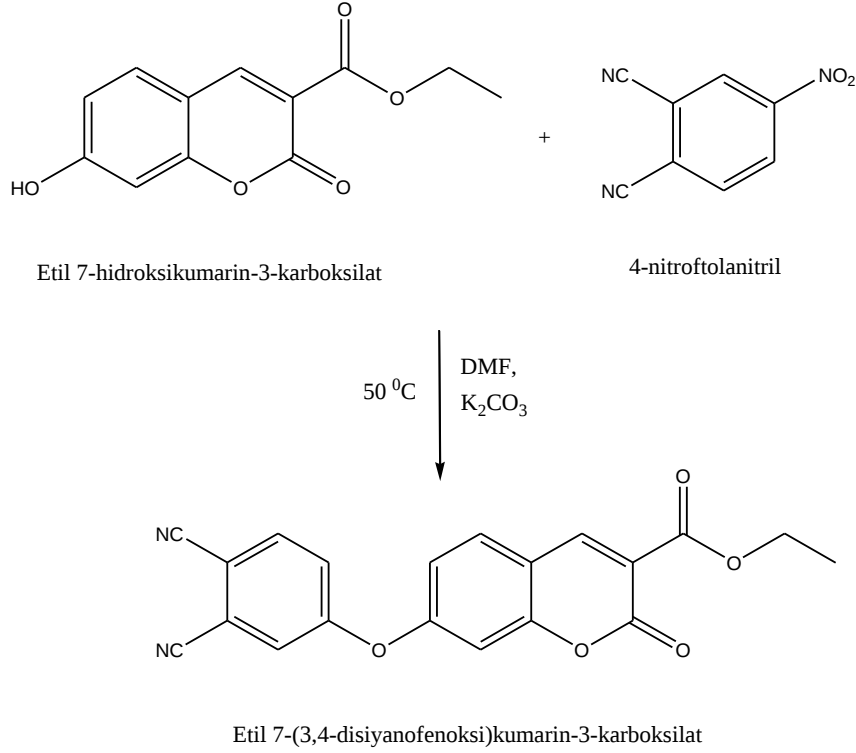
Şekil III.8 Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiğinin (8) FT-IR Spektrumları

III.2.8 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Sentezi (9)

100 ml balon içerisine 1g (4.274 mmol) etil 7-Hidroksi-kumarin-3-karboksilat, 0.74 g (4.274 mmol) 4-nitroftolanitril ve 0.89 g (6.410 mmol) K₂CO₃ ilave edildikten sonra üzerine 50ml DMF eklenerek vakum altında 24 saat 50°C de karıştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin bittiği ince tabaka kromatografisi ile anlaşıldı. 24 saatin

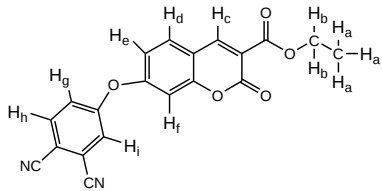
sonunda oluşan ürün buzlu suyun üzerine döküldü. Çökme başlayana kadar asitlendirildi, Çöken ürün vakumda süzülerek asitliği gidene kadar saf suyla yıkandı. Ürün desikatörde bir haftada kurutuldu.

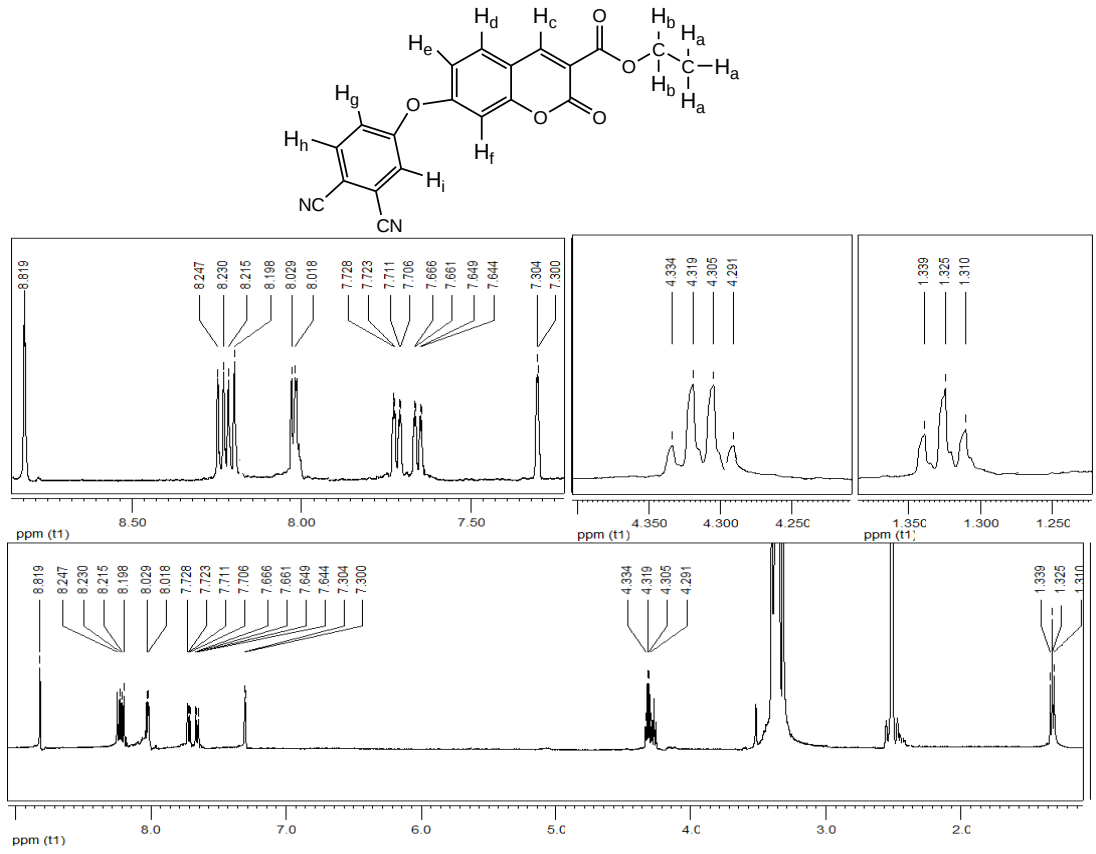
Ürün silikajel kolon kromatografisinde kloroformla saflaştırıldı.



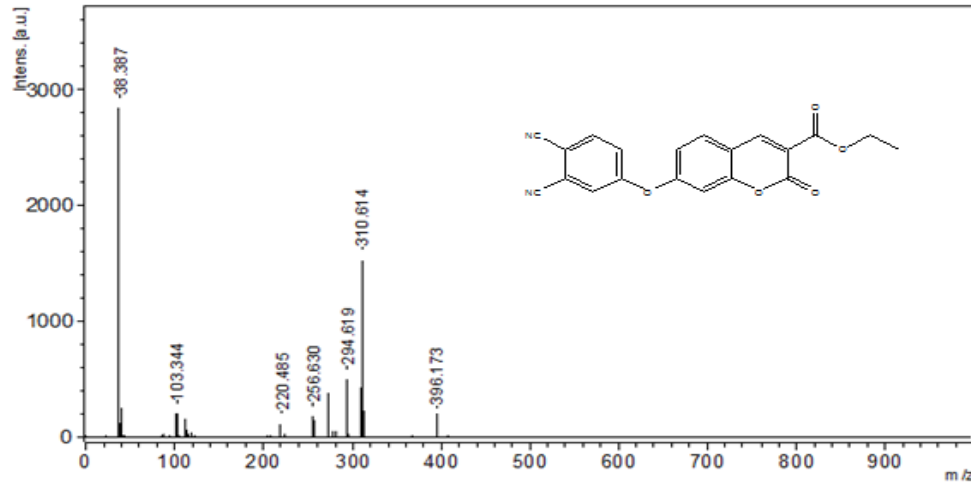
Şekil III.9 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat sentezi

Tablo III.8. Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

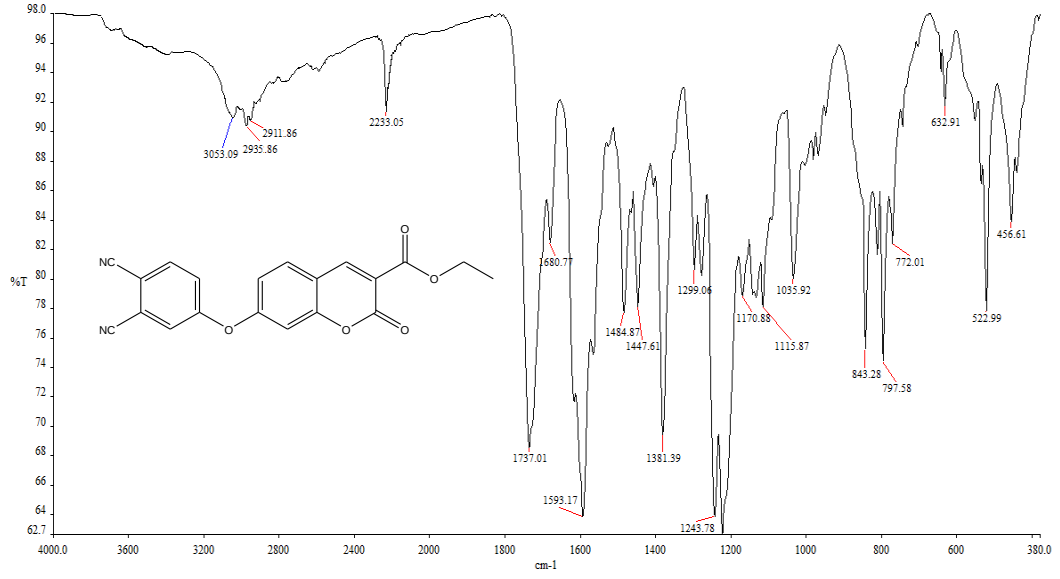
Molekül Formülü	: $C_{20}H_{12}N_2O_5$
Mol Ağırlığı	: 360.32 gr
Ürün	: 0.84 g
Verim	: %55
Erime Noktası	: 261-265 $^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3053-2997 (Ar-CH), 2935-2911 (alifatik CH), 2233 (C $\equiv$ N), 1737 (C=O), 1593-1484 (Ar C=C), 1243 (Ar-O-Ar)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm)], DMF, 10 M^{-5} :	λ 313 (ϵ : 29512)
Floresans Spektrum [$\lambda_{max}(nm)$, Uyarma (EX), Emisyon (EM)]:	361.0, 413.6
	
1H NMR (DMSO-d_6) δ (ppm)	: 8.82 (s, 1H- H_c), 8.22 (d, J = 8.5 Hz, 1H- H_h), 8.19 (d, J = 8.5 Hz, 1H- H_d), 8.00 (d, J =2.5 Hz, 1H- H_i), 7.70 (dd, J = 9.0 Hz ve 2.5 Hz, 1H- H_g), 7.64 (dd, J = 9.0 ve 2.5 Hz, 1H- H_e), 7.29 (d, J = 1.5 Hz, 1H- H_f), 4.30 (q, J = 7.0 Hz, 2H- H_b), 1.31 (t, J = 7 Hz, 3H- H_a)
Kütle Spektrumu, (Maldi Tof), m/z	: 396 [$M+2H_2O$] $^{+}$



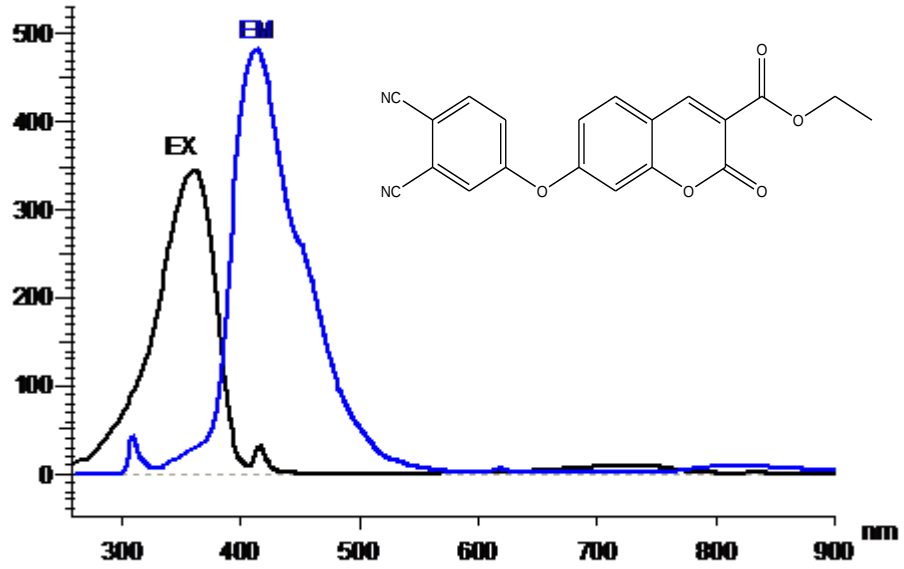
Şekil III.10 Etıl 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (9) ¹H NMR spektrumu



Şekil III.11 Etıl 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (9) Kütle Spektrumu



Şekil III.12 Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (9) FT-IR Spektrumu

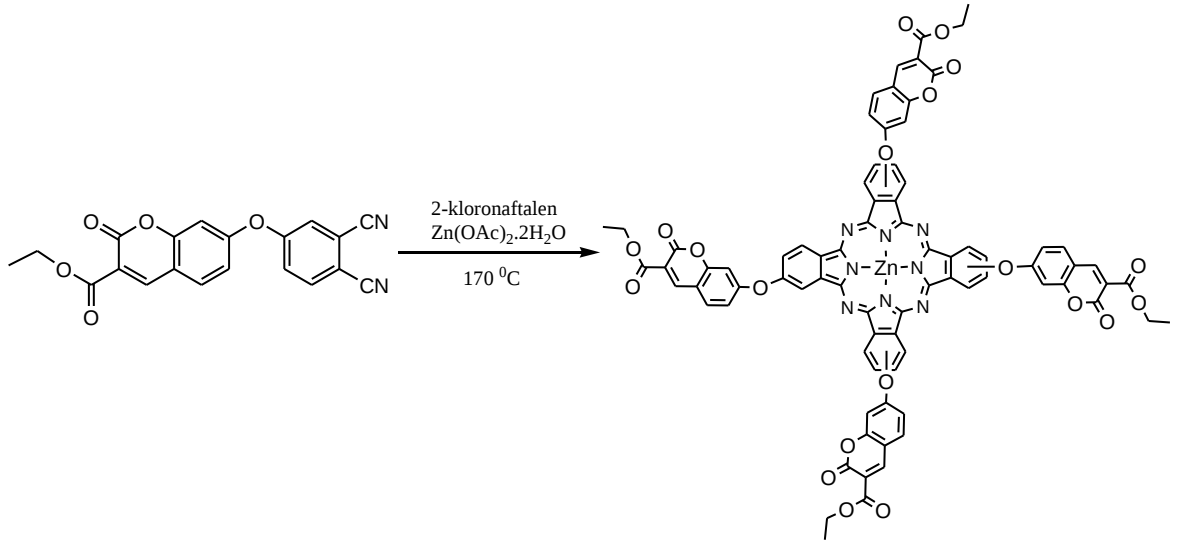


Şekil 13. Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin Floresans Spektrumu

III.2.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-

karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (10)

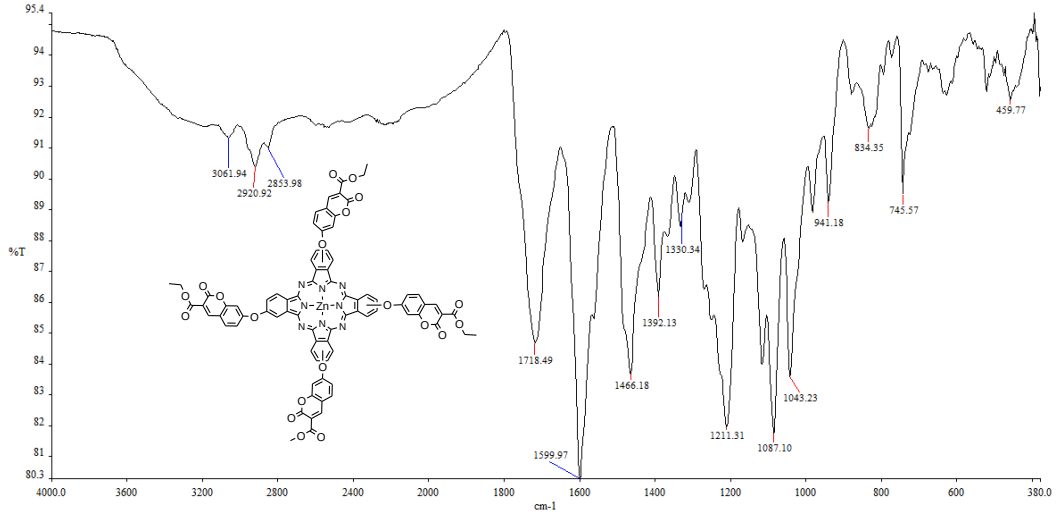
Bir reaksiyon tüpü içerisine; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,013g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda $170^\circ C$ de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Zn metalli 9 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



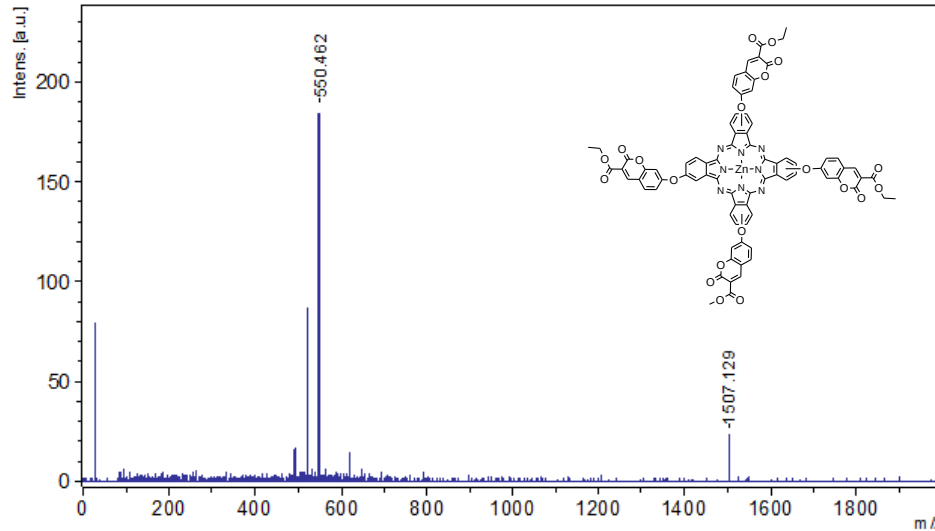
Şekil III.14. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) (10) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

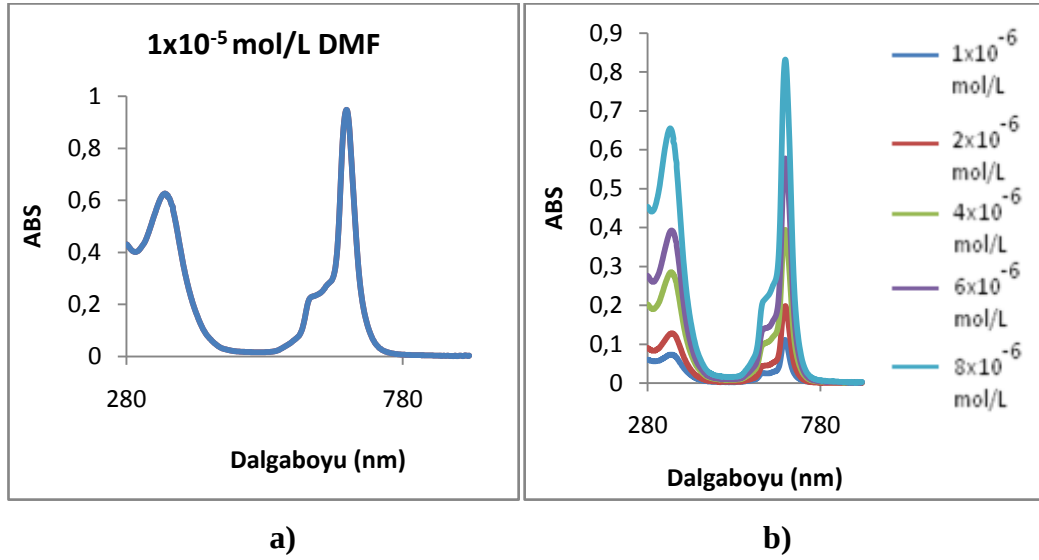
Molekül Formülü	: $C_{84}H_{64}N_8O_{20}Zn$
Mol Ağırlığı	: 1568 gr
Ürün	: 0.024 g
Verim	: %23
Erime Noktası	: > 300 °C
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3061-3030 (Ar-CH), 2921-2854 (alifatik CH), 1718 (C=O), 1599-1466 (Ar C=C), 1392-1211 (Ar-O-C)
Floresans Spektrum [$\lambda_{max}(nm)$, Uyarma (EX), Emisyon (EM)]	: 684.2, 693.4
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10^{-5} M :	
	324 (60256), 629 (23988), 676 (93325)
Kütle Spektrumu, (Maldi Tof), m/z	: 1507,67 $[M+H]^+$



Şekil III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (10) FT-IR Spektrumu



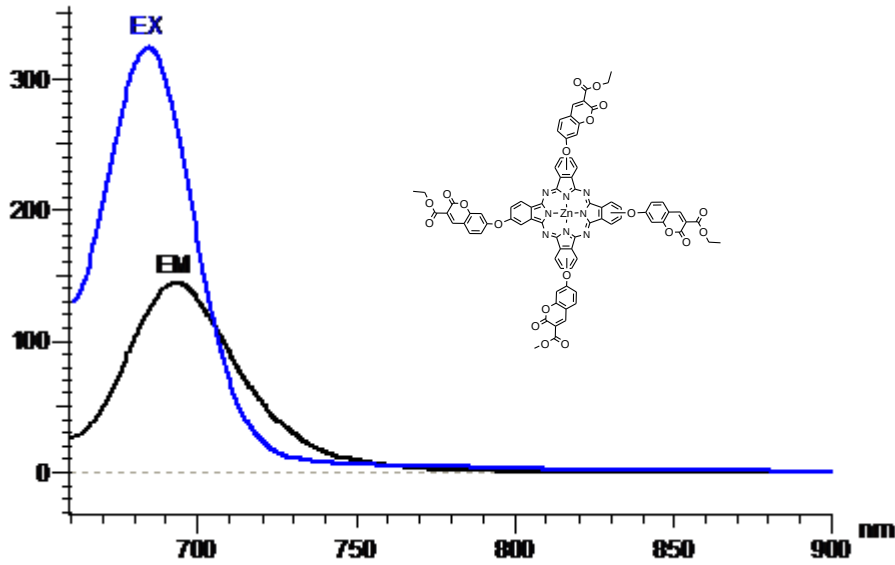
Şekil III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3- karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (10) Kütle Spektrumu



