



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**POLAR GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

BAYBARS KÖKSOY

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa BULUT

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

İSTANBUL, 2015



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL
AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF
PHTHALOCYANINE COMPOUNDS
INCLUDING POLAR GROUPS

BAYBARS KÖKSOY

Ph.D. THESIS

Department of Chemistry

Thesis Supervisor

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Thesis CO- Supervisor

Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

ISTANBUL, 2015

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Baybars KÖKSOY'un "POLAR GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tez çalışması, 07 Mayıs 2015 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa BULUT

(Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

(Üye)

Sakarya Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit SALAN

(Üye)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Belkıs Bilgin ERAN

(Üye)

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Zafer ODABAŞ

(Üye)

Marmara Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.05.2015 tarih ve

2015/11-02 sayılı kararı ile Baybars KÖKSOY'un Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof.Dr. Uğur YAHŞİ

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, tez çalışmamın seçilmesinde, planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her konuda yardımcı olan sevgili büyüğüm ve tez danışmanım Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a

Tezimin fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalarıyla ilgili kısmında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yol gösteren ve yardımcı olan ikinci tez danışmanım Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a

Özellikle doktoramın ilk yıllarında laboratuvar çalışmalarında tecrübe bilgi ve birikimleriyle bana yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Selçuk ALTUN'a ve Doç.Dr. Zafer ODABAŞ'a

Gerek tez yazım aşamamda gerekse laboratuvar deneylerinde bana yardımları dokunan değerli arkadaşım Tolga ERDOĞAN'a

Tez konumdaki çalışmalarımı FEN-C-DRP-140312-0050 numaralı projeyle destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne

Tez çalışmalarım esnasında sabırla, sevgisiyle, ilgisiyle yanımda olan her konuda bana anlayış gösteren her daim desteğini benden esirgemeyen sevgili nişanlım Meryem AYGÜN'e

Dünyaya geldiğim andan şüana gelmemi sağlayan, eğitim hayatım boyunca arkamda olan bana güvenen ve her zaman yanımda olan en büyük destekçim canım AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

BAYBARS KÖKSOY

İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
YENİLİK BEYANI	viii
SEMBOLLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ.....	xxxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyeninler	1
1.1.1. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
1.1.2. Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	4
1.1.3. Ftalosiyeninlerin Türevleri	12
1.1.3.1. Monomerik ftalosiyeninler	12
1.1.3.2. Dimerik ftalosiyeninler.....	17
1.1.4. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	23
1.2. Kumarinler.....	30
1.2.1. Kumarinler Hakkında Genel Bilgi.....	30
1.2.2. Kumarinlerin sınıflandırılması	30
1.2.3. Kumarinlerin Sentez Metodları	31
1.2.4. Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri	37

1.2.5. Kumarinlerin Kullanım Alanları	43
1.3. Sonogashira Çapraz Kenetleme Reaksiyonu	44
1.3.1. Kenetleme Reaksiyonları.....	44
1.3.2. Sonogashira Reaksiyonunun Ftalosiyanınlerde Kullanımı	48
1.4. Fotodinamik Terapi (PDT)	49
1.4.1. Fotodinamik Terapinin Tarihçesi	51
1.4.2. Fotoduyarlaştırıcılar	54
2. MATERYAL VE YÖNTEM	56
2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar	57
2.2. Ftalonitril ve Ftalosiyanınlerin Sentezi	59
2.2.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)	59
2.2.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)	60
2.2.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3).....	61
2.2.4. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (4).....	61
2.2.5. 3-Nitroftalimid sentezi (5)	62
2.2.6. 3-Nitroftalamid sentezi (6)	62
2.2.7. 3-Nitroftalonitril sentezi (7).....	63
2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi (8).....	64
2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9)	64
2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10)	65
2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril sentez (11).....	65
2.2.12. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12).....	66
2.2.13. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13).....	71
2.2.14. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14)	76
2.2.15. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15)	81

2.2.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (16)..	86
2.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (17)	89
2.2.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (18).....	93
2.2.19. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (19)..	97
2.2.20. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (20)	101
2.2.21. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (21).....	105
2.2.22. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4- (hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22).....	109
2.2.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4- (hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoçinko(II) (23).....	114
2.2.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4- (hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoindiyum(III)klorür (24)	117
2.2.25. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (25) ..	121
2.2.26. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (26)	125
2.2.27. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (27).....	129
2.2.28. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28)	134
2.2.29. 4-[7-Oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29).....	140
2.2.30. 3-[7-Oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30).....	146
2.2.31. 7-Propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31)	152
2.2.32. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyeninatoçinko(II) (32).....	158

2.2.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (33).....	162
2.2.34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (34).....	166
2.2.35. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (35).....	170
2.2.36. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoçinko(II) (36)	174
2.2.37. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37)	174
2.2.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (38).....	178
2.2.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39).....	182
3. BULGULAR VE SONUÇ	187
3.1. Deneyisel Sonuçlar	189
3.1.1. Sentezlenen ftalosiyanimato bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi.....	189
3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri.....	189
3.1.1.2. Fotokimyasal ölçümler	200
3.1.2. Verilerin Değerlendirilmesi	229
3.2. Tartışma	233
4. SONUÇLAR	244
KAYNAKÇA	257

ÖZET

POLAR GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyanın molekülü ve onun türevleri son yüzyılın ilk zamanlarındaki keşfinden beri önemli boya ve pigment sınıfı moleküllerdir. 18 π elektron sistemine sahiptirler ve aromatik özellik gösterirler. Ftalosiyanınların ve metallifthalosiyanınların en büyük dezavantajı, su veya organik solventlerdeki zayıf çözünürlükleridir. Ftalosiyandaki benzen yapısına periferik ve/veya nonperiferikline uygun fonksiyonel gruplar yerleştirilerek protik ve protik olmayan çözücülerde çözünürlüğünün artırılabilmesi bulunmuştur.

Metallifthalosiyanın komplekslerinin görünür ışık kırmızı bölgesinde yoğun absorpsiyona sahip olmaları bu bileşiklerin kanserin fotodinamik tedavisi için son derece umut verici fotoduyarlaştırıcılar olduklarını göstermektedir. Ftalosiyanınlar, yüksek triplet hal kuantum verimleri, uzun süre triplet ömürleri ve etkili singlet oksijen üretebilme kapasitelerinden dolayı uygun fotoduyarlaştırıcı adaylarıdır.

Kumarinler, bir benzen ve piron halkasından oluşan heterohalkalı bileşiklerdir ve biyolojik aktivitelerinden dolayı önemli organik bileşiklerdir. Bu çalışmada 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin bileşiği yüksek floresans özelliği ve fotodinamik terapi de takip edilebilme özelliği gösterebileceğinden dolayı seçilmiştir.

Bu çalışmada, fenol, iyot ve kumarin grubu taşıyan yeni ftalosiyanınlar sentezlendi ve karakterize edildi. Ayrıca, bu bileşiklerin fotoduyarlaştırıcı olarak kanserin fotodinamik tedavisinde aktivitesini anlamak için fotofizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF PHTHALOCYANINE COMPOUNDS INCLUDING POLAR GROUPS

Phthalocyanine molecule and its derivatives have been an important class of dyes and pigments since their first synthesis early in the last century. They have 18 π electron systems and they are a class of aromatic compounds. A major disadvantage of phthalocyanines and metallophthalocyanines is their low solubility in organic solvents or in water. It has been found that suitable functional groups on the peripheral and/or non-peripheral benzene rings of the phthalocyanine structure can improve the solubility in protic or nonprotic solvents.

Metallophthalocyanine complexes have been proved as highly promising photosensitizers for photodynamic therapy due to their intense absorption in the red region of the visible light. They are appropriate candidates as photosensitizers due to their high triplet state quantum yields, long triplet lifetimes and effectively singlet oxygen generation capability.

Coumarins are heterocyclic molecules which consist of a benzene and a pyrone ring and very important organic compounds because of their biological activity. In this study, 7-hydroxy-3-(4-thiomethylphenyl)coumarin have been chosen due to their high fluorescence and imaging properties to photodynamic therapy

Additionally, we also synthesized and characterized new phthalocyanines bearing phenol, iodine and coumarine groups, we investigated their photophysicochemical properties for the determination of photodynamic therapy activity as photosensitizers.

YENİLİK BEYANI

Bu doktora çalışmasında fotodinamik terapide kullanılabilecek fotoduyarlaştırıcıların sentezlenmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda polar solventlerde çözünen 18 adet ftalosiyanın elde edilmiş, saflaştırılmış ve yapıları FT-IR, UV-Visible, Floresans, MALDI-TOF kütle spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. Metalsiz ftalosiyanın türevleri dışındaki bütün ftalosiyaninler yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptir. Ayrıca özellikle sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonu ile ftalosiyaninler üzerine kumarin bileşiklerinin modifiye edilmesi literatürde bulunmamaktadır ve bu tezden çıkacak çalışmayla literatüre kazandırılacaktır. Sentezlenen ftalonitril ve ftalosiyanın bileşikleri orjinaldir ve aşağıda yeni ftalosiyanın bileşiklerinin kabaca esame listesi bulunmaktadır. Bu orijinal bileşiklerin açık yapıları tezin en sonunda belirtilmiştir(sayfa 245-255).

1) Ftalosiyanın öncü bileşikleri olan 4-(2-hidroksietil)fenoksietanol ve 7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin ftalonitril türevleri **(12, 13, 14, 15, 28, 29,30)** ile Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunda kullanılan 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin **(31)**.

2) Periferal, nonperiferal, klorokta ve okta 4-(2-hidroksifenil)etanol bileşiği içeren metalsiz **(16, 19, 22, 25)**, çinko **(17, 20, 23, 26)** ve indiyum **(18, 21, 24, 27)** ftalosiyaninler.

3) Periferal tetra iyot grubu içeren çinko ve indiyum ftalosiyaninler **(36, 37)**.

4) Periferal ve nonperiferal 7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin bileşiği içeren çinko ve indiyum ftalosiyaninler **(32, 33, 34, 35)**.

5) Sonogashira çapraz kenetleme ürünü 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin içeren çinko ve indiyum ftalosiyaninler **(38, 39)**.

MAYIS, 2015

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Baybars KÖKSOY

SEMBOLLER

α :	Alfa
β :	Beta
γ :	Gama
λ :	Lamda
ϵ :	Epsilon
δ :	Kimyasal kayma
ppm:	Milyonda bir
o:	Orto
s:	Singlet
d:	Dublet
m:	Multiplet
dd:	Double dublet
t:	Triplet
π :	Pi bağı moleküler orbitali
n:	Bağ yapmamış moleküler orbital
nm:	Nanometre
cm:	Santimetre
mL:	Mililitre
g:	Gram
mg:	Miligram
dak:	Dakika
$^{\circ}\text{C}$:	Santigrat derece
rt:	Oda koşulları
M:	Metal

Zn:	Çinko
In:	İndiyum
Mg:	Magnezyum
Co:	Kobalt
Lu:	Lutesyum

KISALTMALAR

DMF:	N,N-dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DMAE:	N,N-dimetilaminoetanol
THF:	Tetrahidrofuran
DCM:	Dikolorometan
DBU:	1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
PDT:	Fotodinamik terapi
Pc:	Ftalosiyanin
FD:	Fotoduyarlaştırıcı
DPBF:	1,3-Difenilizobenzofuran
HIV:	Human Immunodeficiency Virus
HOMO:	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO:	En düşük enerjili boş moleküler orbital
FT-IR:	Fourier transform infrared spektroskopisi
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI-TOF:	Matrix asisted laser desorption ionization
Ac₂O:	Asetik anhidrit
UV-vis:	Ultraviyole Spektroskopisi
DHB:	2,5-Dihidroksibenzoik asit
MeONa:	Sodyum metoksi
Zn(OAc)₂·2H₂O:	Çinko asetat dihidrat
In(OAc)₃:	İndiyum asetat
Et:	Etil

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1. Ftalosiyanin, Porfirin, Hemoglobin ve Klorofil-A bileşiklerinin yapıları	1
Şekil 1.2. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	2
Şekil 1.3. Bazı suda çözünen ftalosiyaninlerin yapıları	3
Şekil 1.4. Ftalosiyanin kristalinin yapısı ve ORTEP diyagramı	4
Şekil 1.5. Ftalosiyanin ^1H -NMR örneği	5
Şekil 1.6. Ftalosiyanin ^{13}C -NMR örneği	6
Şekil 1.7. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin elektronik geçişleri	7
Şekil 1.8. A) Mn(III) ftalosiyaninin DMF içerisindeki UV-Visible spektrumu, B) Mn(III) ftalosiyaninin kloroform içerisindeki UV-Visible spektrumu.....	8
Şekil 1.9. Co(II), Zn(II), Mg(II), Al(III), Ga(III), In(III) ftalosiyaninlerine örnek UV-Visible grafikleri.....	9
Şekil 1.10. MALDI-TOF cihazının genel görüntüsü ve numunelerin verildiği hedef (target) aparatı.....	10
Şekil 1.11. MALDI çalışma prensibi şematik gösterimi	11
Şekil 1.12. Bazı sık kullanılan MALDI-TOF matrisleri	12
Şekil 1.13. Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere örnek.....	13
Şekil 1.14. Okta-sübstitüe ftalosiyaninlere örnek	14
Şekil 1.15. Eksenel ftalosiyaninlere örnek	15
Şekil 1.16. Eksenel silisyum ftalosiyaninlere örnek	15
Şekil 1.17. Subftalosiyaninlere örnek.....	16
Şekil 1.18. Süperftalosiyaninlere örnek	17
Şekil 1.19. Sandwich ftalosiyaninlere örnekler	18
Şekil 1.20. Sepet Tipi (Ball-Type) ftalosiyaninlere örnek	19

Şekil 1.21. Kapaklı (Clamshell) ftalosiyaniinlere örnek	19
Şekil 1.22. Polimerik ftalosiyaniinlere örnek	20
Şekil 1.23. Okso köprülü ftalosiyaniinlere örnek	21
Şekil 1.24. Benzen köprülü ftalosiyaniinlere örne	22
Şekil 1.25. Alkin köprülü ftalosiyaniinlere örnek	22
Şekil 1.26. PDT'ye uygun ftalosiyaniinlere bir örnek.....	23
Şekil 1.27. Katalizör olarak kullanılan ftalosiyaniinlere bir örnek	24
Şekil 1.28. Boya olarak kullanılan ftalosiyaniinlere bir örnek.....	25
Şekil 1.29. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyaniinlere bir örnek	26
Şekil 1.30. Mikroskop altında sıvı kristal görünümü	26
Şekil 1.31. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaniinlere bir örnek.....	27
Şekil 1.32. Langmuir-Blodgett film özelliği gösteren ftalosiyaniinlere bir örnek	28
Şekil 1.33. Gaz Sensör özelliği gösteren ftalosiyaniinlere bir örnek	29
Şekil 1.34. Bazı bilinen kumarinlerin yapıları	31
Şekil 1.35. Perkin Reaksiyonu ile Kumarinlerin Genel Sentezi.....	32
Şekil 1.36. Perkin reaksiyonu mekanizmasının şematik olarak açıklanması-1.....	32
Şekil 1.37. Perkin reaksiyonu mekanizmasının şematik olarak açıklanması-2.....	33
Şekil 1.38. Bazı Perkin reaksiyonu ile elde edilen kumarinlerin sentezi, A;[45], B;[46], C;[47], D;[48]	33
Şekil 1.39. Knoevenagel sentezi ile kumarinlerin genel sentezi	34
Şekil 1.40. Knoevenagel reaksiyonun mekanizması	34
Şekil 1.41. Knoevenagel reaksiyonu ile elde edilen kumarinlere örnekler A;[49], B ;[50]	35
Şekil 1.42. Pechmann reaksiyonu ile genel kumarin sentezi	35
Şekil 1.43. Pechmann Kumarin Sentezi mekanizması ve şeması	36
Şekil 1.44. Çeşitli Perkin reaksiyonlarına örnekler	37

Şekil 1.45. Kumarin FT-IR spektrumuna bir örnek	38
Şekil 1.46. Kumarin UV-visible spektrumuna bir örnek.....	39
Şekil 1.47. Kumarin ¹ H-NMR Sspektrumuna bir örnek	40
Şekil 1.48. 7. pozisyonunda elektron salıcı sübstitüent bulunduran kumarinler için elektron delokalizasyonunun gösterimi	41
Şekil 1.49. 7.pozisyonda elektron salıcı 3. pozisyonunda elektron çekici grup bulunduran kumarinlerdeki elektron delokalizasyonunun şematik gösterimi	42
Şekil 1.50. Kumarin floresans spektrumuna bir örnek.....	42
Şekil 1.51. Çeşitli biyolojik aktiviteleri kanıtlanmış kumarin türevleri	43
Şekil 1.52. Boyar madde ve metal sensör özellikleri gösteren kumarin türevleri.....	44
Şekil 1.53. Sonogashira kenetleme reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.....	46
Şekil 1.54. Bakırsız-Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunun işleyişinin şematik gösterimi	48
Şekil 1.55. Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonuyla sentezlenen ftalosiyanimler ..	49
Şekil 1.56. Pre-kanser evresinde bulunan deri lezyonunun PDT tedavisinden önceki ve sonraki görüntüleri.....	51
Şekil 1.57. Jablonski Diagramı.....	52
Şekil 1.58. PDT etki mekanizması; Tip I ve Tip II	53
Şekil 1.59. Singlet oksijenin etkileştiği biyomoleküllerden bazıları.....	54
Şekil 1.60. PDT’de fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılan ve ilaç olan bazı bileşiklerin isimleri ve açık yapıları	55
Şekil 2.1. 4-Nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin sentez şeması	59
Şekil 2.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi	60
Şekil 2.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.....	60
Şekil 2.4. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	61

Şekil 2.5. 3-Nitroftalikanhidrit bileşiğinin sentez	62
Şekil 2.6. 3-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi	62
Şekil 2.7. 3-nitroftalamid bileşiğinin sentezi	63
Şekil 2.8. 3-nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	63
Şekil 2.9. 4,5-Dikloroftalikanhidrit bileşiğinin sentezi	64
Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi	64
Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi.....	65
Şekil 2.12. 4,5-Dikloroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	65
Şekil 2.13. 4-(hidroksietil)fenoksi grubu içeren ftalonitrillerin ve ftalosiyanınların sentez şeması	66
Şekil 2.14. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin sentezi	67
Şekil 2.15. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 2.16. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu	68
Şekil 2.17. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)	69
Şekil 2.18. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin	69
Şekil 2.19. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin	70
Şekil 2.20. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin sentezi	71
Şekil 2.21. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin FT-IR spektrumu	72
Şekil 2.22. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu	73
Şekil 2.23. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)	74
Şekil 2.24. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)	74

Şekil 2.25. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)	75
Şekil 2.26. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin sentezi.....	76
Şekil 2.27. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril(14) bileşiğinin FT-IR spektrumu	77
Şekil 2.28. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin DMSO içerisinde 1x10 ⁻⁵ M derişimde alınan UV-Visible spektrumu.....	78
Şekil 2.29. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum).....	79
Şekil 2.30. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi).....	79
Şekil 2.31. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi).....	80
Şekil 2.32. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin sentezi.....	81
Şekil 2.33. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu	82
Şekil 2.34. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin DMSO içerisinde 1x10 ⁻⁵ M derişimde alınan UV-Visible spektrumu	83
Şekil 2.35. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)	84
Şekil 2.36. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin d-CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)	84
Şekil 2.37. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin.....	85
Şekil 2.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (16) bileşiğinin sentezi	86
Şekil 2.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (16) bileşiğinin FT-IR spektrumu	87

Şekil 2.40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (16) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	88
Şekil 2.41. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (16) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	89
Şekil 2.42. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (17) bileşiğinin sentezi	90
Şekil 2.43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (17) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 2.44. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMSO içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	92
Şekil 2.45. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (17) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	93
Şekil 2.46. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (18) bileşiğinin sentezi.....	94
Şekil 2.47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (18) bileşiğinin FT-IR spektrumu	95
Şekil 2.48. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III) klorür (18) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	96
Şekil 2.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III) klorür (18) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu.....	97
Şekil 2.50. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (19) bileşiğinin sentezi	98
Şekil 2.51. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (19) bileşiğinin FT-IR spektrumu	99

Şekil 2.52. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (19) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV- Visible spektrumu	100
Şekil 2.53. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (19) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	101
Şekil 2.54. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (20) bileşiğinin sentezi	102
Şekil 2.55. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (20) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 2.56. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (20) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV- Visible spektrumu.....	104
Şekil 2.57. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (20) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	105
Şekil 2.58. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (21) bileşiğinin sentezi.....	106
Şekil 2.59. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (21) bileşiğinin FT-IR spektrumu	107
Şekil 2.60. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (21) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	108
Şekil 2.61. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato indiyum(III)klorür (21) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	109
Şekil 2.62. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiğinin sentezi.....	110
Şekil 2.63. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	111

Şekil 2.64. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	112
Şekil 2.65. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiğinin THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	113
Şekil 2.66. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	113
Şekil 2.67. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoçinko(II) (23) bileşiğinin sentezi.....	114
Şekil 2.68. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoçinko(II) (23) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	115
Şekil 2.69. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninato çinko(II) (23) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	116
Şekil 2.70. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi] ftalosiyeninato çinko(II) (23) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	117
Şekil 2.71. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoindiyum(III)klorür (24) bileşiğinin sentezi	118
Şekil 2.72. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoindiyum(III)klorür (24) bileşiğinin FT-IR spektrumu	119
Şekil 2.73. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoindiyum(III)klorür (24) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	120

Şekil 2.74. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (24) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	121
Şekil 2.75. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin sentezi	122
Şekil 2.76. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin FT-IR spektrumu	123
Şekil 2.77. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	124
Şekil 2.78. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	125
Şekil 2.79. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (26) bileşiğinin sentezi	126
Şekil 2.80. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (26) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 2.81. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (26) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	128
Şekil 2.82. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (26) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	129
Şekil 2.83. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin sentezi.....	130
Şekil 2.84. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin FT-IR spektrumu	131
Şekil 2.85. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	132

Şekil 2.86. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	133
Şekil 2.87. 7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin grubu içeren ftalonitrillerin ve ftalosiyanimlerin sentez şeması	134
Şekil 2.88. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin sentezi	135
Şekil 2.89. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin FT-IR spektrumu	136
Şekil 2.90. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	137
Şekil 2.91. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyondaki floresans spektrumu	137
Şekil 2.92. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1(Genel spektrum)	138
Şekil 2.93. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)	138
Şekil 2.94. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)	139
Şekil 2.95. 7-Hidroksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	140
Şekil 2.96. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin sentezi .	141
Şekil 2.97. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin FT-IR spektrumu	142
Şekil 2.98. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	143
Şekil 2.99. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin DMF çözücü içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu.....	143

Şekil 2.100. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum).....	144
Şekil 2.101. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi).....	144
Şekil 2.102. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi).....	145
Şekil 2.103. 4-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	146
Şekil 2.104. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin sentezi	147
Şekil 2.105. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin FT-IR spektrumu	148
Şekil 2.106. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	149
Şekil 2.107. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin DMF çözücü içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu.....	149
Şekil 2.108. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum).....	150
Şekil 2.109. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi).....	150
Şekil 2.110. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ¹ H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi).....	151
Şekil 2.111. 3-[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	152
Şekil 2.112. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin sentezi.....	153
Şekil 2.113. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin FT-IR spektrumu	154
Şekil 2.114. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenil kumarin (31) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu	155

Şekil 2.115. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu	155
Şekil 2.116. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1 (Genel spektrum).....	156
Şekil 2.117. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi).....	156
Şekil 2.118. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi).....	157
Şekil 2.119. 7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	158
Şekil 2.120. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (32) bileşiğinin sentezi	159
Şekil 2.121. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (32) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	160
Şekil 2.122. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (32) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	161
Şekil 2.123. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (32) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	162
Şekil 2.124. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (33) bileşiğinin sentezi.....	163
Şekil 2.125. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (33) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	164
Şekil 2.126. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato indiyum(III) asetat (33) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	165

Şekil 2.127. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (33) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	166
Şekil 2.128. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (34) bileşiğinin sentezi.....	167
Şekil 2.129. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (34) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	168
Şekil 2.130. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (34) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	169
Şekil 2.131. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (34) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	170
Şekil 2.132. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (35) bileşiğinin sentezi.....	171
Şekil 2.133. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (35) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	172
Şekil 2.134. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato indiyum(III) asetat (35) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	173
Şekil 2.135. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (35) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	174
Şekil 2.136. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin sentezi	175
Şekil 2.137. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	176

Şekil 2.138. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	177
Şekil 2.139. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	178
Şekil 2.140. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (38) bileşiğinin sentezi.....	179
Şekil 2.141. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (38) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	180
Şekil 2.142. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (38) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu.....	181
Şekil 2.143. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (38) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	182
Şekil 2.144. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39) bileşiğinin sentezi.....	183
Şekil 2.145. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	184
Şekil 2.146. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (39) bileşiğinin DMF içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu	185
Şekil 2.147. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(<i>p</i> -tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu	186
Şekil 3.1. (16) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	190
Şekil 3.2. (17) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	190

Şekil 3.3. (18) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	191
Şekil 3.4. (19) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	191
Şekil 3.5. (20) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	192
Şekil 3.6. (21) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	192
Şekil 3.7. (22) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	193
Şekil 3.8. (23) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	193
Şekil 3.9. (24) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	194
Şekil 3.10. (25) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	194
Şekil 3.11. (26) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	195
Şekil 3.12. (27) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrum	195
Şekil 3.13. (32) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	196
Şekil 3.14. (33) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan.....	196
Şekil 3.15. (34) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	197
Şekil 3.16. (35) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	197

Şekil 3.17. (36) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	198
Şekil 3.18. (37) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	198
Şekil 3.19. (38) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	199
Şekil 3.20. (39) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	199
Şekil 3.21. Fotofizikokimyasal ölçümlerin yapıldığı düzeneğin şeması.....	200
Şekil 3.22. Singlet oksijen kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.....	201
Şekil 3.23. (16) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü:DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	201
Şekil 3.24. (17) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü:DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	202
Şekil 3.25. (18) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	202
Şekil 3.26. (19) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	203
Şekil 3.27. (20) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	203
Şekil 3.28. (21) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	204
Şekil 3.29. (22) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	204
Şekil 3.30. (23) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	205

Şekil 3.31. (24) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	205
Şekil 3.32. (25) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	206
Şekil 3.33. (26) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	206
Şekil 3.34. (27) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	207
Şekil 3.35. (32) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	207
Şekil 3.36. (33) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	208
Şekil 3.37. (34) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	208
Şekil 3.38. (35) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	209
Şekil 3.39. (36) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	209
Şekil 3.40. (37) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	210
Şekil 3.41. (38) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	210
Şekil 3.42. (39) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	211
Şekil 3.43. Fotobozunma kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.....	212
Şekil 3.44. (16) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	212

Şekil 3.45. (17) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	213
Şekil 3.46. (18) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	213
Şekil 3.47. (19) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	214
Şekil 3.48. (20) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	214
Şekil 3.49. (21) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	215
Şekil 3.50. (22) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	215
.....	216
Şekil 3.51. (23) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	216
Şekil 3.52. (24) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	216
Şekil 3.53. (25) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	217
Şekil 3.54. (26) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	217
Şekil 3.55. (27) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M).....	218
Şekil 3.56. (32) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	218
Şekil 3.57. (33) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	219

Şekil 3.58. (34) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	219
Şekil 3.59. (35) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	220
Şekil 3.60. (36) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	220
Şekil 3.61. (37) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	221
Şekil 3.62. (38) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	221
Şekil 3.63. (39) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV- Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)	222
Şekil 3.64. Floresans kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları	223
Şekil 3.65. (16) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 642 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	223
Şekil 3.66. (17) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 650 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	224
Şekil 3.67. (19) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 658 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	224
Şekil 3.68. (20) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 667 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	225
Şekil 3.69. (22) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 643 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	225
Şekil 3.70. (23) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 650 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	226
Şekil 3.71. (25) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 640 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	226

Şekil 3.72. (26) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 656 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)	227
Şekil 3.73. (32) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 644 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)	227
Şekil 3.74. (34) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 656 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)	228
Şekil 3.75. (38) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 649 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)	228
Şekil 3.76. (16), (19), (22) ve (25) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	233
Şekil 3.77. (17), (20), (23) ve (26) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	234
Şekil 3.78. (18), (21), (24) ve (27) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	235
Şekil 3.79. (16), (17) ve (18) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	235
Şekil 3.80. (19), (20) ve (21) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	236
Şekil 3.81. (22), (23) ve (24) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	237
Şekil 3.82. (25), (26) ve (27) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	237
Şekil 3.83. (32) ve (33) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	238
Şekil 3.84. (34) ve (35) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	239
Şekil 3.85. (36) ve (37) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	239

Şekil 3.86. (38) ve (39) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	240
Şekil 3.87. (32) ve (34) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	241
Şekil 3.88. (33) ve (35) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	241
Şekil 3.89. (32), (36) ve (38) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	242
Şekil 3.90. (33), (37) ve (39) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları	243

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo 1.1. Bazı kenetleme reaksiyonlarının adı, reaktifleri ve reaksiyonda kullanılan katalizör çeşitleri..... 45

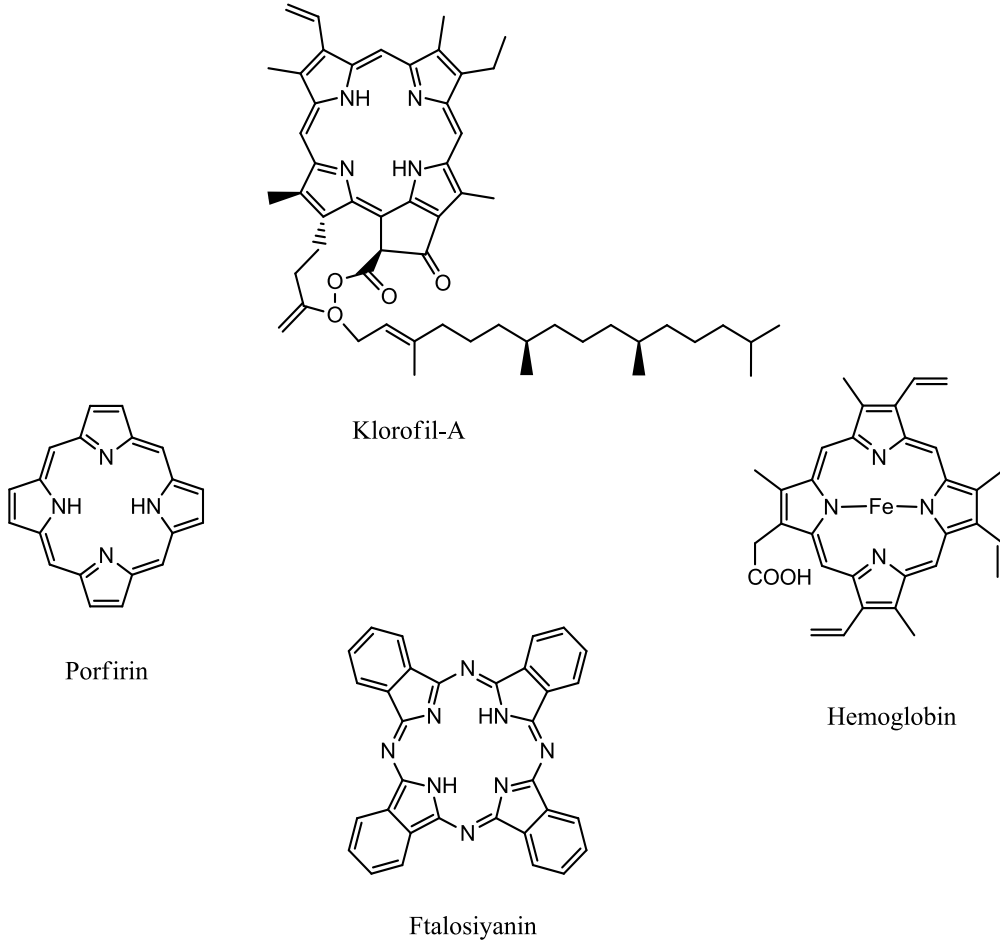
Tablo 3.1. Hidroksi grubu taşıyan ftalosiyanınların ölçüm değerleri 231

Tablo 3.2. İyot ve kumarin grubu taşıyan ftalosiyanınların ölçüm değerleri..... 232

1. GİRİŞ

1.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, mavi-yeşil renkli 18 π elektron sistemine sahip makrosiklik aromatik boyar maddelerdir ve yapısal olarak porfirin, hemoglobin, klorofil A gibi makrosiklik bileşiklere benzemelerine rağmen doğada sentezlenmezler, ancak sentetik yollarla elde edilebilirler. Porfirin ve benzer bileşiklerden farklı olarak ftalosiyaninlerde 4 adet pirol yapısına benzenler eklenmiştir ve bu 4 yapı birbirine aza köprüleriyle bağlıdır.