Şekil III.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (10) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

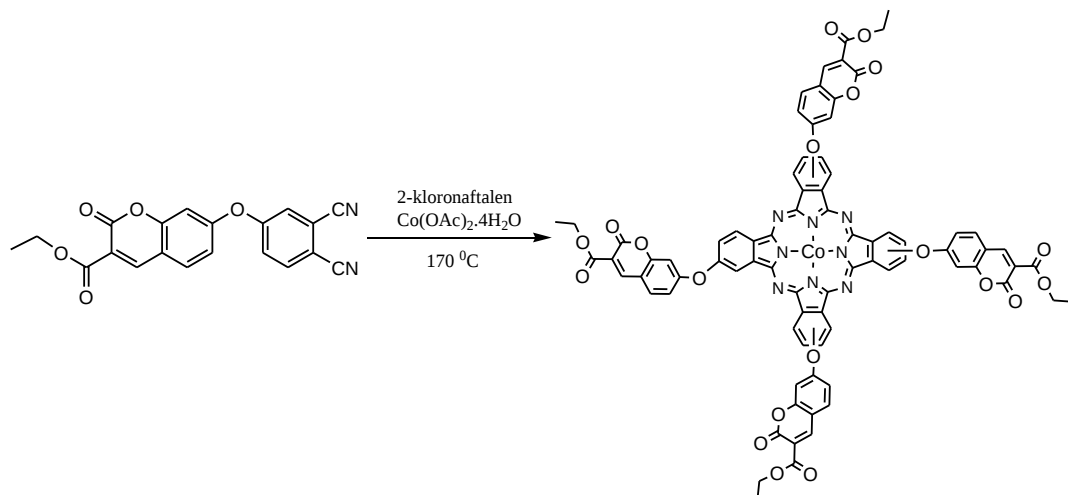
b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)



Şekil III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato çinko (II) (10) Bileşiğinin Floresans Spektrumu

III.2.11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato kobalt (II) (11) Sentezi

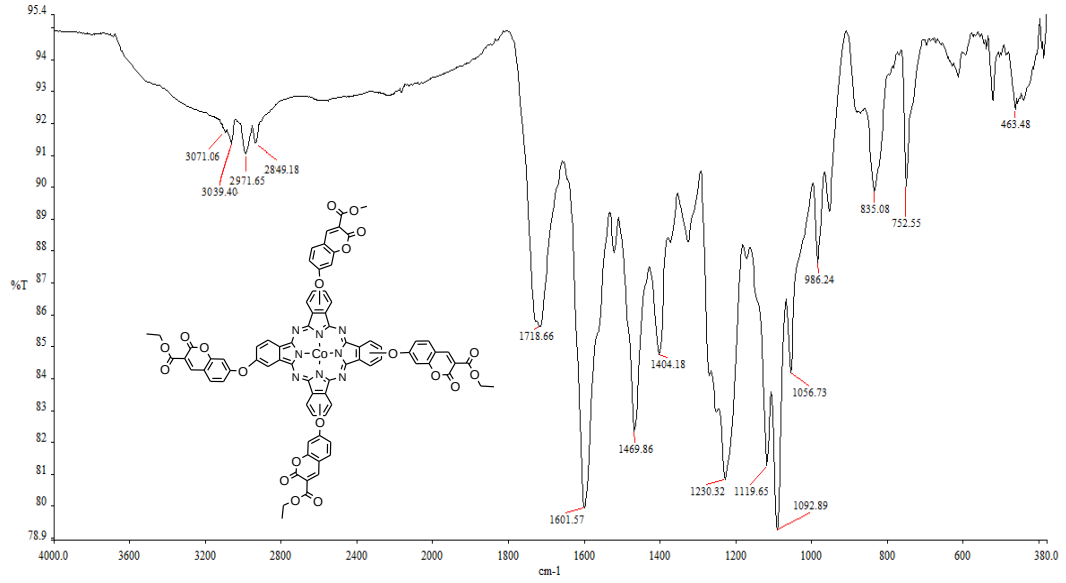
Bir reaksiyon tüpü içerisine; Etil 7-(3,4-disiyanoftenoksi)kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), Co(OAc)₂.4H₂O (0.016 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Co metalli 10 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



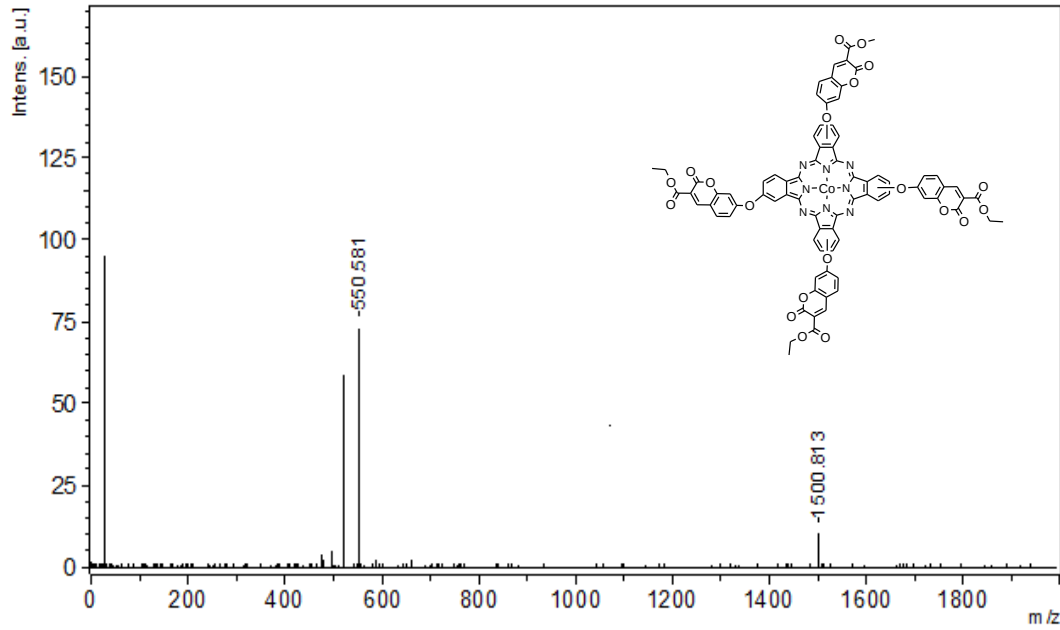
Şekil III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyeninato kobalt (II) (11) Sentezi

TabloIII.10 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyeninato kobalt (II) (11) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

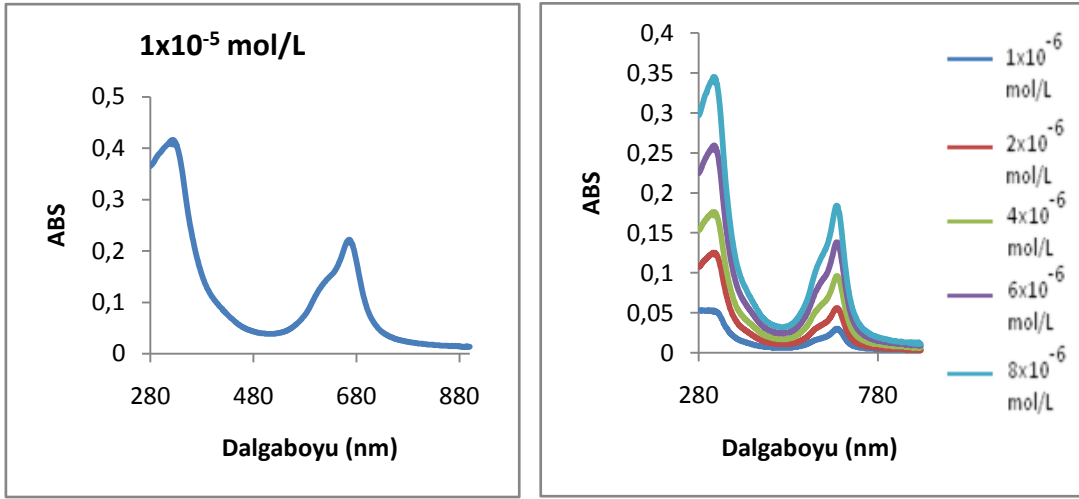
Molekül Formülü	: C ₈₄ H ₆₄ CoN ₈ O ₂₀
Mol Ağırlığı	: 1563 g/mol
Ürün	: 0.029 g
Verim	: %28
Erime Noktası	: > 300 °C
IR ($\nu_{\max}$/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3071-3039 (Ar-H), 2971-2849 (alifatik CH), 1718 (C=O), 1601-1404 (Ar C=C), 1336-1230 (Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10⁻⁵ M]	: 313 (40738), 615 (13489), 660 (21379)
Kütle Spektrumu, (Maldi Tof), m/z	: 1501.21 [M] ⁺



Şekil III.20 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin (11) FT-IR Spektrumu



Şekil III.21 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin (11) Kütle Spektrumu



a)

b)

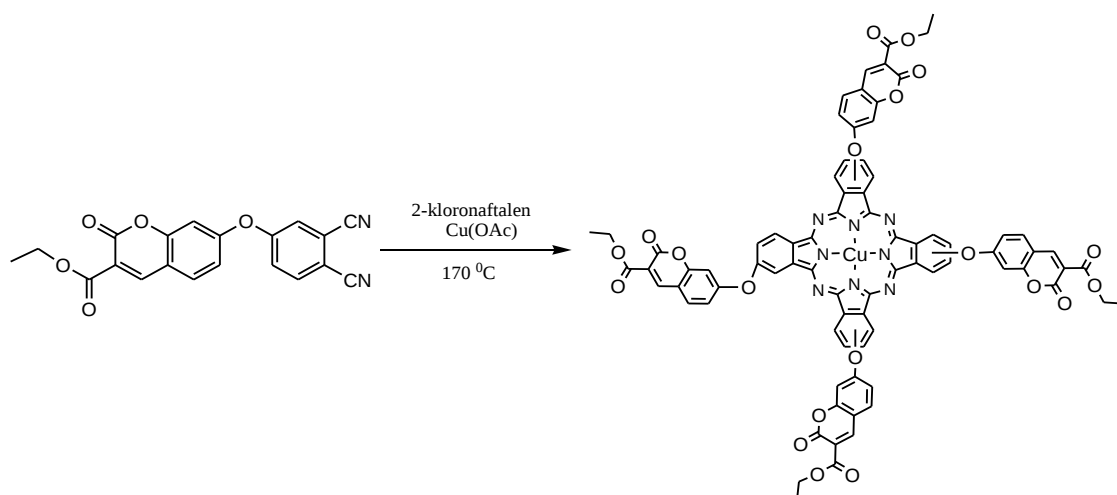
Şekil III.22 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (11) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.12. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) (12) Sentezi

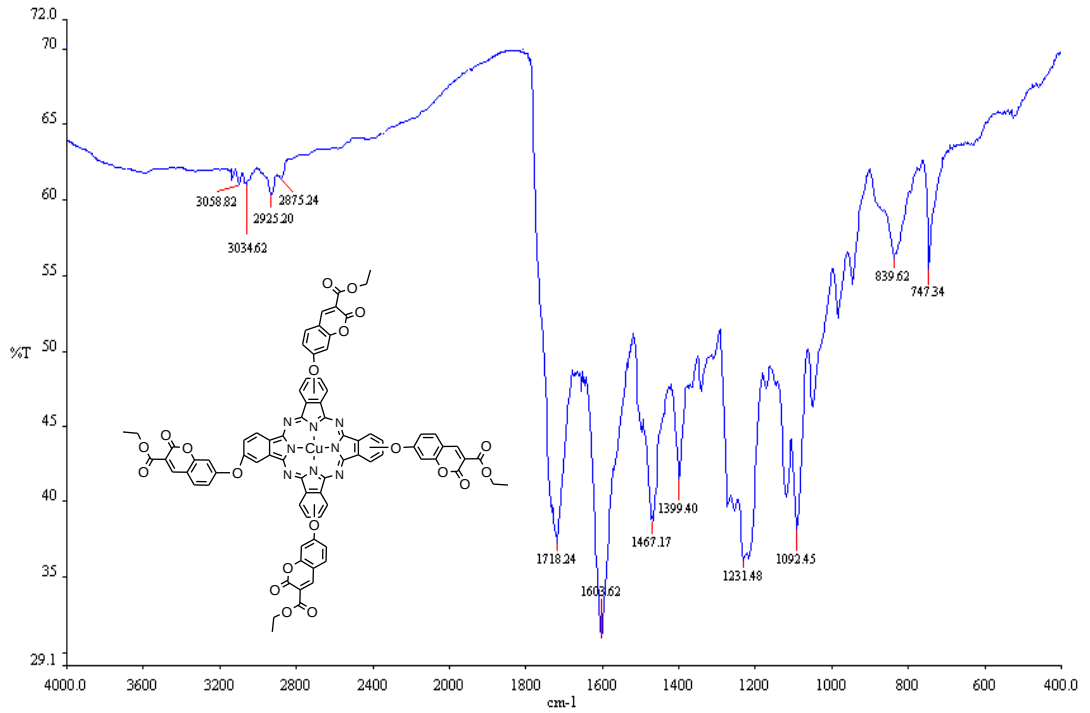
Bir reaksiyon tüpü içerisine; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), Cu(OAc) (0.009 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Cu metalli 12 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücüler ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



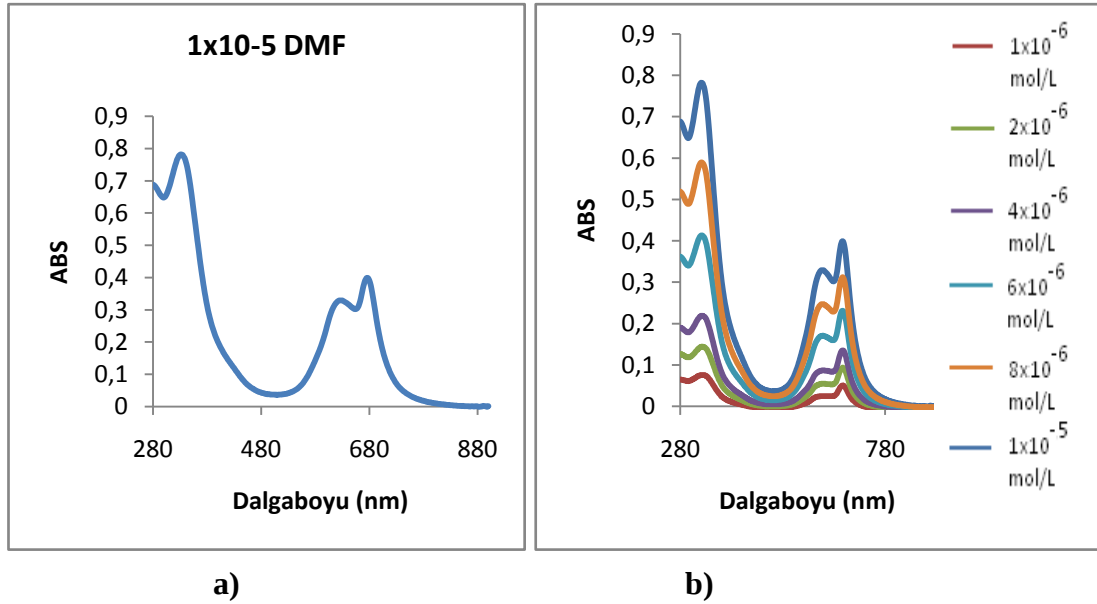
Şekil III.23 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) (12) Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) (12) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈₄ H ₆₄ CuN ₈ O ₂₀
Mol Ağırlığı	: 1567 g/mol
Ürün	: 0.020 g
Verim	: %20
Erime Noktası	: > 300 °C
IR ($\nu_{\max}$/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3058-3034 (Ar-H), 2925-2875 (alifatik CH), 1718 (C=O), 1603-1467 (Ar C=C), 1350-1231(Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10⁻⁵ M :	324 (75858), 614 (30903), 670 (38019)



Şekil III.24 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (12) FT-IR Spektrumu



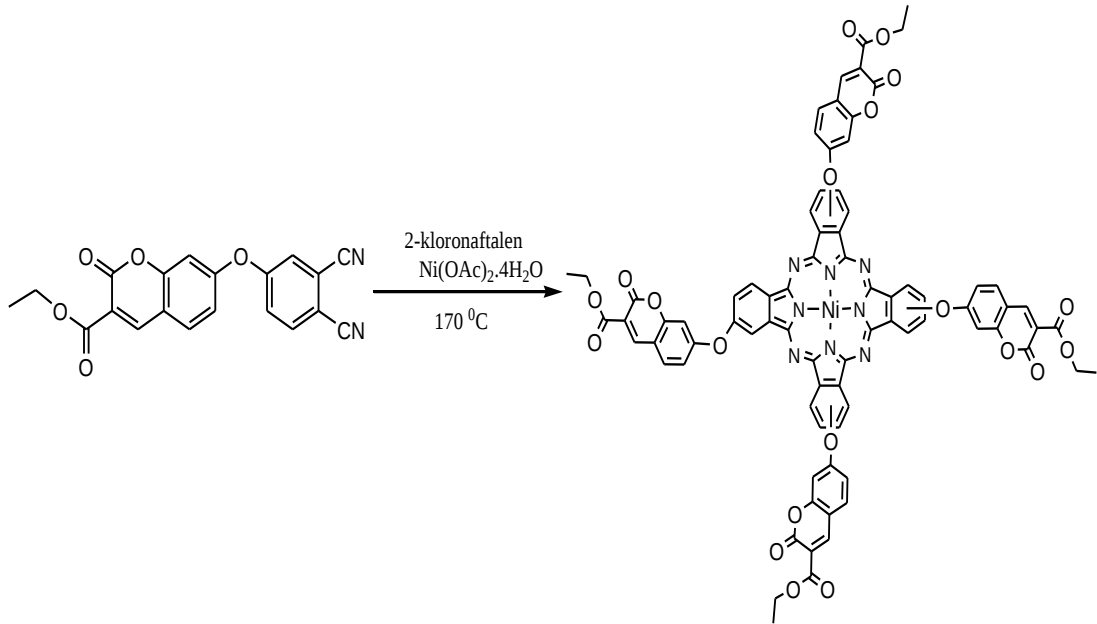
Şekil III.25 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (12) UV-Visible Spektrumları

- a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)
b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.13 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

ftalosiyanimato nikel (II) (13) Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), Ni(OAc)₂.4H₂O (0.016 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Ni metalli 10 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

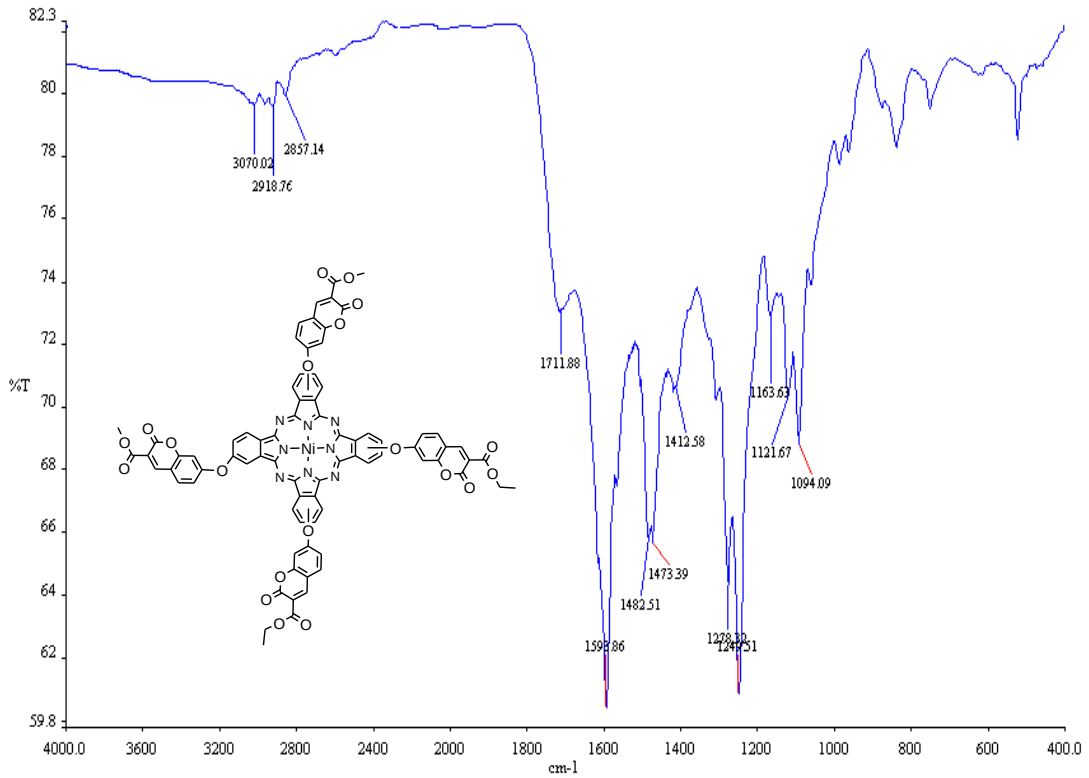


Şekil III.26 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

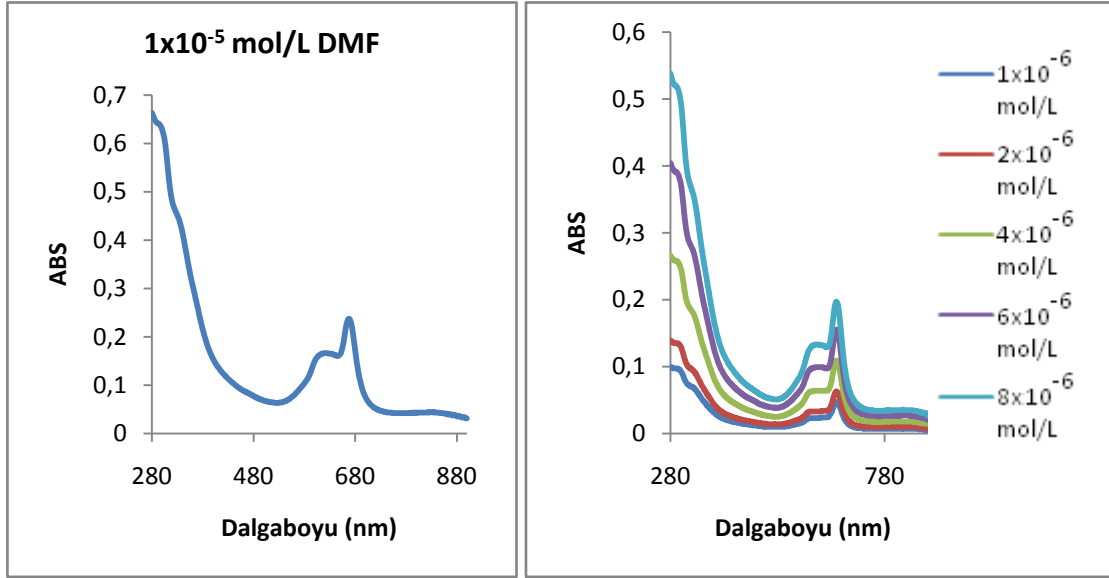
ftalosiyanimato nikel (II) (13) Bileşiğinin Sentezi