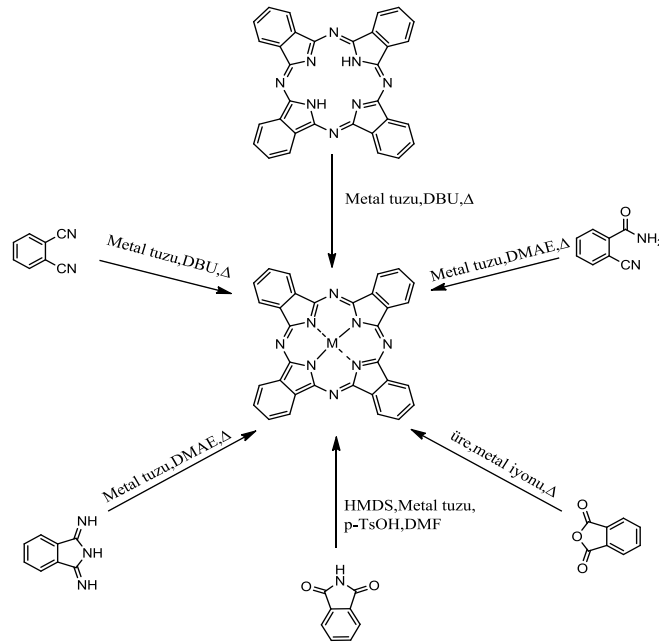
Şekil 1.1. Ftalosiyanin, Porfirin, Hemoglobin ve Klorofil-A bileşiklerinin yapıları

Ftalosiyaninlerin keşfi 1907 yılında tamamıyla tesadüfen olmuştur. Braun ve Therniac adlı bilim insanları asetik asit ve ftalimitten *o*-siyanobenzamid sentezlemek isterken koyu renkli bir yan ürün de elde etmişlerdir. Benzer şekilde 1927 yılında

Diesbach ve Von Der Weid te o-dibromobenzenin CuCN ile 200°C de ısıtılması esnasında mavi renkte bir yan ürün elde etmişler ancak elde edilen bu bileşikler tam olarak karakterize edilememiştir. Yaklaşık 6 sene sonra 1933 te Linstead ve arkadaşları bu yan ürünlerin ne olduklarını ve yapılarını tam olarak aydınlatmışlardır[1].

Ftalosiyeninlerin yapılarının aydınlatılmasıyla bu bileşik sınıfı ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Ftalosiyeninlerin merkezindeki boşluk periyodik cetveldeki birçok metal katyonunun bu oyuğa girmesine uygundur. Başlangıç yıllarında sadece boyar madde pigmenti olarak düşünülen ftalosiyeninlerin merkezine metal katyonlarının girmesiyle bu bileşiklerin birçok kullanım alanı ortaya çıkmıştır.

Ftalosiyeninlerin ilk elde edilişinden bugüne birçok sentez metodu bulunmuştur ancak günümüzde en çok kullanılan yöntem ftalonitril ve iminoisoindolin başlangıç bileşiklerinden sentezidir.



Şekil 1.2. Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

1.1.1. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Herhangi bir süstitüent içermeyen ftalosiyeninler, ısıya, asit-bazlara (HNO₃ hariç), yükseltgenme reaktiflerine (Seryum tuzları hariç) karşı karardır. Ancak ftalosiyeninde süstitüent bulunuyorsa bu süstitüentlere göre ftalosiyeninlerin

The figure displays two chemical structures of zinc-based macrocyclic complexes, each with four R substituents at the meso positions.

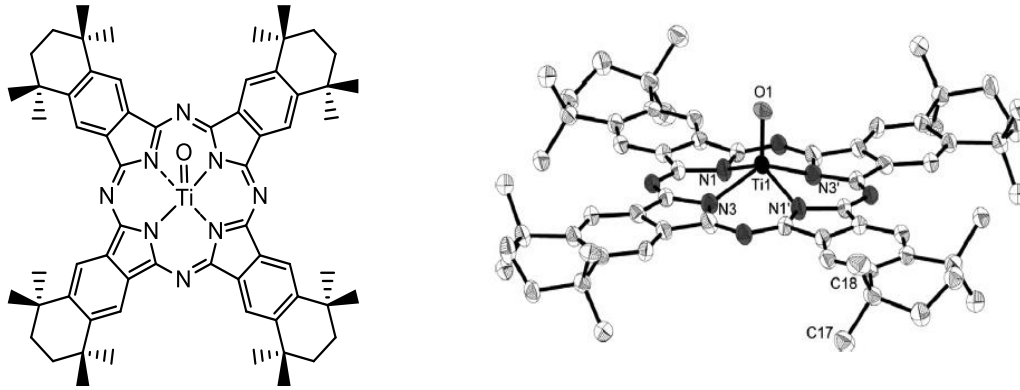
Left Structure: Zinc Porphyrin Derivative
 This structure shows a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms (N) in a porphyrin-like macrocycle. The four meso positions are substituted with R groups. The R groups are defined as:
 $\text{R: } \text{--}\zeta\text{--COOH}$
 $\text{R: } \text{--}\zeta\text{--SO}_3\text{H}$

Right Structure: Zinc Phthalocyanine Derivative
 This structure shows a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms (N) in a phthalocyanine-like macrocycle. The four meso positions are substituted with R groups. The R groups are defined as:
 $\text{R: } \text{--S--}$
 $\text{R: } \text{--O--}$
 $\text{R: } \text{--N}^+\text{I}^-$

Bunun dışında ftalosiyanınleri genelde organik solventlerde çözünürlükleri zayıftır ancak periferel ve nonperiferel pozisyonlarına polar gruplar takılarak etanol, metanol, dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar solventlerde, nonpolar gruplar takılarak toluen, hekzan, diklorometan, kloroform nonpolar solventlerde çözünürlükleri arttırılmaktadır.

3

ve sıcaklığa karşı dayanıklılık demektir. Renkleri genellikle yeşil tonundadır (mangan=kahverengi-kiremit rengi, kobalt=mavi). Agregasyon özelliklerinden dolayı çoğunlukla tek kristal yapılarını elde etmek zordur fakat hacimli gruplar içerenler ve aksiyalinde substitüent bulunduran ftalosiyanınların tek kristal çalışmaları literatürde mevcuttur[6].



Şekil 1.4. Ftalosiyanın kristalinin yapısı ve ORTEP diyagramı

1.1.2. Ftalosiyanınların Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanınların yapıları aydınlatılırken bilinen tüm karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılabilir (FT-IR, elementel analiz, UV-Visible spektroskopisi, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, Floresans Spektroskopisi vb). Ancak özellikle UV-Visible spektroskopisi ftalosiyanınların oluşup oluşmadığı ve elektronik yapıları hakkında önemli bilgiler vermektedir.

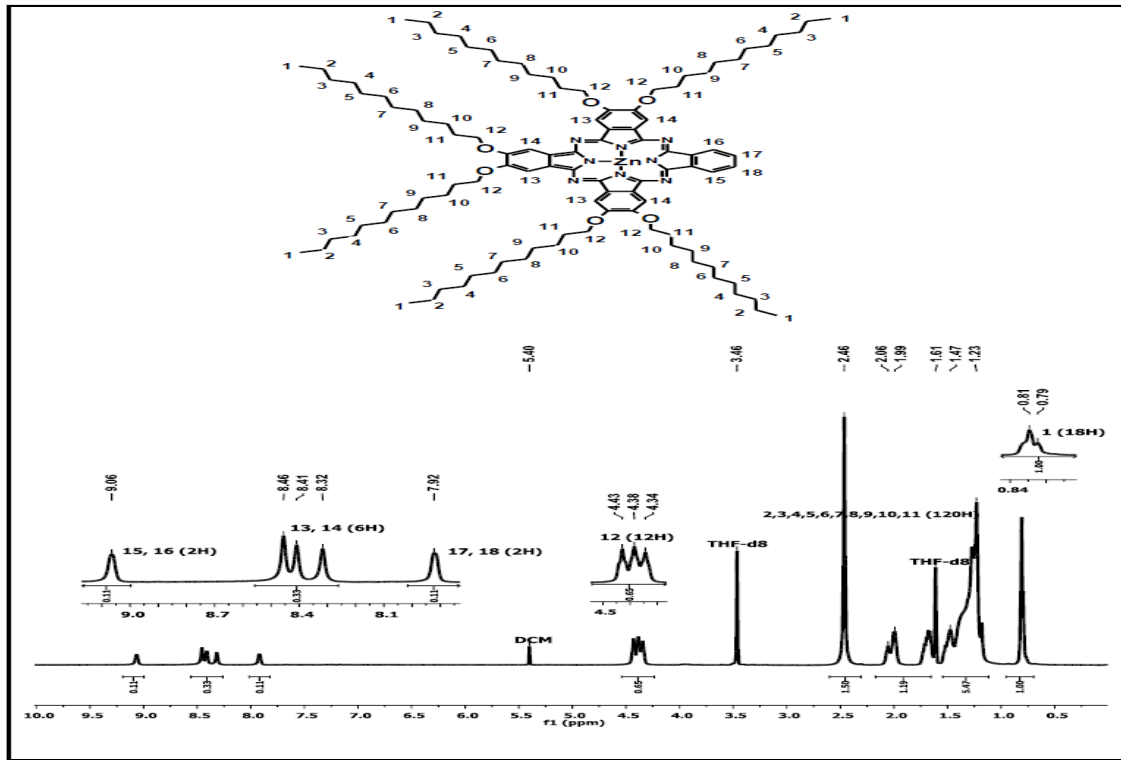
FTIR

Infrared spektroskopisi ftalosiyanınların karakterizasyonunda çokça kullanılan spektroskopik yöntemlerden biridir. Özellikle ftalosiyanınların sentezlenirken ortamdaki nitril ligantlarının tamamen bitip bitmediğini anlamak için FT-IR oldukça yardımcı olmaktadır. Eğer dinitril bileşikler reaksiyon esnasında tamamen ftalosiyanın sentezine harcanmış ise 2230 cm^{-1} civarındaki orta şiddetteki keskin pik kaybolur, ayrıca yine ftalosiyanın oluşurken ara ürün olarak kalan ftalamitler IR de keskin karbonil pikleri vermektedir (yapısında karbonil grubu bulunmayan dinitril bileşikler için daha belirgindir). Bunun dışında ftalosiyanın bileşiğinde birçok titreşim bandının olması bunların üst üste gelmesine ve bu yüzden piklerin genişlemesine neden olur.

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin FT-IR kullanılarak ayırt edilmesi mümkündür. Yapısında primer veya sekonder amin bulunduran ftalosiyeninler hariç metallsiz ftalosiyeninlerin, merkezdeki -NH bağının titreşimi yaklaşık 3200 cm^{-1} civarında gözlenir. Bu titreşimler metalli ftalosiyeninlerde görünmez.

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$

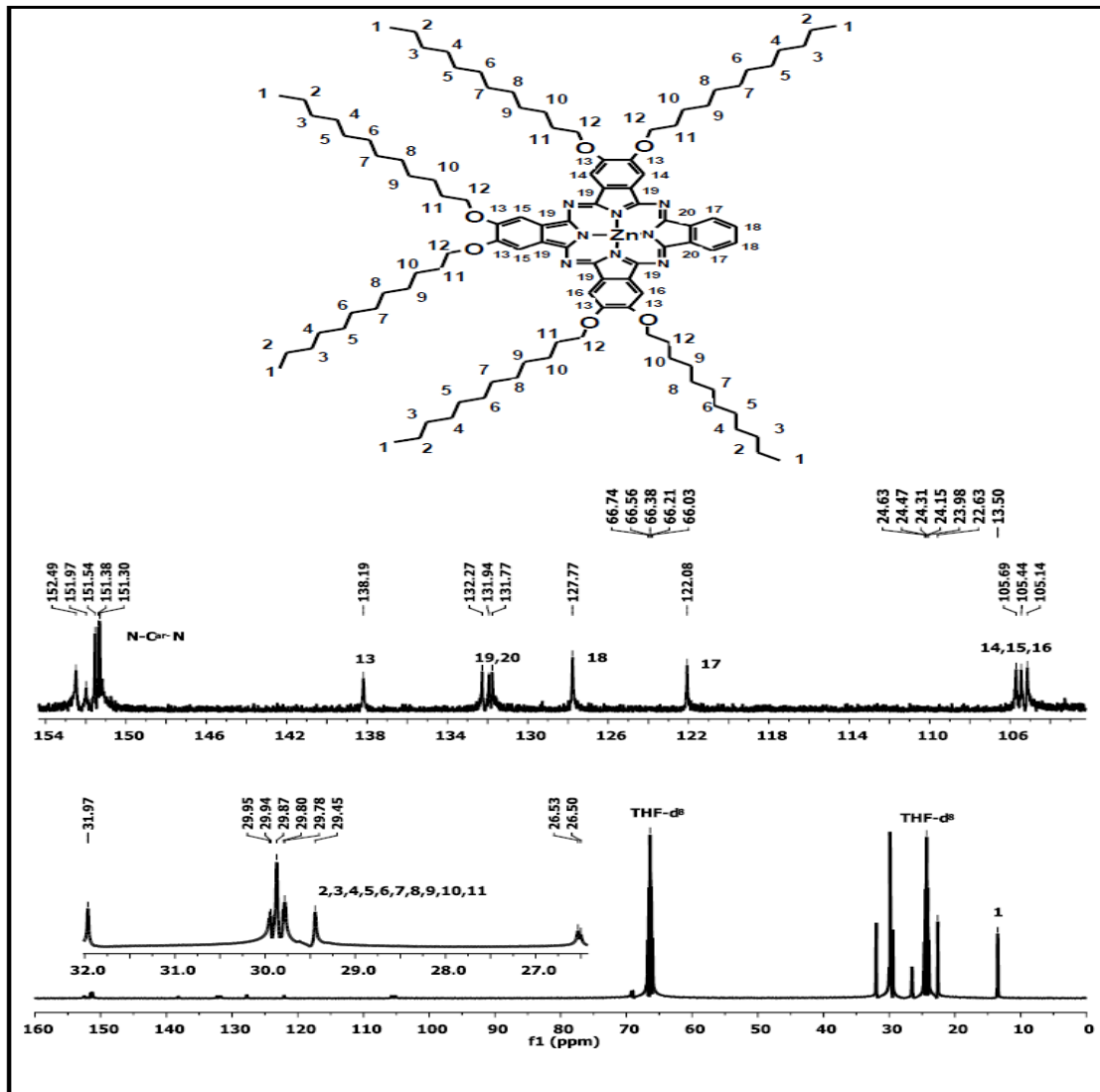
Ftalosiyeninlerin bilinen organik çözücülerde çözünürlüklerinin substituent, metal değişimi gibi yöntemlerle arttırılmasından sonra bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınabilmektedir. Ftalosiyeninlerde özellikle merkezine bağlı substituentlerin aromatik gruplar içermesi ve elde edilen çoğu ftalosiyenin bileşiğinin izomer karışımları halinde sentezlenmesi $^1\text{H-NMR}$ daki aromatik piklerin iç içe girmesini ve yarılmalara gözlenmemesine neden olur. Ayrıca diamanyetik ftalosiyenin kompleksleri açıklanabilir ve güzel spektrumlar verirken paramanyetik ftalosiyenin kompleksleri tam tersi spektrumlar verir ve çözümlemeleri zordur.



Şekil 1.5. Ftalosiyenin $^1\text{H-NMR}$ örneği

FT-IR da olduğu gibi ^1H -NMR da da metallsiz ve metalli ftalosiyeninler ayırt edilebilmektedir. Metalli ftalosiyeninlerin merkezinde bulunan $-\text{NH}$ grubuna ait pikler 18π elektron sisteminin etkisiyle oldukça yüksek alanda hatta TMS den bile daha yüksek alanda gelmektedir[7].

^{13}C -NMR spektroskopisi de ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Hem ftalosiyenin çekirdeğindeki karbon-azot bağları hem de substitüent olarak bulunan alifatik ya da aromatik gruplara ait karbon atomlarının karakterizasyonu yapılmaktadır.

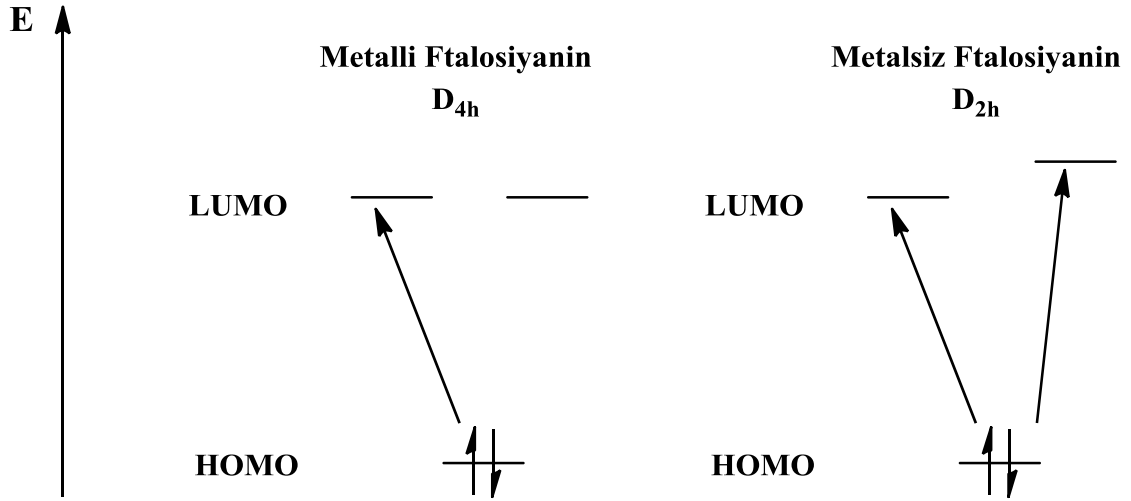


Şekil 1.6. Ftalosiyenin ^{13}C -NMR örneği

UV-Visible Spektroskopisi

UV-Visible spektroskopisi ftalosiyaninleri karakterize etmede en önemli spektral analizlerden biridir. Ftalosiyaninler 18π elektron sistemine ve konjugasyona sahip olduklarından UV-Visible spektrumunda B ve Q bandı adı verilen 2 önemli karakteristik geçişe sahiptirler. Bu bantlardan B bantları genellikle 300-370 nm arasında, Q bantları ise 650-800 nm arasında gözlemlenmektedir. Q bandı geçişleri ftalosiyanin iskeletindeki konjugasyona ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelirken Q bandının yanında omuz şeklinde görünen bir geçiş daha bulunur bu da $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir.

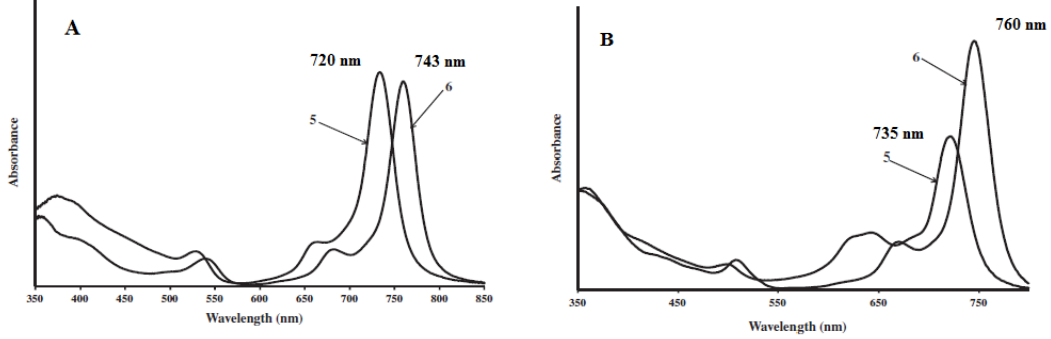
Metalli ve metallsiz ftalosiyaninler UV-Visible spektroskopisiyle rahatlıkla ayırt edilebilirler. Metallsiz ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan NH grupları bu tür ftalosiyaninlerin simetrisinin D_{2h} a düşmesine buda bileşiğin tek bir Q bandı yerine 2 tane Q bandı vermesine sebep olur. Metallik ftalosiyaninler ise tek bir Q bandı verirler ve simetriteri D_{4h} tır.



Şekil 1.7. Metallsiz ve metallik ftalosiyaninlerin elektronik geçişleri

Ftalosiyaninlerin UV-Visible spektrumlarında çözücünün, süstitüentin, süstitüentin yerinin ve metal atomunun Q bandına etkisi vardır. Çözücü bazında bakıldığında özellikle polar ve polar aprotik çözücüler Q bandını kırmızı bölgeye kaydırır. Bu kural her ftalosiyanin için geçerli değildir. Fe ve Mn ftalosiyaninler için daha düşük polaritedeki diklorometan ve kloroform çözücülerindeki UV-Visible spektrumlarında Q bandı oldukça kırmızıya kaymaktadır[8]. Bunun nedeni

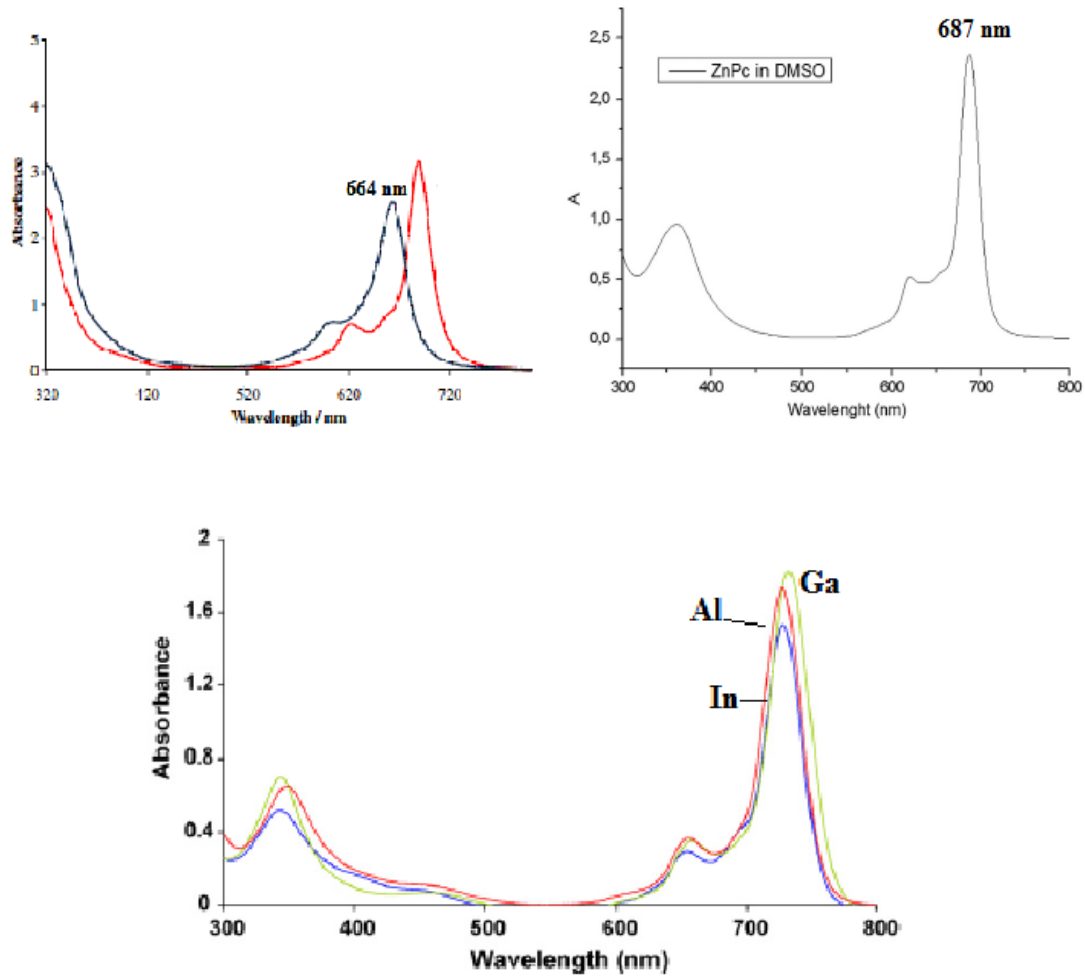
kloroform ve diklorometanın refraktif indekslerinin yüksek olmasıyla bağlantılıdır.



Şekil 1.8. A) Mn(III) ftalosiyanimin DMF içerisindeki UV-Visible spektrumu, B) Mn(III) ftalosiyanimin kloroform içerisindeki UV-Visible spektrumu

Ftalosiyanimlere bağlı olan substitüentler çoğunlukla oksijen köprüsüyle ftalosiyanim iskeletine bağlanır. Süstitüentle merkezdeki metal atomu arasındaki elektron geçişini sağlayan bir köprü grubu vardır. Bu köprü görevini oksijen atomu yaparsa substitüentle merkez atomu arasındaki elektron aktarımı tek taraflı olmamaktadır. Yani oksijen kendisi elektron çekebildiği gibi elektronda verebilmektedir. Buda elektron aktarımlarının sağlıklı olarak gerçekleşmesine engel olmaktadır. Bu yüzden çok ekstra elektron çekici ya da salıcı gruplar bağlanmadığı sürece aynı metalli ftalosiyanimlerin Q bantları çok fazla değişim göstermemektedir. Ancak son yıllarda Sonogashira çapraz kenetleme, Heck ve Suzuki kenetleme reaksiyonlarının ftalosiyanimlerde uygulanmasıyla köprü görevi -C-C-, -C=C- ve -C≡C- gruplarıyla sağlanmaktadır. Buda Q bandında kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. Çünkü süstitüent-ftalosiyanim iskeleti ve merkez metal atomu arasındaki elektron aktarımları direkt konjugasyonla sağlanmış olur.

Ftalosiyanimlerde merkezinde bulunan metal atomuna göre Q bandında önemli değişiklikler olur. Genellikle +2 değerlikli metalli ftalosiyanimler (Co, Cu, Mg, Ni, Zn vb) 660-680 nm[9-10] arasında Q bandı verirken +3 değerlikli metalli ftalosiyanimler (In, Al, Ga vb) 700 nm[11] ve üzerinde Q bandı değerleri vermektedir.



Şekil 1.9. Co(II), Zn(II), Mg(II), Al(III), Ga(III), In(III) ftalosiyeninlerine örnek UV-Visible grafikleri

Kütle Spektroskopisi

Yapısına süstitüe edilen fonksiyonel gruplarla beraber ftalosiyanınlerin molekül ağırlıkları oldukça artabilir. Bilinen kütle metodları ftalosiyanınleri karakterize etmede kullanılabilmektedir. Ancak en çok kullanılan kütle spektroskopi metodları; FAB (*Fast Atom Bombardment*), SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), ESI (*Electron Spray Ionization*) ve MALDI-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight*) dur.

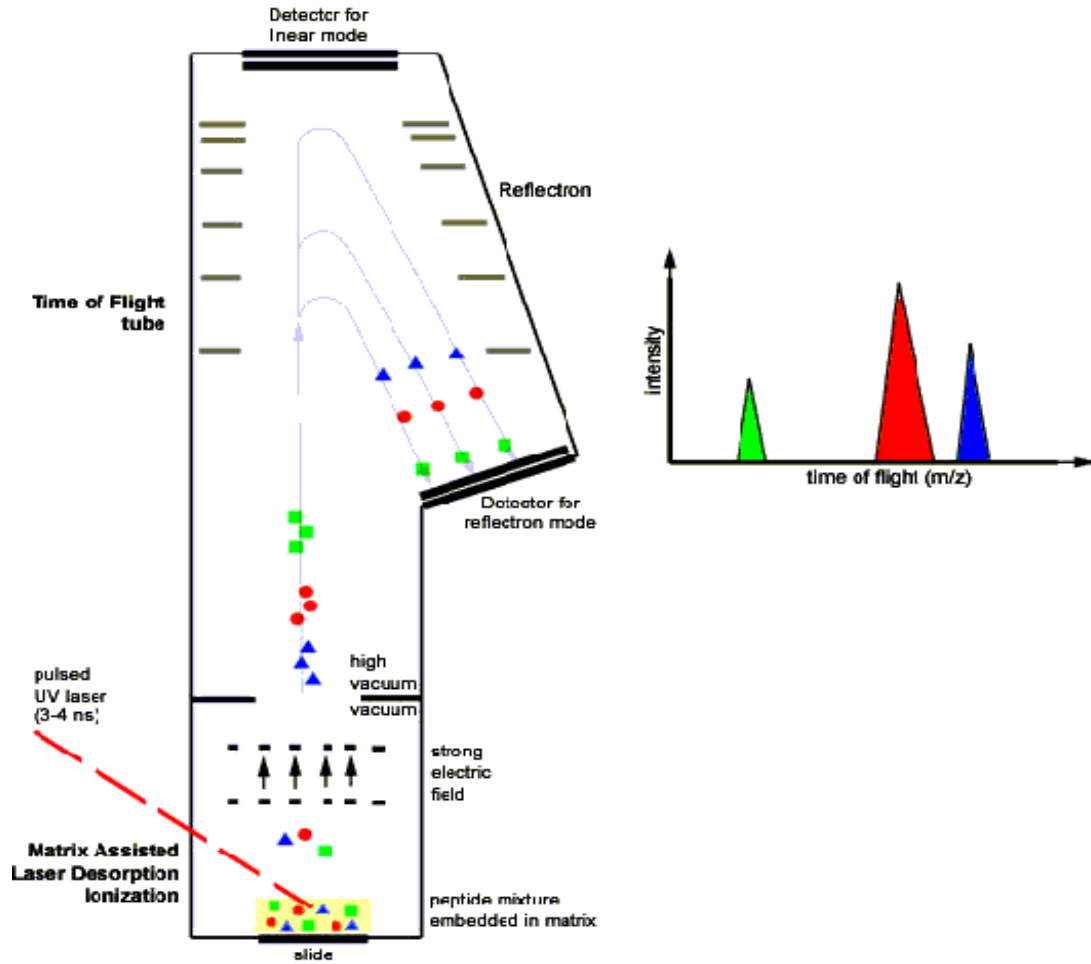
MALDI metodu hariç tüm kütle ölçüm metotlarında sentetik Porfirinler ve Pc numunelerin yüksek derecede saf olması ($\geq 99\%$) gerekmektedir. Metal kompleksi şeklindeki bu bileşiklerin ölçüm şartlarında metalini kaybetmemesi, parçalanma

ürünlerinin veya ilave olmuş parçaların olmaması analiz sonuçlarını değerlendirme için çok önemlidir. Çünkü molekül ağırlıkları çok büyük olduğu için yorumlamak çok zorlaşmaktadır. MALDI, busorunları gideren ılımlı (soft) iyonlaştırma tekniği olarak ön plana çıkmaktadır. Molekül ağırlığı 200,000 Daltona kadar olan peptit, protein ve sentetik organik bileşiklerin M+ pikleri parçalanmaya uğramadan, metal kaybına uğratmadan, parçalanmayı minimuma indirerek ve safsızlıklarla iyon piklerini karıştırmadan tespit edilebilmektedir. MALDI tekniği analizi yapılacak numunenin ultraviyole ışıkları absorbe edebilen matriks bileşikleriyle belli oranlarda karıştırılmasından sonra numunelerin üzerine kontrollü lazer atışı (Nitrogen laser 337 nm) yapılması esasına dayanmaktadır. Numune ve matriks hazırlamak için solvent seçimine dikkat edilmelidir. Çözücü numuneyi iyi çözmeli, kolay buharlaşabilmeli ve kalıntı bırakmamalıdır. Tetrahidrofur (THF), Kloroform ve diklorometan kalıntı bırakmayan uygun solventler arasında yer almaktadır.



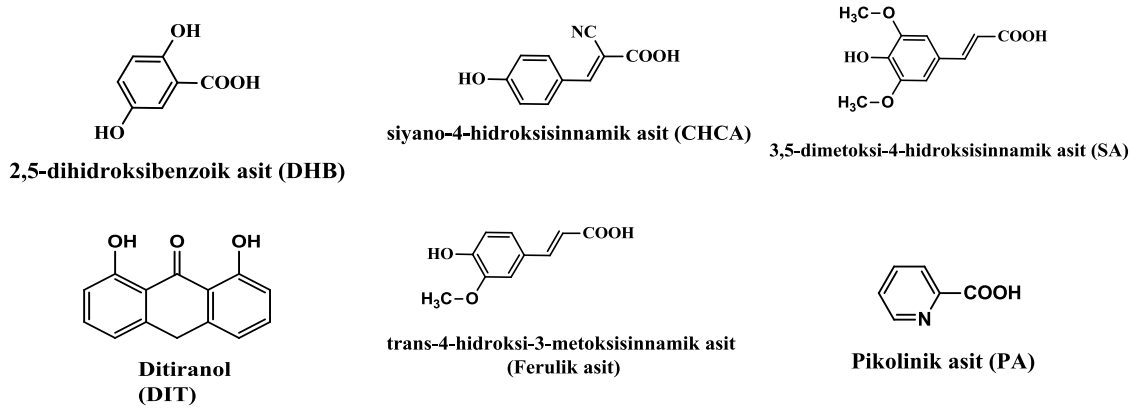
Şekil 1.10. MALDI-TOF cihazının genel görüntüsü ve numunelerin verildiği hedef (target) aparatı

Hedef tablet (target) üzerine tatbik edilen numune çözeltisinin solventi buharlaştıktan sonra, target cihazın içine yerleştirilir. MALDI cihazının belli bir vakum değerine ulaşması beklenir; çünkü iyonlaşan moleküller iyon dedektörüne vakum altında ulaşmaktadır. Uygun vakum değerine ulaştıktan sonra target üzerindeki numune-matriks karışımı üzerine lazer atışı yapılır. Bu işlem sonrasında gaz fazına geçen moleküller pozitif/negatif yükle yüklenerek uçuş tüpünü boydan boya kateder ve tüpün sonundaki dedektöre çarparlar. Bu aşamada TOF (time of flight) analizörü devreye girerek kütle/yük (m/z) oranı ve numunenin uçuş tüpünü katettikleri sürelerle göre iyonlar için elde edilen veriler uygun bir bilgisayar programı aracılığıyla kütle spektrumu olarak elde edilir. Numunenin geçiş hızının iyonların kütle/yük (m/z) oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Büyük m/z oranına sahip olan iyonlar tüpten daha hızlı geçer ve dedektöre varır.



Şekil 1.11. MALDI çalışma prensibi şematik gösterimi

MALDI metodunda matriksin fonksiyonu lazer ışınının numune için fazla olan enerji fazlasını absorbe etmek suretiyle molekülün parçalanmasını engellemektir. Matriks hem karışımdaki oranı hem de numuneye uygun yapıda olması iyonlaşmaya doğrudan etki etmektedir.



Şekil 1.12. Bazı sık kullanılan MALDI-TOF matriksleri

Matriks seçimi numunenin tam iyonlaşması ve net MALDI-TOF spektrumu elde edilebilmesi için önemli bir parametredir. Matriks kullanmadan çıplak olarak sadece numunenin analiz edildiği örnekler de vardır. Üzerinde çalışılan numune matriks kullanmadan da kolay iyonlaşma kabiliyetinde ise ve parçalanma ürünleri vermiyorsa matrikse gerek olmadan da ölçüm yapılabilmektedir.

1.1.3. Ftalosiyaninlerin Türevleri

Ftalosiyaninler 2 başlık altında toplamak istersek bunlar; merkezde metal atomu bulunan monomerik ftalosiyaninler ve 2 veya daha fazla ftalosiyanin çekirdeği bulunduran dimerik ftalosiyaninlerdir.

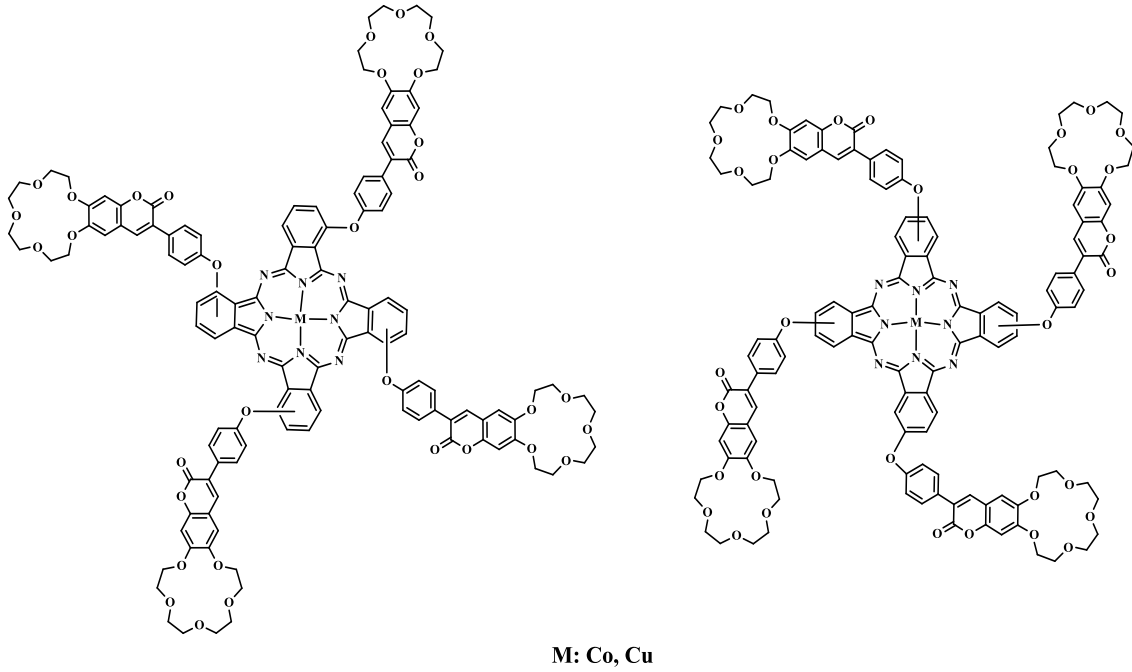
1.1.3.1. Monomerik ftalosiyaninler

Tetra-substitüe Ftalosiyaninler

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler, ftalosiyanin çekirdeğine 4 tane substitüent bulunduran ve izomer karışımı (C_{4h} , C_s , C_{2v} ve D_{2h}) olan yapılardır. Bu yapılar

sübstitüentin bağlandığı yere göre periferel ve nonperiferel olmak üzere 2 ye ayrılır. Günümüzde en çok çalışılan ftalosiyanin türevleri bu türevdendir[12,13].

Mustafa Bulut ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen 15-taç-5 ve kumarin içeren Co(II) ve Cu(II) ftalosiyaninleri periferel ve nonperiferel tetra ftalosiyaninlere iyi bir örnektir[14].

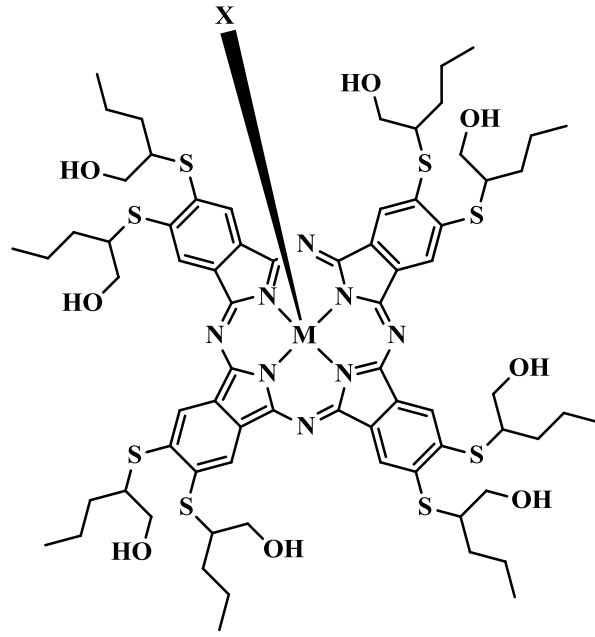


Şekil 1.13. Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere örnek

Okta-substitüe Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin çekirdeğine bağlı her bir kola 2, toplamda 8 sübstitüent içeren ve bağlı olan sübstitüentin aynı olması durumunda tek izomer olan ftalosiyanin türevidir. Aynı tetra sübstitüe ftalosiyaninlerde olduğu gibi periferel ve nonperiferel türevleri bulunmaktadır[15,16]. Bu ftalosiyaninlerin avantajı tek izomer olması dezavantajı ise birçok durumda tetra sübstitüe ftalosiyaninlere göre polar solventlerde (ki kullanılan çözücülerin çoğu polar kökenlidir) daha düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır.

Mehmet Kandaz ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği ve H-tipi agregasyon ile elektrokimyasal çalışmasını yaptığı metalli ftalosiyaninler, oktaftalosiyaninlere örnek olarak literatüre geçmiştir [17].



**M: Pb(II), X=-; Zn(II), X=-; Co(II), X=-;
Cu(II), X=-; Mn(III), X=Cl**

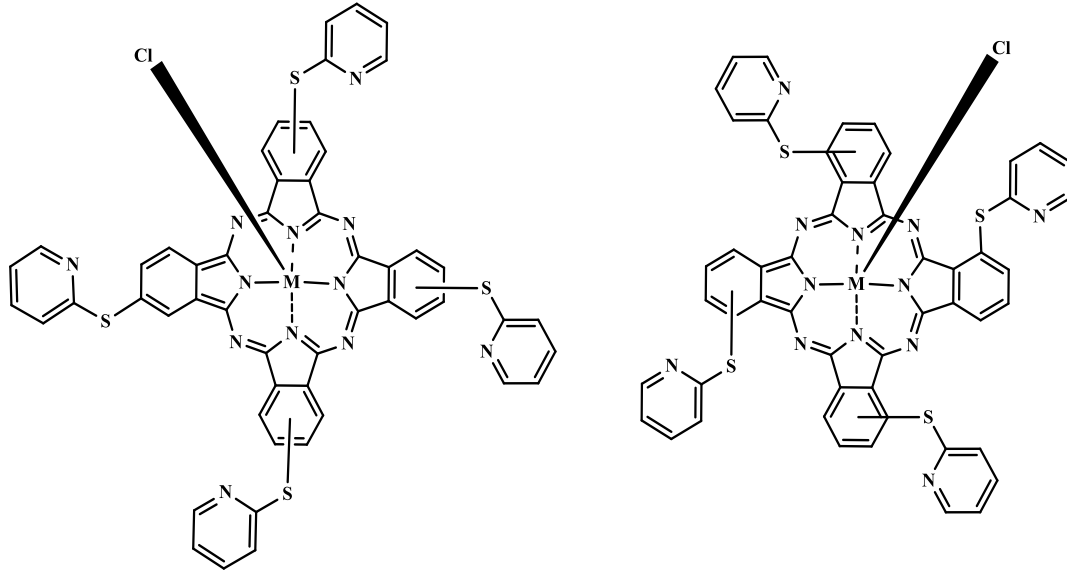
Şekil 1.14. Okta-süstitüe ftalosiyaninlere örnek

Eksenel Ftalosiyaninler

Eksenel ftalosiyaninlerde süstitüent değil metal atomu önem kazanmaktadır. Özellikle +3 ve +4 değerlikli metalli ftalosiyaninler(Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , Sn^{+4} , Si^{+4} gibi) aksiyalinde siklotetramerizasyon için kullanılan metal tuzlarının anyonlarını ya da herhangi bir süstitüenti barındırırlar. Bu ftalosiyaninlerin çözünürlükleri diğer benzer türevli ftalosiyaninlerden daha fazladır. Aksiyaldeki grup ftalosiyanin bileşiklerinin moleküler arası etkileşimlerini aza indirerek çözünürlüğün artmasına sebep olur.

Eksenel ftalosiyaninlerden Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} ve Si^{+4} metalli ftalosiyaninleri yüksek kuantum verimi ve uzun floresans yarı ömrüne sahip olduklarından özellikle PDT çalışmaları için uygun ftalosiyaninlerdir[18,19].

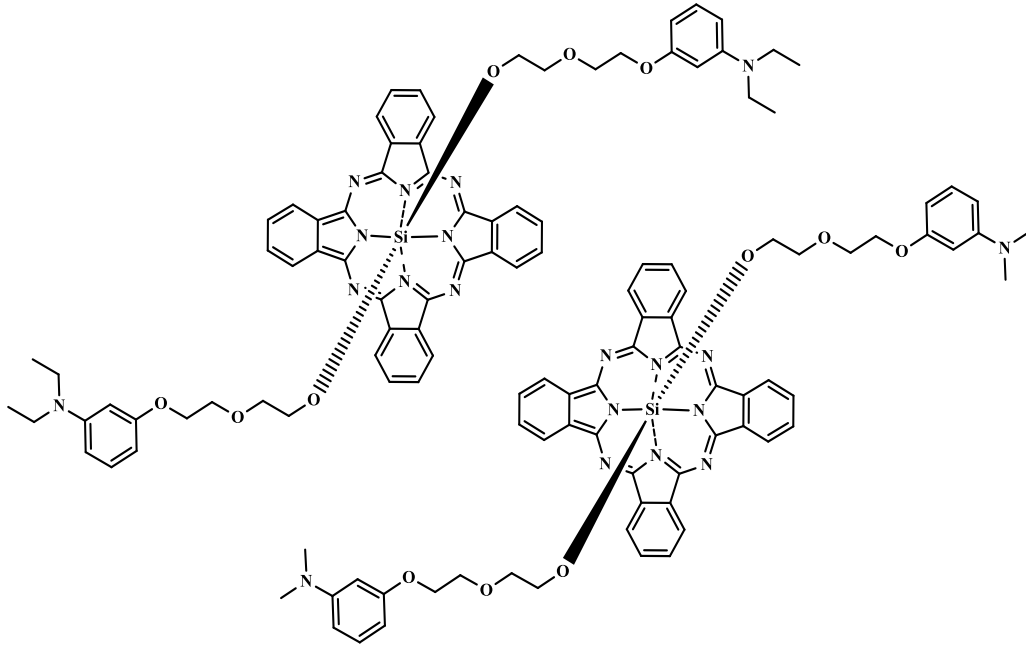
Mahmut Durmuş ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen merkaptopiridin süstitüe indiyum ve galyum ftalosiyaninler eksenel pozisyonunda süstitüent bulunduran ftalosiyaninlere iyi birer örnektir[20].



M: Ga(III), In(III)

Şekil 1.15. Eksenel ftalosiyaniinlere örnek

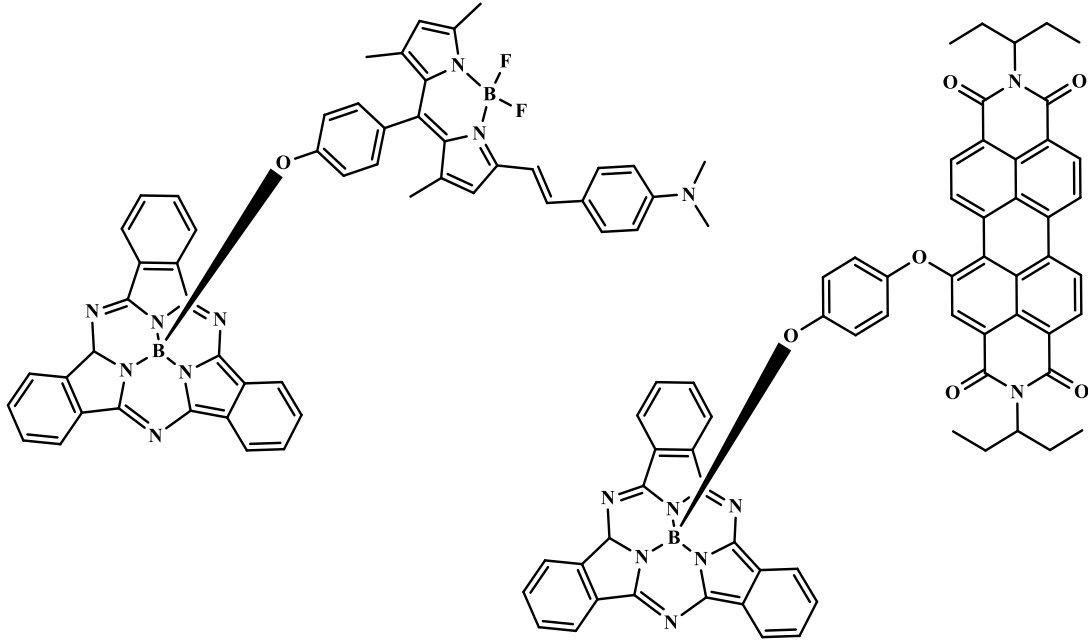
Zekeriya Bıyıklıoğlu tarafından sentezlenen eksenel süstitüe silisyum ftalosiyaniinler aksiyalden farklı süstitüent bulunduran ftalosiyaniinlerdendir[21,22].



Şekil 1.16. Eksenel silisyum ftalosiyaniinlere örnek

Subftalosiyaninler

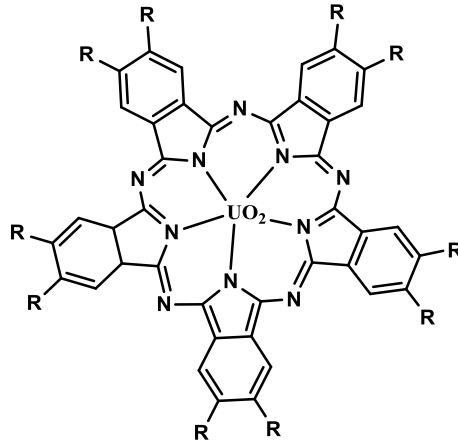
Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerden bir iminoisindol halkası eksik ve göbekte metal atomu olarak bor bulunduran yapılardır. Subftalosiyaninler merkezde bulunan bor atomunun etkisiyle düzlemsel değildir. Aksiyal pozisyonda Br, Cl ve bu atomların çeşitli nükleofillerle yer değiştirmesiyle farklı gruplar bulundurabilirler[23,24]. Subftalosiyaninler özellikle sentetik açıdan asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılmaktadır.



Şekil 1.17. Subftalosiyaninlere örnek

Süperftalosiyaninler

Ftalosiyaninlere göre bir pirol halkası daha geniş olan süperftalosiyaninler 5 halka üyeli 22π -elektron sistemine sahip makrosiklik yapılardır. Uranyum atomunun merkezde olması koordinasyon sayısını artırarak 5 üyeli bu yapıları oluşturmaktadır. Yakın IR bölgesinde absorpsiyon vermelerinden dolayı tıpkı ftalosiyaninler gibi PDT ve güneş pili alanlarında kullanılmalarını mümkün kılmaktadır.



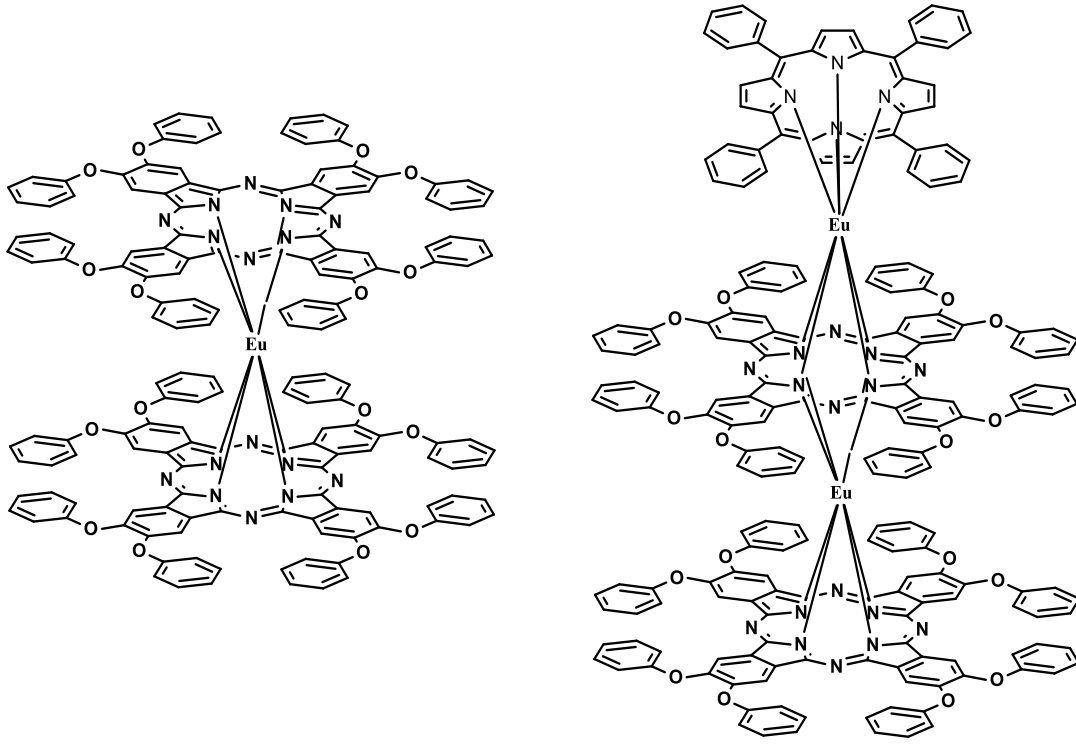
R: -H, -CH₃, C₄H₉

Şekil 1.18. Süperftalosiyeninlere örnek

1.1.3.2. Dimerik ftalosiyaninler

Sandwich Ftalosiyaninler

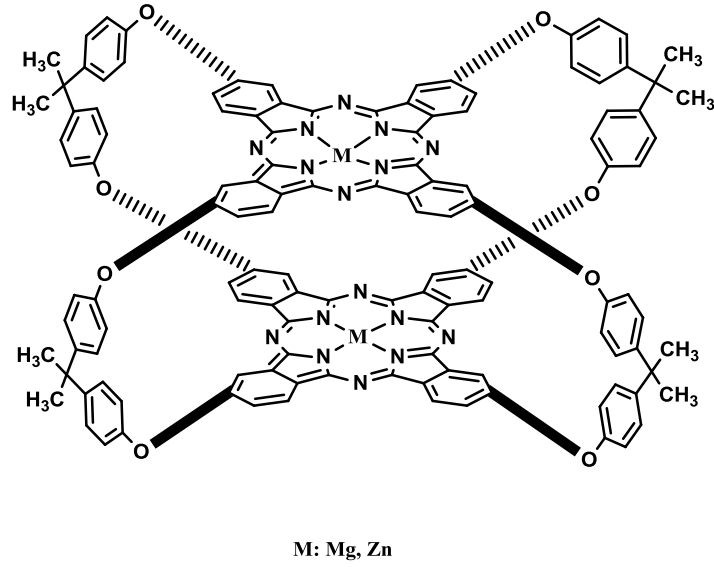
Sandwich ftalosiyaninler 2 ftalosiyanin molekülünün Lantanit serisi metal atomlarıyla 8'li koordinasyon sonucu oluşturdukları makrosiklik yapılardır. Sandwich ftalosiyaninler gösterdikleri elektrokromik ve katalitik özelliklerden dolayı oldukça ilgi çeken ftalosiyanin türevleridir. Özellikle Lutesyum metalinden elde edilen sandwich ftalosiyaninler literatürde çokça karşımıza çıkmaktadır. Sandwich ya da diğer adıyla Double-Decker ftalosiyaninler 2 ftalosiyanin halkasıyla oluşturabildiği gibi 3 yada daha fazla Pc halkasının üst üste gelmesiyle de elde edilir[25,26]. Eğer sandwich ftalosiyaninde ftalosiyanin halkaları aynıysa homoleptik farklıysa heteroleptik sandwich ftalosiyaninler olarak isimlendirilirler.



Şekil 1.19. Sandwich ftalosiyaninlere örnekler

Sepet Ftalosiyaninler

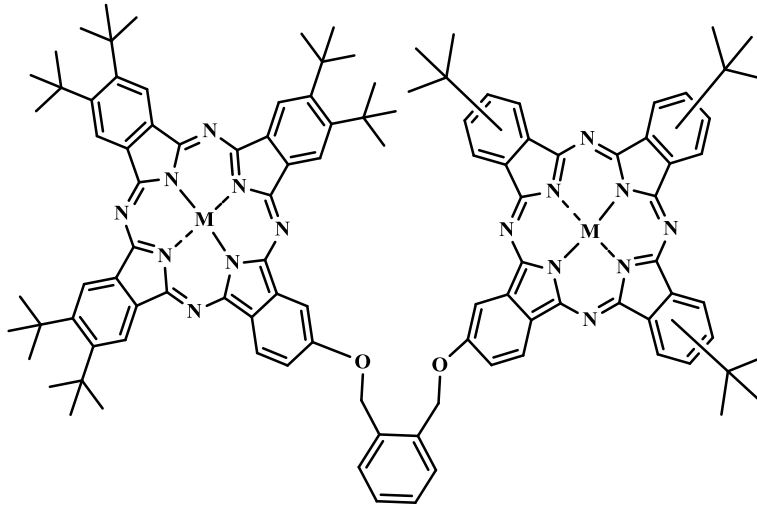
Sepet ftalosiyaninler, 2 ftalosiyanin bileşiğinin herbir koldan birbirine bağlanmasıyla oluşan makrosiklik yapılardır. Bu 2 ftalosiyanin merkezindeki metal atomları farklı olabilmektedir. Sepet ftalosiyaninlerin sentezini gerçekleştirebilmek için diftalonitril bileşiklerine ihtiyaç vardır, bu tür bileşiklerin genelde 2 adet fonksiyonel (-OH) grubu bulunmalıdır. Sepet ftalosiyaninler yapıları ve gösterdikleri ilginç özellikleriyle son yıllarda önemli bir çalışma konusudur[27-29].