TabloIII.12 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]
ftalosiyanimato nikel (II) (13) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_{84}H_{64}N_8NiO_{20}$
Mol Ağırlığı	: 1562 g/mol
Ürün	: 0.034 g
Verim	: %33
Erime Noktası	: > 300 °C
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3070-3047 (Ar-H), 2918-2857 (alifatik CH), 1711 (C=O), 1593-1412 (Ar C=C), 1278-1249 (Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10^{-5} M]	: 284 (64565), 613 (16218), 663 (22387)



Şekil III.27 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]
ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (13) FT-IR Spektrumu



a)

b)

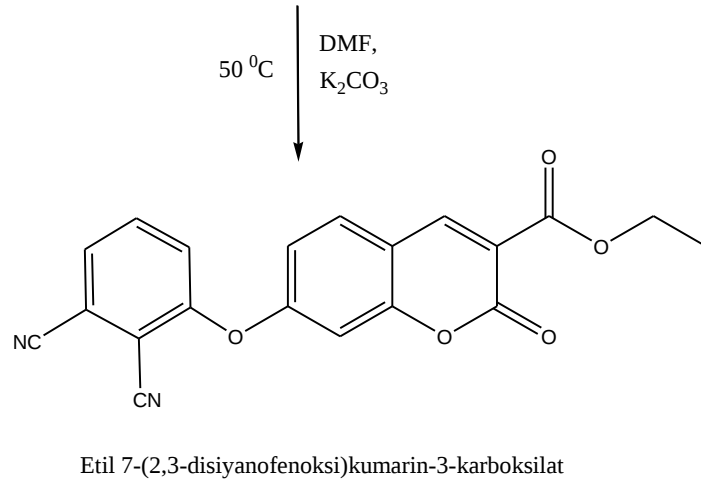
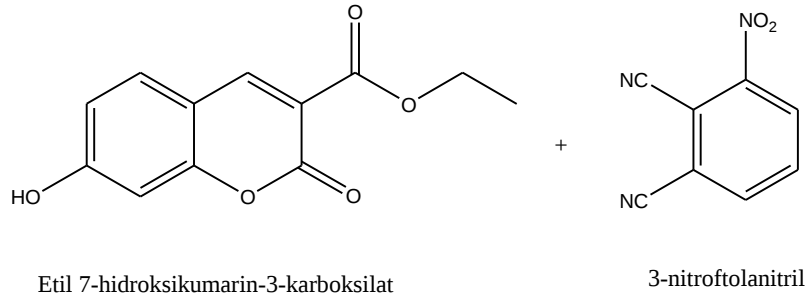
Şekil III.28 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (13) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

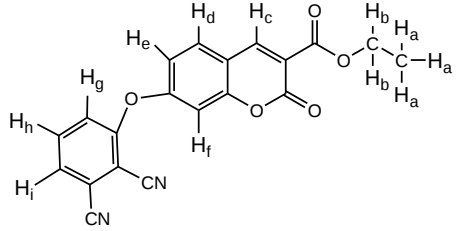
III.2.14 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat Sentezi (14)

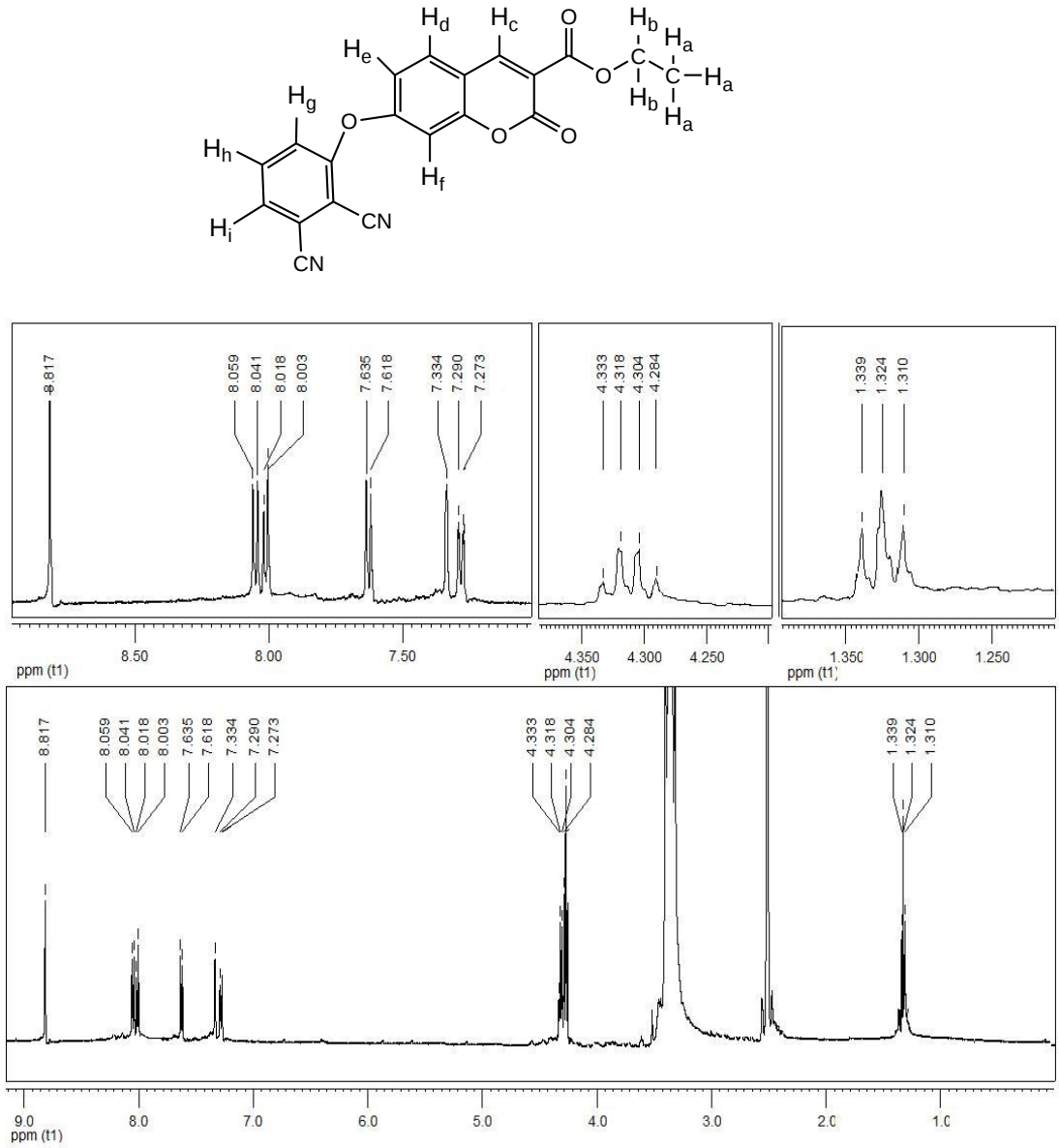
100 ml balon içerisine 1g (4.274 mmol) Etil 7-hidroksi-kumarin-3-karboksilat, 0.74 g (4.274 mmol) 3-nitroftolanitril ve 0.89 g (6.410 mmol) K_2CO_3 ilave edildikten sonra üzerine 50 ml DMF eklenerek vakum altında 24 saat $50^\circ C$ de karıştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin bittiği gözlemlendi. 24 saatin sonunda oluşan ürün buzlu suyun üzerine döküldü. Çökme başlayana kadar asitlendirildi, Çöken ürün vakumda süzülerek asitliği gidene kadar saf suyla yıkandı. Ürün desikatörde bir haftada kurutuldu. Ürün silikajel kolon kromatografisinde kloroformla saflaştırıldı.



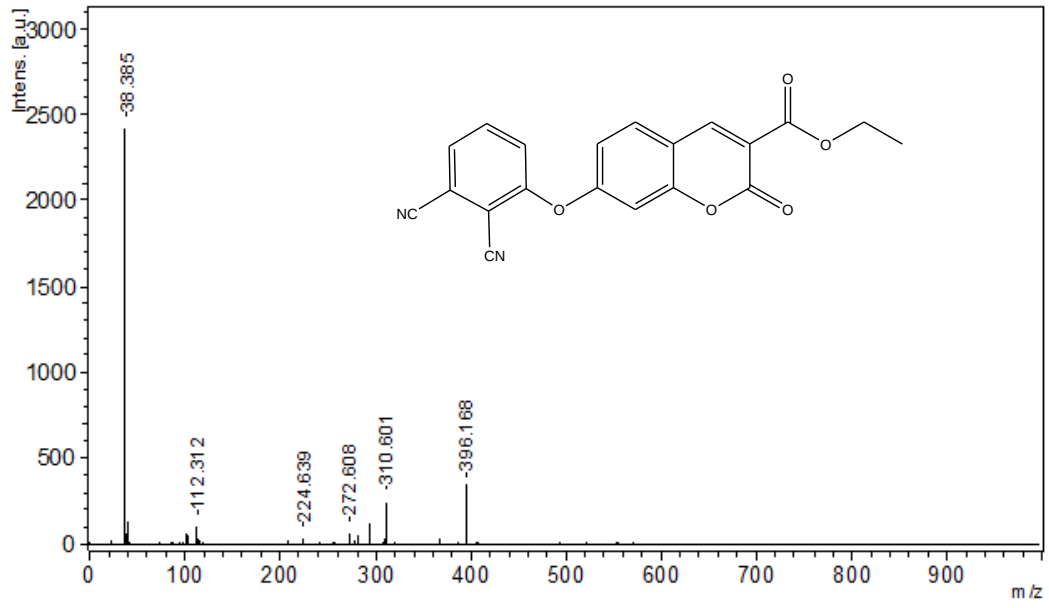
Şekil III.29 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat sentezi

Tablo III.13. Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

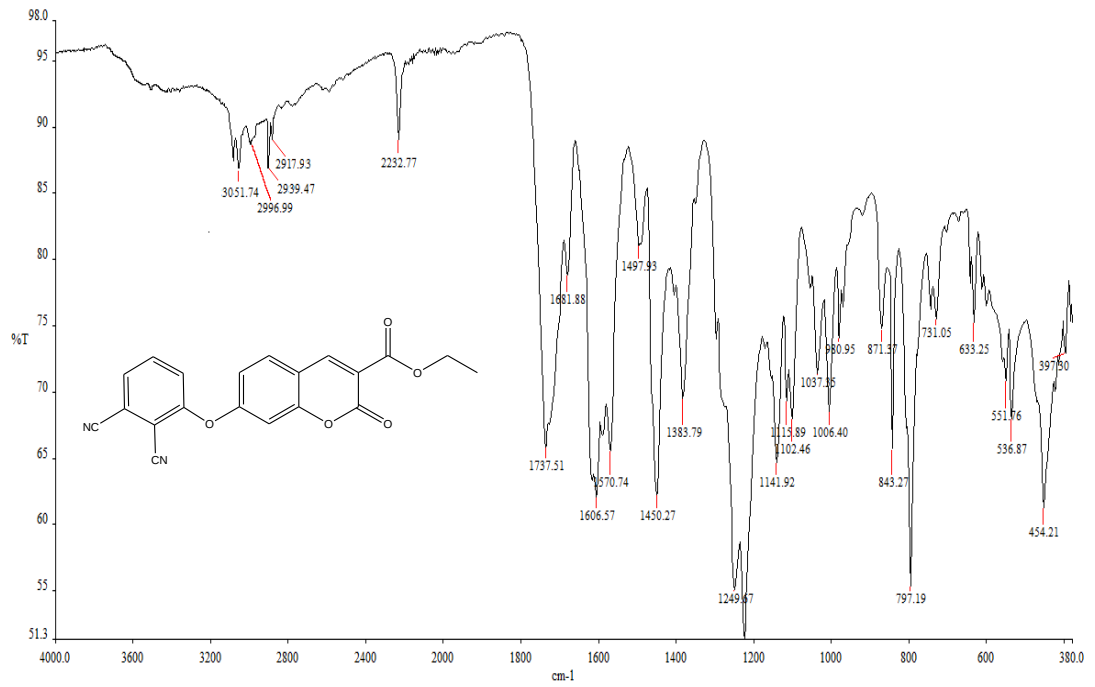
Molekül Formülü	: C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₅
Mol Ağırlığı	: 360.32 gr
Ürün	: 0.89 g
Verim	: %58
Erime Noktası	: 236-239 °C
IR ($\nu_{\max}$/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3051-2997 (Ar-H), 2939-2918 (alifatik CH), 2232 (C≡N), 1737 (C=O), 1571-1491 (Ar C=C), 1249 (Ar-O-Ar)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm)], DMF, 10 M⁻⁵ :	314 (23442)
	
Floresans Spektrum [$\lambda_{\max}$(nm), Uyarma (EX), Emisyon (EM)]:	360.4, 411.8
¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm)	: 8.81 (s, 1H-H _c), 8.04 (brd, J= 8.5 Hz, 1H-H _i), 8.00 (brd, J= 8.5 Hz, 1H-H _f), 7.92 (brt, J=8.5 Hz, 1H-H _h), 7.61 (d, J=8.5 Hz, 1H-H _g), 7.33 (s, 1H-H _d), 7.27 (brd, J=8.5 Hz, 1H-H _e), 4.30 (q, J= 7 Hz, 2H-H _b), 1.32 (t, J= 7 Hz, 3H-H _a)
Kütle Spektrumu, (Maldi Tof), m/z	: 396 [M+2H ₂ O] ⁺



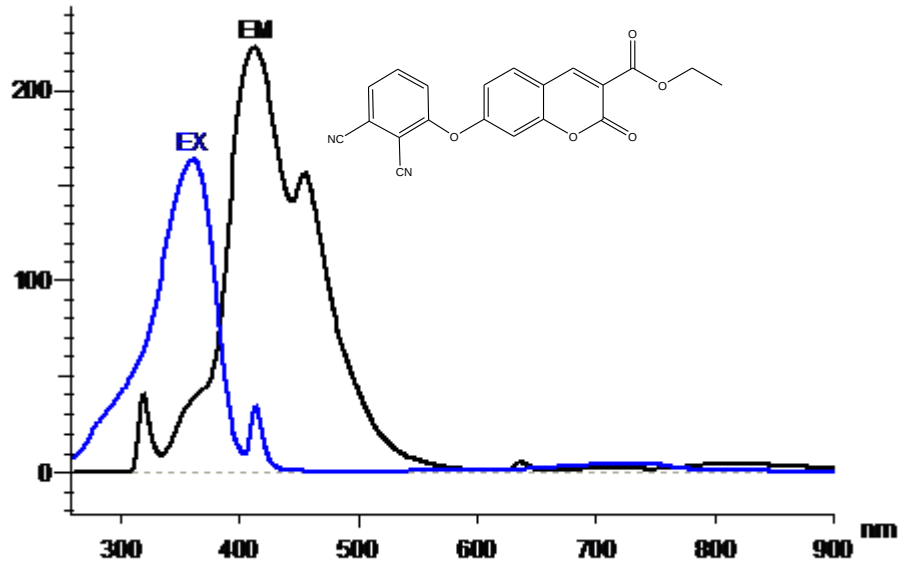
Şekil III.30 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (14) ^1H NMR spektrumu



Şekil III.31 2 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat bileşiğinin (14) Kütle Spektrumu



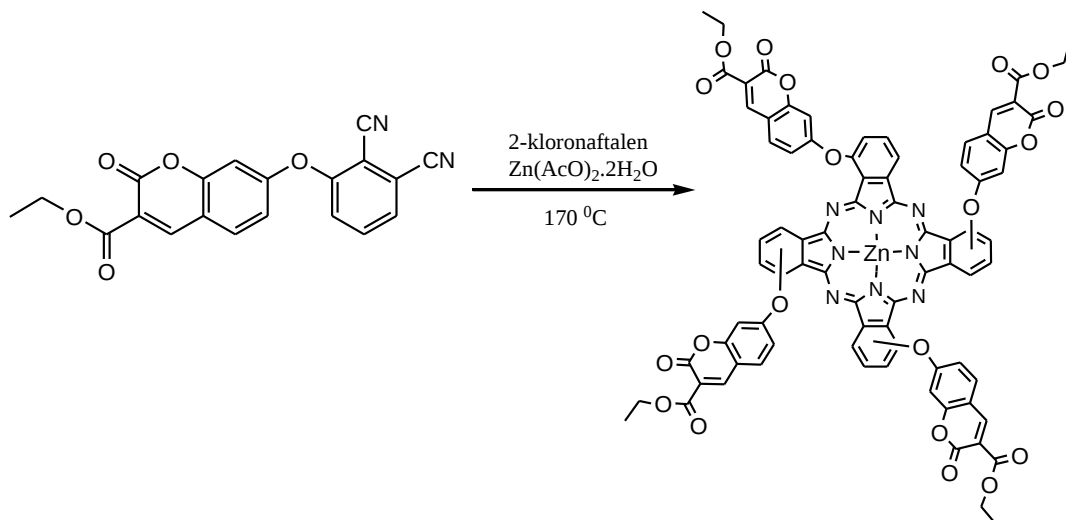
Şekil III.32 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (14) FT-IR Spektrumu



Şekil III.33 Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat Bileşiğinin (14) Floresans Spektrumu

III.2.15 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (15) Sentezi

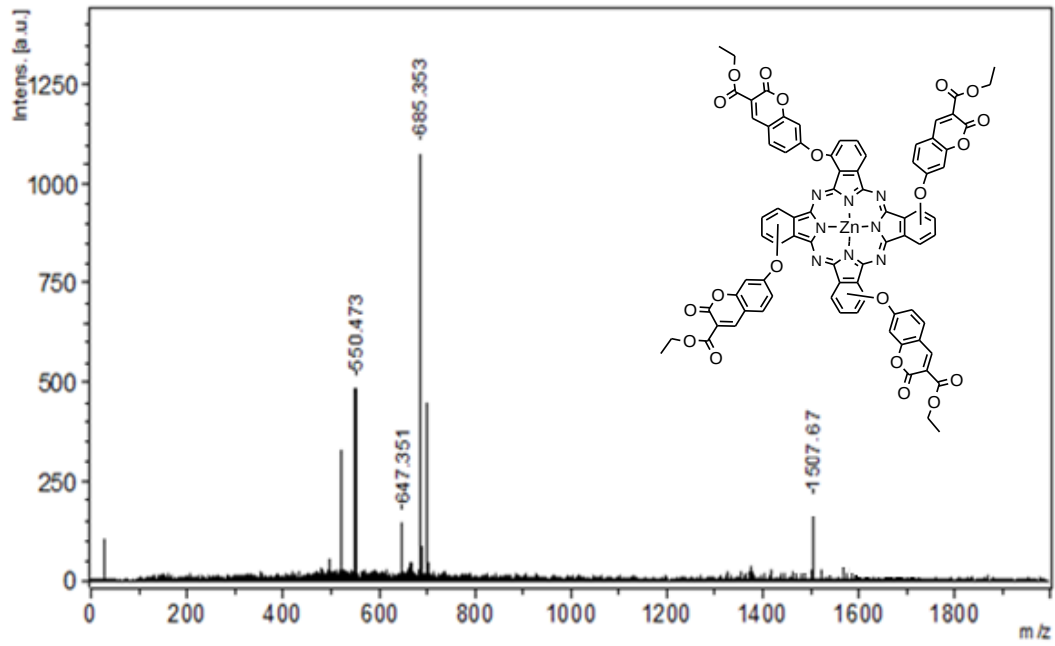
Bir reaksiyon tüpü içerisine; etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.014 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170 °C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Zn metalli 14 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



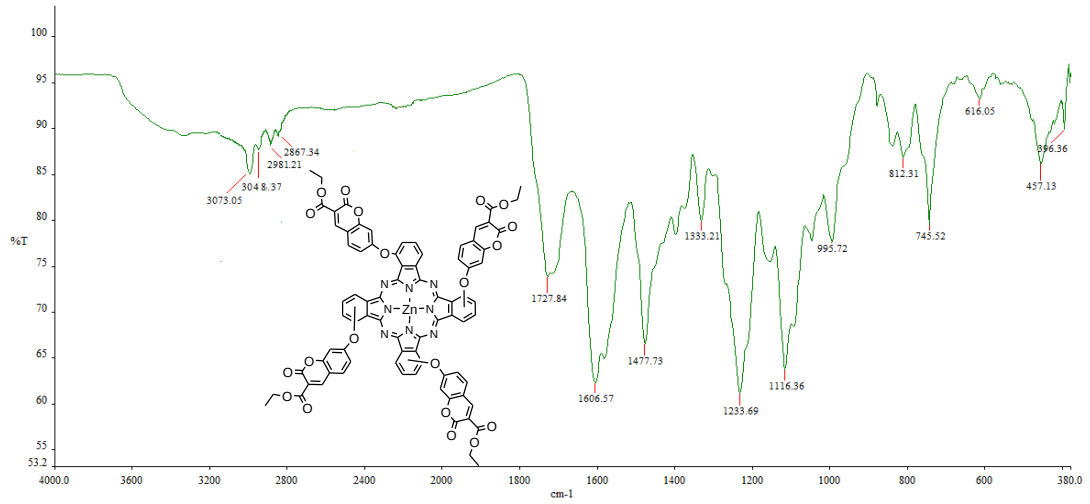
Şekil III.34 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (15) Sentezi