Şekil 1.20. Sepet Tipi (Ball-Type) ftalosiyaniinlere örnek

Clamshell (Kapaklı) Ftalosiyaniinler

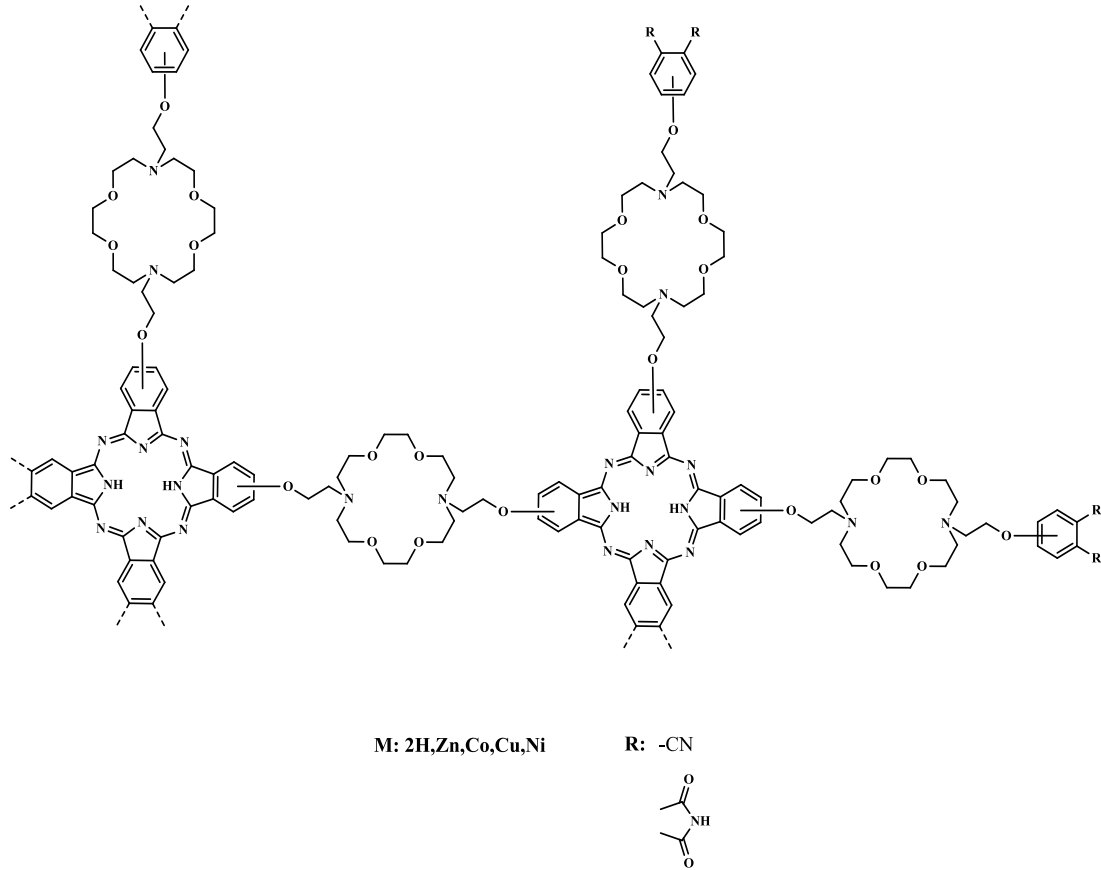
Bu tip ftalosiyaniinler yapı olarak sepet ftalosiyaniinleri andırmakla beraber, sadece tek koldan birbirine bağlı bileşiklerdir. İstiridye kabuğuna benzer bir yapıları olduğundan bu adı almışlardır. 2 fonksiyonel (-OH) grup içeren bir bileşiğin 2 asimetrik ftalosiyaniine bağlanması ile ortaya çıkmışlardır[30].



Şekil 1.21. Kapaklı (Clamshell) ftalosiyaniinlere örnek

Polimerik Ftalosiyeninler

Birden çok ftalosiyenin bileşiğinin birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Bu bağlanmaların kovalent bağla olması gereklidir. Polimerik yapıda olduklarından çözünürlükleri düşüktür. Ancak iletkenlik özellikleri ve katalizör özellikleri gösterebilmektedirler.



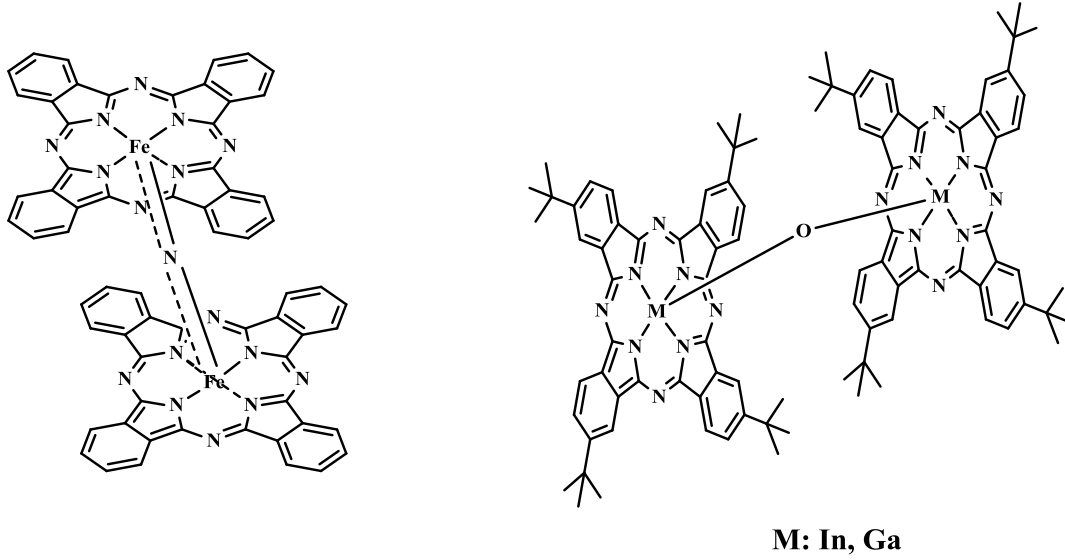
Şekil 1.22. Polimerik ftalosiyeninlere örnek

Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve azo-taçeter köprüleri barındıran metalli ftalosiyeninler, polimerik ftalosiyeninlere iyi bir örnektir[31].

Farklı Köprü Bileşikleri Barındıran Ftalosiyeninler

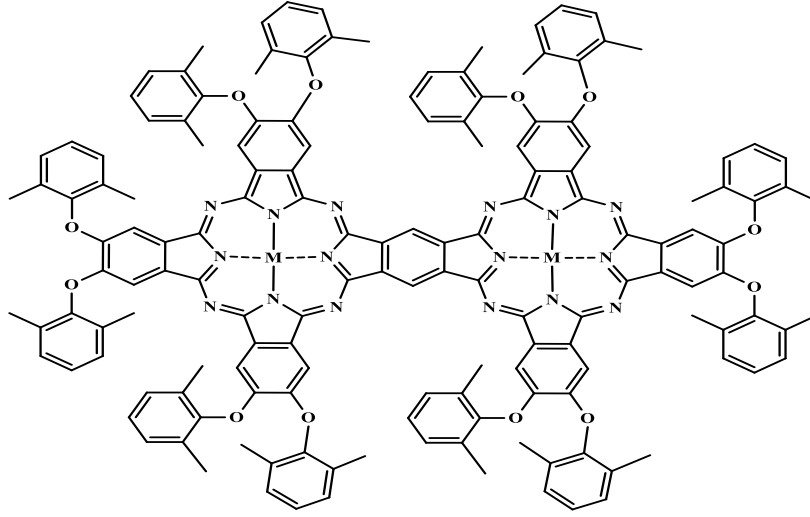
Ftalosiyeninler, yukarıda anlatılan sandwich, sepet, clamshell, polimerik ftalosiyeninler dışında da dimer yapıda bulunabilirler. Bu tür dimerik ftalosiyeninler birbirlerine bir köprü bileşiğiyle bağlanır. Bu köprüler oksijen atomu, azot atomu, alkin grubu bileşikler veya herhangi bir grup olabilir.

Okso köprülü ftalosiyeninler, özellikle oksijene ve azot atomuna hassas metal atomlarının oluşturduğu dimerik ftalosiyeninlerdir. Çoğunlukla merkezinde mangan, demir[32] gibi redoks aktif metaller veya galyum, indiyum[33] gibi yarı metalleri bulunduran ftalosiyeninler okso köprüsü yapmaktadır.



Şekil 1.23. Okso köprülü ftalosiyeninlere örnek

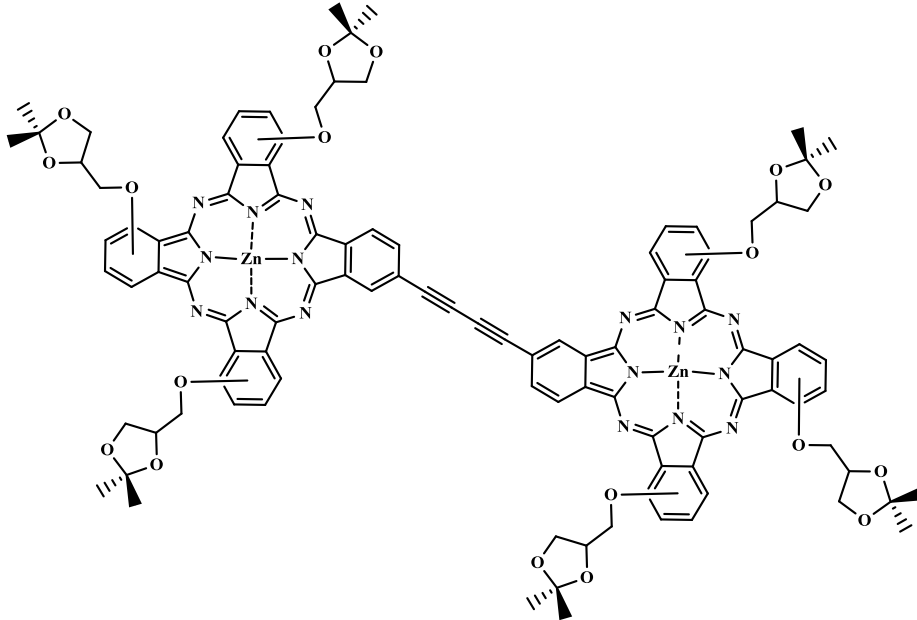
Benzen kaynaşmış köprülü ftalosiyeninlerde 2 ftalosiyenin bileşiği birbirlerine bir benzen halkasıyla bağlanmıştır. Bu tür ftalosiyeninlerin, benzen halkasının 2 ftalosiyenin halkasındaki elektronları birbirlerine alışverişine imkan sunması dolayısıyla ilginç elektrokimyasal özellikler göstermektedir[34].



M: Co, Ni

Şekil 1.24. Benzen köprülü ftalosiyanimlere örnek

Son yıllarda sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunun hem organik hem de anorganik kimyada uygulama alanının artmasıyla bu tür bileşiklerin sentezine uygun zemin hazırlanmıştır. Özellikle ftalosiyanın halkalarının birbirlerine direkt konjugasyonun sağlanması enerji transferi gibi bazı ilginç özelliklerin ortaya çıkmasını sağlayabileceğinden bu tür bileşiklerin sentezi önem kazanmaktadır[35].

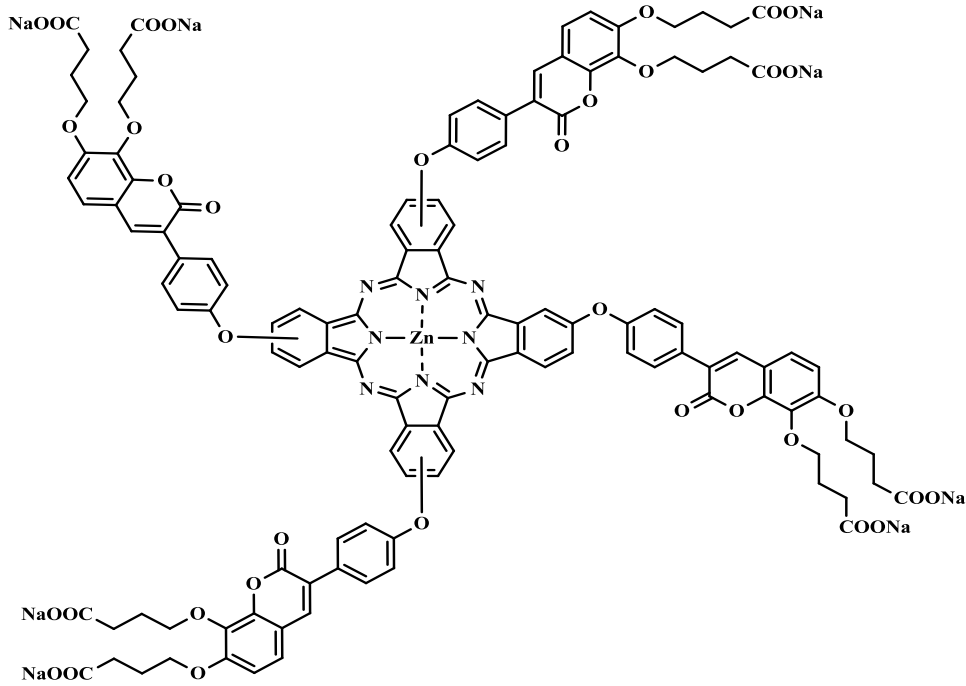


Şekil 1.25. Alkin köprülü ftalosiyanimlere örnek

1.1.4. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Fotodinamik Terapi(PDT)

Ftalosiyaninler, kanserin fotodinamik tedavisinde fotoduyarlaştırıcı olarak görev almaktadırlar. Belirli bir ışık ile etkileştirilen fotoduyarlaştırıcı uyarılıp moleküler oksijeni reaktif bir oksijen türüne yani singlet oksijene çevirir bu singlet oksijende kanserli hücrelerin yok edilmesine sebep olur. Günümüzde PDT ye daha uygun fotoduyarlaştırıcıların sentezine önem verilmektedir.

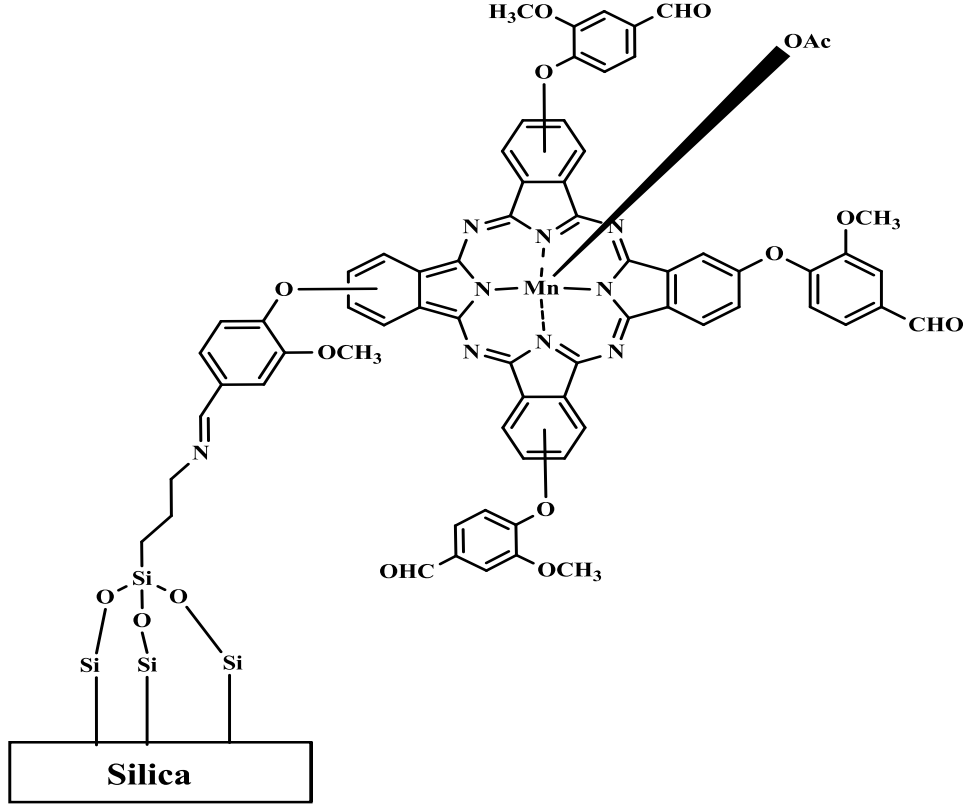


Şekil 1.26. PDT'ye uygun ftalosiyaninlere bir örnek

7 ve 8. pozisyonlarında bütanoik asit sodyum tuzu bulunduran kumarin türevli çinko ftalosiyaninin yüksek singlet oksijeni ürettiği belirlenmiştir ($\Phi_{\Delta}=0.93$). Ayrıca bu bileşiğin karboksilik asidin sodyum tuzu olması ftalosiyanine suda çözünürlük kazandırmıştır ki bu özellik PDT için önemlidir[36].

Katalizör

Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanılması özellikle merkezinde taşıdıkları metal atomuyla doğrudan ilgilidir. Redoks aktif metallerin ftalosiyanin göbeğinde bulunması katalizör olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında metalloftalosiyaninlerin önemli katkıları vardır.

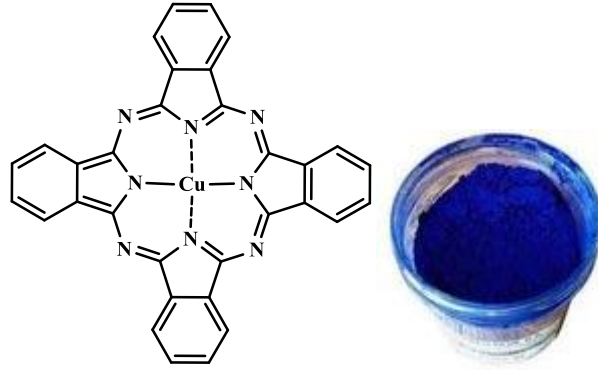


Şekil 1.27. Katalizör olarak kullanılan ftalosiyaniinlere bir örnek

Tetra 2-metoksi-4-benzaldehit türevli mangan(III) asetat ftalosiyaniinin silika modifiyeli 3-aminopropil silanla reaksiyonunda elde edilen asimetrik silika modifiyeli mangan ftalosiyaniinin aromatik aldehitleri alkol ve hidrojen peroksitli ortamda katalizleyerek yüksek verimli ester bileşiklerinin sentezinde kullanılması katalizör ftalosiyaniinlere güzel bir örnek teşkil eder[37]. Reaksiyonda özellikle aromatik aldehitler ve metanol etanol gibi düşük kaynama noktalı alkollerin kullanılması dikkat çekicidir.

Boya

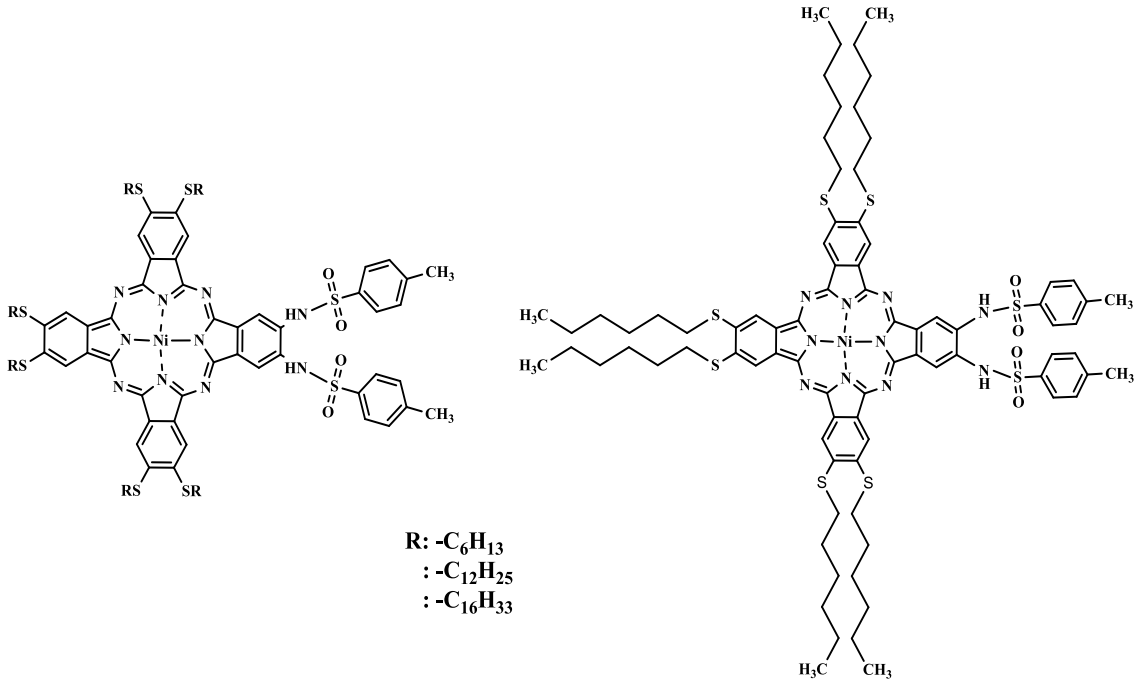
Çoğunlukla mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaniinler dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde pigment yani boyar madde olarak kullanılmaktadır[38]. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyaniin kullanımı oldukça önemli yer tutar.



Şekil 1.28. Boya olarak kullanılan ftalosiyanınlone bir örnek

Sıvı Kristal

Sıvı kristaller düşük sıcaklıklarda kristal özellik gösteren yapılardır. Çoğunlukla sıvı formdadırlar. Ftalosiyanınların sıvı kristal çalışmalarında dikkat çeken detay, hacimli ya da uzun karbon zinciri bulunduran yapıların bu özelliği göstermekte olduklarıdır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, dijital ürünlerde ve birçok alanda kullanılmaktadırlar.



Şekil 1.29. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimlere bir örnek

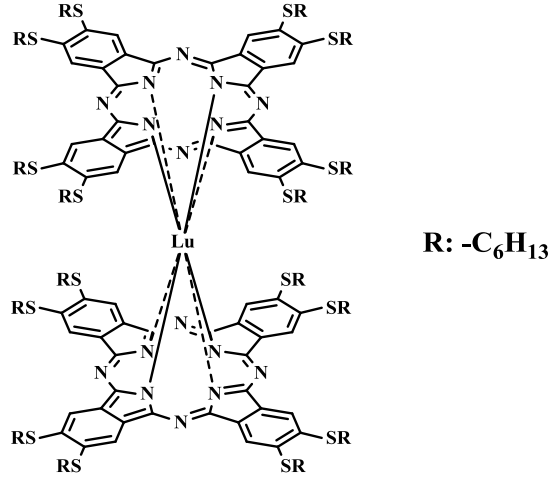
Okta substitüe merkaptto hekzan, merkaptododekan ve merkapttoheksadekanın asimetrik Nikel(II) ftalosiyanimlerinden özellikle 12 ve 16 karbonlu olan ftalosiyanimlerin sıvı kristal özellik gösterdikleri belirlenmiştir[39]. Burada uzun zincirli grupların erime noktasını düşürdüğü açıktır.



Şekil 1.30. Mikroskop altında sıvı kristal görünümü

Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromik madde bir elektrik alan uygulandığında renk değiştiren bileşiklerdir. Genelde ftalosiyanimler üzerinde yapılan elektrokromizm çalışmalarında sandviç tipi ftalosiyanimlerin buna iyi cevap verdikleri gözlenmiştir. Lantanit serisi nadir toprak elementlerinin ftalosiyanimleri bileşiğe elektrokimyasal, manyetik özellikler kazandırdığı gibi en çok elektrokromik özellik kazandırır. Bunun nedeninin Lantanit serisi ftalosiyanimlerde metal atomu üzerin tek bir elektronun kalması ve bu elektronun 2 ftalosiyanim halkası üzerinde dolaşması olarak belirtilebilir.

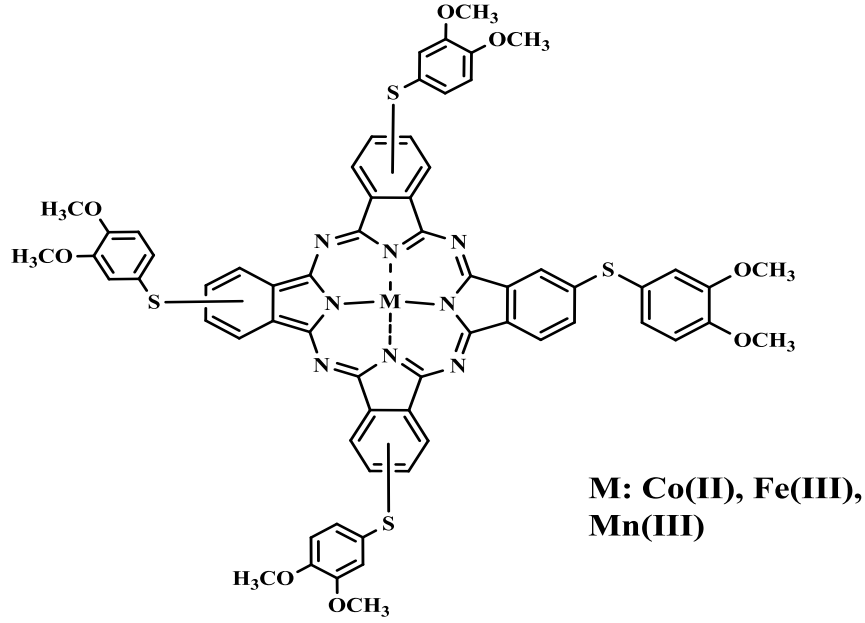


Şekil 1.31. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaniinlere bir örnek

Bis-oktahekziltiyosüstitüe Lu(III) ftalosiyaniin hem substitüenti okta ve elektron salan bir grup olan hekziktiyo olması hemde 2 ftalosiyaniin halkası arasında göbekte lutesyum gibi nadir toprak elementi bir metal bulunması sebebiyle iyi elektrokromik özellik gösterdiği belirlenmiştir[40].

Langmuir-Blodgett Filmleri

Ftalosiyaniinlerin ince film yapımında en çok kullanılan yöntem Langmuir-Blodgett (LB) tekniğidir. Langmuir-Blodgett film, bir sıvı yüzeyinde kararlı halde bulunan birbirlerine göre belli bir yönelime sahip amfibi moleküllerinin tek bir molekül kalınlığında katmanlar oluşturacak şekilde katı bir yüzey üzerine kaplanması ile elde edilen film türüdür.

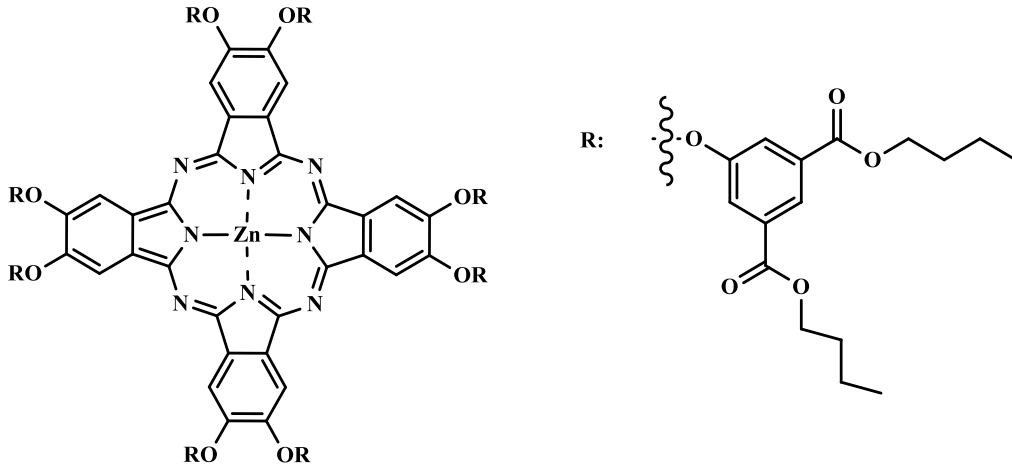


Şekil 1.32. Langmuir-Blodgett film özelliği gösteren ftalosiyanın bir örnek

Langmuir-Blodgett filmlerinin hazırlanabilmesi için ftalosiyanın ITO üzerine kaplanabilmesi dolayısıyla çabuk buharlaşan çözücülerde çözünmesi gerekmektedir (kloroform, diklorometan, aseton vs). Tetra dimetoksitiyofenol sübstüenti içeren kobalt, demir ve mangan metalli ftalosiyanın LB filmleri iyi sonuçlar vermiştir[41]. Metoksi grupları bileşiğe iyi çözünürlük kazandırırken demir ve mangan gibi metaller bileşiğe elektrokromik özellik kazandırmıştır.

Gaz sensörler

Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda ftalosiyanın kimyasal ve gaz sensör özelliklerinde olduğu açığa çıkmış ve bunun üzerine bu alanda birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Gaz sensörlerde ftalosiyanın, ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşerek gerekli sinyalin oluşmasına neden olan "kimyasal ara yüzey" algılama birimi olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanın bileşiğin merkezindeki metal atomu bu iş için önemli rol oynar.



Şekil 1.33. Gaz Sensör özelliği gösteren ftalosiyanimlere bir örnek

Oktasüstitüeisofthalikasit pentil esterli çinko(II) ftalosiyaninin NO₂ gazına hassas bir gaz sensörü olduğu yapılan çalışmayla kanıtlanmıştır[42].

Şuana kadar saydığımız ve örneklerle anlattığımız kullanım alanları ftalosiyaninlerin en çok kullanılan alanlarıdır. Bunun yanı sıra OLED'lerde[43], NLO uygulamalarda, yakıt hücrelerinde, güneş pillerinde[44] gibi birçok alanda kullanımları vardır.

1.2. Kumarinler

1.2.1. Kumarinler Hakkında Genel Bilgi

Kumarin, bir piron halkasıyla bir benzen halkasının kondenzasyonu sonucu oluşan önemli bir heterosiklik organik bileşik sınıfıdır. 1820 yılında ilk defa Vogel tarafından tonka fasulyesi adı verilen Fabaceae familyasından *Dipteryx odorata* (Coumarouna odorata) isimli ağacın hoş kokulu tohumlarından izole edilmiştir. En çok vanilyaya benzeyen kokusuyla tanınır ve yeni biçilmiş çimlerin hoş kokmasının sebebi yapısında yer alan kumarin bileşiğidir. Tonka fasüyesi, akasya, lavanta, sarıyonca, geyikdili, kayısı, çilek, kiraz ve tarçını kapsayan pek çok bitkinin meyve, kabuk, gövde, yaprak ve dallarında bulunan doğal bir üründür. Kumarin ve kumarin türevleri, bitkilerde serbest veya glikozitleri halinde yaygın olarak bulunan ve çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeni ile son yıllarda önem kazanmış doğal bileşiklerdir.