Tablo III.14. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (15) Deneysel Sonuçları

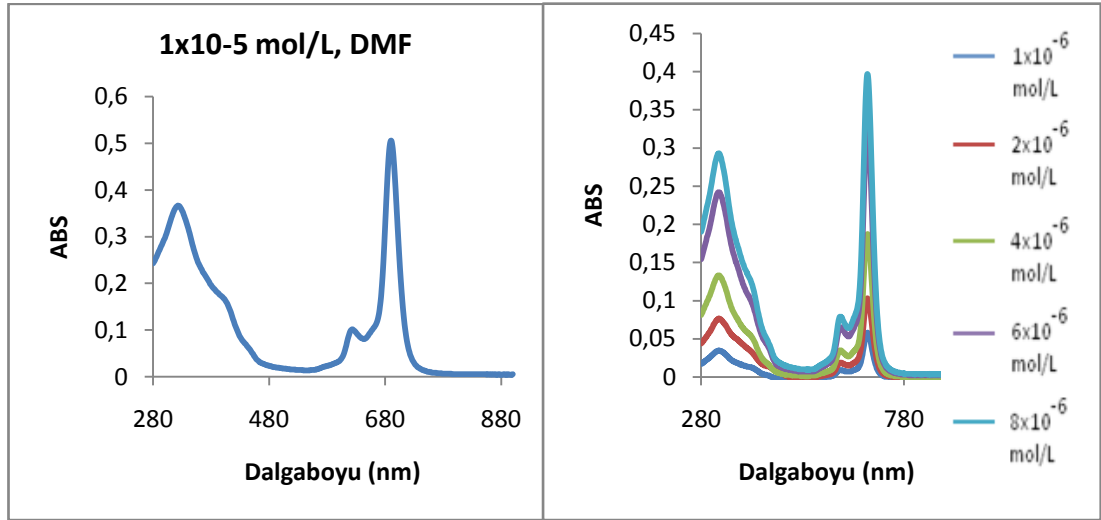
Molekül Formülü	: C ₈₀ H ₄₈ N ₈ O ₂₀ Zn
Mol Ağırlığı	: 1506 g/mol
Ürün	: 0.036 g
Verim	: %36
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\nu_{\max}$/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3073-3048 (Ar-H), 2981-2867 (alifatik CH), 1728 (C=O), 1606-1477 (Ar C=C), 1333-1233 (Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm)], DMF, 10 M⁻⁵ :	317 (35481), 618 (9120), 688 (48978)
Floresans Spektrum [$\lambda_{\max}$(nm), Uyarma (EX), Emisyon (EM)]:	698.6, 708.6
Kütle Spektrumu, (Maldi Tof), m/z	: 1507.61 [M+H] ⁺



Şekil III.35 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (15) Kütle Spektrumu



Şekil III.36 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (15) FT-IR Spektrumu



a)

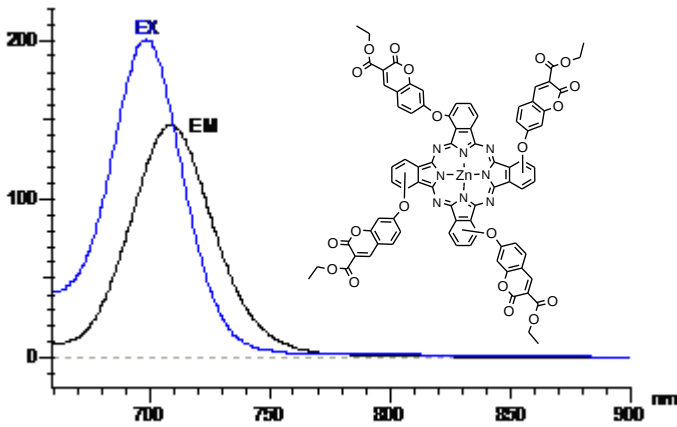
b)

Şekil III.37 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (15) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)



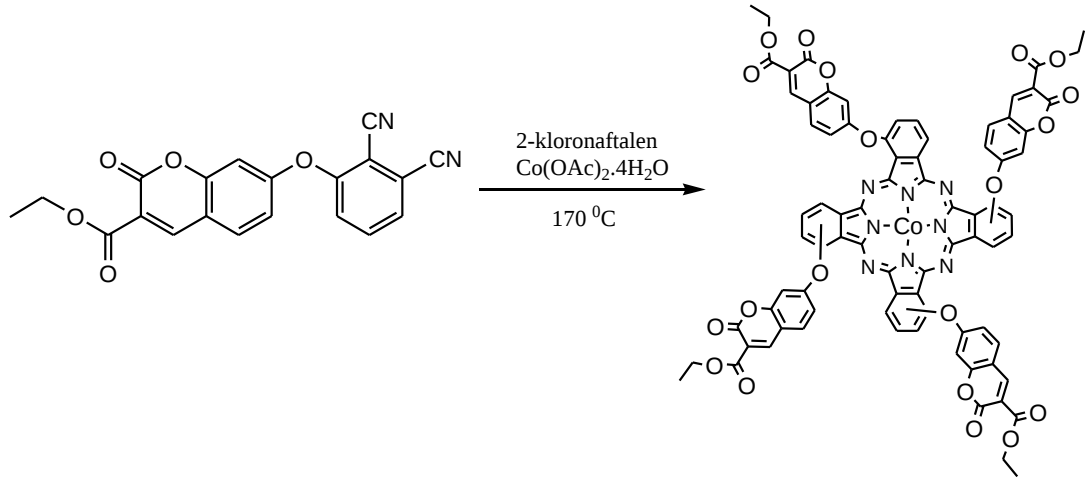
Şekil III.38 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (15) Floresans Spektrumu

III.2.16 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato kobalt (II) Bileşiğinin (16) Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0,27 mmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,016 g, 0,06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Co metalli 14 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına

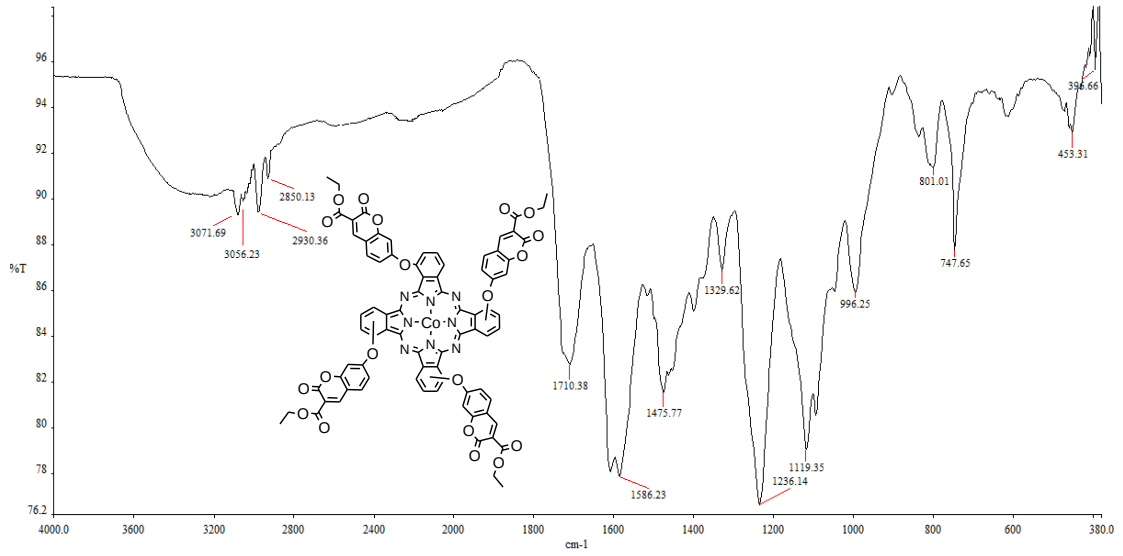
soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



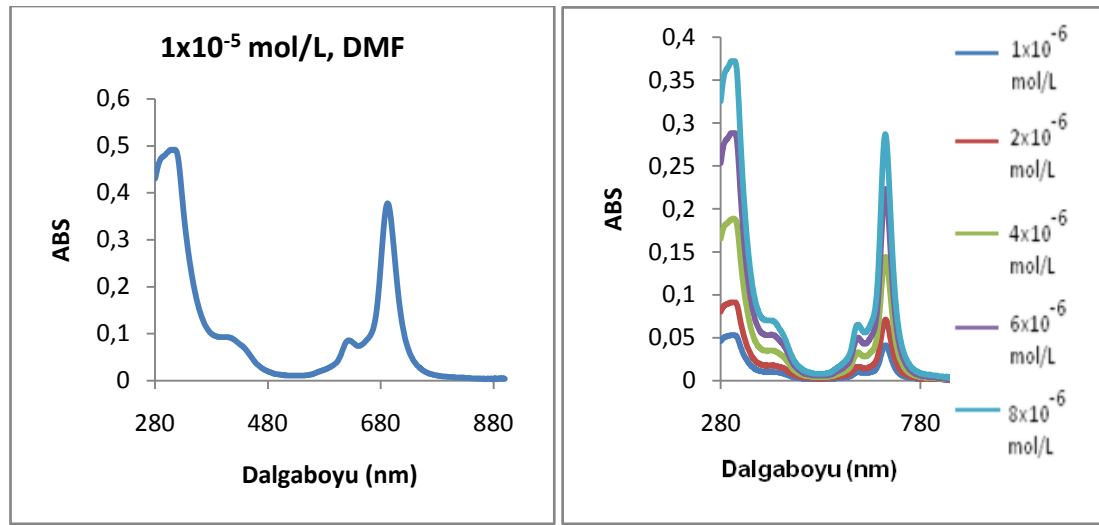
Şekil III.39 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyininato kobalt (II) Bileşiğinin (16) Sentezi

Tablo III.15 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyininato kobalt (II) Bileşiğinin (16) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈₀ H ₄₈ CoN ₈ O ₂₀
Mol Ağırlığı	: 1500 g/mol
Ürün	: 0.031 g
Verim	: %32
Erime Noktası	: >300 °C
IR (ν_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3071-3056 (Ar-H), 2930-2850 (alifatik CH) 1710 (C=O), 1586-1475 (Ar C=C), 1329-1236 (Ar-O-C)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ε (lt/mol.cm)], DMF, 10 M⁻⁵ :	302 (91201), 615 (7244), 689 (36307)



Şekil III.40 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (16) FT-IR Spektrumu



a)

b)

Şekil III.41 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (16) UV-Visible Spektrumları

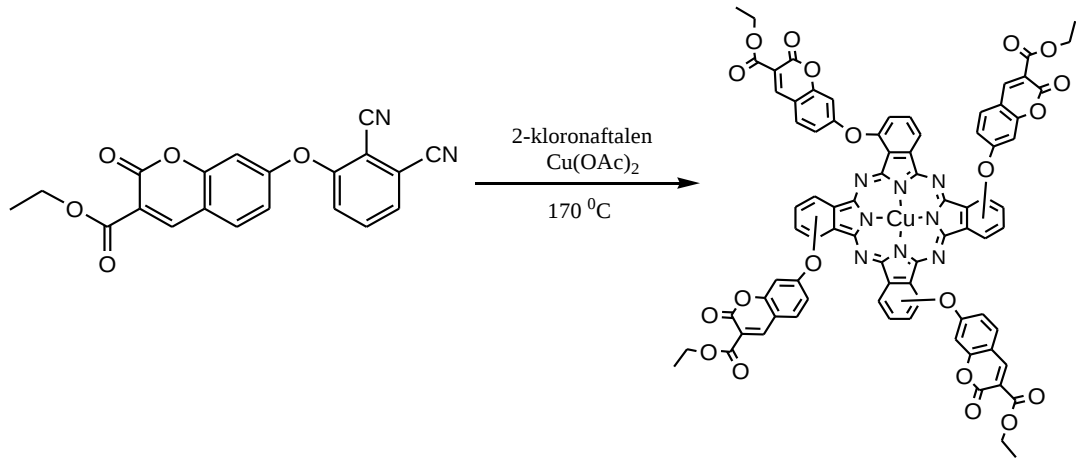
a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.17 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.009 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Cu metalli 16 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

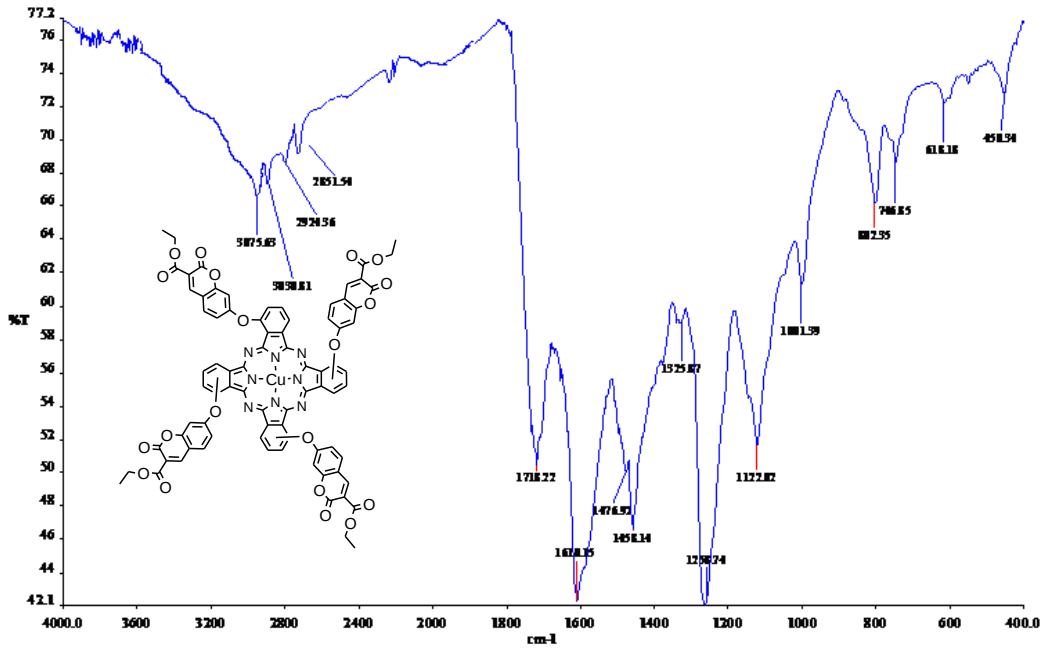


Şekil III.42 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]

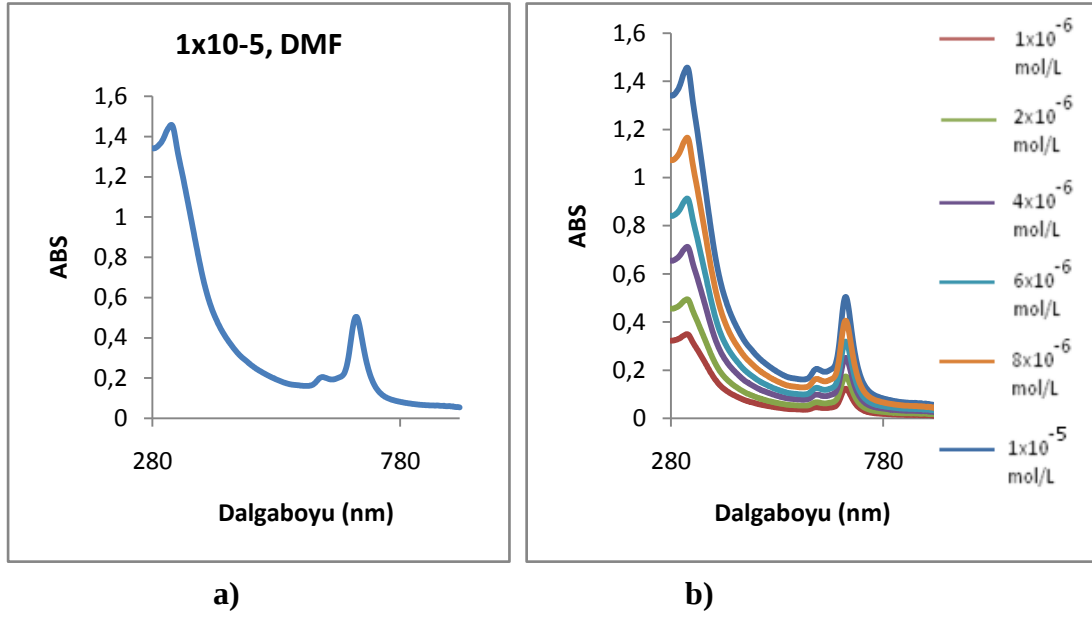
ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi

Tablo III.16. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_{80}H_{48}CuN_8O_{20}$
Mol Ağırlığı	: 1503 g/mol
Ürün	: 0.020 g
Verim	: %20
Erime Noktası	: $>300^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3058-3034 (Ar-H), 2925-2875 (alifatik CH), 1718 (C=O), 1603-1467 (Ar C=C), 1350-1231(Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm)], DMF, $10 M^{-5}$:	324 (75858), 614 (30903), 670 (38019)



Şekil III.43 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) FT-IR Spektrumu



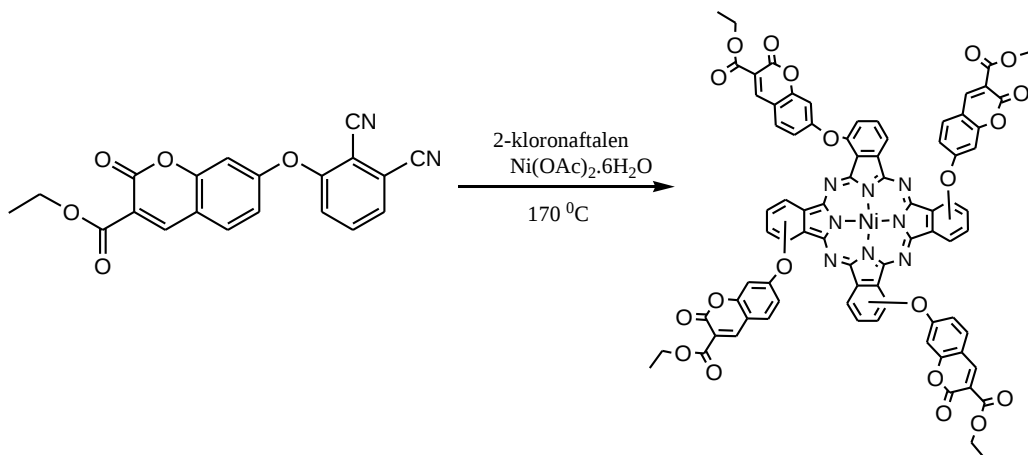
Şekil III.44 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato bakır (II) Bileşiğinin (17) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.18 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato nikel (II) Bileşiğinin (18) Sentezi

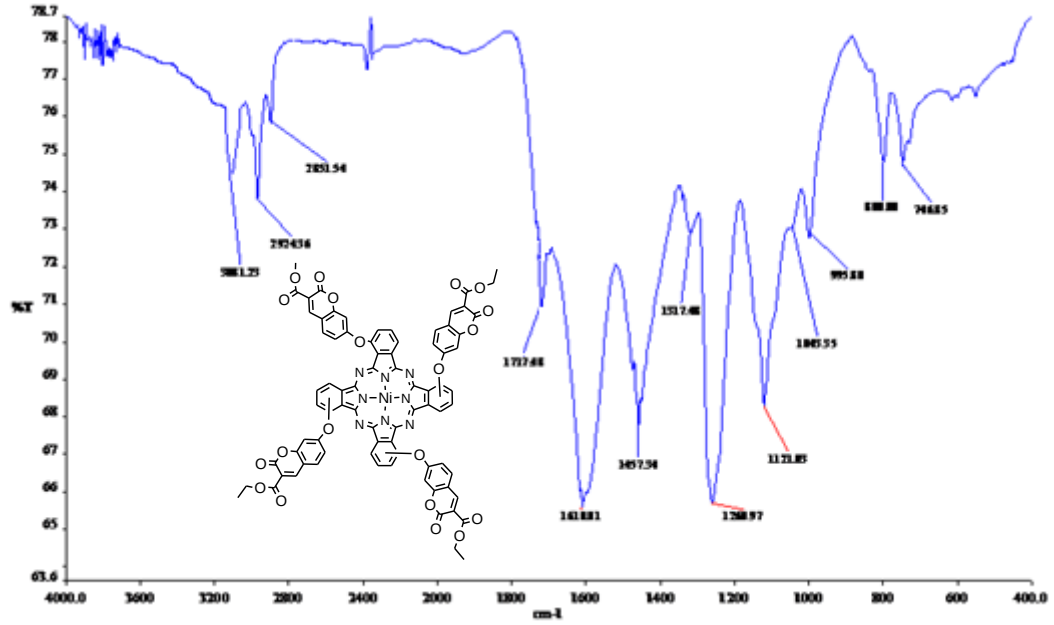
Bir reaksiyon tüpü içerisine; etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (0,100g, 0.27 mmol), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.016 g, 0.06 mmol) ve 2 ml 2-kloronaftalen ilave edilerek vakum altında kum banyosunda 170°C de 24 saat süren reaksiyon sonucunda Ni metalli 16 bileşiği sentezlendi. Ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımından etanol ile çöktürülürdü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra; metanol, etanol, aseton, asetik asit, su ve dietileter çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