1.2.2. Kumarinlerin sınıflandırılması

Yaklaşık 200 yıldır yapılan çalışmalarda hem biyolojik hem de kimyasal açıdan önemli özelliklere sahip kumarinlerin sentezlenmesi ya da izole edilmesi bu bileşiklerin belli başlıklar altında sınıflandırılmasına sebep olmuştur. Kumarinleri 5 başlık altında toplamak istersek bunlar şöyledir:

1-) *Benzen halkası üzerinde sübstitüent taşıyan kumarinler*

Mono-sübstitüe kumarinler, Di-sübstitüe kumarinler, Tri-sübstitüe kumarinler

2-) *Benzen halkasına halkalı yapıların kondenzasyonu ile meydana gelen kumarinler*

Furanokumarinler, Piranokumarinler, Benzokumarinler

3-) *Piron halkasında sübstitüent taşıyan kumarinler*

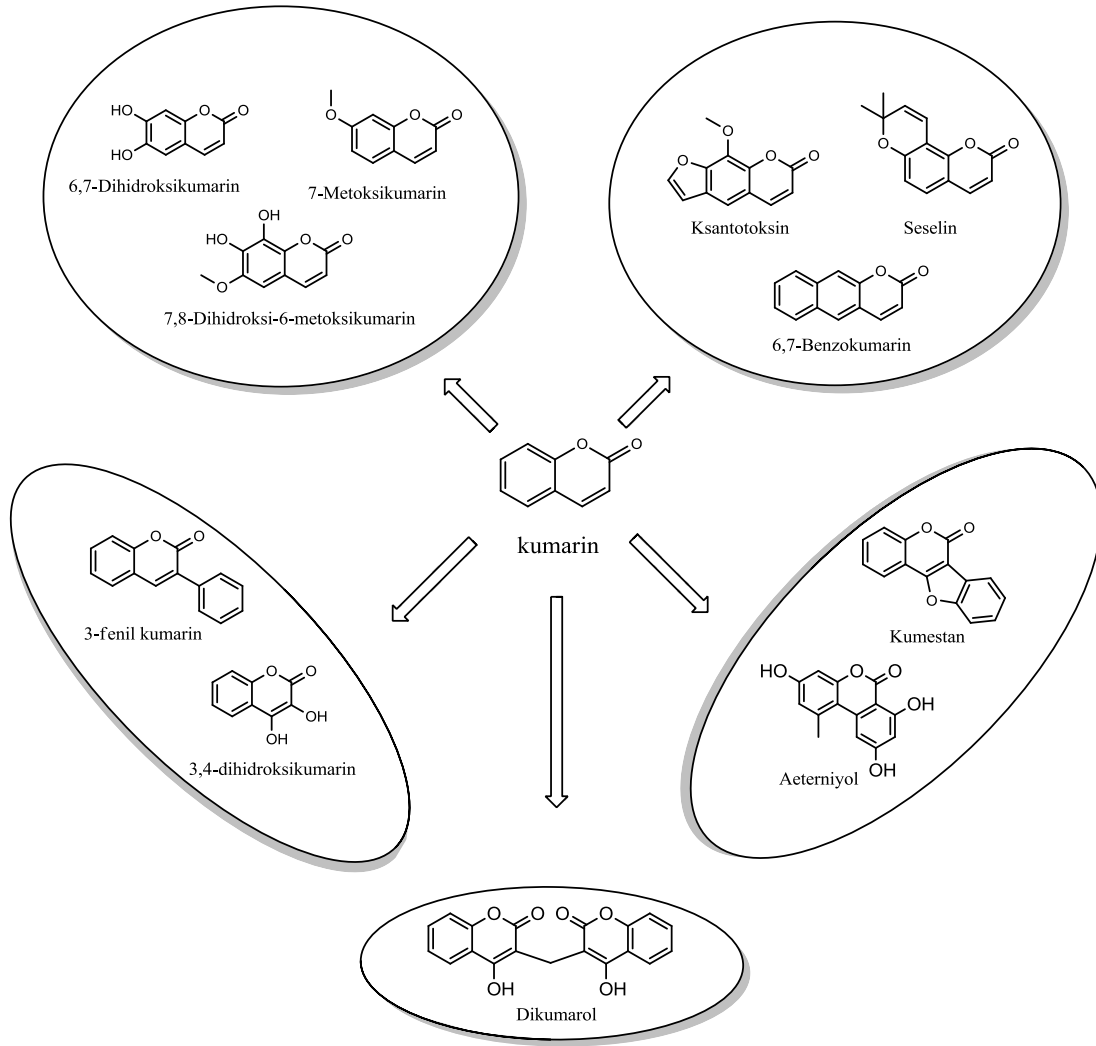
Mono-sübstitüe kumarinler, Di-sübstitüe kumarinler

4-) *Piron halkasına halkalı yapıların kondenzasyonu ile meydana gelen kumarinler*

5 üyeli halka kondense olmuş kumarinler, 6 üyeli halka kondense olmuş kumarinler

5-) *Dimer kumarinler*

Dikumaroller



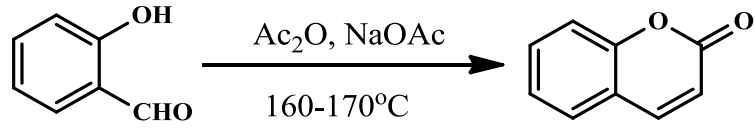
Şekil 1.34. Bazı bilinen kumarinlerin yapıları

1.2.3. Kumarinlerin Sentez Metodları

Kumarinlerin eldesi için birçok sentez yöntemi bulunmuş ve literatüre kazandırılmıştır. Bunlardan başlıcaları Perkin kumarin sentezi, Knoevenagel kumarin sentezi ve Pechmann kumarin sentezidir.

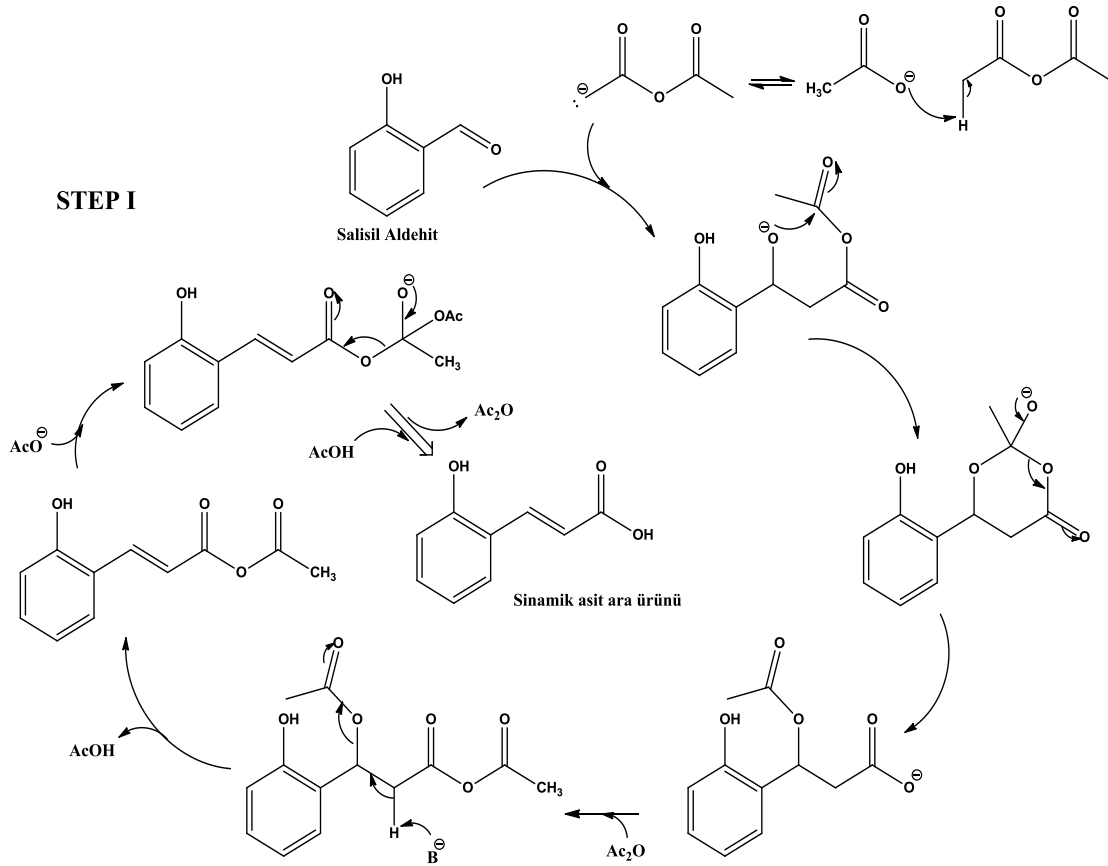
Perkin Sentezi

Perkin sentezi en çok bilinen ve en çok kullanılan kumarin sentezlerinin başında gelir. Bu sentezde kumarin halkasının 3. pozisyonuna fenil grubu bağlı olan kumarinler sentezlenir. Reaksiyonda salisil aldehit türevleri uygun fenil asetik asit türevleriyle sodyum asetat tuzu varlığında asetik anhidrit içerisinde 170 °C de karıştırılarak kumarin bileşikleri sentezlenir.

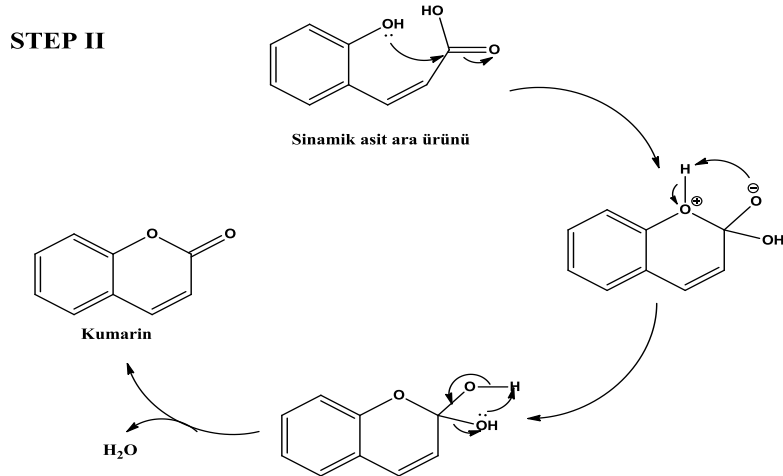


Şekil 1.35. Perkin Reaksiyonuylâ Kumarinlerin Genel Sentezi

Perkin sentezinde verim çok iyi değildir ancak özellikle 7.pozisyonda -OH grubu taşıyan kumarinler genellikle bu sentez yöntemiyle elde edilir.

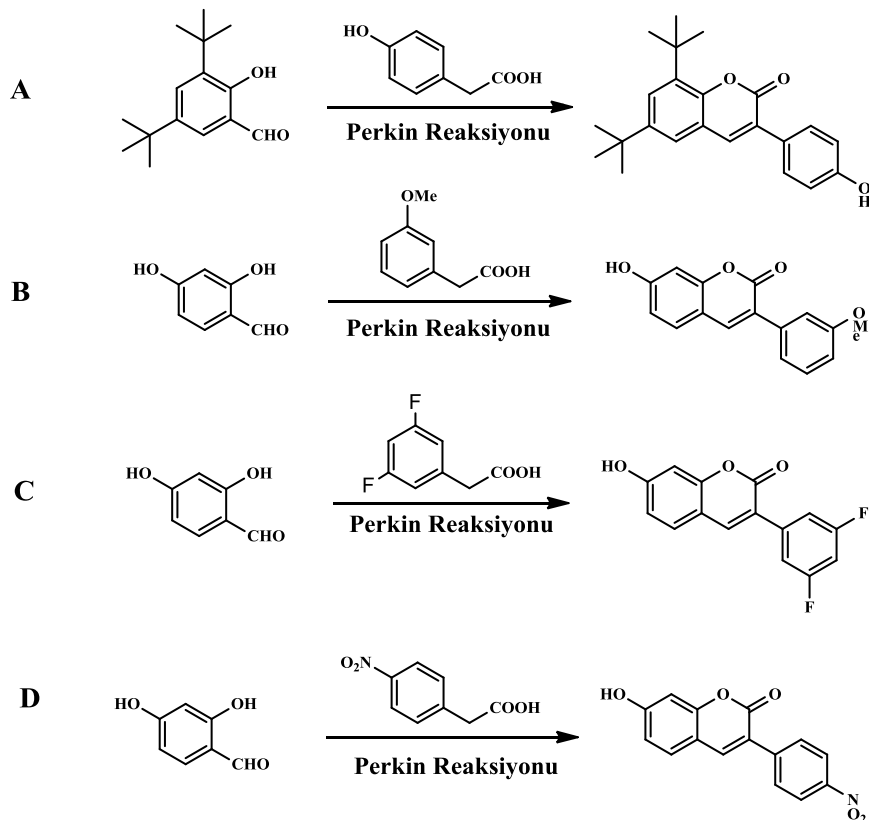


Şekil 1.36. Perkin reaksiyonu mekanizmasının şematik olarak açıklanması-1



Şekil 1.37. Perkin reaksiyonu mekanizmasının şematik olarak açıklanması-2

Literatüre ve tezlere konu olmuş birçok Perkin sentezi kullanılan kumarinler vardır[45-48]. Aşağıda bunlardan bazılarına örnekler verilmiştir.

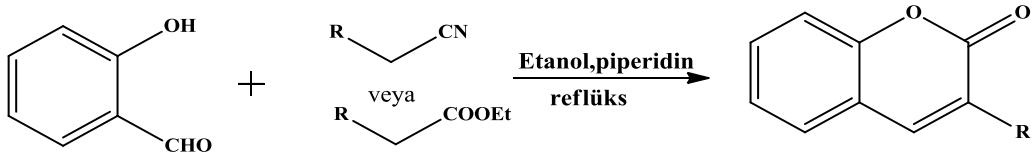


Şekil 1.38. Bazı Perkin reaksiyonu ile elde edilen kumarinlerin sentezi, **A**:[45], **B**:[46], **C**:[47], **D**:[48]

Bu tez çalışmasında yer alan 7-hidroksi-3-(4-tiyometil)kumarin bileşiği de bu reaksiyon ile sentezlenmiştir.

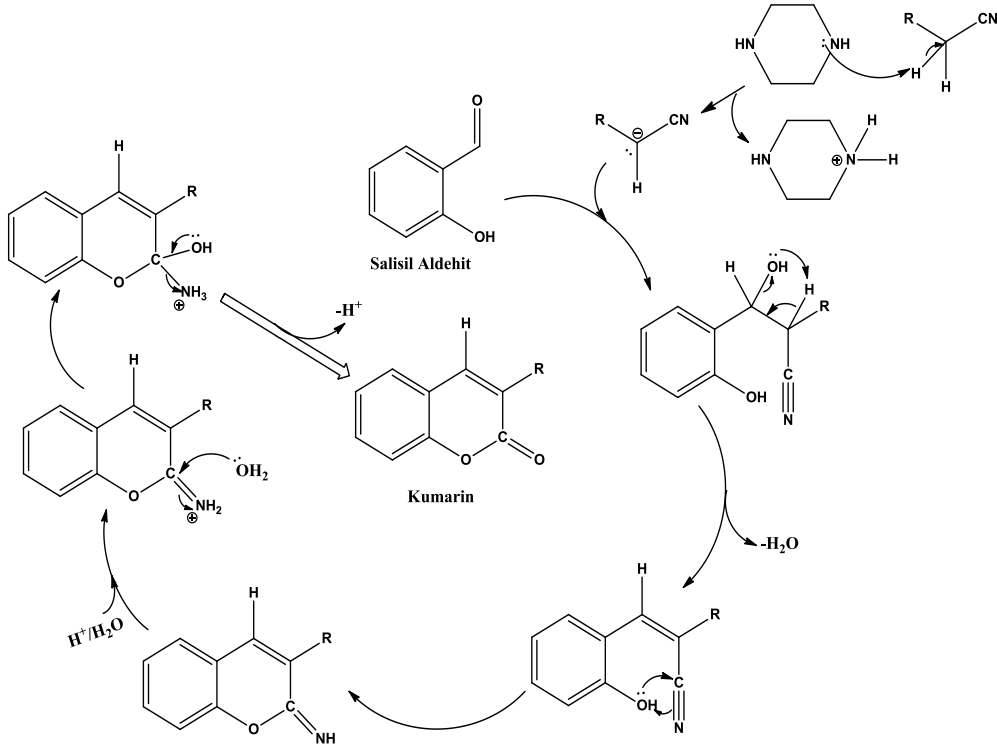
Knoevenagel Reaksiyonu

Knoevenagel reaksiyonu ile salisil aldehit türevlerinin asetonitril veya asetoester bileşikleriyle alkol çözücülerinde piridin veya piperidin gibi bazlar kullanılarak 3.pozisyonda süstitüent taşıyan kumarinler elde edilir.



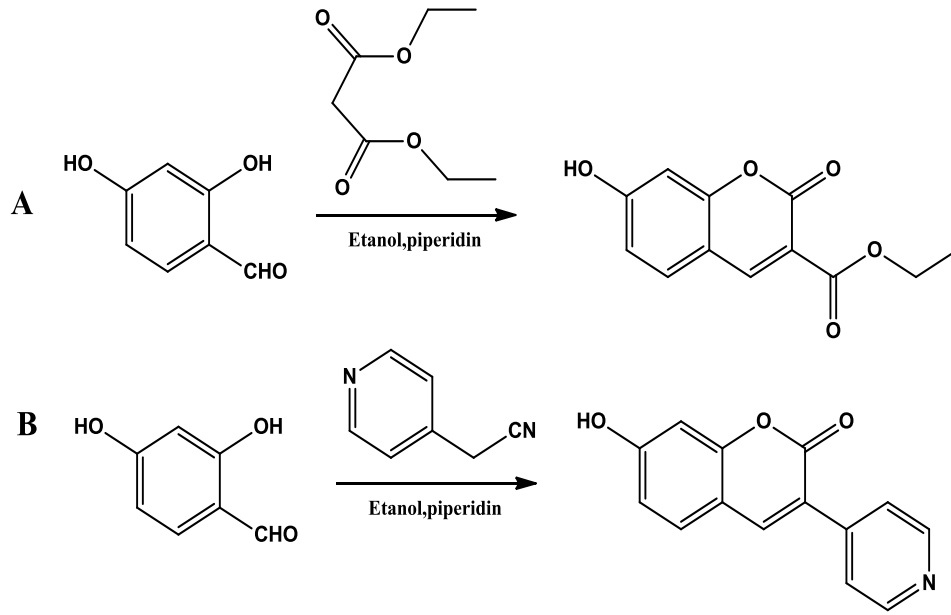
Şekil 1.39. Knoevenagel sentezi ile kumarinlerin genel sentezi

Reaksiyonda aromatik asetonitril yada asetoester bileşikleri kullanıldığı gibi, malonnitril yada dialkilmalonat türevleri de kullanılabilir. Reaksiyon iyi verimlerle gerçekleşir.



Şekil 1.40. Knoevenagel reaksiyonun mekanizması

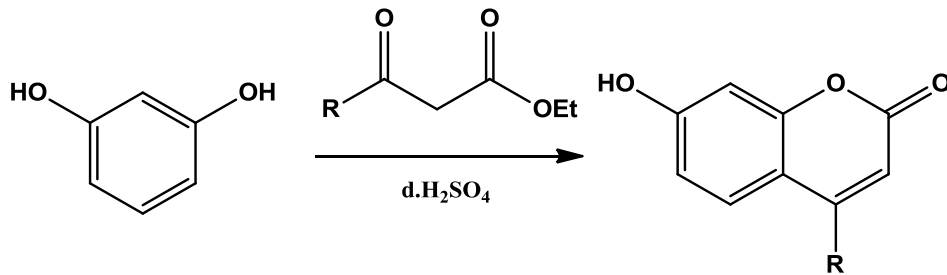
Eğer asetonitril türevleri kullanılmışsa ara ürün olarak imino-kumarinler, bu bileşiklerin mineral asitleriyle muamelesiyle kumarinler elde edilir.



Şekil 1.41. Knoevenagel reaksiyonu ile elde edilen kumarinlere örnekler **A**;[49], **B** ;[50]

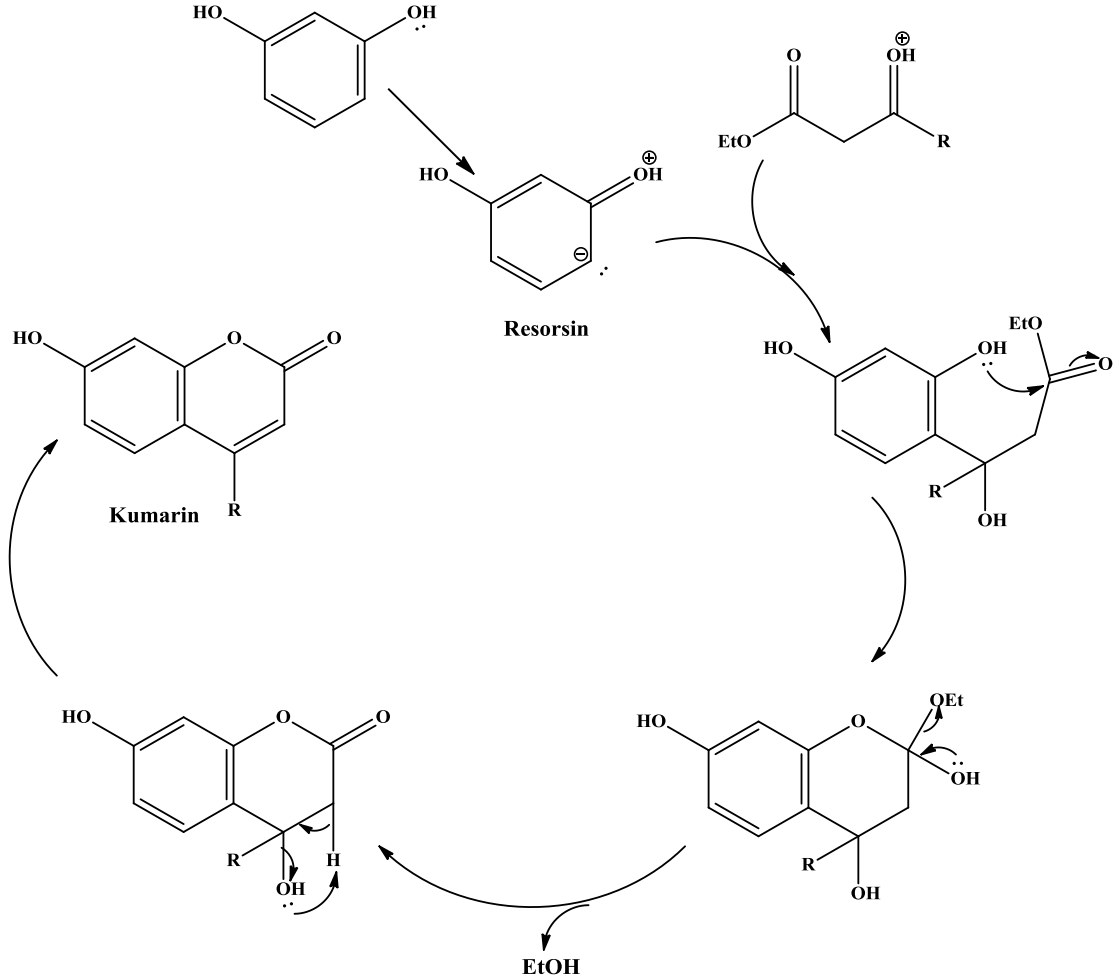
Pechmann Reaksiyonu

Pechmann reaksiyonu, Perkin ve Knoevenagel reaksiyonundan farklı olarak salisil aldehit türevlerinden değil rezorsin bileşiklerinden sentezlenir. Rezorsinlerle asetoasetat ve/veya türevlerinin kuvvetli mineral asitleri ya da Lewis asitleri varlığında reaksiyonu ile 4.pozisyonda (bazen buna 3.pozisyonunda eklenebilir) sübstituent taşıyan kumarinler sentezlenir. Bu reaksiyon kumarin sentez metotları içerisinde en çok kullanılan ve daha sorunsuz bir reaksiyondur.



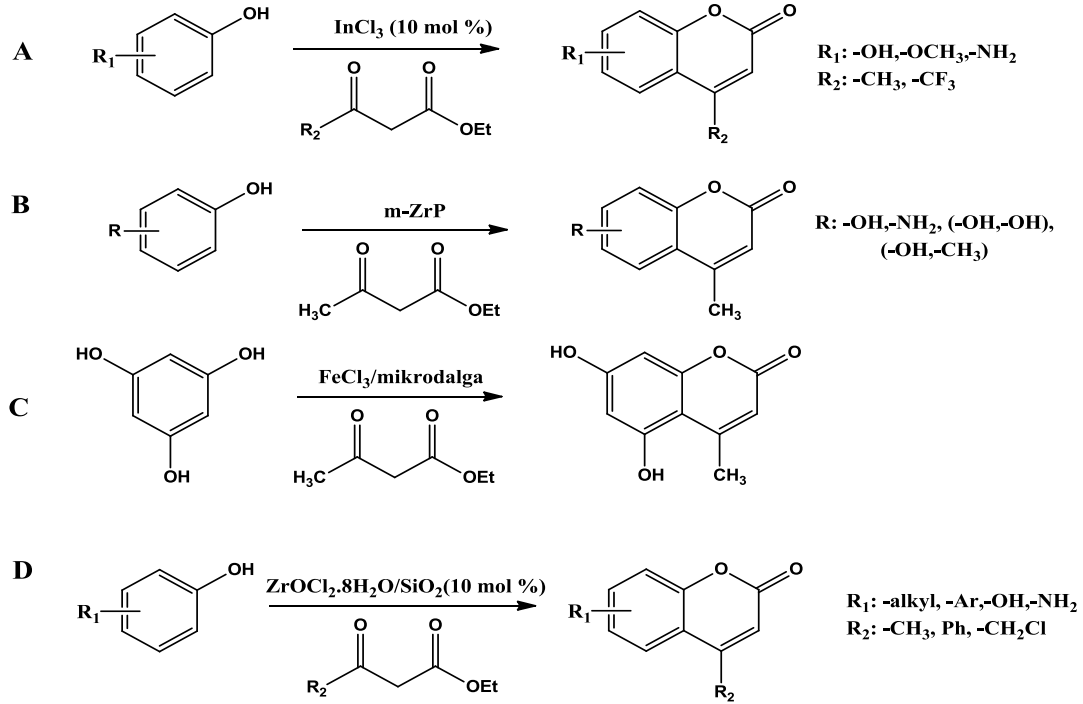
Şekil 1.42. Pechmann reaksiyonu ile genel kumarin sentezi

Pechman kumarin sentezinde genellikle derişik mineral asitleri kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda Lewis asitleri ve farklı katalizörler kullanılarak Pechman senteziyle kumarinler elde edilmektedir[51-54].



Şekil 1.43. Pechmann Kumarin Sentezi mekanizması ve şeması

Ayrıca bu yeni yöntemlerin doğayla barışık yöntemler olmasına dikkat edilmektedir. Çünkü özellikle kuvvetli mineral asitlerinin ve bunların reaksiyon sonrası atılmalarının çevre açısından büyük zararları bulunmaktadır. Literatürde bulunan farklı katalizörlerle yapılan Pechman reaksiyonuna örnekler aşağıdadır

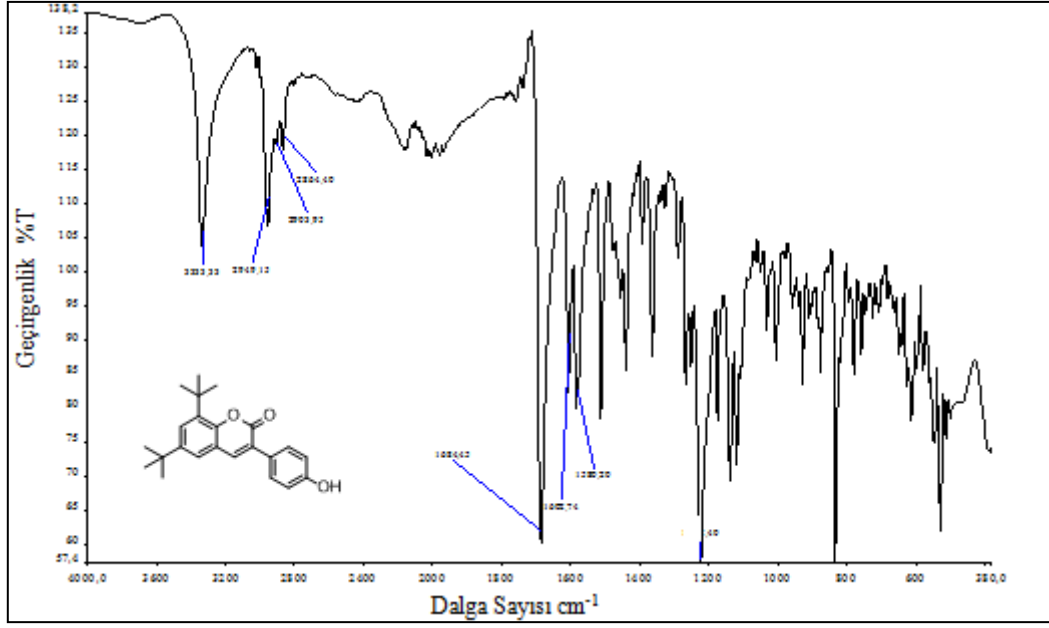


Şekil 1.44. Çeşitli Perkin reaksiyonlarına örnekler

Bu 3 önemli kumarin sentezi dışında Reformatsky, Wittig, DCC katalizli kumarin sentezi gibi, Houben-Hosch metodu gibi kumarin sentez reaksiyonları da bulunmaktadır.

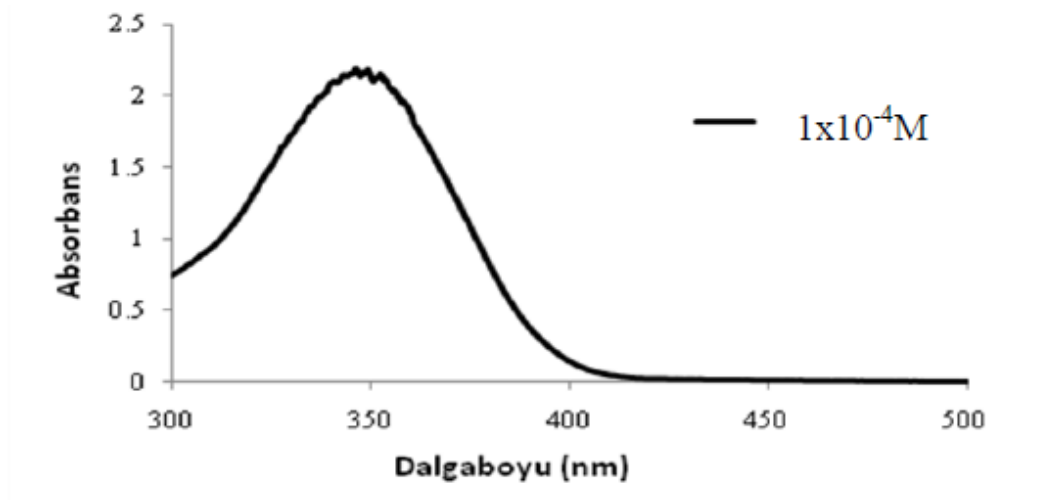
1.2.4. Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri

Her organik bileşik gibi kumarinlerin de IR spektrumlarında belli başlı pikler bulunmaktadır. Bu pikler arasında en belirgin ve önemli titreşim lakton halkasına ait ester karboniline aittir ve 1680-1750 cm⁻¹ bölgesinde görülür. Hem aromatik hem de alifatik C=C titreşimlerine ait güçlü pikler ise 1560-1640 cm⁻¹ de gözlenir. Ayrıca aromatik-CH gerilimleri de 3100-3000 cm⁻¹ arasındaki bölgede çıkmaktadır. Ayrıca özellikle 7.pozisyonunda -OH grubu bulunduran kumarinlerde de geniş bir -OH bandı 3200-3300 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir.



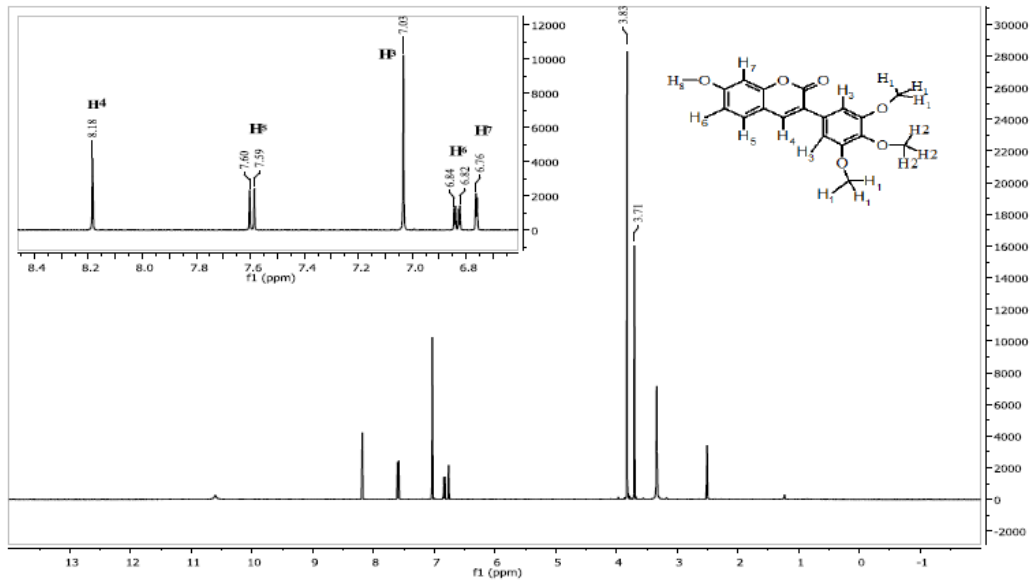
Şekil 1.45. Kumarin FT-IR spektrumuna bir örnek

Kumarinlerin UV-Visible spektroskopisindeki karakteristik değişimleri bize önemli bilgiler vermektedir. Kumarinler UV-Visible bölgede 2 önemli geçiş yaparlar bunlardan biri $\pi-\pi^*$ diğeri de $n-\pi^*$ geçişleridir. $\pi-\pi^*$ geçişleri sp^2 hibritli aromatik karbonlardan kaynaklanırken $n-\pi^*$ geçişi lakton halkasındaki karbonilden ($C=O$) kaynaklanmaktadır. Kumarinler çoğunlukla 300 nm veya civarında ışığı absorplarlar ancak kumarinin farklı pozisyonlarına yani hem benzen halkasına hem lakton halkasının 3 ve 4. pozisyonlarına süstitüentler yerleştirildiğinde UV-Visible spektrumlarında değişimler gözlenir. Süstitüentsiz kumarinin sırasıyla benzen ve piron halkalarını ifade eden absorpsiyon bandları 274 ve 311 nm ($\log \epsilon$ 4.03 ve 3.72)'de gözlenir. 7-hidroksikumarin için yaklaşık 217 de ve 315-330 nm'lerde ($\log \epsilon$ 4.2) kuvvetli bandlar görülür[55]. Elektron salıcı amino, N,N-dietilamino, etoksi, metoksi ve hidroksi grupları 3. veya 7. pozisyonunda iseler kumarin halkasındaki konjugasyondan dolayı batokromik kaymaya (uzun dalga boyuna kayma) sebep olurlar



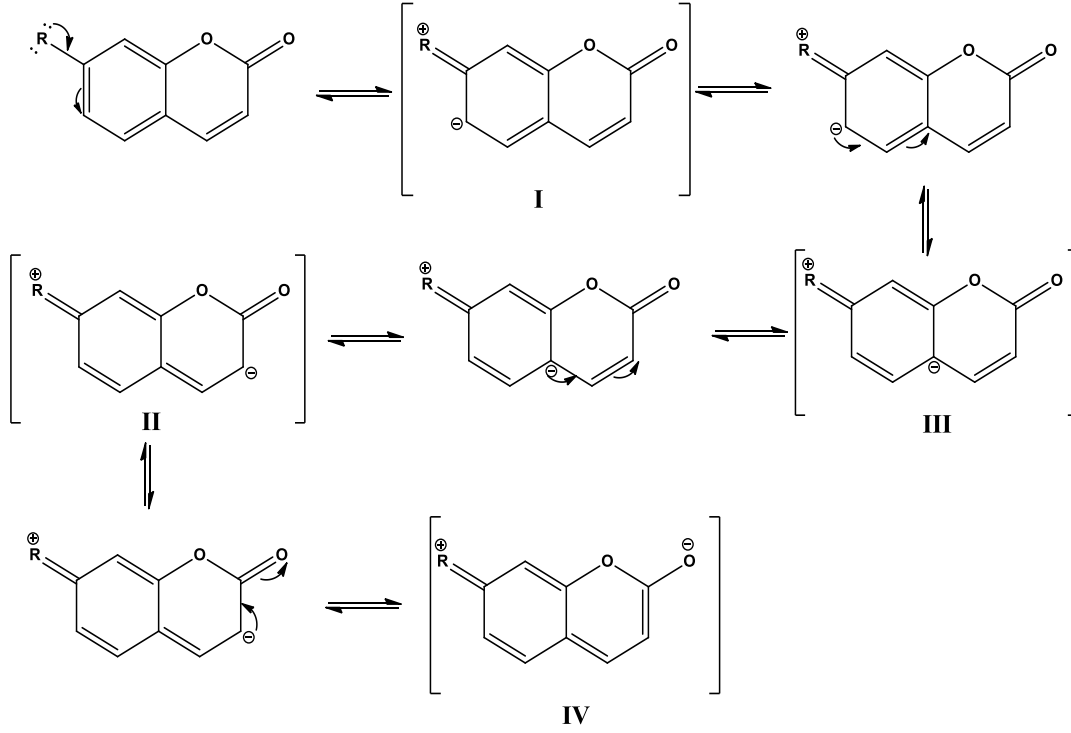
Şekil 1.46. Kumarin UV-visible spektrumuna bir örnek

Kumarinlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında en önemli karakteristik özellik 3. ya da 4. pozisyonlara bağlı olan protonların oldukça düşük alanda gelmesidir. Bunun sebebi lakton halkasındaki konjugasyondur. Normalde alkene bağlı olan bu hidrojenler vinilik protonlardır ancak bu alkenin ester karboniline konjuge olması protonların kimyasal kayma değerlerini daha da düşük alana kaydırır. Kumarinlerin bazı sentetik türevlerinin NMR spektrumları ilk kez Dharmatti ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır[56]. Kumarinlerin NMR spektrumunda H-3 ve H-4 protonları süstitüe kumarinlerin birbirinden ayırt edilmesini sağlayan karakteristik kimyasal kayma değerleri gösterirler. Kumarinlerle karşılaştırıldığında 7- hidroksikumarinlerdeki H-3 protonlarının ~ 0.17 ppm yukarı alana kayması C-3'deki elektron yoğunluğu sonucu elektron salınımına bağlıdır. Buna karşın C-5 de alkil ya da hidroksi olan kumarinlerin H-4'ün rezonansı 0-3 ppm aşağı alana kayar[57].



Şekil 1.47. Kumarin ^1H -NMR Sspektrumuna bir örnek

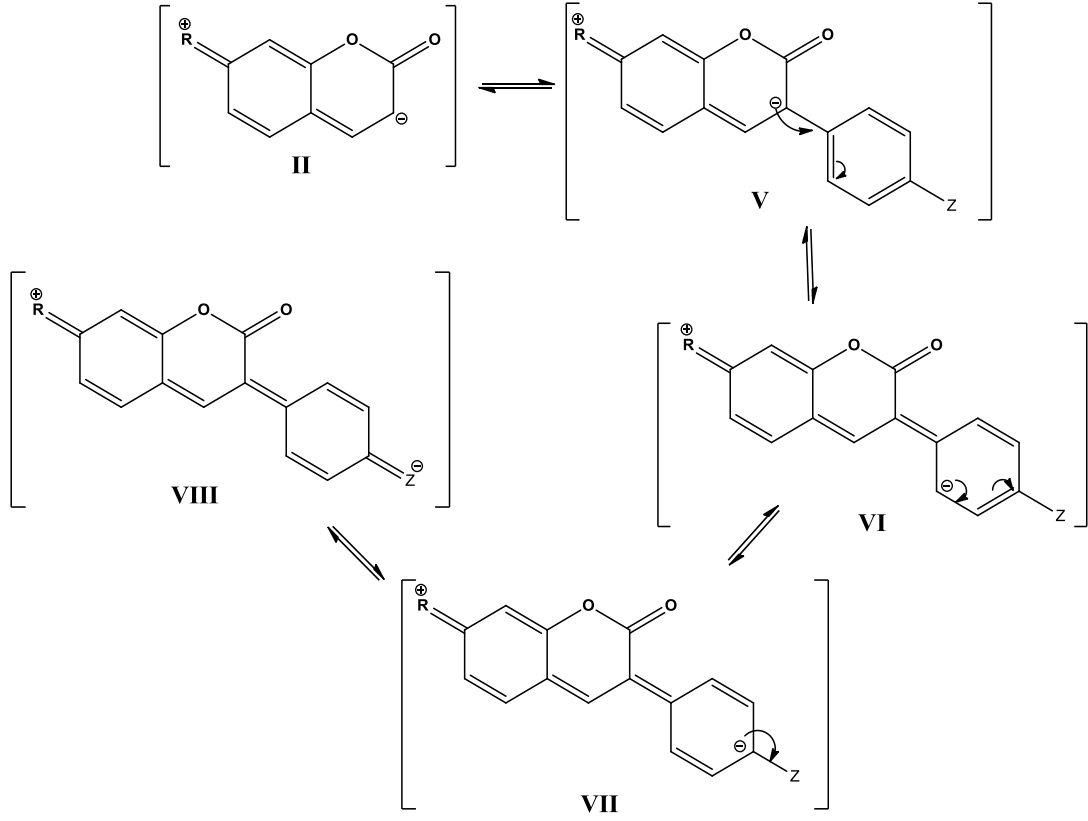
Kumarin yapısındaki süstitüentlerin floresans bandını kaydirdığı 1950'lerin sonlarında anlaşılmıştır. Örneğin 7'de hidroksi ya da 7-metoksikumarinler floresans spektumunu kırmızıya kaydırırlar. Şekile baktığımızda 7. pozisyonunda elektron salıcı bir grup bulunduran bir kumarinin elektron konjugasyonu ile elektronlarını lakton halkasının karboniline kadar aktardığını görmekteyiz. Bu aktarım 7. pozisyonun kumarinlerin UV-Visible ve floresans spektrumlarında ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra aşağıdaki şekile baktığımızda şekilde 2. rezonans yapısına dikkat çekmek gerekir. Eğer 3. pozisyona elektron çekici bir grup bağlanırsa konjugasyon artar buda UV-Visible spektrumunda kırmızıya kaymayı artırır[58].



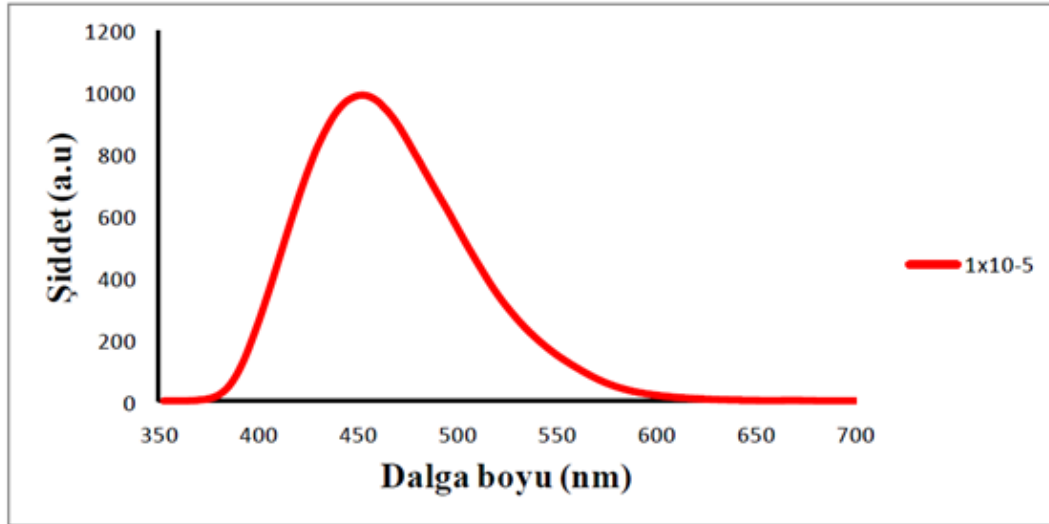
Şekil 1.48. 7. pozisyonunda elektron salıcı süstitüent bulunduran kumarinler için elektron delokalizasyonunun gösterimi

Kumarinlerde floresans özelliğinin sebebi lakton halkasındaki konjugasyon ve buraya özellikle 7. pozisyon gibi direkt elektron aktarımını sağlayacak pozisyonlarda elektron salıcı grupların bulunması olarak söyleyebiliriz. Ancak özellikle 3. pozisyona bağlı grupların elektron çekici gruplar olması UV-Visible’da kırmızıya kaymayı sağlarken floresans özelliklerini düşürmektedir. Bunun nedenini lakton halkasının α,β -doymamış grubu üzerinde elektronların lokalizasyonunun sağlanmaması olarak gösterebiliriz.

Bunun yanısıra çözücü veya ortamın pH’ı da floresans spektrumunu etkilemektedir. Çözücü polaritesinin artışı absorbansta kırmızıya kaymaya ve hidrojen bağlarının artması nedeniyle emisyon da genişlemeye neden olmaktadır[59,60].



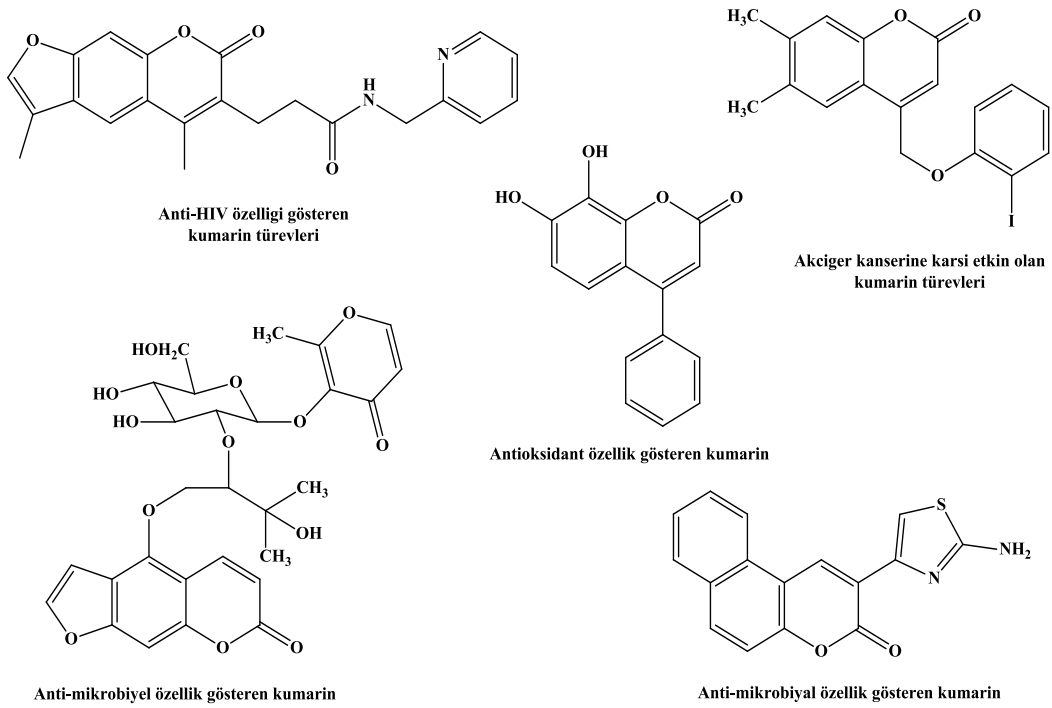
Şekil 1.49. 7.pozisyonda elektron salıcı 3. pozisyonunda elektron çekici grup bulunduran kumarinlerdeki elektron delokalizasyonunun şematik gösterimi



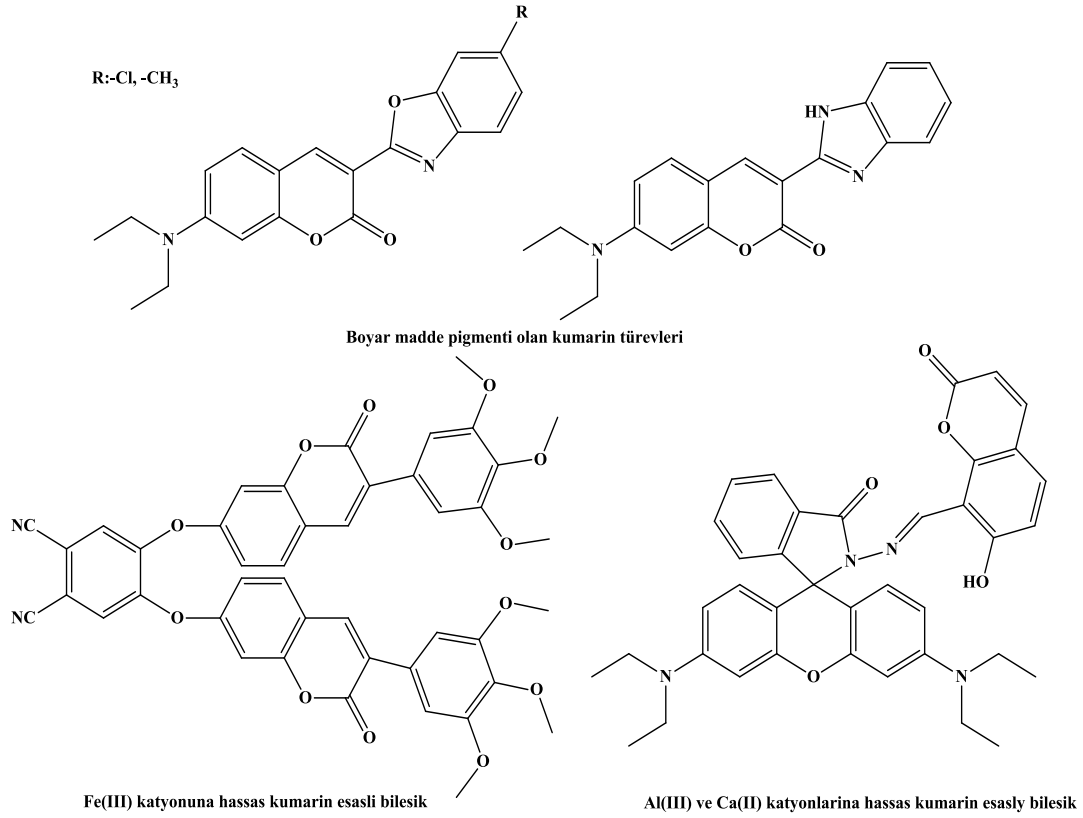
Şekil 1.50. Kumarin floresans spektrumuna bir örnek

1.2.5. Kumarinlerin Kullanım Alanları

Kumarinlerin son yıllarda yapılan çalışmalarda anti-HIV[61], antitümör[62], antibakteriyel[63], antioksidant[64], anti-mikrobiyel[65] gibi biyolojik aktivite gösterdiği kanıtlanmıştır. Bunun dışında kozmetikte, boya sanayisinde pigment olarak [66], metal sensör olarak [67,68] kullanımları da söz konusudur.



Şekil 1.51. Çeşitli biyolojik aktiviteleri kanıtlanmış kumarin türevleri



Şekil 1.52. Boyar madde ve metal sensör özellikleri gösteren kumarin türevleri

1.3. Sonogashira Çapraz Kenetleme Reaksiyonu

Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonu bir aril ya da vinil halojenürün uç alkinlerle palladyum-bakır katalizliğinde verdiği reaksiyondur. Reaksiyon sonucunda yeni bir C-C bağı oluşturulur. Bu oluşum gerçekleşirken ortamda bir çözücü ve organik baz bulunur.

1.3.1. Kenetleme Reaksiyonları

Kenetleme (coupling) reaksiyonlarının organik kimyadaki yeri önemlidir. Bu reaksiyonlar üzerine birçok isim reaksiyonu ve türü (eş/çapraz) ortaya çıkmıştır. Yıllar geçtikçe konu üzerinde önemli çalışmalar yapılmıştır. Bu reaksiyonların genelinde tek başına bakır, palladyum veya nikel metali kullanılırken 1975 yılında Kenkichi Sonogashira ve çalışma arkadaşları palladyum-bakır katalizörü kullanarak yeni bir yöntem keşfetmişlerdir[69].

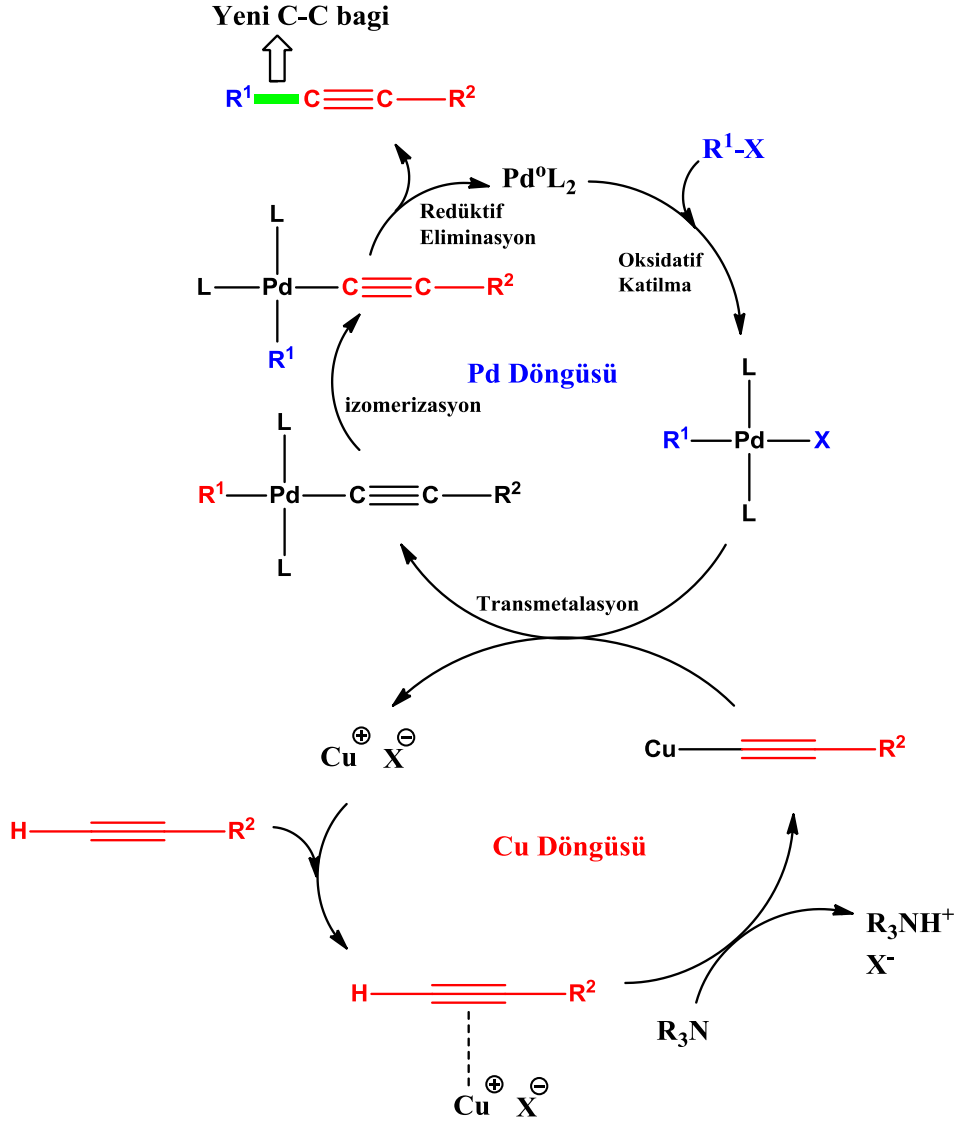
Tablo 1.1. Bazı kenetleme reaksiyonlarının adı, reaktifleri ve reaksiyonda kullanılan katalizör çeşitleri

Reaksiyon Adı	Yıl	Reaktif-1	Reaktif-2	Eş/çapraz	Katalizör
Glaser	1869	$R-C\equiv C-H$	$R-C\equiv C-H$	Eş	Cu
Ullmann	1901	Ar-X	Ar-X	Eş	Cu
Cadiot-Chadkiewicz	1957	$R-C\equiv C-H$	$R-C\equiv C-X$	Çapraz	Cu
Castro-Stephens	1963	$R-C\equiv C-H$	Ar-X	Çapraz	Cu
Cassar	1970	Alken	R-X	Çapraz	Pd
Kumada	1972	Ar-MgBr	Ar-X	Çapraz	Pd veya Ni
Heck	1972	Alken	R-X	Çapraz	Pd
Sonogashira	1975	$R-C\equiv C-H$	R-X	Çapraz	Pd ve Cu
Negishi	1077	R-Zn-X	R-X	Çapraz	Pd veya Ni
Stille	1978	$R-SnR_3$	R-X	Çapraz	Pd
Suzuki	1979	$R-B(OR)_2$	R-X	Çapraz	Pd
Hiyama	1988	$R-SiR_3$	R-X	Çapraz	Pd

Sonogashira reaksiyonu kullanılan reaktifler ve sonuç ürünü bakımından Cassar, Heck ve Castro-Stephens reaksiyonlarına benzer ancak kullanılan palladyum-bakır katalizörü ve daha yumuşak reaksiyon şartları Sonogashira kenetleme reaksiyonunu diğerlerinden ayırır.

Sonogashira Reaksiyonu Mekanizması

Reaksiyonda bir terminal alkin, aril yada vinil halojenür, palladyum katalizörü, bakır katalizörü ve organik baz kullanılır. Mekanistik olarak incelersek, alkin bileşiği Cu katalizörüyle etkileşir ve bir kompleks oluşturur bu kompleks asidik olan alkin hidrojenini daha asidik yapar ve bir tersiyer organik amin bazıyla bu hidrojen koparılmış olur.



Şekil 1.53. Sonogashira kenetleme reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

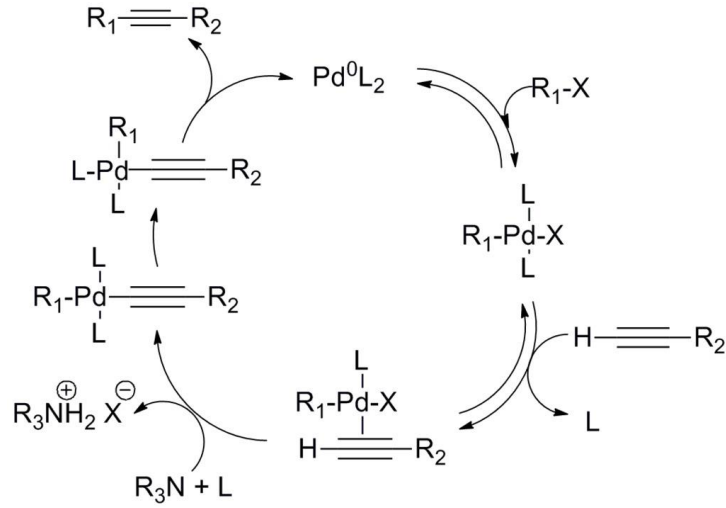
Bunlar gerçekleşirken aril halojenürde Pd(0)'dan çözücü yada baz etkisiyle Pd(II) ye yükseltgenmiş bir kompleks katalizörle etkileşerek yeni bir kompleks

oluşturur. Bu 2 ara kompleks bir araya gelerek terminal alkin ucu palladyum kompleksine iletilir ve buradaki düzenlemeden sonra aril grubu ve terminal alkin grubu yeni oluşan C-C bağıyla birbirine bağlanır. Aynı zamanda palladyum ve bakır katalizörlerinin rejenerasyonunda sağlanır.

Reaksiyonu etkileyen birkaç parametre bulunur. Bunlar katalizörler, kullanılan aminlerin çeşidi, kullanılan halojenür bileşiğinin çeşididir. Genellikle $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-CuI}$ katalizörleri en çok karşımıza çıkan katalizörlerdir. Ayrıca CuI kullanıldığında reaksiyonun daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir[70]. Baz olarak çoğunlukla dietilamin veya trietilamin kullanılmaktadır[71]. Reaksiyon sisteminin havadan ve oksijenden tamamen arındırılmış olması gerekmektedir. Çünkü Pd(0) kompleksleri hava ortamında kararsızdır ve bozunurlar. Bu durum reaksiyonun olmaması ya da çok düşük verimle gerçekleşmesine neden olur. Halojenin bağlı olduğu grubun reaksiyonda önemli yeri vardır. Halojenin kolay çıkan grup olması ve ayrıldıktan sonra kararlı bir şekilde ortamda kalması aranan özelliktir [72].

Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunda reaksiyon şartlarının ılıman olması (çoğunlukla oda sıcaklığında), kullanılan aminlerin sterik engelli piperidin, morfolin gibi bazlar dışında reaksiyon hızını arttırması, reaksiyon verimlerinin yüksek olması avantajlarıyken, özellikle palladyum katalizörünün pahalı olması, çapraz kenetleme ürünün yanında eş kenetlenme (alkin uçlarının kendi aralarında kenetlenmesi) olması, reaksiyon dengesinin birden fazla unsura bağlı olması dezavantajları olarak görülmektedir.

En önemli dezavantaj eş kenetleme (homo-coupling) reaksiyonunun çapraz kenetleme ile beraber olmasıdır. Bu eş kenetlemeyi sorumlu olarak Cu atomu işaret edilmekte ve son yıllarda bakırsız-sonogashira çapraz kenetleme (copper-free sonogashira cross coupling) reaksiyonlarına ağırlık verilmektedir[73,74].