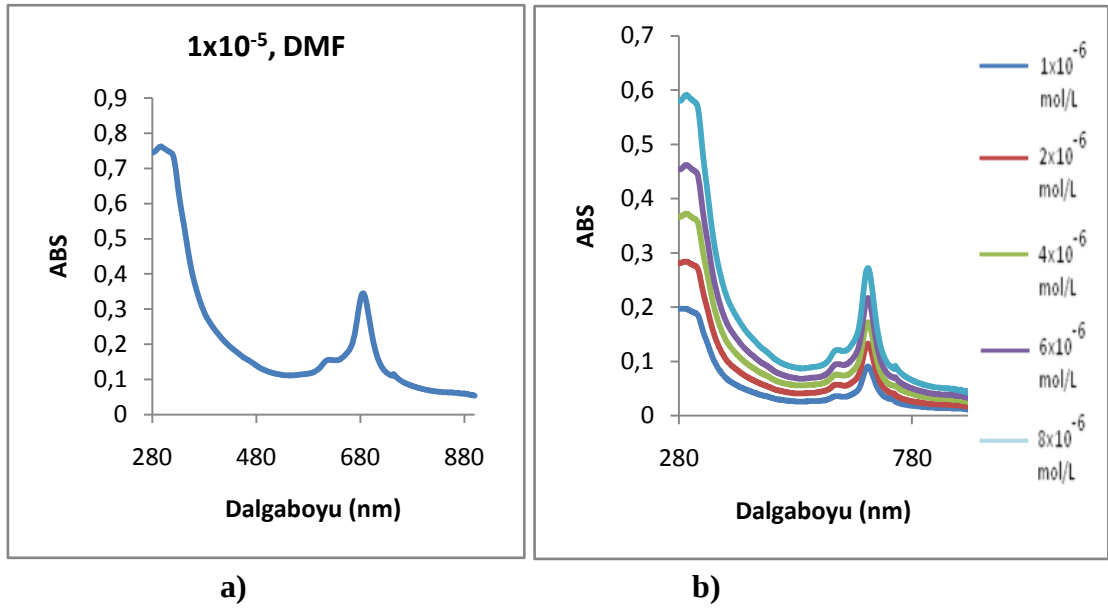
Şekil III.45 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato nikel (II) Bileşiğinin (18) Sentezi

Tablo III.17 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato nikel (II) Bileşiğinin (18) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈₀ H ₄₈ N ₈ NiO ₂₀
Mol Ağırlığı	: 1500 g/mol
Ürün	: 0.034 g
Verim	: 33%
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\nu_{\max}$/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3070-3047 (Ar-H), 2918-2857 (alifatik CH), 1711 (C=O), 1593-1412 (Ar C=C), 1278-1249 (Ar-O-C)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm)], DMF, 10 M⁻⁵ :	284 (64565), 613 (16218), 663 (22387)



Şekil III.46 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (18) FT-IR Spektrumu



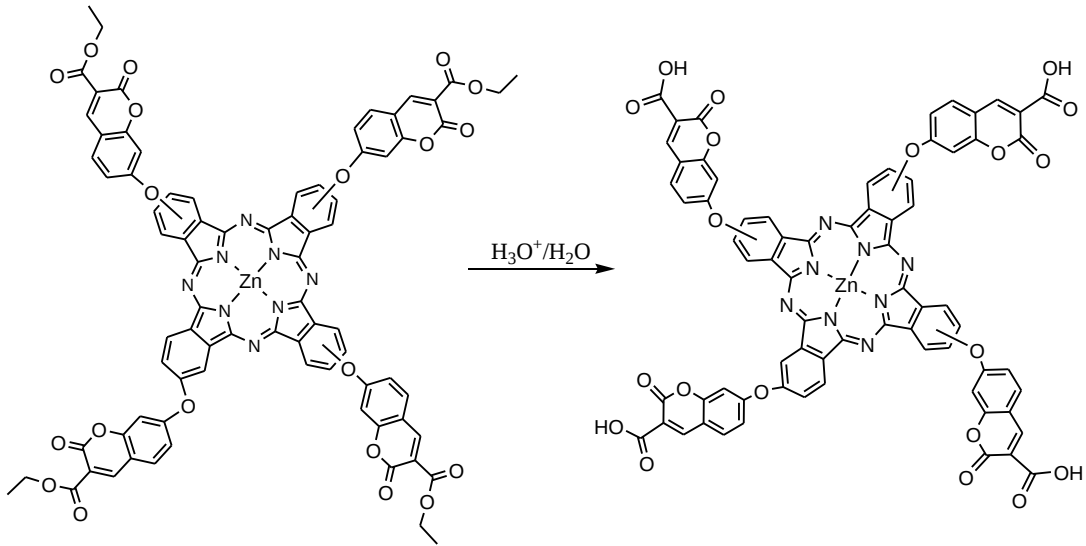
Şekil III.47 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (18) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) Sentezi

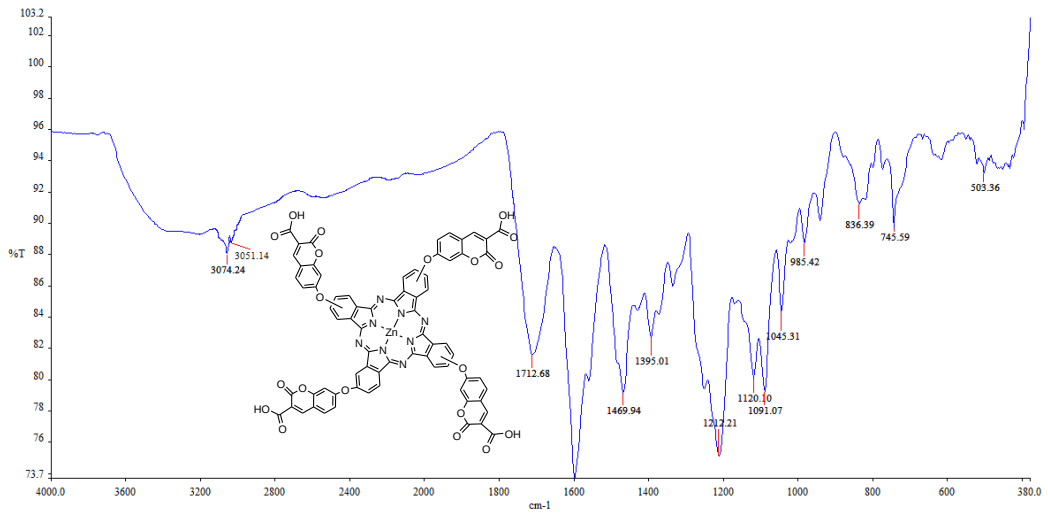
2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) (9) bileşiği (0.30 g, 0.019 mmol) 1.42 ml su içeren 4 ml DMF çözücüsünde çözüldükten sonra, bu karışıma konsantre HCl (37%, 0.14 ml) ilave edildi ve 12 saat boyunca reflüks edildi. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve buza dökülerek çökmesi sağlandı. Oluşan yeşil renkli çökelek santrifüj ile ayrıldıktan sonra su, etanol, metanol ve dietileter çözücülerini yıkandı ve desikatörde kurutuldu.



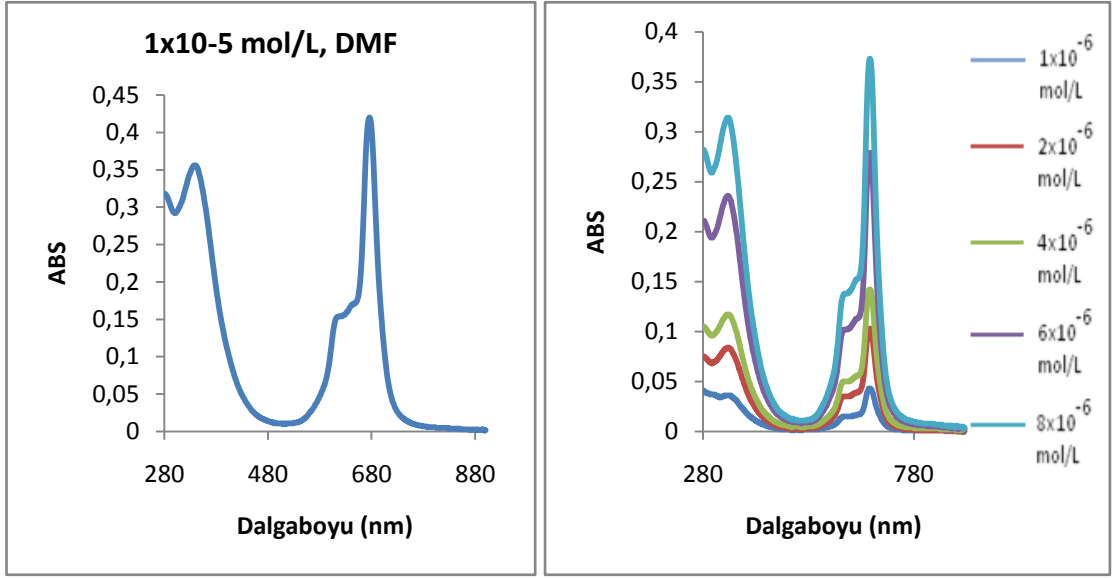
Şekil III.48 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) Sentezi

Tablo III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_{76}H_{48}N_8O_{20}Zn$
Mol Ağırlığı	: 1456 g/mol
Ürün	: 0.015 g
Verim	: %48
Erime Noktası	: $>300^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3423-3200 (karboksil OH), 3074-3051 (Ar-H), 1712 (C=O), 1600-1469 (Ar C=C), 1395-1212 (Ar-O-C)
Floresans Spektrum [$\lambda_{max}(nm)$, Uyarma (EX), Emisyon (EM)]	: 680.4, 642.2
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm)], DMF, $10 M^{-5}$	: 331 (34674), 615 (15488), 673 (41687)



Şekil III.49 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) FT-IR Spektrumu



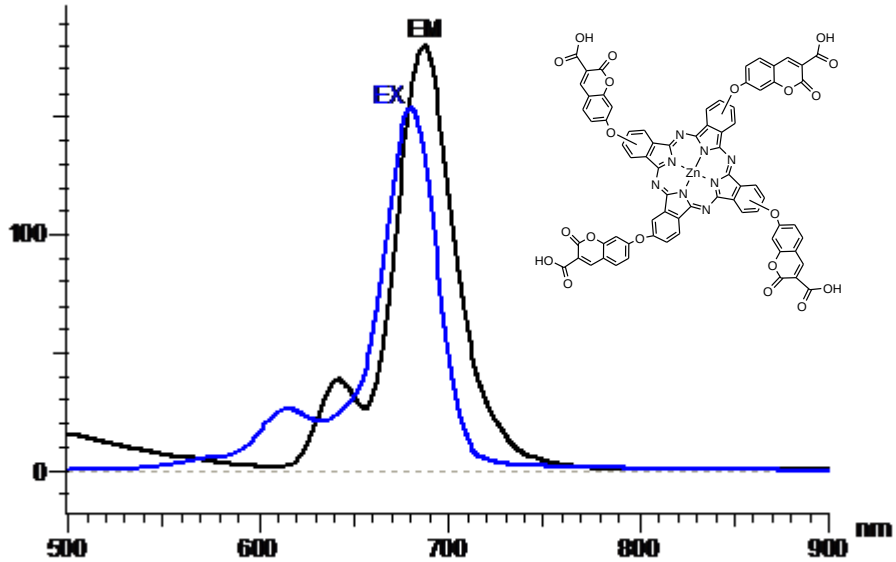
a)

b)

Şekil III.50 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

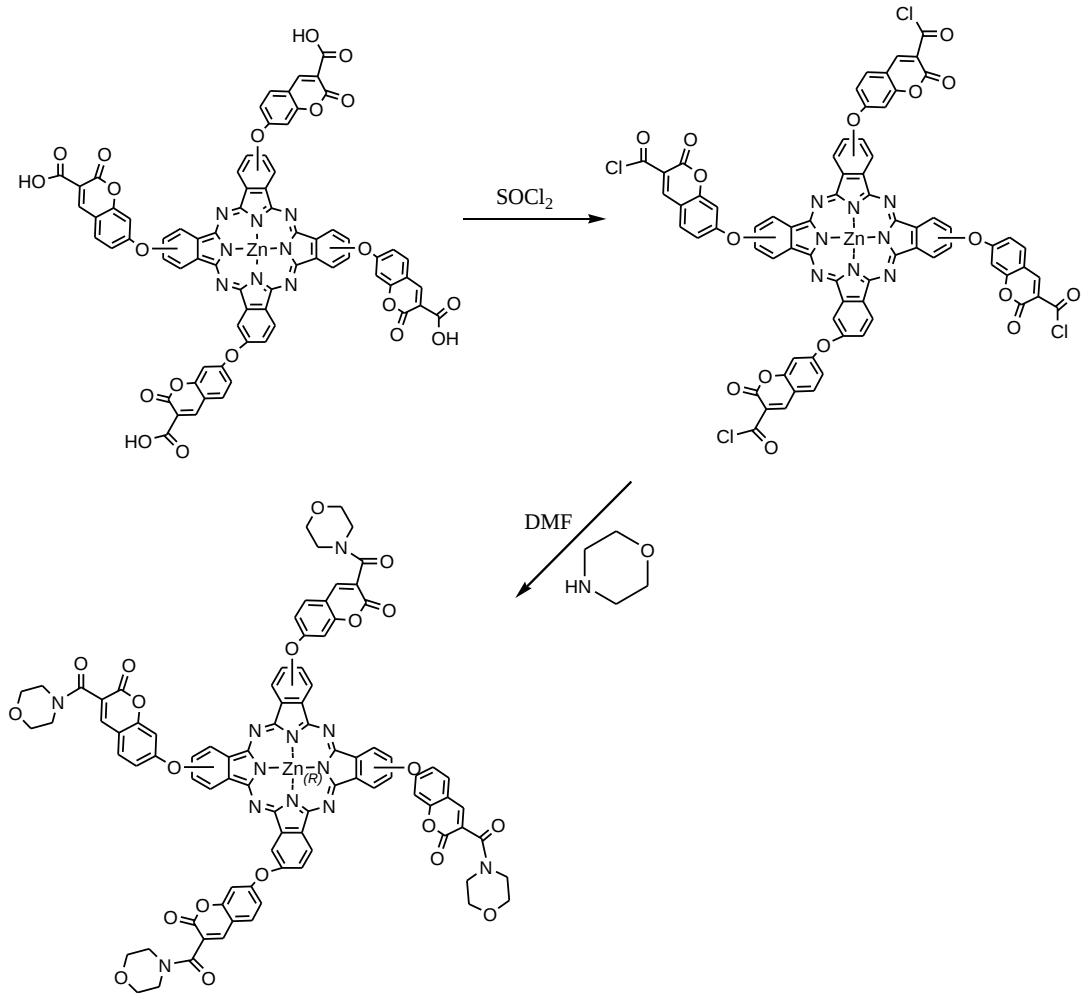
b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)



Şekil III.51 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (19) Floresans Spektrumu

III.2.20 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) Sentezi

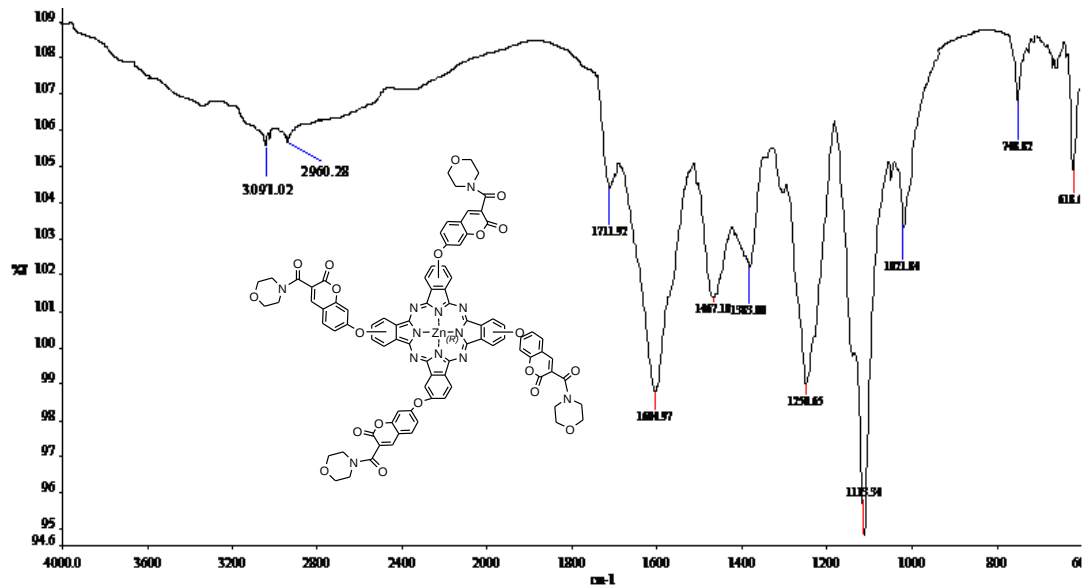
Bir reaksiyon tüpü içerisinde; 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiği (19) (0.015 g, 0.01 mmol), 2 ml SOCl_2 ile muamele edildikten sonra SOCl_2 fazlası vakum altında destilasyon ile uzaklaştırıldı. Elde edilen çökelek oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra morfolin (0.003 g, 0.004 mmol) ile DMF (2 ml) içinde 8 saat reflüks edildi. Daha sonra karışım yeniden oda sıcaklığına soğutuldu ve buz ile çöktürme yapıldı. Elde edilen yeşil çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra su, metanol, etanol ve dietileter ile yıkanarak desikatörde kurutuldu.



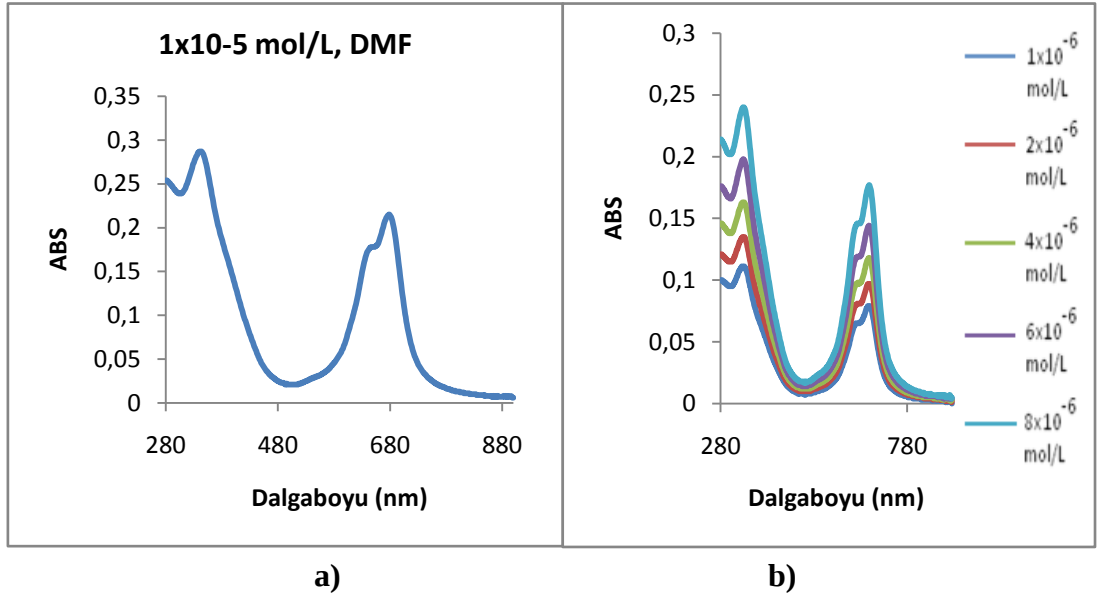
Şekil III.52 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) Sentezi

Tablo III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_{92}H_{76}N_{12}O_{20}Zn$
Mol Ağırlığı	: 1735 g/mol
Ürün	: 0.009 g
Verim	: %52
Erime Noktası	: $>300^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3091-3032 (Ar-H), 2960-2850 (alifatik CH), 1711 (C=O), 1604-1467 (Ar C=C), 1363-1250 (Ar-O-C)
Floresans Spektrum [$\lambda_{max}(nm)$, Uyarma (EX), Emisyon (EM)]	: 689.4, 646.8
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (lt/mol.cm)], DMF, $10 M^{-5}$:	334 (28184), 638 (16982), 670 (20417)



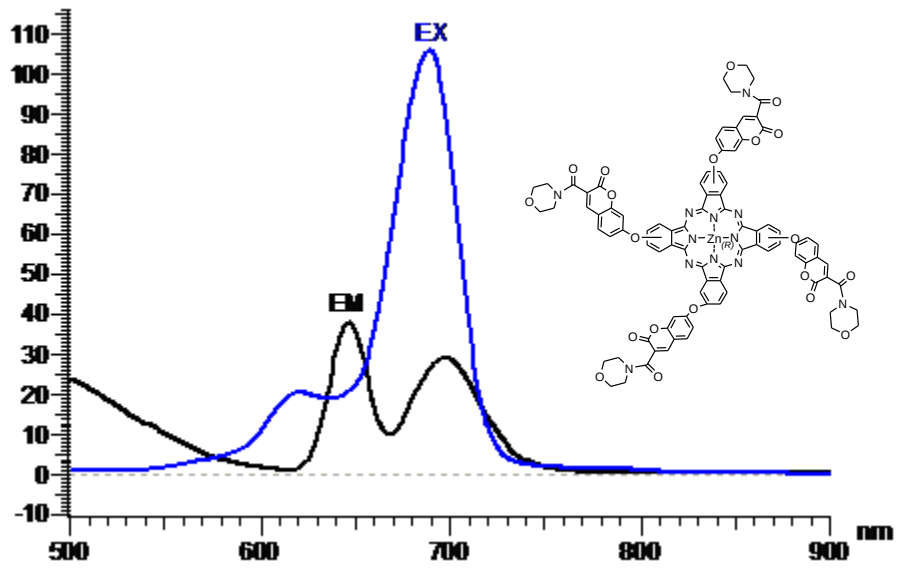
Şekil III.53 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) FT-IR Spektrumu



Şekil III.54 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) UV-Visible Spektrumları

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)



Şekil III.55 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)] ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (20) Floresans Spektrumu

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada öncelikle, 3-nitroftalonitril (4) ve 4-nitroftalonitril (7) bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir [148, 149]. 3-Nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşikleri, nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları için yapısal olarak uygun olmaları ve uygun şartlarda tetramerizasyonları sonucu kolaylıkla ftalosiyanın yapısına dönüşebilmelerinden dolayı, bu çalışmada başlangıç reaktifleri olarak kullanılmışlardır. Literatüre göre sentezlenen etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat bileşiği (8) [86] ayrı ayrı, 4-nitroftalonitril (4) ve 3-nitroftalonitril (4) ile K_2CO_3 varlığında, DMF içindeki reaksiyonları sonucu; etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) ve etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (14) bileşiklerini elde edilmiştir. Sentezlenen Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) ve Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (14) bileşiklerinden, 2-kloronaftalen içinde metal tuzları [($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(OAc)_2$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$)] varlığında vakum altında ısıtma işlemi sonucu Zn, Co, Cu, Ni metallerini içeren ftalosiyanın kompleksleri; 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato çinko (II) (10), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato kobalt (II) (11), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato bakır (II) (12), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato nikel (II) (13) ve 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato çinko (II) (15), 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato kobalt (II) (16), 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato bakır (II) (17), 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato nikel (II) (18) elde edilmiştir.

Yapısında ester grupları bulunan bu ftalosiyanın komplekslerinden 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanınato çinko (II) (10) kompleksinin ester grupları, asidik ortamda konsantre HCl (%37) ile hidroliz edilerek 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanınato çinko (II) (19) bileşiği elde edilmiştir.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosianinato çinko (II) (19) bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonundan elde edilen açıl klorürlerin morfolin ile reaksiyonu sonucu, amit grupları içeren 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)]ftalosianinato çinko (II) (20) bileşiği elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşikler organik çözücülerde yıkama ve kolon kromatografisi metodları ile safsızlıklardan arındırılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapıları; FT-IR, UV-VIS, Floresans, Kütle spektrumları ve ¹H-NMR spektrumları sonuçları ile doğrulanmıştır.

Bu çalışma sonucunda, periferik olarak etil 7-oksokumarin-3-karboksilat birimleri içeren fonksiyonel ftalosianin bileşikleri literatüre kazandırılmıştır.

IV.1 ETİL 7-(3,4-DİSİYANOFENOKSİ)KUMARİN-3-KARBOKSİLAT (9)

Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat (8) ve 4-nitroftalonitril (7) bileşiklerinin kuru DMF içinde susuz K_2CO_3 varlığında reaksiyonu sonucu etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil III.7). Sentezlenen bu bileşik; THF, DMF, DMAA ve DMSO gibi solventlerde çözünmektedir.

(9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.8), $3053-2997\text{ cm}^{-1}$ de aromatik $-CH$ piki, $2935-2911\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-CH$ piki, 2231 cm^{-1} de keskin $-CN$ piki, 1737 cm^{-1} de $C=O$ piki, $1593-1484\text{ cm}^{-1}$ de aromatik $C=C$ pikleri, 1243 cm^{-1} de eter ($Ar-O-Ar$) piki gözlemlenmiştir.

UV-VİS spektrumunda 313 nm de görülen maksimum dalgaboyunun ϵ değeri 29512 L/mol.cm olduğu belirlenmiştir.

Şekil III.13' de, floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri sırasıyla 361.0 ve 413.6 nm olarak ölçülmüştür. Tablo.II.1' de, 3 pozisyonunda hiçbir süstitüent olmayan hidroksi kumarin için verilen 376 nm uyarma dalgaboyuna göre yaklaşık 15 nm azalma olduğu görülmektedir. (9) bileşiğine ait 361 nm de gerçekleşen absorpsiyon kumarin biriminden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden 413 nm de gerçekleşen floresans emisyonlarının da (9) bileşiğindeki kumarin yapısından kaynaklandığı söylenebilir.

DMSO' da alınan 1H -NMR spektrumunda (Şekil III.10), aromatik protonlar $7.29-8.82\text{ ppm}$ aralığında gözlemlenmiştir. Etil grubundaki $-CH_2$ birimine ait 2 proton için 4.30 ppm de kuartet ve $-CH_3$ birimine ait 3 proton için ise 1.31 ppm de triplet gözlemlenmiştir.

Şekil III.11' deki kütle spektrumunda m/z değeri $[M+2H_2O]^+$ için 396 olarak elde edilmiştir.

IV.2 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT]FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (10)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato çinko (II) bileşiği (10); Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum

altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.14). Elde edilen (10) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(10) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.8) gözlemlenen 2231 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (10) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.15) olmadığı görülmüştür. $-\text{CN}$ pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Ayrıca; $3061\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2921\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}$ piki, 1718 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ piki, $1599\text{--}1466\text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{C}$ piki ve $1392\text{--}1211\text{ cm}^{-1}$ de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.17' de, (10) bileşiğine ait UV-VİS spektrumunun B bandı bölgesinde, 324 nm ' de ($\epsilon= 60256$) ve Q bandı bölgesinde 676 nm ' de ($\epsilon= 93325$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 629 nm ' de ($\epsilon=23988$) ise omuz bandı görülmüştür. Konjuge 18π elektron sistemine sahip olan ftalosiyaninlerin $600\text{--}700\text{ nm}$ 'de Q ve $300\text{--}350\text{ nm}$ ' de B bandı verdikleri bilinmektedir. (10) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-VİS spektral veriler, ftalosiyaninler için karakteristik olan bu özelliğe uymaktadır.

Şekil III.18' de, (10) bileşiğine ait floresans spektrumunda uyarma (EX) ve emisyon (EM) dalgaboyu değerleri; (λ_{Exc}), (λ_{Em}) sırasıyla 684.2 ve 693.4 nm olarak ölçülmüştür. (10) bileşiğinin uyarma spektrumunun (Şekil 18) , absorpsiyon spektrumu (Şekil III.17) ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Literatürde periferale süstitüent bulundurmayan çinko metalli ftalosiyanin için uyarma (EX) dalgaboyu değeri (λ_{Exc}) ve emisyon dalgaboyu değeri (λ_{Em}) sırası ile; 672 ve 682 nm olarak belirtilmiştir [150]. (10) bileşiğine ait floresans spektrumunda uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri ile süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyaninin uyarma (EX) ve emisyon (EM) dalgaboyu değerleri arasındaki yaklaşık 12 nm ve 11 nm değerindeki bu farklar (10) bileşiğindeki periferale kumarin birimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil III.16' de, kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[\text{M}+\text{H}]^+$ için elde edilmiş olup, bu değer 1507.67 olarak belirlenmiştir.

IV.3 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (11)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksoksikumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (11) bileşiği; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.19). Elde edilen (11) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(11) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.8) gözlemlenen 2231 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (11) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.20) olmadığı görülmüştür. $-\text{CN}$ pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlanmaktadır. Ayrıca; $3071\text{-}3039 \text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2971\text{-}2849 \text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}$ piki, 1718 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{O}$ piki, $1601\text{-}1404 \text{ cm}^{-1}$ ' de $\text{C}=\text{C}$ piki ve $1336\text{-}1230 \text{ cm}^{-1}$ ' de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.22' de, (11) bileşiğine ait UV-VİS spektrumunun B bandı bölgesinde, 313 nm ' de ($\epsilon = 40738$) ve Q bandı bölgesinde 660 nm ' de ($\epsilon = 21379$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 615 nm ' de ($\epsilon = 13489$) ise omuz bandı görülmüştür.

Şekil III.21' de, kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[\text{M}]^+$ için elde edilmiş olup, bu değer 1501.21 olarak belirlenmiştir.

IV.4 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (12)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato bakır (II) (12) bileşiği; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin, $\text{Cu}(\text{OAc})$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.23). Elde edilen (12) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(12) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlemlenen (Şekil III.8) 2231 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (12) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.24) olmadığı görülmüştür. $-\text{CN}$ pikinin kaybolması ligandın

tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlanmaktadır. Ayrıca; 3058-3034 cm^{-1} ' de aromatik –CH piki, 2925-2875 cm^{-1} ' de alifatik –CH piki, 1718 cm^{-1} ' de C=O piki, 1603-1467 cm^{-1} ' de C=C piki ve 1350-1231 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.25' de, (12) bileşiğine ait UV-VİS spektrumunun B bandı bölgesinde, 324 nm' de (ϵ = 75858) ve Q bandı bölgesinde 670 nm' de (ϵ = 30903) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 615 nm' de (ϵ =30903) ise omuz bandı görülmüştür.

IV.5 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (13)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato bakır (II) bileşiği (13) bileşiği; Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.26). Elde edilen (13) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(13) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.8) gözlemlenen 2231 cm^{-1} ' deki keskin –CN pikinin, (13) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.27) olmadığı görülmüştür. –CN pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlanmaktadır. Ayrıca; 3070-3047 cm^{-1} ' de aromatik –CH piki, 2918-2857 cm^{-1} ' de alifatik –CH piki, 1711 cm^{-1} ' de C=O piki, 1593-1412 cm^{-1} ' de C=C piki ve 1278-1249 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.28' de, (12) bileşiğine ait UV-VIS spektrumunun B bandı bölgesinde, 284 nm' de (ϵ =64565) ve Q bandı bölgesinde 663 nm' de (ϵ =22387) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 613 nm' de (ϵ =16218) ise omuz bandı görülmüştür.

IV.6 ETİL 7-(2,3-DİSİYANOFENOKSİ)-KUMARİN-3-KARBOKSİLAT (14)

Etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat (8) ve 3-nitroftalonitril (4) bileşiklerinin kuru DMF içinde susuz K_2CO_3 varlığında reaksiyonu sonucu etil 7-(2,3-

disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil III.27). Sentezlenen bu bileşik; THF, DMF, DMAA ve DMSO gibi solventlerde çözünmektedir.

(14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.32) 3051-2997 cm^{-1} , de aromatik –CH piki, 2939-2918 cm^{-1} , de alifatik -CH piki, 2232 cm^{-1} , de keskin –CN piki, 1737 cm^{-1} , de C=O piki, 1571-1491 cm^{-1} , de aromatik C=C pikleri, 1249 cm^{-1} , de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.

UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 314 nm’ de görülen maksimum dalgaboyunun ϵ değeri 23442 L/mol.cm olarak belirlenmiştir. Bu veriler, etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin değerleri ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Hem etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) hem de etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) için UV-Vis absorpsiyon maksimumları, bu bileşiklerin her biri için farklı pozisyonlarda olan etil 7-hidroksikumarin-3-karboksilat birimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil III.33’ de, floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri sırasıyla 360.4 ve 411.8 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerler, etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9) bileşiğinin floresans spektrumunda elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında, birbirlerine yakın oldukları görülmektedir.

DMSO’ da alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil III.30), aromatik protonlar 7.27-8.04 ppm aralığında gözlemlenmiştir. –CH₂ birimine ait 2 proton için 4.30 ppm’ de kuartet ve –CH₃ birimine ait 3 proton için ise 1.32 ppm’ de triplet gözlemlenmiştir.

Şekil III.27’ de, kütle spektrumunda m/z değeri $[\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$ için 396 olarak elde edilmiştir.

IV.7 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (15)

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato çinko (II) bileşiği (15); etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.34). Elde edilen (15) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(15) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.32) gözlemlenen 2232 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (15) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.36) olmadığı görülmüştür. $-\text{CN}$ pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Ayrıca; $3073\text{-}3048\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2981\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}$ piki, 1728 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{O}$ piki, $1606\text{-}1477\text{ cm}^{-1}$ ' de $\text{C}=\text{C}$ piki ve $1333\text{-}1233\text{ cm}^{-1}$ ' de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.37' de, (15) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 317 nm ' de ($\epsilon= 35481$) ve Q bandı bölgesinde 688 nm ' de ($\epsilon= 48978$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 618 nm ' de ($\epsilon=9120$) ise omuz bandı görülmüştür. (15) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyaninler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı $300\text{-}350\text{ nm}$ ve Q bandı $600\text{-}700\text{ nm}$) uymaktadır. (15) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (688 nm), aynı kapalı formüle sahip (10) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu ile karşılaştırıldığında yaklaşık 12 nm kadar batokromik kayma olduğu gözlenmektedir.

Şekil III.32' de, (15) bileşiğine ait floresans spektrumunda uyarma (EX) ve emisyon (EM) dalgaboyu değerleri; (λ_{Exc}), (λ_{Em}) sırasıyla; 698.6 ve 708.6 nm olarak ölçülmüştür. Literatürde periferale süstitüent bulundurmayan çinko metalli ftalosiyanin için uyarma (EX) dalgaboyu değeri (λ_{Exc}) ve emisyon dalgaboyu değeri (λ_{Em}) sırası ile; 672 ve 682 nm olarak belirtilmiştir [150]. (15) bileşiğine ait floresans spektrumunda uyarma (EX) ve emisyon (EM) dalgaboyu değerleri ile süstitüe olmamış çinko metalli ftalosiyaninin uyarma (EX) ve emisyon (EM) dalgaboyu değerleri arasındaki yaklaşık 26 nm ve 26 nm değerindeki bu farklar (15) bileşiğindeki periferale kumarin birimlerinden kaynaklanmaktadır. (15) bileşiğinin uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri, kumarin birimlerinin farklı pozisyonlarda olduğu aynı metal (Zn) kompleksine sahip olan (10) bileşiğinin uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri ile karşılaştırıldığında, uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerlerinde yaklaşık 14 ve 15 nm kadar artış olduğu görülmektedir. Aynı molekül formülüne sahip (10) ve (15) bileşiklerinin floresans spektrumlarındaki bu farklar, her ikisinde de periferale olarak bulunan kumarin birimlerinin farklı pozisyonlarda süstitüe olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil III.35’ de, kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[M+H]^+$ için elde edilmiş olup, bu değer 1507.67 olarak belirlenmiştir.

IV.8 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (16)

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (16); etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.39). Elde edilen (16) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(16) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.32) gözlemlenen 2232 cm^{-1} ’ deki keskin $-CN$ pikinin, (16) bileşiğinin FT-IR spektrumunda olmadığı görülmüştür. $-CN$ pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Ayrıca; $3071-3056\text{ cm}^{-1}$ ’ de aromatik $-CH$ piki, $2930-2850\text{ cm}^{-1}$ ’ de alifatik $-CH$ piki, 1710 cm^{-1} ’ de $C=O$ piki, $1586-1475\text{ cm}^{-1}$ ’ de $C=C$ piki ve $1329-1236\text{ cm}^{-1}$ ’ de eter ($Ar-O-Ar$) piki görülmüştür.

Şekil III.41’ de, (16) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 302 nm ’ de ($\epsilon = 91201$) ve Q bandı bölgesinde 689 nm ’ de ($\epsilon = 36307$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 615 nm ’ de ($\epsilon = 7244$) ise omuz bandı görülmüştür. (16) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyaninler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı $300-350\text{ nm}$ ve Q bandı $600-700\text{ nm}$) uymaktadır. (16) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu (689 nm), aynı kapalı formüle sahip (11) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (660 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 29 nm kadar batokromik kayma olduğu gözlenmektedir.

IV.9 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (17)

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato bakır (II) bileşiği (17); etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin, Cu(OAc) tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.42). Elde edilen (17) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(17) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.32) gözlemlenen 2232 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (17) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.43) olmadığı görülmüştür. $-\text{CN}$ pikinin kaybolması ligandın tamamen ftalosiyanine dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Ayrıca; $3058\text{-}3034\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2925\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}$ piki, 1718 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{O}$ piki, $1603\text{-}1467\text{ cm}^{-1}$ ' de $\text{C}=\text{C}$ piki ve $1350\text{-}1231\text{ cm}^{-1}$ ' de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür.

Şekil III.32' de, (17) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 324 nm ' de ($\epsilon = 75858$) ve Q bandı bölgesinde 670 nm ' de ($\epsilon = 38019$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 614 nm ' de ($\epsilon = 30903$) ise omuz bandı görülmüştür. (17) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyaninler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı $300\text{-}350\text{ nm}$ ve Q bandı $600\text{-}700\text{ nm}$) uymaktadır.

IV.10 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLAT] FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (18)

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato nikel (II) bileşiği (18); etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu varlığında, 2-kloronaftalen içinde vakum altında ısıtılması ile hazırlanmıştır (Şekil III.45). Elde edilen (18) bileşiği organik solventlerde (metanol, etanol, aseton, dietileter) yıkama ile saflaştırılmıştır.

(18) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)-kumarin-3-karboksilat (14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlemlenen (Şekil III.32) 2232 cm^{-1} ' deki keskin $-\text{CN}$ pikinin, (18) bileşiğinin FT-IR spektrumunda olmadığı görülmüştür. Ayrıca; $3070\text{-}3047\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik $-\text{CH}$

piki, 2918-2857 cm^{-1} ' de alifatik $-\text{CH}$ piki, 1711 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{O}$ piki, 1593-1412 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{C}$ piki ve 1278-1249 cm^{-1} ' de eter ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$) piki görülmüştür.

Şekil III.47 (18) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 284 nm' de ($\epsilon= 64565$) ve Q bandı bölgesinde 663 nm' de ($\epsilon= 22387$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 613 nm' de ($\epsilon=16218$) ise omuz bandı görülmüştür. (18) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyeninler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı 300-350 nm ve Q bandı 600-700 nm) uymaktadır.

IV.11 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[ETİL 7-OKSOKUMARİN-3-KARBOKSİLİK ASİT] FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (19)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyaninato çinko (II) (19) bileşiği; 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat] ftalosiyaninato çinko (II) (10) bileşiğinin DMF içinde konsantre HCl (%37) ile reflüks edilmesi sonucu hazırlanmıştır (Şekil III.48). Elde edilen (19) bileşiği; su, etanol, metanol ve dietileter solventleri ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

FT-IR spektrumunda (Şekil III.49); 3423 cm^{-1} ' de görülen yayvan pik karboksil grubu $-\text{OH}$ grubunu kanıtlamaktadır. Bu pikin varlığı, (9) bileşiğindeki kumarin birimlerinin 3. pozisyonundaki ester gruplarının ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) hidroliz olduğunu göstermektedir. Ayrıca; 3074-3051 cm^{-1} ' de aromatik $-\text{CH}$ piki, 1712 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{O}$ piki, 1600-1469 cm^{-1} ' de $\text{C}=\text{C}$ piki ve 1395-1212 cm^{-1} ' de eter ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$) piki görülmüştür. (10) bileşiğine kıyasla karbonil grubunun titreşim frekansı değeri yaklaşık 6 cm^{-1} kadar azalmıştır.

Şekil III.48' de, (19) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 331 nm' de ($\epsilon= 34674$) ve Q bandı bölgesinde 673 nm' de ($\epsilon= 41687$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 615 nm' de ($\epsilon=16218$) ise omuz bandı görülmüştür. (19) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyeninler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı 300-350 nm ve Q bandı 600-700 nm) uymaktadır. (19) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan (10) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda görülen maksimum absorpsiyon dalgaboyu değerleri (324 nm ($\epsilon=60256$), 629 nm ($\epsilon=23988$), 676 nm ($\epsilon=93325$)) dikkate alındığında, ester gruplarının hidrolizi sonucu elde edilen (19)

bileşiğinin Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalgaboyu değerinde 3 nm kadar maviye kayma durumu gözlenmiştir.

Şekil III.51’ de, floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri sırasıyla 680.4 ve 642.2 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerler, (10) bileşiğinin floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri (684.2 ve 693.4 nm) karşılaştırıldığında, ester grupları hidroliz ile karboksil gruplarına dönüştürülmüş (19) bileşiğinin uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerlerinde, yaklaşık 4 ve 51 nm kadar azalma olduğunu göstermektedir.

IV.12 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-[7-OKSOKUMARİN-3-(MORFOLİN-4-KARBONİL)]FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (20)

2,9(10),16(17),23(24)-tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)]ftalosiyanimato çinko (II) bileşiği (20); 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanimato çinko (II) (19) bileşiğinin SOCl_2 ile reaksiyonu sonucu elde edilen açıl klorür ile morfolin bileşiğinin DMF içindeki reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır (Şekil III.52). Elde edilen (20) bileşiği su ve organik solventler (metanol, etanol, dietileter) ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

FT-IR spektrumunda, (19) bileşiği için 3423 cm^{-1} ’ de görülen karboksil –OH pikinin (Şekil III.49), (20) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.53) görülmemesi amit oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca; $3091\text{--}3032\text{ cm}^{-1}$ ’ de aromatik –CH piki, $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ ’ de alifatik –CH piki, 1711 cm^{-1} ’ de C=O piki, $1604\text{--}1467\text{ cm}^{-1}$ ’ de C=C piki ve $1363\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ’ de eter (Ar-O-Ar) piki görülmüştür. (20) bileşiğinin karbonil grubu titreşim frekansı, başlangıç reaktifi olarak kullanılan (19) bileşiğinin karbonil grubu titreşim frekansına kıyasla yaklaşık 7 cm^{-1} kadar azalmıştır.

Şekil III.54’ de, (20) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunun B bandı bölgesinde, 334 nm ’ de ($\epsilon = 28184$) ve Q bandı bölgesinde 670 nm ’ de ($\epsilon = 20417$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 638 nm ’ de ($\epsilon = 16982$) ise omuz bandı görülmüştür. (20) bileşiği için deneysel olarak elde edilen UV-Vis spektral veriler, ftalosiyaniminler için karakteristik olan UV-Vis spektral özelliklere (B bandı $300\text{--}350\text{ nm}$ ve Q bandı $600\text{--}700\text{ nm}$) uymaktadır. (20) bileşiğinin sentezi için başlangıç reaktifi olarak kullanılan (19) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda görülen maksimum

absorbsiyon dalgaboyu değerleri (331 nm ($\epsilon=34674$), 615nm ($\epsilon=15488$), 673nm ($\epsilon=41687$)) dikkate alındığında, karboksil grubu yerine morfolin bileşiğinin bağlı olduğu amit yapısının yaklaşık 3 nm kadar maviye kaymaya neden olduğu görölmüştür.