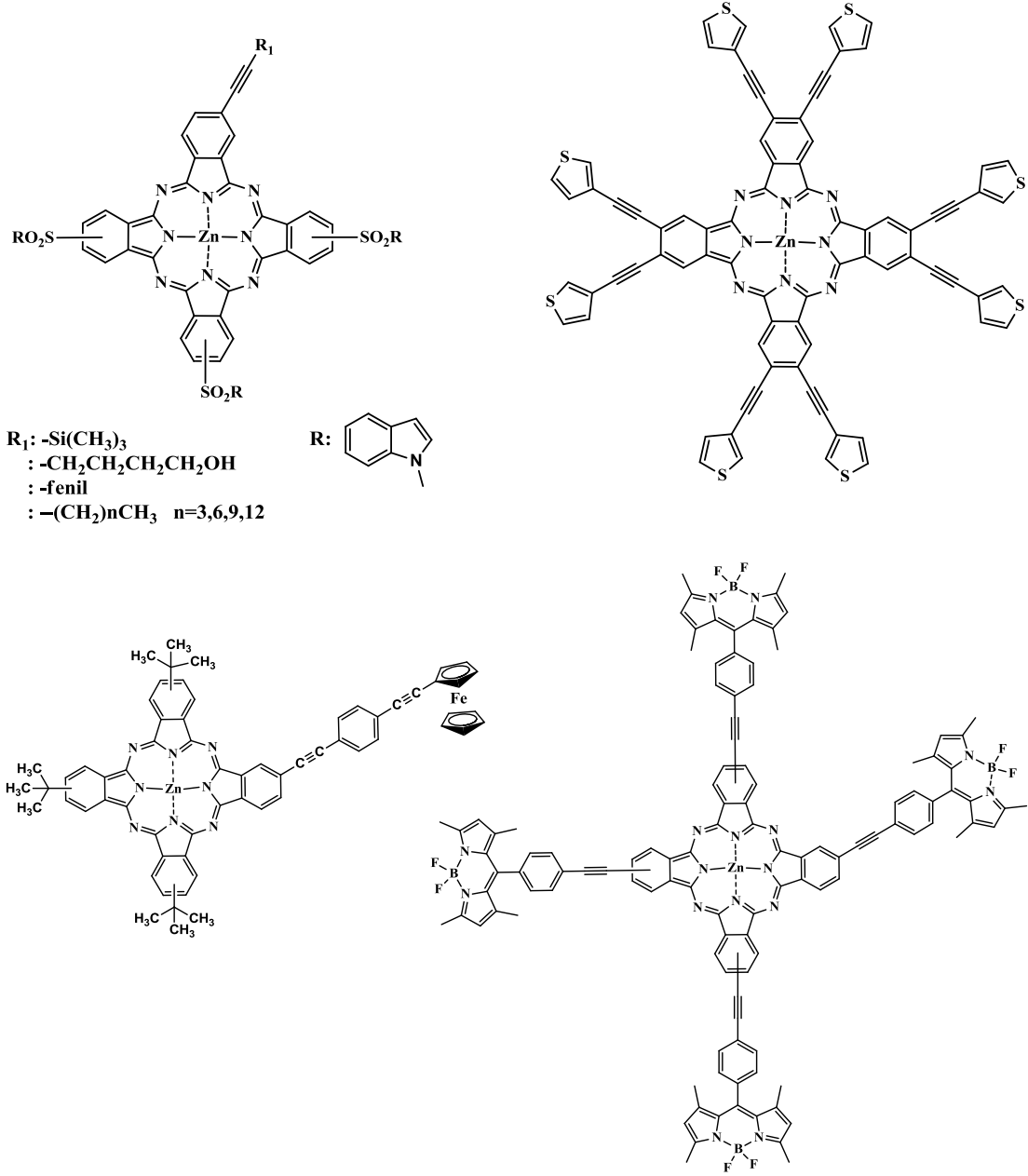
Şekil 1.54. Bakırsız-Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunun işleyişinin şematik gösterimi

1.3.2. Sonogashira Reaksiyonunun Ftalosiyaninlerde Kullanımı

Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonunun bulunması ve geliştirilmesiyle ftalosiyaninlerinde bu yolla sentezlenebileceği düşüncesini ortaya koymuştur. Özellikle ftalosiyanin kollarındaki süstitüentlerin direkt ftalosiyanin çekirdeğine bağlanmasının başta UV olmak üzere birçok şeyi değiştirmesi öngörülebilir ki direkt konjugasyon elektron transferinin daha kolayca yapılmasını ve güneş pili, PDT, enerji transferi gibi konularda olumlu sonuçlar alınabileceği düşüncesini oluşturmaktadır.

Ftalosiyaninlere direkt konjugasyonun sonogashira-çapraz kenetleme ile yapılması yeni bir yoldur ve bununla ilgili literatürde çalışmalar azdır ancak gitgide artmaktadır.

Son yıllarda yapılmış bazı sonogashira çapraz kenetleme ürünü ftalosiyaninlere örnekler aşağıdadır.



Şekil 1.55. Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonuyla sentezlenen ftalosiyanınlar

1.4. Fotodinamik Terapi (PDT)

Dünyada her yıl 10 milyon insana kanser tanısı konmakta ve bunların yaklaşık 6 milyonu yaşamını yitirmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) kaynaklarına göre 2004 yılı sonu itibari ile 7.4 milyon insan hayatını kanserden kaybetmiştir, bu rakamın 2015 yılında 83.2 milyonun üzerinde olacağı tahmin edilmektedir. Kanser tedavisinde en önemli etken erken teşhistir, ne kadar erken fark edilirse o kadar kolay tedavi edilebilir.

Günümüzde kanser tedavisinde cerrahi girişim, kemoterapi ve radyoterapi olmak üzere yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem vardır. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı ameliyatla alınabilir. Büyük bir ameliyat geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi ameliyat sonrası tedavi gerektiren ciddi ağrıları da olabilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç tedavisi yöntemidir. Genellikle birkaç ay boyunca, iki veya üç haftalık aralarla, birkaç gün uygulanır. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır. Radyoterapi, ışınla (X-ışını, gamma ışını vb.) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, X-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün içine veya çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşma yönünde destekleyici ilaç (immunoterapi) ve hormon tedavileri de yapılmaktadır. Her üç yöntemde de kanserin tekrarlama riski oldukça yüksektir.

Bu yöntemlere alternatif olabilecek, yan etkisi bu yöntemlere kıyasla yok denecek kadar az olan fotodinamik terapi (PDT), fotoduyarlastırıcı adı verilen hastaya verilerek kan yoluyla hedef kanser hücrelerinde biriken maddelerin görünür ışıkla uyarılması sonucu hücre ve doku yıkımının olduğu bir fotokemoterapik tedavi yöntemidir[75].



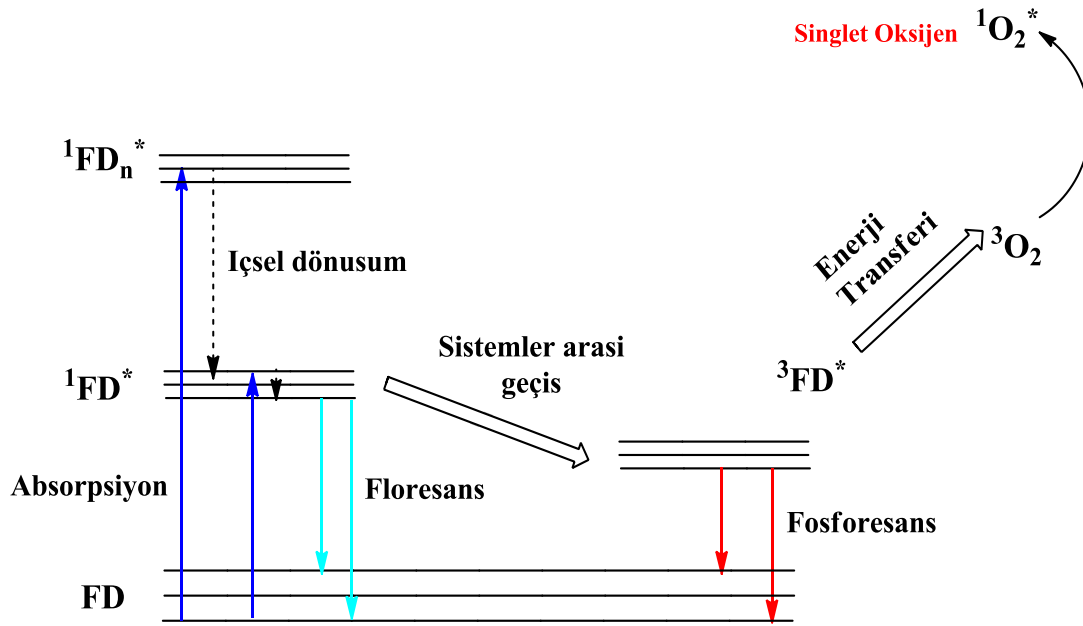
Şekil 1.56. Pre-kanser evresinde bulunan deri lezyonunun PDT tedavisinden önceki ve sonraki görüntüleri

1.4.1. Fotodinamik Terapinin Tarihçesi

Fotodinamik terapi 1960'ların başında Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi'nin (US-FDA) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin (PH) isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. PDT konusundaki ilk deneysel gözlem 1900 yılında “Oscar Raab” isimli bir tıp öğrencisi tarafından yapılmıştır. Oscar Raab, akridin boyası ve ışığın “paramecium” isimli protozoonlar üzerindeki öldürücü etkilerini gözlemlemiştir. 1903 yılında Tappeiner ve Jesionek isimli araştırmacılar eozin ve beyaz ışığı kullanmak üzere deri tümörlerini tedavi etmeye çalışmışlardır. 1942 yılında Auler ve Banzer tarafından insan ve hayvanlarda sistemik hematoporfirin ve UV ile tümör tedavisi araştırılmıştır. Tümör tedavisinin ilk kez kullanımı 1978 yılında gerçekleşmiştir. 1990 yılında Avustralyalı Kennedy ve arkadaşları ilk kez yerel amino levulinik asit (ALA) kullanmak sureti ile deri tümörlerini tedavi etmişlerdir. Tedavi yöntemi ilk kez 1995 yılında ozeagus kanseri için Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi onayı almış, deri hastalıkları alanında ilk kez 1990 yılında aktinik keratozlar için onay verilmiştir[76,77].

Etki Mekanizması

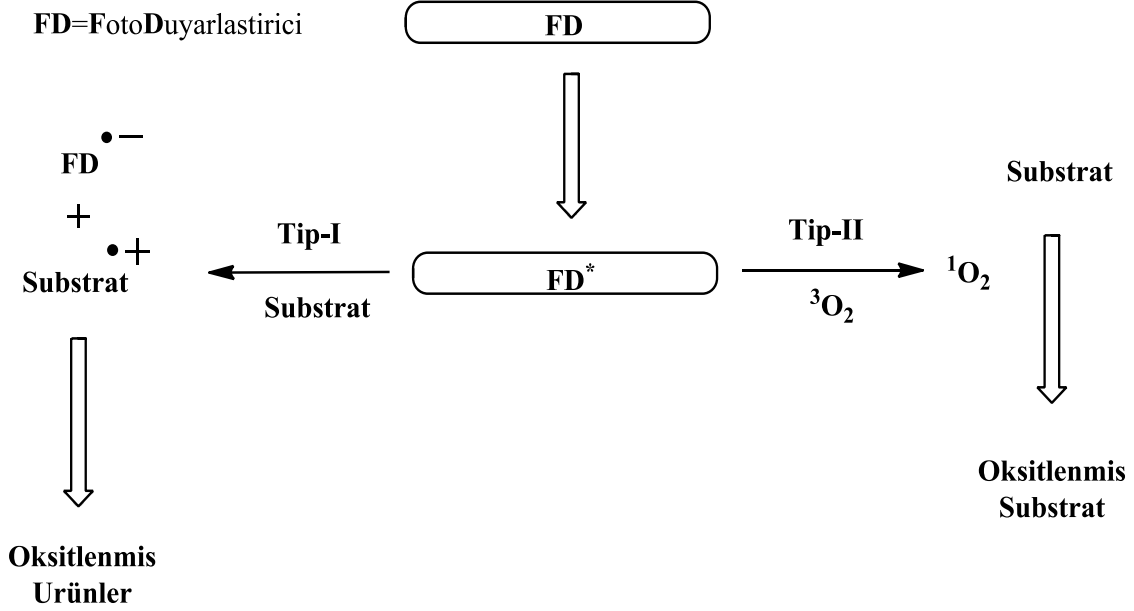
PDT nin etki mekanizmasını en iyi anlatan diagram Jablonski diagramıdır (şekil). Normalde singlet oksijen oluşumu fotoduyarlatıcının uyarılmasıyla başlar ve uyarılan fotoduyarlatıcı moleküler oksijeni singlet oksijene çevirir bu oksijen türü radikalik aktif bir türdür ve hücre yıkımına sebep olur.



Şekil 1.57. Jablonski Diagramı

PDT nin etki mekanizmasında 3 temel etken rol oynar; fotoduyarlatıcı, ışık ve oksijen. Kısaca etki mekanizmasını şu şekilde açıklayabiliriz; Fotoduyarlatıcı hastaya enjekte edilerek kan yoluyla tümörlü (kanserli) dokuya ulaşması sağlandıktan sonra bir süre hasta dinlendirilir. Bu süre 8-24 saat arasında değişmektedir. Bu süre içerisinde fotoduyarlatıcı vücuttan atılmış olur ancak tümörlü hücreler aldıkları birşeyi kolay bırakmazlar dolayısıyla fotoduyarlatıcının 24-72 saat içerisinde tümörlü dokuda birikmiş olduğu düşünülerek lazer ışığıyla kanserli doku hedeflenir. Kanserli dokuda biriken fotoduyarlatıcı bu ışığın etkisiyle uyarılır ve ortamda bulunan ve reaktif olmayan oksijen molekülünü (3O_2), son derece reaktif ve kararsız singlet oksijen türüne (1O_2) çevirir. İşte bu singlet oksijen açığa çıktığı ortamdaki kanserli hücre ve dokuların ölümüne neden olur. Singlet oksijen oldukça reaktif olduğundan normalde sağlıklı hücrelerde zarar verebilir ancak kararsız olması, çok kısa süre var olması ve etki alanının kısa olması, sağlıklı hücrelerin en az zarar görmesini sağlar. Ayrıca

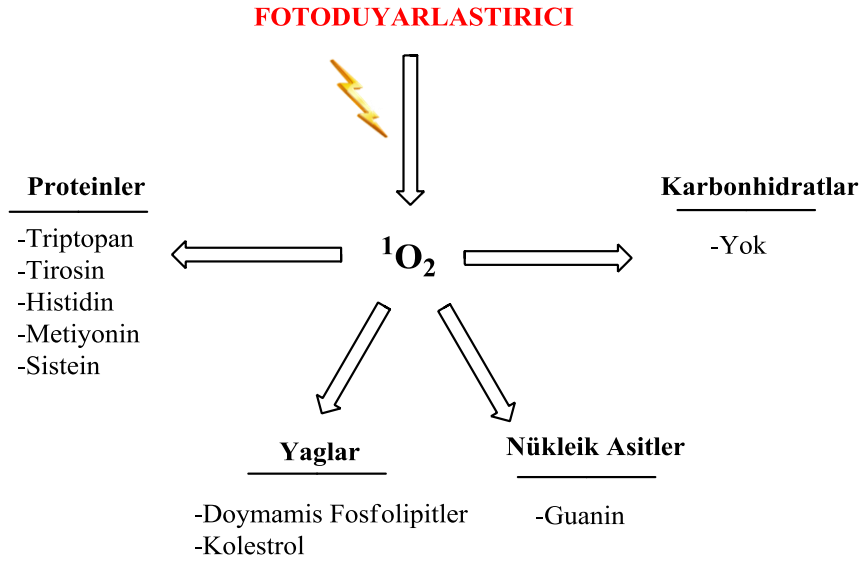
Yüksek derişimlerde hücre ölümüne sebep olurken düşük derişimlerde ise tam tersine hücrelerin hayatta kalmalarını tetikleyen proteinleri (COX-2, VEGF, MMPs, AKT) etkinleştirebilmektedir.



Şekil 1.58. PDT etki mekanizması; Tip I ve Tip II

Tip-I de triplet haldeki fotoduyarlastırıcı ortamdaki başka moleküller etkileşerek elektron ya da hidrojen transferine sebep olur. Bu yöntemde oksijen ve iyon radikalleri bulunur.

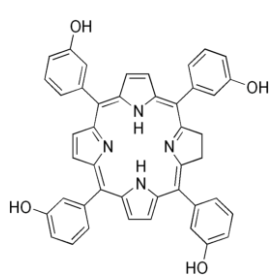
Tip-II de ise triplet haldeki fotoduyarlastırıcı ortamdaki moleküler oksijenle etkileşir ve onu uyarak reaktif singlet oksijeni meydana getirir. Singlet oksijen çok reaktif bir türdür ve hasarlı dokularla etkileşebildiği gibi biyomoleküllerle de reaksiyona girebilir.



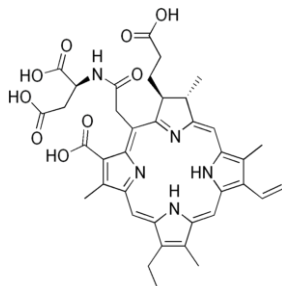
Şekil 1.59. Singlet oksijenin etkileştiği biyomoleküllerden bazıları

1.4.2. Fotoduyarlastırıcılar

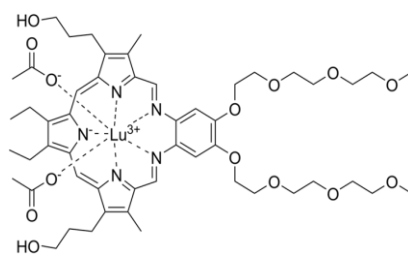
Fotoduyarlastırıcılar PDT uygulamalarının temel taşıdır. Daha uygun ve daha kullanışlı fotoduyarlastırıcıların keşfedilmesi için çalışmalar devam etmektedir. İdeal bir fotoduyarlastırıcı saf olmalı, yeteri kadar derişimde kanserli hücrede birikmeli, uzun dalga boyunda yüksek absorpsiyon yapmalı, yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olmalı, kimyasal kararlılığı yüksek olmalı, karanlıkta toksisite göstermemeli, floresans özelliği olmalı, hedef doku tarafından tercih edilmeli, sağlıklı dokulardan kısa sürede uzaklaşabilmeli gibi özelliklere sahip olmalıdır.



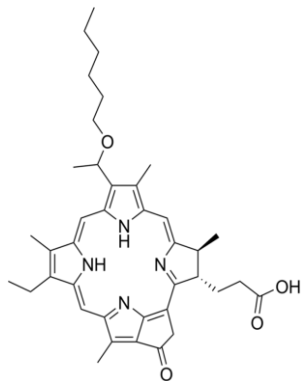
FOSCAN(Temoporfin)



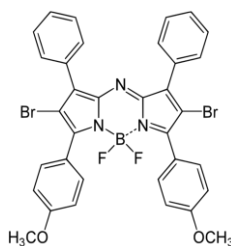
LASERPHYRIN(Talaporfin)



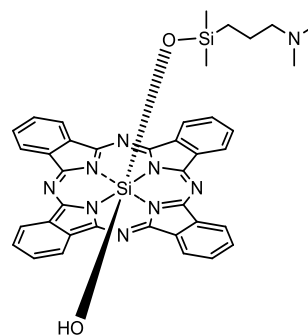
ANTRIN(Moteksafin Lutesyum)



PHOTOCHLOR(HPPH)



AZADIPYRROMETHENE(ADPM)



SILICON PHTHALOCYANINE PC 4

Şekil 1.60. PDT’de fotoduyarlastırıcı olarak kullanılan ve ilaç olan bazı bileşiklerin isimleri ve açık yapıları

Birinci nesil fotoduyarlastırıcılardan en önemli örnek fotofrin ilaç adıyla (hematoporfirin)’dir. Ancak bu fotoduyarlastırıcının 630 nm dalga boyunda uyarılıyor olması derinlerdeki kanser dokularına ulaşamamasına neden olmaktadır, ayrıca vücuttan atılımının 4-6 hafta arasında olması da bu süreç içerisinde fototoksik olmasının sağlıklı hücrelere zarar verebileceğini göstermektedir, 630 nm dalga boyunda düşük molar absorbans göstermeside bu fotoduyarlastırıcı ajanın kanserli hücrede yeterli derişime ulaşabilmesi için yüksek dozajda kullanılmasına sebep olması ve diğer nedenlerden dolayı PDT ajanı olarak kullanılması zordur.

Bu nedenden dolayı 2. nesil ve 3. nesil fotoduyarlastırıcıların sentezine ihtiyaç duyulmuş ve günümüzde hala bunlarla ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Ftalosiyaninler 2.nesil fotoduyarlastırıcılardandır. Porifirinlere göre daha uzun dalga boyuna (ortalama 670-680 nm) ve yüksek molar absorbans katsayılarına sahiptirler. Karanlıkta toksisite göstermezler ve kanserli hücrede seçici olarak birikirler[78].

Bu özelliklerinden dolayı PDT çalışmalarında çokça yer almaktadırlar. Özellikle diamagnetik ftalosiyanin kompleksleri (Zn^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} gibi) fotoduyarlastırıcı olarak kullanılmaktadır[79]. 2. Ya da 3. nesil bir ftalosiyanin fotoduyarlastırıcısında, tek izomer(ftalosiyaninler çoğunlukla izomer karışımından oluşurlar), suda çözünürlük (çoğunlukla suda çözünürlükleri zayıftır ancak çok polar gruplarla bu sağlanır), izlenme (imaging), hedefleme (targeting) ve yüksek singlet oksijen kuantum verimi aranan özelliklerdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir. FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan FT-IR BIO-RAD TROPICAL OPTION FOR FTS 175C cihazlarından alınmıştır. UV-Visible spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazından alınmıştır. 1H -NMR spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan VARIAN 500 MHz NMR SPECTROMETER ve Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarları'nda bulunan VARIAN MERCURY-VX 400 MHz BB NMR SPECTROMETER cihazından alınmıştır. Kütle spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazından alınmıştır.

Ayrıca alkol uçlu ftalosiyaninlerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi ftalonitrillerin sentezi için gerekli olan 4-(2-hidroksifenil)etanol bileşiği Sigma Aldrich'ten, kumarin sentezi için gerekli olan 2,4-dihidroksibenzaldehit ve p-tiyometilfenilasetikasit bileşiği Acros'tan, ölçümlerde kullanılan DPBF ve standart çinko ftalosiyanin bileşikleri Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler Merck, coupling reaksiyonunun başlangıç bileşiği 4-iyodoftalonitril, katalizörler $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ve CuI Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada ftalosiyanınların sentezi için gerekli olan başlangıç bileşikleri 4-nitroftalonitril (**3**), 3-nitroftalonitril (**7**) ve 4,5-dikloroftalonitril (**11**) bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmış ve literatürle uygunlukları kontrol edilmiştir.

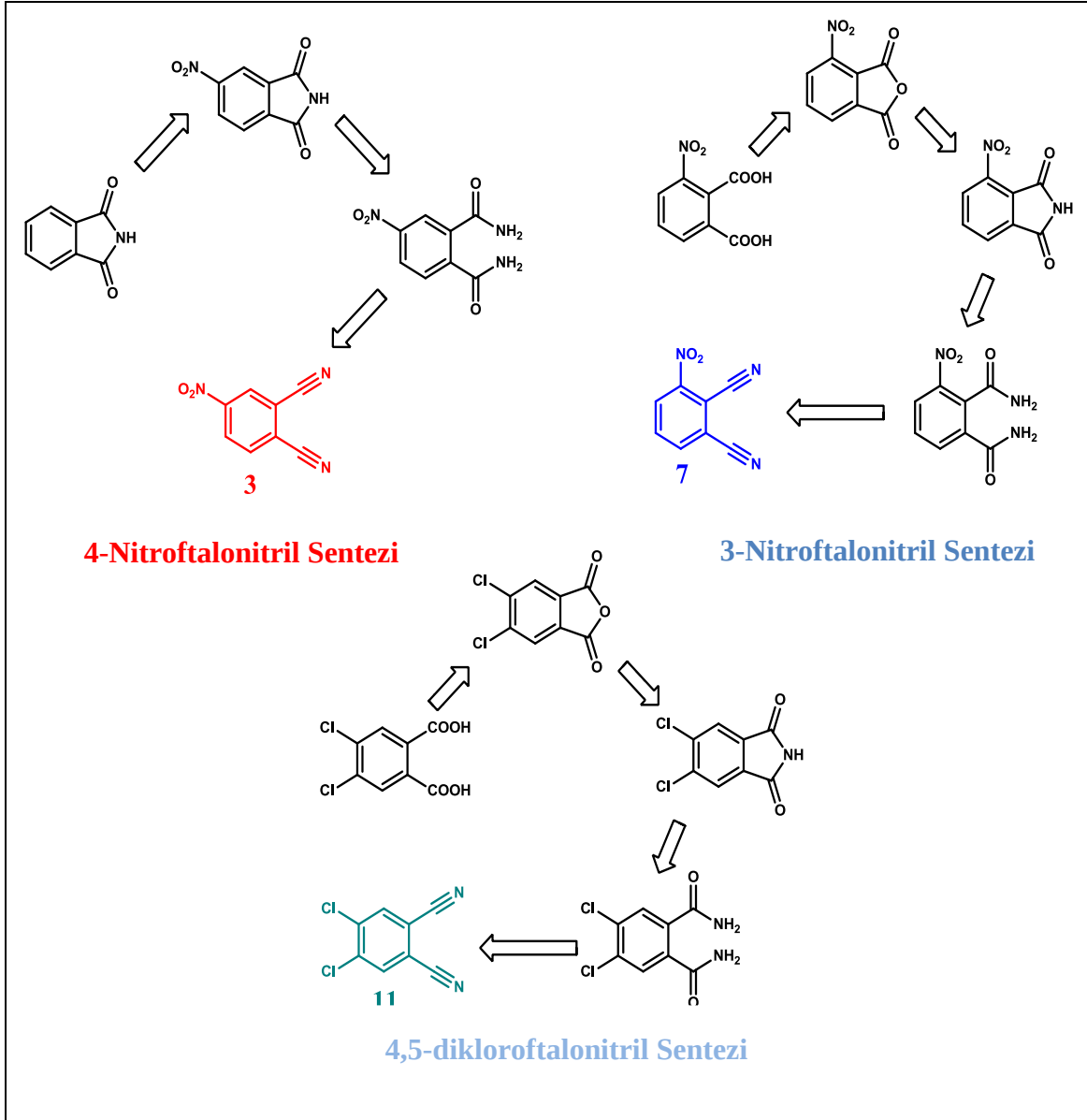
4-(2-hidroksietil)fenol bileşiğinin 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril ile reaksiyonundan sırasıyla 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**12**), 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**), 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) ve 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşikleri sentezlenip, kolon kromatografisiyle saflaştırıldıktan sonra FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisiyle yapıları aydınlatılmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin 2-N,N-dimethylaminoethanol içerisinde metal tuzu olmadan ısıtılmasıyla metalsiz ftalosiyanınlar (**16**, **19**, **22**, **25**), Zn(OAc)₂.2H₂O eklenerek ısıtılmasıyla çinko(II) ftalosiyanınlar (**17**, **20**, **23**, **26**), InCl₃ metal tuzu eklenerek ısıtılmasıyla İn(III)Cl ftalosiyanın (**18**, **21**, **24**, **27**) bileşikleri sentezlendi, saflaştırıldı UV-Visible, FT-IR, MALDI-TOF kütle metodları kullanılarak karakterize edildi.

7-hidroksi-3-(p-tiyometilfenil)kumarin (**28**) bileşiği 2,4-dihidroksibenzaldehit ile p-(tiyometil)fenilasetik asidin Perkin reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu bileşiğin 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril ile reaksiyonundan sırasıyla 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(p-tiyometilfenil)kumarin (**29**) ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(p-tiyometilfenil)kumarin (**30**) bileşikleri sentezlenmiş kolon kromatografisinde ve ince tabaka kromatografisi(plak) ile saflaştırılmıştır. Saf bileşikler FT-IR, UV-Visible, Floresans ve ¹H-NMR spektroskopisiyle yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin 2-N,N-dimethylaminoethanol içerisinde Zn(OAc)₂.2H₂O ile ısıtılmasından Zn(II) ftalosiyanınlar (**32**, **34**), In(OAc)₃ ile ısıtılmasından İn(III)OAc ftalosiyanınlar (**33**, **35**) elde edilmiş kolon kromatografisiyle saflaştırılmış ve FT-IR, UV-Visible ve MALDI-TOF kütle spektroskopileriyle yapıları aydınlatılmıştır.

Ayrıca 7-hidroksi-3-(p-tiyometilfenil)kumarin (**28**) bileşiğinin propargil bromür ile reaksiyonundan 7-(propinoksi)-3-(p-tiyometilfenil)kumarin (**31**) bileşiği sentezlenmiş, kolon kromatografisiyle saflaştırılmış ve FT-IR, UV-Visible, Floresans ve ¹H-NMR spektroskopisiyle yapısı aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin Sonogashira çapraz

kenetleme reaksiyonuyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetraiyodoçinko(II)ftalosiyenin (**36**) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetraiyodoindiyum(III)asetat ftalosiyenin (**37**) bileşikleriyle reaksiyunundan Sonoghasira çapraz kenetleme ürün Zn(II)ftalosiyenin (**38**) ve In(III)OAcftalosiyenin (**39**) bileşikleri sentezlenmiş, saflaştırılmış ve FT-IR, UV-Visible ve MALDI-TOF kütle spektroskopileriyle yapıları aydınlatılmıştır.

2.2. Ftalonitril ve Ftalosiyanın Sentezi



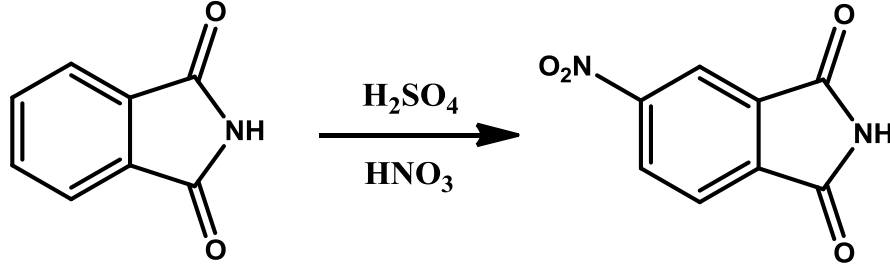
Şekil 2.1. 4-Nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin sentez şeması

2.2.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)

200 mL %98'lik sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit, tuz-buz banyosunda 0°C ye soğutulmuş bir balona konulur ve karıştırılır. Karışımın iç sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde 40 g ftalimid yavaş yavaş porsiyonlar halinde eklenir ve karışım oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılır. 1 saat 40°C de karıştırılan karışım ince tabaka

kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakumda süzülür, bol su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_4N_2O_4$, Molekül Ağırlığı: 192.13 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 38 g (73%), Erime Noktası: 195 °C [80].