Şekil III.55' te, floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri sırasıyla 689.4 ve 646.8 nm olarak ölçölmüştür. Bu değerler, (19) bileşiğinin floresans spektrumunda elde edilen uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerleri (680.4 ve 642.2 nm) karşılaştırıldığında, karboksil gruplarının morfolin ile amit gruplarına dönüştürölmüş (20) bileşiğinin uyarma (EX) ve emisyon (EM) değerlerinde, yaklaşık 9 ve 4 nm kadar artma olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Thuong, P. T.; Hung, T. M.: “Antioxidant Activities Of Coumarins From Korean Medicinal Plants And Their Structure–Activity Relationships”, *Phytotherapy Research*, (2009).
- [2] Elnagdi, M. M.; Abdallah, S. O.; Ghoneim K. M.; Ebied E. M.: “Synthesis of Some Coumarin Derivatives as Potential Laser Dyes”, *J. Chem. Research (S)*, (1997), 44–45.
- [3] Şener, M. K.; Koçak, M. B.; Cihan A.: “Hacimli Esterik Süstitüentler İçeren Ftalosiyeninler”, *İtüdergisi/C Fen Bilimleri*, Cilt:3, Sayı:1, 59-66, Kasım (2005).
- [4] Kostova I.: “Synthetic and Natural Coumarins as Cytotoxic Agents”, *Curr. Med. Chem. - Anti-Cancer Agents*, (2005), 5, 29-46.
- [5] Franklin, S.W.; Venkataraman N.R.; Catherine J.H.; Clare J.; Edmund O.: “A study of the analytical behaviour of selected synthetic and naturally occurring coumarins using liquid chromatography, ion trap mass spectrometry, gas chromatography and polarography and the construction of an appropriate database for coumarin characterisation”, *Analytica Chimica Acta*, 564 (2006) 201–210.
- [6] Bush, T.E.; Gary, W.S.: “Fluorescence of distyrylbenzenes”, *J. Phys. Chem.*, (1981), 85 (2), 144-146.
- [7] Taniguchi M.; Yokota O.; Shibano M.; Wang N-He.; Baba K: “Four Coumarins From *Heracleum Yunngningense*”, *Chem. Pharm. Bull.* 53(6) 701—704 (2005).

- [8] Berlman, I. B.: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. 2d ed. Academic Press, **(1971)**, New York.
- [9] Feuer, G.: "The metabolism & biological actions of coumarins", *Progress in Medicinal Chemistry*, 10, **(1974)**, 85-158.
- [10] O'Reilly, Robert A.: "Studies On The Coumarin Anticoagulant Drugs: Interaction Of Human Plasma Albumin And Warfarin Sodium", *Journal Of Clinical Investigation* Vol. 46, No. 5, **(1967)**.
- [11] Kashman, Y.; Gustafson, K.R.; Fuller, R.W.; Cardellina, John H.; McMahon, J.B.: "HIV inhibitory natural products. Part 7. The calanolides, a novel HIV-inhibitory class of coumarin derivatives from the tropical rainforest tree, *Calophyllum lanigerum*", *J. Med. Chem.*, **(1992)**, 35 (15), 2735-2743.
- [12] Zhao, H.; Neamati N.; Hong H.: "Coumarin-Based Inhibitors of HIV Integrase", *J. Med. Chem.*, **(1997)**, 40 (2), 242-249.
- [13] Hirsh, J.; Dalen J.E.; Anderson D.R.; Poller L.: "Oral Anticoagulants: Mechanism of Action, Clinical Effectiveness, and Optimal Therapeutic Range", *Chest*, **(2001)**;119;8S-21S.
- [14] Bultink, E. M.; Lems, W.F.; Kostense, P.J.; Dijkmans, A.C.; Voskuyl, A.E.: "Prevalence Of And Risk Factors For Low Bone Mineral Density And Vertebral Fractures In Patients With Systemic Lupus Erythematosus", *Arthritis & Rheumatism*, Vol. 54, No. 7, July **(2005)**, Pp. 2044–2050.
- [15] Melagraki, G.; Afantitis A.; Markopoulou, O.I.; Detsi, A.; Koufaki, M.; Kontogiorgis C.; Dimitra J.: "Synthesis and evaluation of the antioxidant and anti-inflammatory activity of novel coumarin-3-aminoamides and their alpha-lipoic acid adducts", *European Journal of Medicinal Chemistry* **(2009)** 1–7.

- [16] De Paula, R.; Eduardo da Hora M.A.; Antonio de M.: “3-Benzoxazol-2-yl-7-(*N,N*-diethylamino)-chromen-2-one as a fluorescence probe for the investigation of micellar microenvironments”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 109–114.
- [17] Egan D.; O'kenney R.; Moran E.; Cox D.; Prosser E.; Thornes R.D.: “The Pharmacology, Metabolism, Analysis, and Applications of Coumarin and Coumarin-Related Compounds”, *Drug Metabolism Reviews*. 22(5). 503-529 (1990).
- [18] Laurin, P.; Ferroud, D.; Klich, M.; Dupuis-Hamelin, C.; Mauvais, P.; Lassaigne, P.; Bonnefoy, A.; Musicki, B.: “Synthesis And *In Vitro* Evaluation Of Novel Highly Potent Coumarin Inhibitors Of Gyrase B”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 9 (1999) 2079-2084.
- [19] Meyer, B.N.; Wall, M .E.; Wani, M .C.; Taylor, H.L.: “Plant Antitumor Agents, 2 1. Flavones, Coumarins, And An Alkaloid From *Sargentia Greggii*”, *Journal of Natural Products*. Vol. 48, No.6, pp. 952-956, Nov-Dec (1985).
- [20] Maresca, A.; Temperini, C.; Hoan, V.; Ngoc, B.P.; Poulsen, S.; Scozzafava, A.; Quinn, R.J.; Supuran, C.T.: “Non-Zinc Mediated Inhibition of Carbonic Anhydrases: Coumarins Are a New Class of Suicide Inhibitors”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), 131 (8), 3057-3062.
- [21] Call, T.G.; Fischer, E.B.: “Some Pharmacological' Effects of the Rools of *Pteryxia Terebinthina* (Hook.) Coal't, & Rose Var, *Terebinthina* (Hook.) Coult, & Rose Var. *Terebinthina*, of *Pteryxin*, a Substance Isolated from the Roots”, *Northwest Science*, Vol. 32, No. 3, (1958).
- [22] Murray, R.D.H.; Mendez, J.; Brown, S.A.: “The Natural Coumarins: Occurence, Chemistry And Biochemistry”, John Wiley And Sons, pp. 702. Chichester (1982).

- [23] Abdel-Kader, M.S.: "New Ester and Furocoumarins from the Roots of *Pituranthos tortuosus*", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 1, 48-51, **(2003)**.
- [24] Chimichi, S.; Boccalini, M.; Cosimelli, B.; Viola, G.; Vedaldi, D.: "A convenient synthesis of *psoralens*", *Tetrahedron*, 58 **(2002)**, 4859-4863.
- [25] Yoon, J.S; Lee, J.Y.; Kim, Y.C.; Lee K.Y.; Sung, S.H.: "Pyranocoumarin Derivatives", US Patent 7 115 655, October 3, **(2006)**.
- [26] He, H.P.; Chen S.T.; Shen Y.M.; Chen C.X.; Zhao Y.B.; Hao X.J.: "A Novel Dimeric Coumarin From *Clausena Lenis*", *Chinese Chemical Letters* Vol. 14, No. 11, pp 1150–1153, **(2003)**.
- [27] Costa, M.; Areias, F.; Abrunhosa, L.; Venancio, A.; Proença, F.: "The Condensation of Salicylaldehydes and Malononitrile Revisited: Synthesis of New Dimeric Chromene Derivatives", *J. Org. Chem*, Vol. 73, No. 5, 2008 **(1955)**.
- [28] Sethina, S.M.; Shah, N.M.: "The Chemistry of Coumarins", Elphinstone College, Bomabay, India, Oct. 14 **(1944)**.
- [29] Ganguly, B.K.; Bagchi, P.: "Studies On The Ultraviolet Absorption Spectra Of Coumarins And Chromones.1 Part I", *J. Org. Chem.*, **(1956)**, 21 (12), 1415-1419.
- [30] Shanmugasundaram, M.; Manikandan, S.; Raghunathan, R.; "High Chemoselectivity in Microwave Accelerated Intramolecular Domino Knoevenagel Hetero Diels-Alder Reactions- An Efficient Synthesis Of Pyrano[3-2c] Coumarin Frameworks", *Tetrahedron*, 58 **(2002)**, 997-1003.
- [31] Ogata, Y.; Tsuchida, M.: "Kinetics And Mechanism Of The Perkin Reaction", *J. Org. Chem.*, **(1959)**, 24 (1), pp 78–83.

- [32] Bulut, M.; Çamur M.: "The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties", *Dyes and Pigments*, 77, **(2008)**, 165-170.
- [33] Bose, D.S.; Rudradas, A.P.; Babu M.H.: "The indium(III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarins", *Tetrahedron Letters* 43 **(2002)** 9195–9197.
- [34] Cavar, S.; Kovac F.; Maksimovic M.: "Synthesis and antioxidant activity of selected 4-methylcoumarins", Article In Press. *Food Chemistry*, **(2009)**.
- [35] Fernandes, M.J.G.; Gonçalves S.T., Costa S.P.G.: "Neurotransmitter amino acidoxobenzo[f]benzopyran conjugates: synthesis and photorelease studies", *Tetrahedron*, 64 **(2008)** 11175–11179.
- [36] Vedejs, E.; Marth, C.F.: "Mechanism of Wittig reaction: evidence against betaine intermediates", *J. Am. Chem. Soc.*, **(1990)**, 112 (10), 3905-3909.
- [37] Upadhyay, P.K.; Kumar, P.: "A novel synthesis of coumarins employing triphenyl(α -carboxymethylene)-phosphorane imidazolide as a C-2 synthon", *Tetrahedron Letters*, 50 **(2009)** 236–238.
- [38] Ocampo, R.; Dolbier W.R.: "The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances", *Tetrahedron*, 60 **(2004)** 9325–9374.
- [39] Dittmer D.C.; Li Q.; Avilov D.V.: "Synthesis of Coumarins, 4-Hydroxycoumarins, and 4-Hydroxyquinolinones by Tellurium-Triggered Cyclizations", *J. Org. Chem.*, **(2005)**, 70 (12), 4682-4686.
- [40] Solomons, G.; Fryhle, C.B.: "Organic Chemistry", *John Willey & Sons*, 8th Edition.

- [41] Abrams B.; Diwu Z.; Guryev O.; Aleshkov S.; Hingorani R.; Edinger M.; Lee R.; Link J.; Dubrovsky T.:” 3-Carboxy-6-chloro-7-hydroxycoumarin: A highly fluorescent, water-soluble violet-excitabile dye for cell analysis”, *Analytical Biochemistry* 386 (2009) 262–269.
- [42] Volmajer, J.; Toplak, R.; Leban, I.; Majcen Le, M.:” Synthesis of new iminocoumarins and their transformations into N-chloro and hydrazono compounds”, *Tetrahedron* 61 (2005) 7012–7021.
- [43] Ramani, A.; Chanda, B.M.; Velu S.; Sivasanker S.:” One-pot synthesis of coumarins Catalysis by the solid base, calcined Mg–Al hydrotalcite”, *Green Chemistry*, June (1999).
- [44] Liu, Y.; Mills, A.D.; Kurth, M.J.:” Solid phase synthesis of 3-(5-arylpyridin-2-yl)-4-hydroxycoumarins”, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 1985–1988.
- [45] Chatterjee, A.K.; Toste, F.D.; Goldberg, S.D.; Grubbs, R.H.:” Synthesis of coumarins by ring-closing Metathesis ”, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 4, pp. 421–425, (2003).
- [46] Chauvin, Y.; Rober, Grubbs, H.; Schrock R.R.; “Development of the metathesis method in organic synthesis”, Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry (2005).
- [47] Horning, E. C.; Reisner D. B.:” Furocoumarins. Synthesis Of 2,3-Dihydropsoralene”, *Philadelphia*, Vol. 70, Nov. (1948), Pp. 3619-3620.
- [48] Shah, R.C.:” New Synthetical Methods In Coumarin Chemistry “, *Journal Of Indian Chem. Soc.*, Vol.V, No.2, (1939).
- [49] Badhwar, I.C.; Baker, W.; Menon, B.K.; Venkataraman, K.:” The condensation of α -formylphenylacetonitriles with phenols. Part I “, *J. Chem. Soc.*, (1931), 1541- 1546.

- [50] Smith L.I.; Dobrovolny F.J.:” The Reaction Between Duroquinone And Sodium Malonic Esters¹”, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1926)**, 48 (6), pp 1693–1709.
- [51] Chakravarti, D.; Majumdar, B.:” Synthesis Of Coumarins And Chromones “, *J. Indian Chem. SOC.*, 16, 136 **(1938)**; 16,389.
- [52] Bachmann, W.E.; Johnson, J.R.; Fieser, L.F.; Synder, H.R.:” Organic Reactions, Volume I “, *John Wiley & Sons*, New York, **(1942)**, 63-91.
- [53] Naik, R.M.; Thakor, V.M.:” Chromones. Part III. Kostanecki-robinson acylation of some ortho-hydroxyacetophenones”, *Indian Academy of Science*, Vol.37 **(1953)**, 774-783.
- [54] Shar, R.C.:” New Synthetical Methods In Coumarin Chemistry”, *Digital Library of India*, (1939), Vol.V-No.2,
www.new.dli.ernet.in/rawdataupload/upload/.../20005b81_243.pdf
(27.06.2009).
- [55] Shi, Y.L.; Shi, M.:” The synthesis of chromenes, chromanes, coumarins and related heterocycles *via* tandem reactions of salicylic aldehydes or salicylic imines with a,b-unsaturated compounds ” *Org. Biomol. Chem.*, **(2007)**, 5, 1499–1504.
- [56] Singh V.; Batra S.:” Advances in the BayliseHillman reaction-assisted synthesis of cyclic frameworks “, *Tetrahedron*, 64 **(2008)**, 451-4574.
- [57] Kaye P.T.:” The Baylis-Hillman entrée to heterocyclic systems —the Rhodes contribution”, *South African Journal of Science*, 100, November/December **(2004)**, 545-548.
- [58] Cella, R.; Stefani, H.A.:” Ultrasound in heterocycles chemistry”, *Tetrahedron*, 65 **(2009)** 2619–2641.

- [59] Blatt, A. H.:” The Fries Reaction ”, *Chem. Rev.*, **(1940)**, 27 (2), pp 413–436.
- [60] Traven, V. F.; Podhaluzina, N.Y.; Vasilyev A.V.; Manaev A.V.:” Unusual Fries Rearrangement of 7-Acyloxyquinolin-2-Ones– A New Way To Linear And Angular Furoquinolin-2-Ones “, *Arkivoc*, **(2000)**, (Vi) 931-938.
- [61] Dey, B.B.; Kath, V.A.:” The Nitration And Halogenation Of 8, Methoxy And 8, Hydroxy-Coumarins ”, *Digital Library of India*,
www.new.dli.ernet.in/rawdataupload/upload/.../20005b80_641.pdf
(27.06.2009).
- [62] Nofal, Z. M.; El-Zahar M.I.; Abd El-Karim S. S.:” Novel Coumarin Derivatives with Expected Biological Activity “, *Molecules*, **(2000)**, 5,99-113.
- [63] Lei, L.; Yang, D.; Liu, Z.; Wu, L.:” Mono-Nitration Of Coumarins By Nitric Oxide “ *Synth. Commun.*, 34 **(2004)** 6, 985-992.
- [64] Ganguly, N.; Sukai, A.K.; De, S.:” Cerium(IV) Ammonium Nitrate Mediated Nitration Of Coumarins “, *Synthetic Communications*, 31:2, 30-309.
- [65] Furuta, T.; Wang, S.S.; Dantzker, J.L; Dore, T.M.; Bybee, W.J.; Callaway, E.M.; Denk, W.; Tsien, R.Y.:” Brominated 7-hydroxycoumarin-4-ylmethyls: Photolabile protecting groups with biologically useful cross-sections for two photon photolysis ”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol. 96, pp. 1193–1200.
- [66] Merchant, J.R.; Shah, R.C.:” Substitution In The Benzopyrone Series. IV. Sulfonation Of Coumarin Derivatives “, *J. Org. Chem.*, 1957, 22 (8), 884-887.
- [67] Esenpinar, A.A.; Bulut, M.:” Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents “, *Dyes and Pigments* 76 **(2008)** 249-255.

- [68] Kadieva, M.G.; Oganessian, T.:” Methods For The Synthesis Of Benzofuran derivatives (Review) “, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 33., No.11, **(1997)**.
- [69] Shah, D.N.; Shah, N.M.:” Furanocoumarins And Coumarins And Pyrones”, *J. Org. Chem.*, **(1954)**, 19 (12), 1938-1943.
- [70] Rangaswami, S.; Seshadri, T.R.:” constitution of coumarinopyronones derived from 7-hydroxy-coumarins”, *proc. Indian acad. Sci.*, 6A, 112 **(1937)**.
- [71] Smith, L.I.; Ruoff P.M.:” The Chemistry of Vitamin E. XXII. The Reaction between Grignard Reagents and Coumarins and Hydrocoumarins “,*J. Am. Chem. Soc.*, **(1940)**, 62 (1), 145-148.
- [72] Pedersen, C.J.:” Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts “, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1967)**, 89 (26), 7017-7036.
- [73] Gündüz, C.; Salan, Ü.; Özkul, N.; Başaran, İ.; Çakır, Ü.; Bulut, M.:” The synthesis and complexation study of some novel 3-methoxyphenyl chromenone crown ethers using conductometry”, *Dyes and Pigments*, 71 **(2006)**, 161-167.
- [74] Chen, S.; Cho M.; Karlsber, K.; Zhou, .; Yuan Y.C.:” Biochemical And Biological Characterization Of A Novel Anti-Aromatase Coumarin Derivative “, *The Journal Of Biological Chemistry* Vol. 279, No. 46, Issue Of November 12, Pp. 48071–48078, **(2004)**.
- [75] Lino, C.S.; Taveira, M.L.; Vianaw, G.S.B.; Matos, F.J.A.:” Analgesic and Antiinflammatory Activities of *Justicia pectoralis* Jacq and its Main Constituents: Coumarin and Umbelliferone “, *Phytotherapy Research*, Vol. 11, 211–215 **(1997)**.

- [76] Sardari, S.; Mori, K.H.; Micetich, R.G.; Nishib, S.; Daneshtalab, M.:” Synthesis and Antifungal Activity of Coumarins and Angular Furanocoumarins “, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 7, **(1999)**, 1933-1940).
- [77] Khalid, K.:” Warfarin-induced necrosis of the breast: Case report “, *J. Postgrad Med.*, Dec. 2004, Vol. 50, Issue 4, **(2004)**, pp. 268-269.
- [78] Kinonen, T.; Pasanen, M.; Gynther, J.; Poso A.; Jarvinen T.; Alhava, E.; Juvonen R.O.:” Competitive inhibition of coumarin 7-hydroxylation by pilocarpine and its interaction with mouse CYP 2A5 and human CYP 2A6 “, *British Journal of Pharmacology*, **(1995)**, 116, 2625 – 2630.
- [79] Liang, X.T.; Fang, W.S.:” Medicinal Chemistry Of Bioactive Natural Products “, *Chinese Academy Of Medical Sciences Beijing, China*, John Wiley & Sons, **(2006)**.
- [80] Bigi, F.; Chesini, L.; Maggi, R.; Sartori, G.:” Montmorillonite KSF as an Inorganic, Water Stable, and Reusable Catalyst for the Knoevenagel Synthesis of Coumarin-3-carboxylic Acids”, *J. Org. Chem.*, **(1999)**, 64, 1033-1035.
- [81] Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.:” One-Pot Synthesis of 7-Hydroxy-3-carboxycoumarin in Water ”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 81, No. 6, June **(2004)**.
- [82] Song, A.; Wang, X.; Lam, K.S.:” A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acids via Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with *ortho*-hydroxyaryl aldehydes or ketones “, *Tetrahedron Letters*, Volume 44, Issue 9, Pages 1755-1758.
- [83] Heravi, M.M.; Sadjadi, S.; Oskooie, H.A.; Shoar, R.H.; Bamoharram, F.F.:” The synthesis of coumarin-3-carboxylic acids and 3-acetyl-coumarin

derivatives using heteropolyacids as heterogeneous and recyclable catalysts “, *Catalysis Communications*, Volume 9, Issue 3, Pages 470-474.

- [84] Shockravi, A.; Shargi, H.; Valizadeh, H.; Heravic, M.M.:” Solvent Free Synthesis Of Coumarins “,*Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (2002), Vol. 177:2555–2559.
- [85] Creaven, B.S.; Egan, D.A.; Kavanagh, K.; McCann, M.; Noble, A.; Thati, B.; Walsh, M.:” Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a series of substituted coumarin-3-carboxylatosilver(I) complexes “, *Inorganica Chimica Acta*, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 359, Issue 12, 1 September (2006), Pages 3976-3984.
- [86] Luan, X.H.; Cerqueria, NMFSA.; Oliveria, A.; Raposo, MMM.; Rodrigues, L.M.; Coelho, P.:” Synthesis of fluorescent 3-benzoxazol-2-yl-coumarins “, *Advances in Colour Science and Technology*, Vol.5, No.1, Jan. (2002).
- [87] Koelsch, C.F.; Freerks M.C.:” Reactions Of Coumarin-3-Carboxylic Acid With Ketones and Methylamine “, *J. Org. Chem.*, (1953), 18 (11), pp 1538–1545.
- [88] Koelsch, C.F.:” Experiments on the Synthesis of Compounds Related to Morphine. I. The Internal Michael Reaction “,*J. Am. Chem. Soc.*, (1945), 67 (4), pp 569–574.
- [89] Mahon, M. F.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.:” Investigation of the factors favouring solid state [2+2] cycloaddition reactions; the [2+2] cycloaddition reaction of coumarin-3-carboxylic acid “,*Crystengcomm*, 10 (5), pp. 573-576.
- [90] Mohammed, K.K.; Saify Z.S.; Zarrar, K.M.; Zia-Ullah; C.I.M.; Atta-Ur-Rahman, P.S.; Chohan, Z.H; Supuran, C.T.:” Synthesis of coumarin derivatives with cytotoxic, antibacterial and antifungal activity “, *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, (2004); 19(4):373-9.

- [91] Kostova, I.; Momekov, G.; Stancheva, P.:” New Samarium(III), Gadolinium(III), and Dysprosium(III) Complexes of Coumarin-3-Carboxylic Acid as Antiproliferative Agents “, *Met Based Drugs*, **(2007)**, 2007: 15925.
- [92] Iakovlev, A.; Broberg, A.; Stenlid, J.:” Fungal modification of the hydroxyl radical detector coumarin-3-carboxylic acid “, **(2003)**, vol. 46, No: 2, pp. 197-202.
- [93] Joel, A.J.; Ricardo L. A. D.; Marcelo, S.C.; Glaucius, O.; Corrêa, A.G.:” Preparation and evaluation of a coumarin library towards the inhibitory activity of the enzyme gGAPDH from *Trypanosoma cruzi* ”, *Braz. Chem. Soc.*, vol.16, No.4, **(2005)**.
- [94] Thati,B.; Noble, A.; Noble, B.; Walsh, M.; McCann, M.; Kavanagh, K.; Devereux, M.; Egan, D.:” In vitro anti-tumour and cyto-selective effects of coumarin-3-carboxylic acid and three of its hydroxylated derivatives, along with their silver-based complexes, using human epithelial carcinoma cell lines “, *Cancer Letters*, Volume 248, Issue 2, Pages 321-33.
- [95] Glowniak, K.; Matysik, G.; Bieganska, M.; Soczewinski, E.:” Gradient Thin-Layer Chromatography of Coumarins and Furocoumarins “, *Chromatographia*, Vol. 22, No. 7--12, December **(1986)**.
- [96] Swain,T.:” The Identification of Coumarins and Related Compounds by Filter-paper Chromatography “, *Paper Chromatography Of Coumarins*, Vol.53,**(1952)**, pp. 200-208.
- [97] Tosun, A.; Baba, M.; Okuyama, Toru.:” HPLC analysis of coumarins in Turkish Seseli species (Umbelliferae) “, *J Nat. Med.*, **(2007)**, 61:402–405.

- [98] Abu-Eittah, R.; El-Taw, B.A.H.:” The Electronic Absorption Spectra Of Some Coumarins. A Molecular Orbital Treatment “, *Can. J. Chem.*, 63, 1173 (1985).
- [99] Çamur, M.:” Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyanin Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması “, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [100] Kuş, N.:” Matriks İzole Kumarin Ve İzomerik Türevleri Dewar Kumarin Ve Konjuge Ketenin Yapısı Spektroskopik Özellikleri Ve Fotokimyasal Reaktivitesi Üzerinde Deneysel Ve Teorik Çalışmalar “, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, (2007).
- [101] Chang, C.J.; Floss, H.G.; Steck, W.:” Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy of coumarins. Carbon-13-proton long-range couplings “, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (8), 1337-1340.
- [102] Chang, C.J.:” Carbon-13-proton long-range couplings of phenols. Hydrogen bonding and stereospecificity “, *J. Org. Chem.*, 1976, 41 (10), pp 1881–1883.
- [103] Kupriyanova, G.S.:” Nmr Studies Of The Electronic Structure Of Coumarins “, *Journal Of Structural Chemistry*, Vol 38, No. 3, (1997).
- [104] Esenpınar, A. A.:” Mono Hidroksi-2H-1-Benzopiran-2-On Türevi Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi “, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [105] Cissé, L.; Tine, A.; Kaboré, L.; Saba, A.:” Mass Spectrometry Study of Coumarins: Correlation Between Charges of Atoms and Fragmentation Processes “, *Spectroscopy Letters*, 42:95–99, (2009).

- [106] Groves, M.J.:” Pharmaceutical Biotechnology ”, Second Edition, CRC, Taylor & Francis Group, 108-109.
- [107] PerkinElmer, Inc.:” An Introduction to Fluorescence Spectroscopy ”, United Kingdom, (2000).
- [108] Sherman, W.R.; Robins, E.;” Fluorescence of Substituted 7-Hydroxycoumarins “,*Anal. Chem.*, (1968), 40 (4), pp 803–805.
- [109] Kobayashi, N.; Fukuda, T.:” Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization “, Functional Dyes, *Sung-Hoon Kim, Editor* © (2006), Elsevier.
- [110] Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.; Schaumann, E. (Ed.):” Methods of Organic Chemistry”, *Houben Weyl*, George Thieme, Stuttgart, (1998), p. a) 717, b) 719.
- [111] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vols. 1–4, VCH, Weinheim, (1989–1996).
- [112] Nemykin, V.N.; Kobayashi, N.; Mytsyk, V.M.; Volkov, S.V.:” The Solid Phase, Room-Temperature Synthesis of Metal-free and Metallophthalocyanines, Particularly of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octacyanophthalocyanines “, *Chemistry Letters 2000*, Vol. 29 (2000) , No. 5, p.546.
- [113] Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.; Schaumann, E. (Ed.):” Methods of Organic Chemistry”, *Houben Weyl*, George Thieme, Stuttgart, (1998), p. a) 784, b) 785

- [114] Jung, K.S.; Kwon, J.H.; Park, S.S.; Son, W.H.:” Process and Apparatus for Preparing Metal or Nonmetal Phthalocyanine “, US Patent 2007/0181416, Aug. 9, **(2007)**.
- [115] Bogdal, D.:” Microwave-Assisted Organic Synthesis- One Hundred Reaction Procedures “, Elsevier, Volume 25, Uk, **(2005)**.
- [116] Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.; Schaumann, E. (Ed.):” Methods of Organic Chemistry”, *Houben Weyl*, George Thieme, Stuttgart, **(1998)**, p. 722-723.
- [117] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.1, VCH, Weinheim, **1989–1996**), p.27-44.
- [118] Odabaş, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.:” Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro-[3,2-d]furan-7,10-diyl “, *Polyhedron*, 26 **(2007)**, 3505–3512.
- [119] Ozan, N.; Bekaroğlu, Ö.:” Synthesis and characterization of a triazine containing three Phthalocyanines “, *Polyhedron*, 22 **(2003)**, 819-823.
- [120] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.1, VCH, Weinheim, **1989–1996**), p.21-23.
- [121] Wagner, H.J.; Loutfy, R.; Hsiao, C.K.:” Purification And Characterization Of Phthalocyanines “, *Journal Of Materials Science*, 17 **(1982)**, 2781-2791.

- [122] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol.4, VCH, Weinheim, (1989–1996), p.27-44.
- [123] Cai, J.; Wang, J.; Huang, J.; Chen, N.:” The ring-substituted phthalocyanines and its metal complexes: Crystal structure of 1, 4,8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxyphthalocyanine-copper(II) “,*Chinese Science Bulletin*, Vol. 47, No.8 (2001), pp.644-646.
- [124] Poncei, A.; Sánchez, M.E.; Vergara.; Ortiz, M.A.:” Study Of Metallic-Phthalocyanines By Transmission Electron Microscopy And Atomic Force Microscopy “, *Acta Microscópica*, Vol. 14, Nos. 1 Y 2, (2005), Pp. 22-26.
- [125] Bağdır, B.:” Yeni Ftalosiyenin Sentezi Ve Karakterizasyonu ”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006).
- [126] Abramczyk, H.; Szymczyk, I.:” Aggregation of phthalocyanine derivatives in liquid solutions and human blood “, *Journal of Molecular Liquids*, 110 (2004), 51–56.
- [127] Schutte, W.J.; Reibach, M.S.; Sluyters, J.H.:” Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution “, *J. Phys. Chem.*, (1993), 97, 6069-6073.
- [128] Nostrum, C.F.; Picken, S.J.; Schouten, A.J.; Nolte, R.J.:” Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics “, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), 117, 9957-9965.
- [129] Ağırtaş, M.S.:” Non-aggregating phthalocyanines with bulky 2,4-di-tert-butylphenoxy-substituents “, *Dyes and Pigments*, 74 (2007), 490-493.

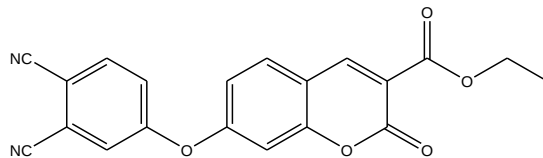
- [130] Çamur, M.; Bulut, M.:” The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties “, *Dyes and Pigments*, 77 (2008), pp. 165-170.
- [131] Çakıcı, H.; Esenpınar, Al.A.; Bulut, M.:” Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin ”, *Polyhedron*, 27 (2008), 3625–3630.
- [132] Liu, M.O.; Tai, C.H.; Hu, A.T.:” The fluorescent and photoelectric conversion properties of phthalocyanine–perylene tetracarboxylic complexes “, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004), 193–200.
- [133] Çamur, M.; Bulut, M.; Kandaz, M.; Güney, O.:” Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives “, *Supramolecular Chemistry*, (2009), 1–9.
- [134] Esenpınar, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.:” Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives “, *Polyhedron*, 28 (2009) 33–42.
- [135] Hamuryudan, E.:” Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyanin, Oksim Ve Kompleksleri “, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1994).
- [136] Srinivasan, N.; Haney, C.A.; Lindsay, J.S.; Zhang, W.; Chait, B.T.:” Investigation Of MALDI-TOF Mass Spectrometry Of Diverse Synthetic Metalloporphrins, Phthalocyanines And Multiporphrin Arrays “, *Journal Of Porphrins And Phthalocyanines*, 3, 283-291, (1999).
- [137] Dudreva, B.; Grande, S.:” Nmr Investigations Of Phthalocyanine “, *Journal De Physique Colloque C2, No 4, Tome 33, April* (1972), Page C2-183.

- [138] Chauke, V.P.:” Synthesis, Photochemical And Photophysical Properties Of Gallium And Indium Phthalocyanine Derivatives “, Yüksek Lisans Tezi, Rhodes University, January (2008).
- [139] Moser, F. H.; Thomas, A.L.” Phthalocyanine Compounds ”, *American Chemical Society Monograph Series*, New York, *Chapman & Hall, Ltd.*, Reinhold Publishing Corporation, (1963).
- [140] Çamur, M.; Bulut, M.; Kandaz, M.; Güney, O.:” Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents “,*Polyhedron*, 28 (2009) 233–238.
- [141] El-Bosaty, A.B.; El-Brolossy, T.A.; Abdalla, S.; Negm, S.; Abdella, R.A.; Talaat, H.:” Surface Plasmon – Cobalt Phthalocyanine Sensor for NO₂ gas “, *Egypt. J. Solids*, Vol. (29), No. (1), (2006).
- [142] Kato, T.; Iwata, N.; Yamamoto, H.:” Electrochromic properties of Phthalocyanine derivative Langmuir -Blodgett films “, *Advanced Nanomaterials and Nanodevices*, China, 10–14 June (2002).
- [143] Fuxi, G.:” Some considerations of organic materials for high density optical disk data storage “,*Chinese Science Bulletin*, Vol. 45, No.6, March (2000).
- [144] Durmuş, M.:” Yeni Tip Periferal Ve Nonperiferal Alkoksi Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması”, *Doktora Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, (2004).
- [145] Dahlen, M.A.:” The Phthalocyanines: A New Class Of Synthetic Pigments And Dyes “, *Industrial And Engineering Chemistry*, Vol. 31, No. 7 Pp. 847-838.

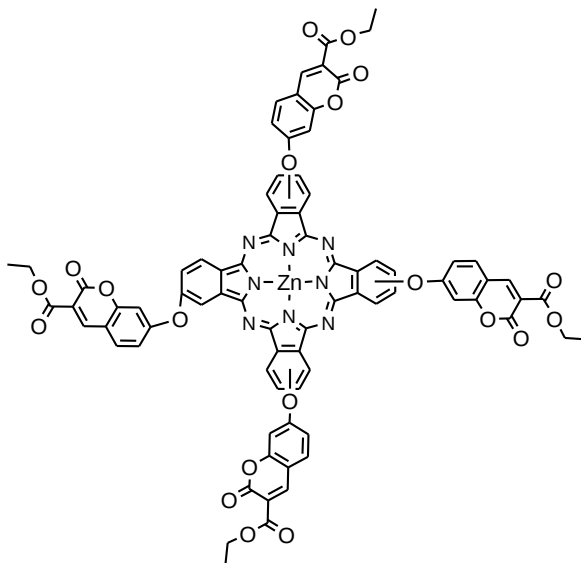
- [146] Torre, S.F.:” Process For Phthalocyanine Green Pigment “, US Patent 4236933, Dec. 2, (1980).
- [147] Tunçer, S.:” Yeni Sentezlenmiş Işığa Duyarlı Maddeler (Fotosensitayzırlar) Kullanarak Uygulanan Fotodinamik Terapinin Serviks Epitelyal Karsinoma Ve Mezotelyoma Hücrelerine Etkisi “, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Gebze, (2007).
- [148] Robert, D.; George, A.W.S.:” Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines “, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Volume 32, Issue 2, (1995), Pages 495 – 498.
- [149] Young, J.G.; Onyebuagu, W.:” Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines “, *J. Org. Chem.*, (1990), 55 (7), pp 2155–2159.
- [150] Gürol, İ.; Durmuş, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T.:” Synthesis, Photophysical And Photochemical Properties Of Substituted Zinc Phthalocyanines”, *Dalton Transaction*, (2007), 3782-3791.

EK

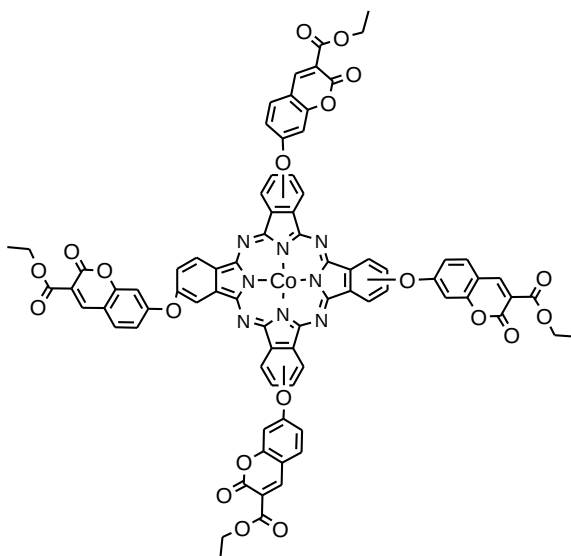
YENİ SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KİMYASAL YAPILARI



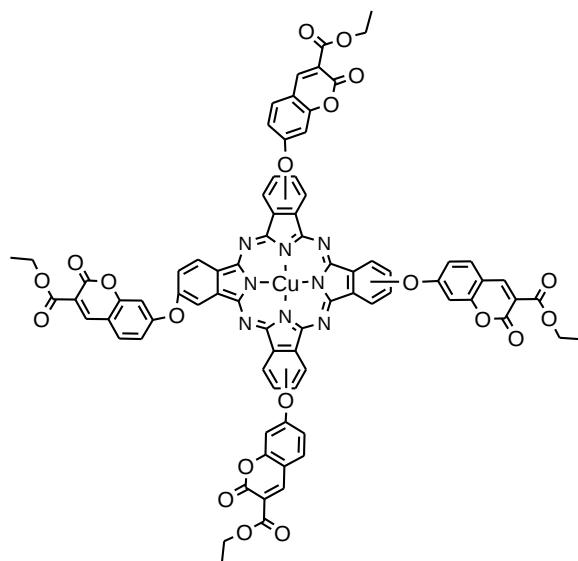
Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (9)



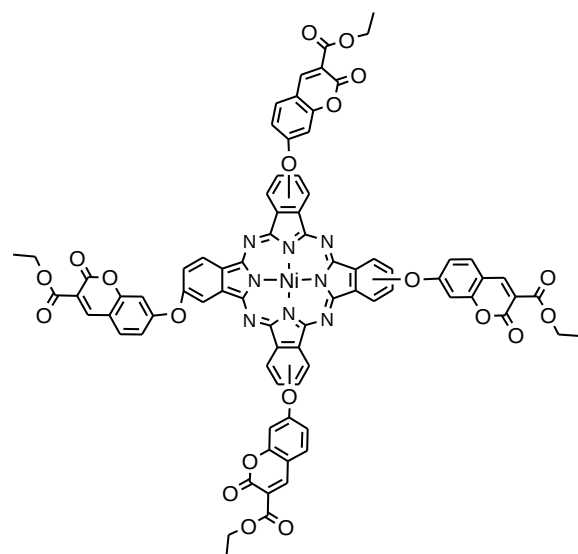
2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato çinko (II) (10)



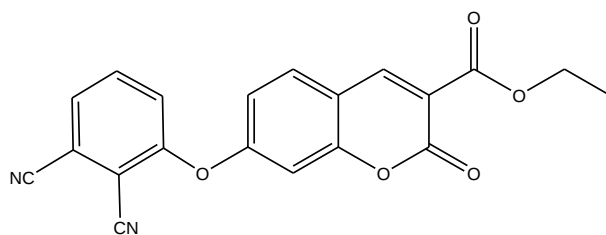
2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato kobalt (II) (11)



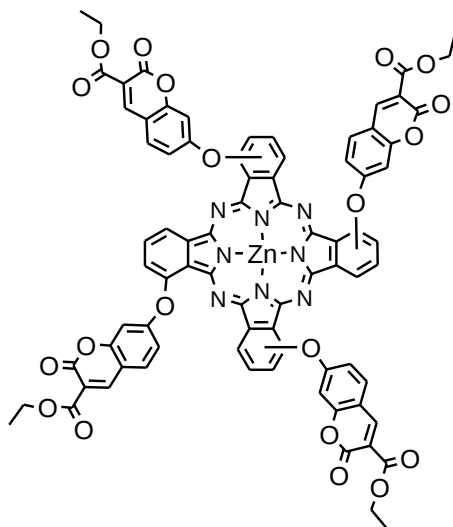
2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato bakır
(II) (12)



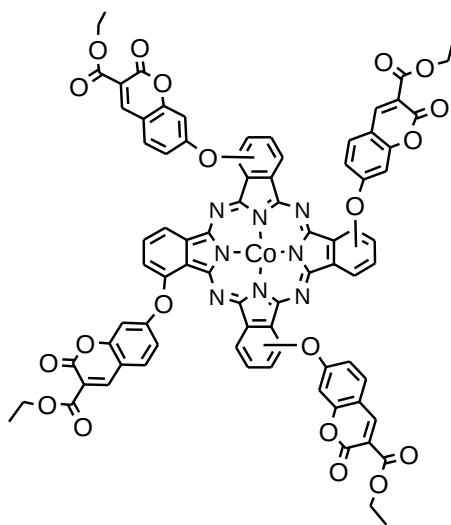
2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato nikel
(II) (13)



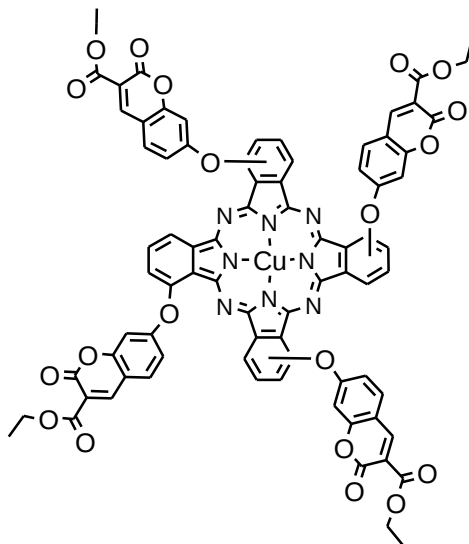
Etil 7-(2,3-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat (14)



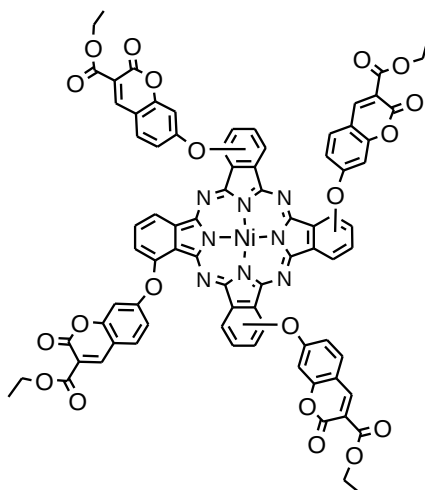
1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato çinko (II) (15)



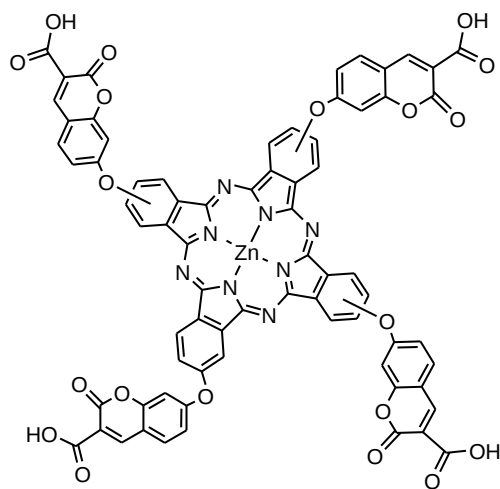
1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyaninato kobalt (II) (16)



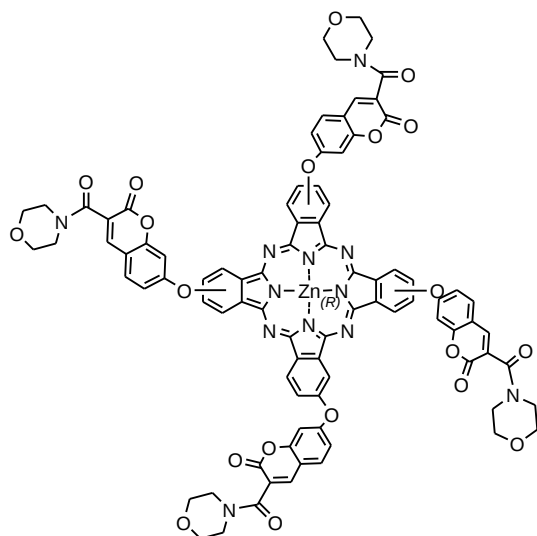
1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato bakır
(II) (17)



1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilat]ftalosiyanimato nikel
(II) (18)



2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[etil 7-oksokumarin-3-karboksilik asit]ftalosiyanimato çinko (II) (19)



2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-[7-oksokumarin-3-(morfolin-4-karbonil)]ftalosiyanimato çinko(II) (20)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Eyüp DUR

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 02.03.1985

Medeni Durumu: Bekar

EĞİTİM DURUMU:

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Organik Kimya

(2007-2009)

Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

(2003–2007)