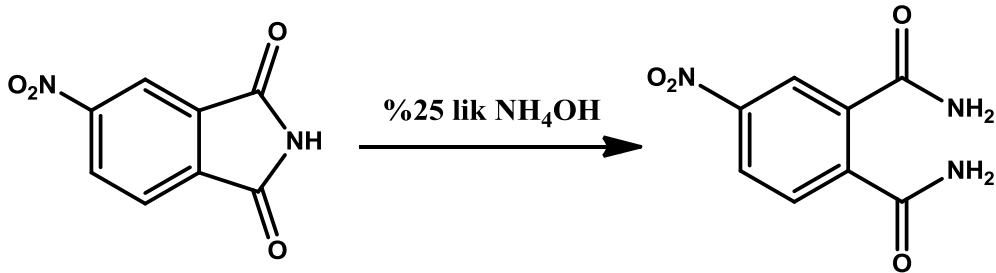


Şekil 2.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

2.2.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)

38 gram (0.197 mol) 4-nitroftalimid, 300 mL %25'lik sulu amonyak ile manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında iki gün karıştırılır. Karışımın ince tabaka kromatografisine bakılarak reaksiyon sonlandırılır. Oluşan çökelek vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_7N_3O_4$, Molekül Ağırlığı: 209.16 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 18.4 g (44.6%), Erime Noktası: 197 °C [80].



Şekil 2.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

2.2.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3)

70 mL kuru DMF 250 mL'lik çift boyunlu balona konulur ve iç sıcaklık tuz-buz banyosuyla 0-5°C'ye getirilir. Bu esnada DMF içerisinde 30 dakika boyunca argon gazı geçirilir. Daha sonra yine inert gaz geçirilirken aynı zamanda 25 mL tiyonil klorür yavaş yavaş eklenilir. Bu karışıma 18.4 gram 4-nitroftalamid (0.088 mol) yavaş yavaş eklenilir ve 8 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakumda süzülür, önce bol soğuk su sonra 250 mL %5'lik sodyumbikarbonat çözeltisi ile sonra yine bol soğuk su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_3N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 173.13 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 12.2 g (80.1%), Erime Noktası: 141°C[80].

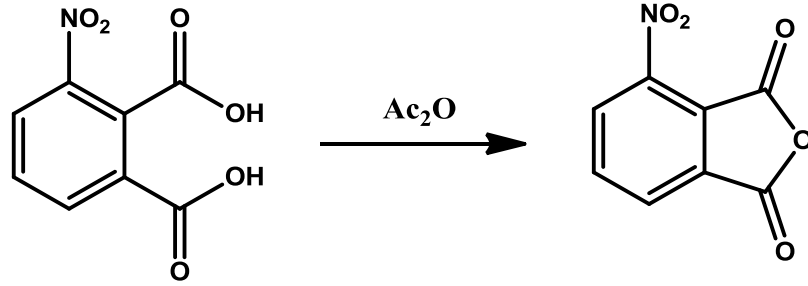


Şekil 2.4. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

2.2.4. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (4)

30 gram (0.142 mol) 3-nitroftalik asit 70 mL asetik anhidrit ile manyetik karıştırıcıda 18 saat boyunca 130°C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan kristaller vakumda süzülür, eter ve hekzan ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_3NO_5$, Molekül Ağırlığı: 193.11 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 18.6 g (67.8%), Erime Noktası: 165°C[81].

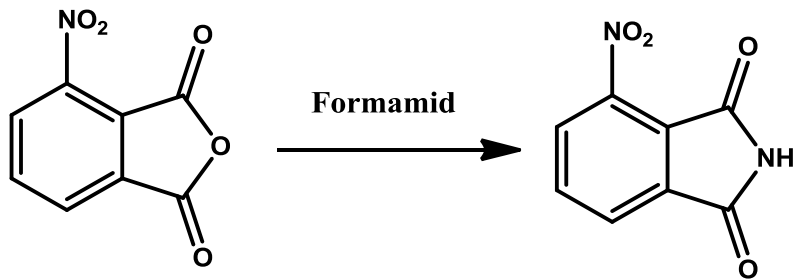


Şekil 2.5. 3-Nitroftalikanhidrit bileşiğinin sentez

2.2.5. 3-Nitroftalimid sentezi (5)

18.6 gram 3-nitroftalik anhidrit (0.096 mol) 35 mL kuru formamid ile manyetik karıştırıcıda 150°C sıcaklıkta 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan kristal görümlü katılar vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_4N_2O_4$, Molekül Ağırlığı: 192.13 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 16.15 g (87.5%), Erime Noktası: 213 °C[81].

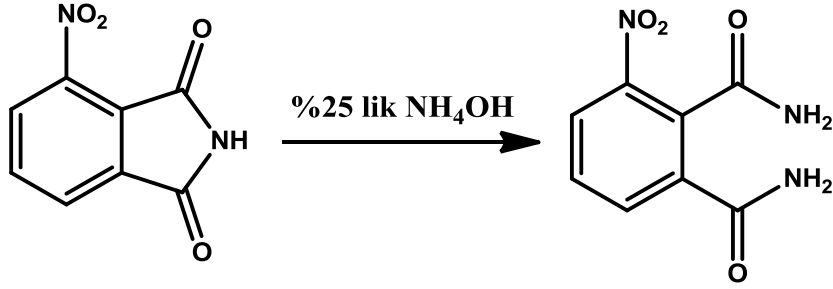


Şekil 2.6. 3-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

2.2.6. 3-Nitroftalamid sentezi (6)

16.15 gram 3-nitroftalimid (0.073 mol) 55 mL %25'lik sulu amonyak 250 mL'lik bir cam balon içerisinde 5 saat boyunca 40°C de karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan çökelek vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_7N_3O_4$, Molekül Ağırlığı: 209.16 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 13.7 g (77.9%), Erime Noktası: 223°C[81].

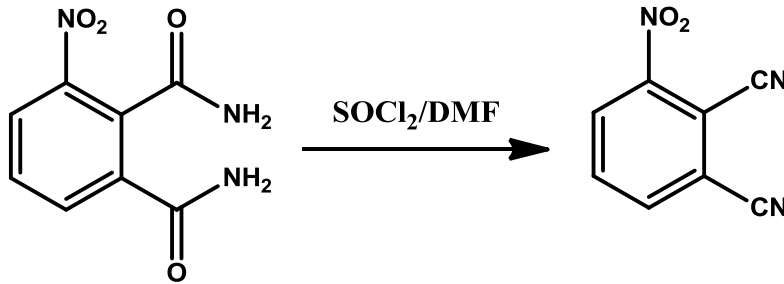


Şekil 2.7. 3-nitroftalamid bileşiğinin sentezi

2.2.7. 3-Nitroftalonitril sentezi (7)

70 mL kuru DMF 250 mL'lik çift boyunlu balona konulur ve iç sıcaklık tuz-buz banyosuyla 0-5 °C ye getirilir. Bu esnada DMF içerisinden 30 dakika boyunca argon gazı geçirilir. Daha sonra yine inert gaz geçirilirken aynı zamanda 25 mL tiyonil klorür yavaş yavaş eklenilir. Bu karışıma 13.7 gram 3-nitroftalamid (0.065 mol) yavaş yavaş eklenilir ve 4 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakumda süzülür, önce bol soğuk su sonra 250 mL %5'lik sodyumbikarbonat çözeltisi ile sonra yine bol soğuk su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_3N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 173.13 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 8.4 g (74.07%), Erime Noktası: 165 °C[81].

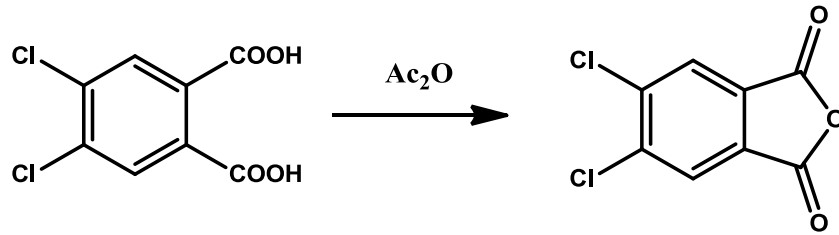


Şekil 2.8. 3-nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi (8)

30 gram (0.128 mol) 4,5-dikloroftalik asit 70 mL asetik anhidrit ile manyetik karıştırıcıda 18 saat boyunca 130°C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan kristaller vakumda süzülür, eter ve hekzan ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_2Cl_2O_3$, Molekül Ağırlığı: 217.01g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 24.6g (88.8%), Erime Noktası: 147.5 °C [82].

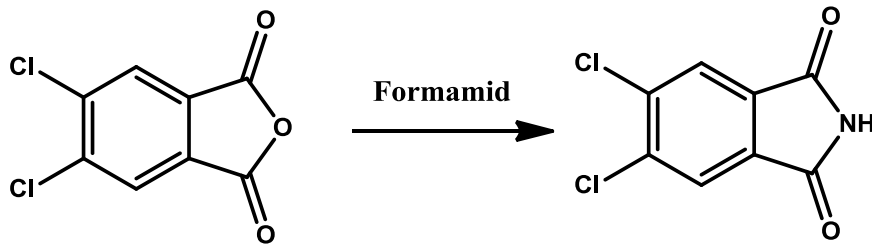


Şekil 2.9. 4,5-Dikloroftalik anhidrit bileşiğinin sentezi

2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9)

24.6 gram (0.113 mol) 4,5-dikloroftalik anhidrit 35 mL kuru formamid ile manyetik karıştırıcıda 150°C sıcaklıkta 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan kristal görümlü katılar vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_3Cl_2NO_2$, Molekül Ağırlığı: 216.02 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 19.7 g (80.7%), Erime Noktası: 268 °C[82].

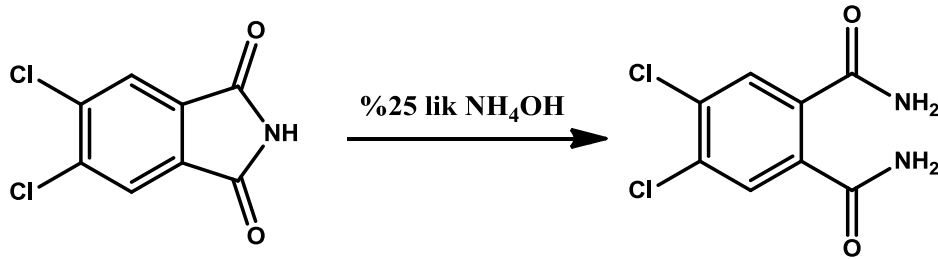


Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi

2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10)

19.7 gram (0.116 mol) 4,5-dikloroftalamid 250 mL %25'lik sulu amonyak 500 mL'lik bir cam balon içerisinde 48 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Oluşan çökelek vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_6Cl_2N_2O_2$, Molekül Ağırlığı: 233.05 g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 18.3 g (86.1%), Erime Noktası: 296.5 °C[82].



Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi

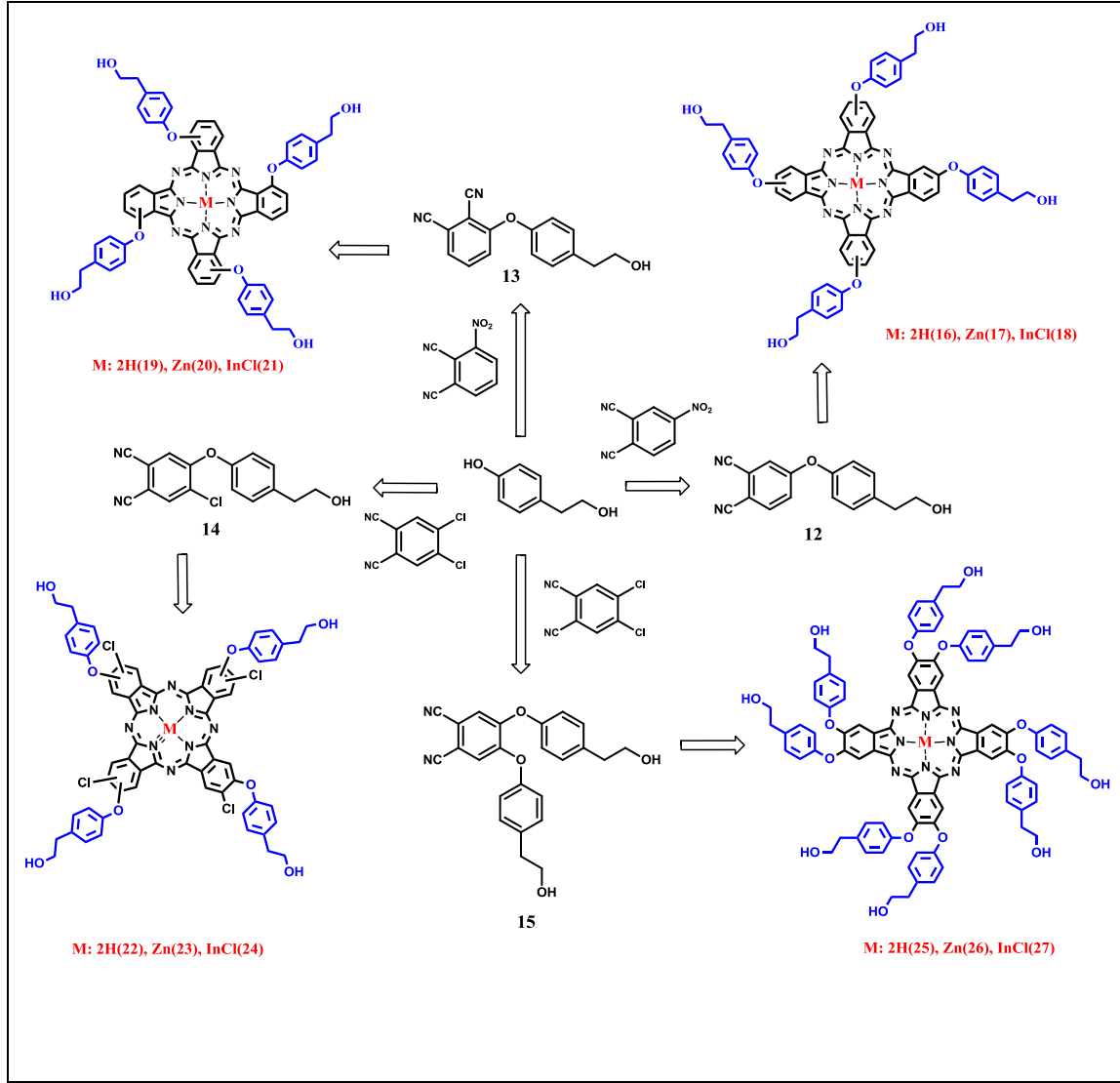
2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril sentez (11)

120 mL kuru DMF 250 mL'lik çift boyunlu balona konulur ve iç sıcaklık tuz-buz banyosuyla 0-5°C ye getirilir. Bu esnada DMF içerisinde 30 dakika boyunca argon gazı geçirilir. Daha sonra yine inert gaz geçirilirken aynı zamanda 45 mL tiyonil klorür yavaş yavaş eklenilir. Bu karışıma 18.3 gram 4,5-dikloroftalamid (0.078 mol) yavaş yavaş eklenilir ve 4 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilip sonlandırılır. Oluşan çözelti buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakumda süzülür, önce bol soğuk su sonra 250 mL %5'lik sodyumbikarbonat çözeltisi ile sonra yine bol soğuk su ile yıkanarak kurumaya bırakılır.

Molekül Formülü: $C_8H_2Cl_2N_2$, Molekül Ağırlığı: 197.02g/mol, Ürün Miktarı (Verim%): 12.84 g (83%), Erime Noktası: 160 °C[82].



Şekil 2.12. 4,5-Dikloroftalonitril bileşiğinin sentezi

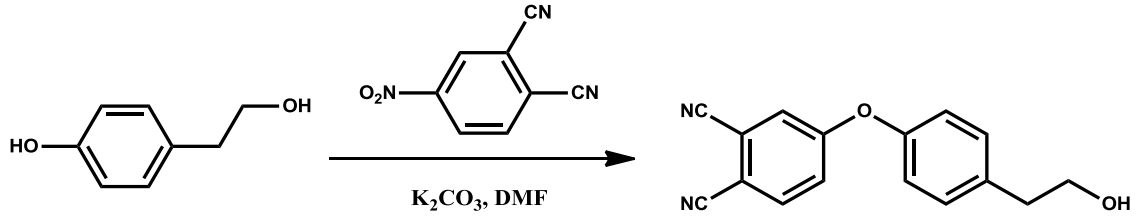


Şekil 2.13. 4-(hidroksietil)fenoksi grubu içeren ftalonitrillerin ve ftalosiyanınların sentez şeması

2.2.12. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12)

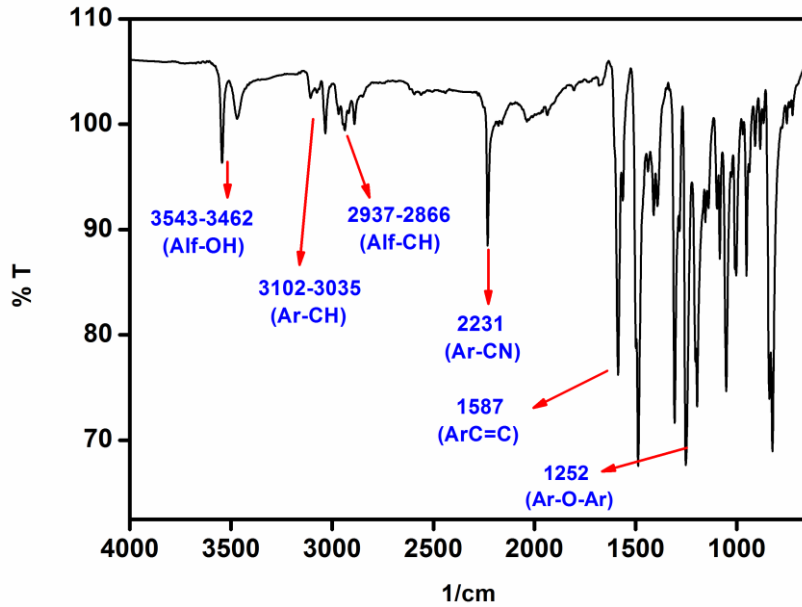
1.0 g (7.2 mmol) 4-(hidroksietil)fenol ve 1.25 g (7.2 mmol) 4-nitroftalonitril 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 40 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.49 g (10.8 mmol) susuz K_2CO_3 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balona musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve 36 saat $35^\circ C$ de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 36 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek

vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.14. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{16}H_{12}N_2O_2$, Molekül ağırlığı: 264.28 g/mol, Verim(%):1.64g (86.22), Erime noktası: 86-87°C, Çözünürlük: Kloroform, THF, metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max}): 306, FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3543-3462, 3102-3035, 2937-2866, 2231, 1587-1486, 1252, 1H -NMR(d - $CDCl_3$) (δ ,ppm): 7.71 (d, 1H, J =8.59, Ar- H_2), 7.34 (d, 2H, J =8.37, Ar- H_4), 7.27 (d, 1H, J =2.42 Hz, Ar- H_1), 7.24 (dd, 1H, J =8.55 ve 2.49 Hz, Ar- H_3), 7.02 (d, 2H, J =8.35 Hz, Ar- H_5), 3.91 (t, 2H, J =6.54 Hz, Alf- H_7), 2.91 (t, 2H, J =6.57 Hz, Alf- H_6).

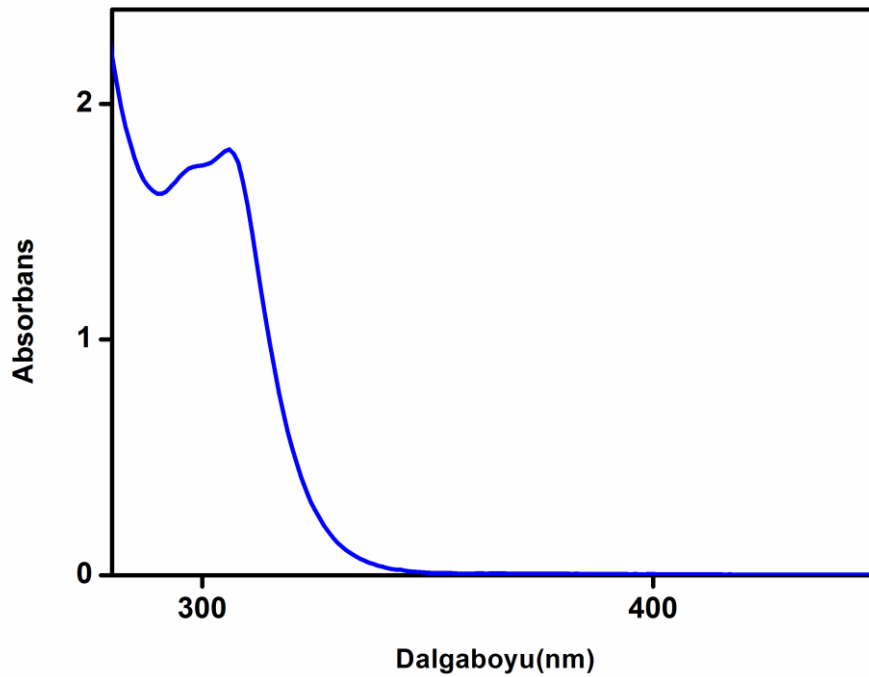


Şekil 2.15. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

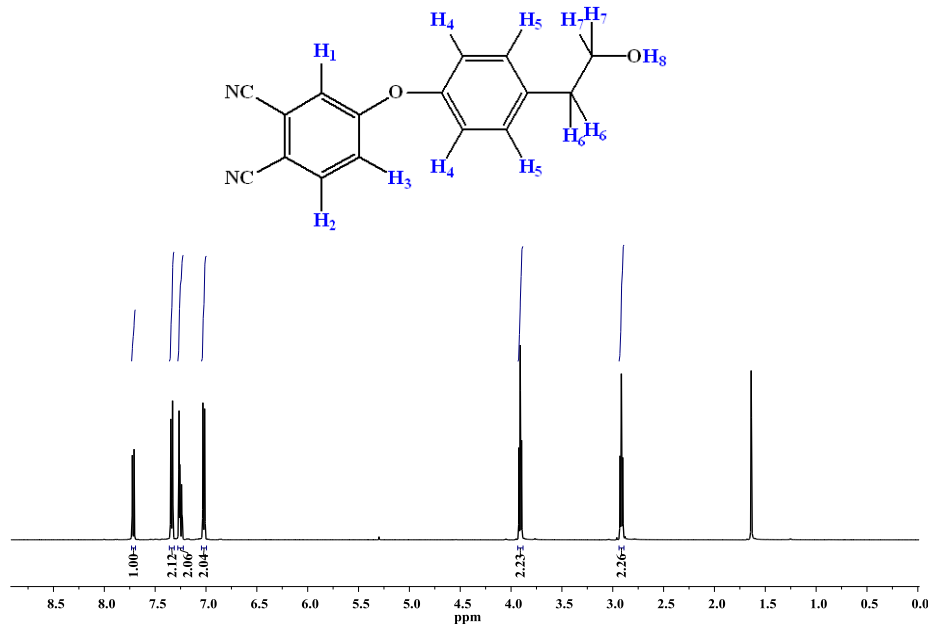
- 3543-3462 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3102-3035 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2937-2866 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2231 cm^{-1} de -CN
- 1587-1488 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1252 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Yeni nitril (2231 cm^{-1}) ve C-O-C (1252 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

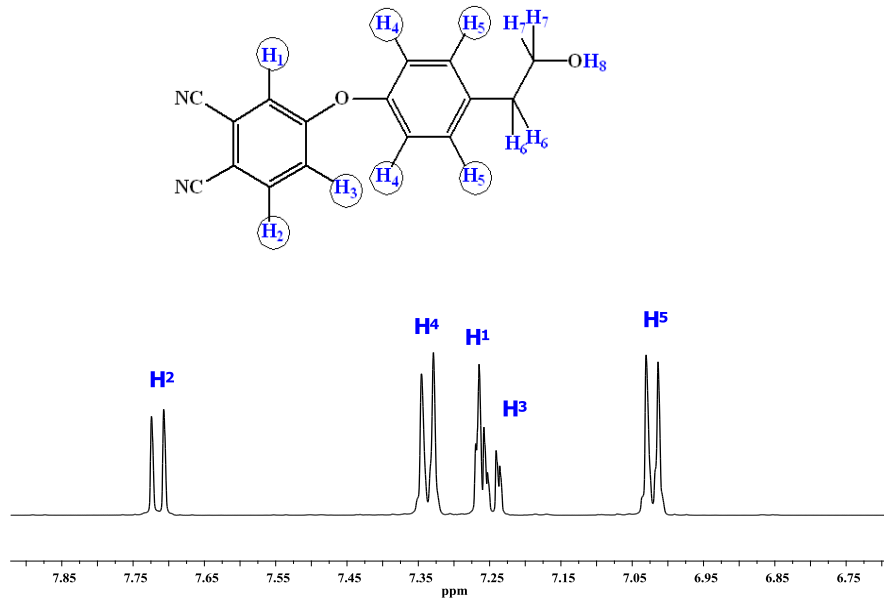


Şekil 2.16. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu

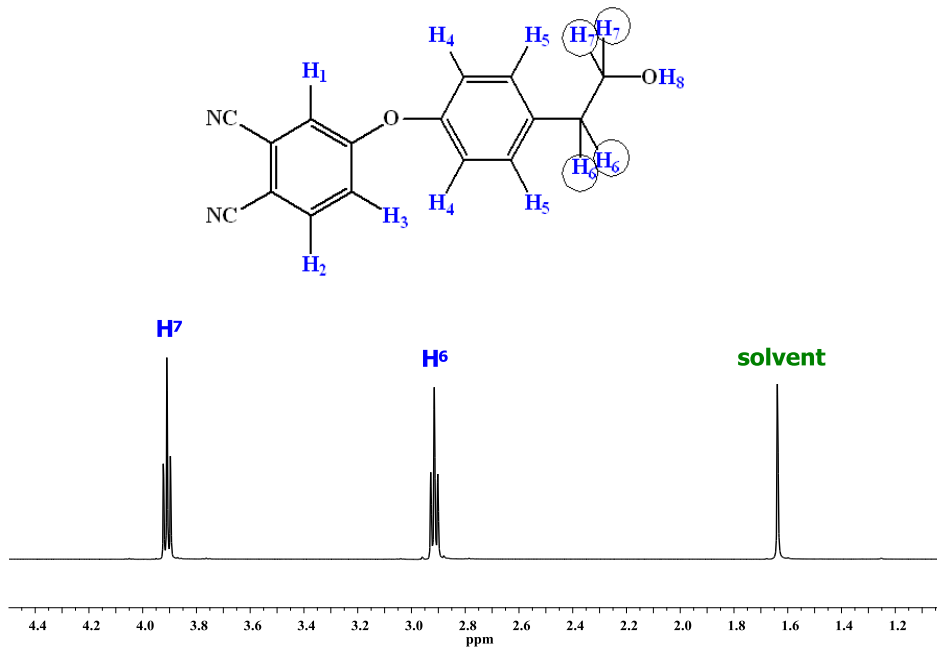
4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Visible spektrumunda 306 nm’de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.17. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.18. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



Şekil 2.19. 4-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**12**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

¹H-NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

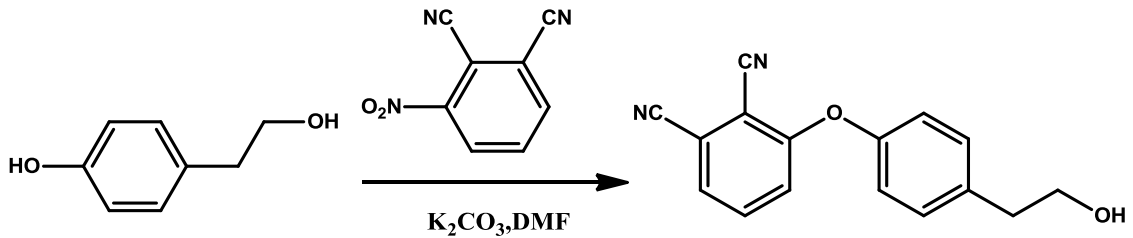
- **H1 protonu;** 7.27 ppm'de 1H'lık dublet ($J=2.42$ Hz)
- **H2 protonu;** 7.71 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.59$ Hz)
- **H3 protonu;** 7.24 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.55$ Hz ve $J=2.49$ Hz)
- **H4 protonu;** 7.34 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.37$ Hz)
- **H5 protonu;** 7.02 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.55$ Hz)
- **H6 protonu;** 2.91 ppm'de 2H'lık triplet($J=6.57$ Hz)
- **H7 protonu;** 3.91 ppm'de 2H'lık triplet($J=6.54$ Hz)

4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**12**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında alifatik-OH (**H8 protonu**) dışında bütün protonların yerleri ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapıyla uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Aromatik protonlar 7.71-7.02 ppm aralığında gözlenirken, alifatik protonlar 3.91-2.91 ppm aralığında gözlenmiştir. Alifatik-OH (**H8 protonu**) grubundaki protonun çözücüdeki döteryumla yer değiştiği ve bu yüzden görülmediği düşünülmektedir. Aromatik bölgede (düşük alan); **H1 protonu** 7.27 ppm'de H3 protonuyla meta eşleşerek dublet, **H2 protonu** 7.71 ppm'de H3 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H3 protonu** 7.24 ppm'de

H2 protonuyla orto, H1 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H4 protonu** 7.34 ppm'de H5 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H5 protonu** 7.02 ppm'de H4 protonuyla orto eşleşerek dublet olarak gözlenmiştir. Alifatik bölgede (yüksek alan); **H6 protonu** 2.91 ppm'de H7 protonuyla eşleşerek triplet, **H7 protonu** 3.91 ppm'de H6 protonuyla eşleşerek triplet olarak gözlenmiştir. Bu 2 protonun eşleşme sabitlerinde birbirine yakın olması bunların komşu protonlar olduğunu göstermektedir.

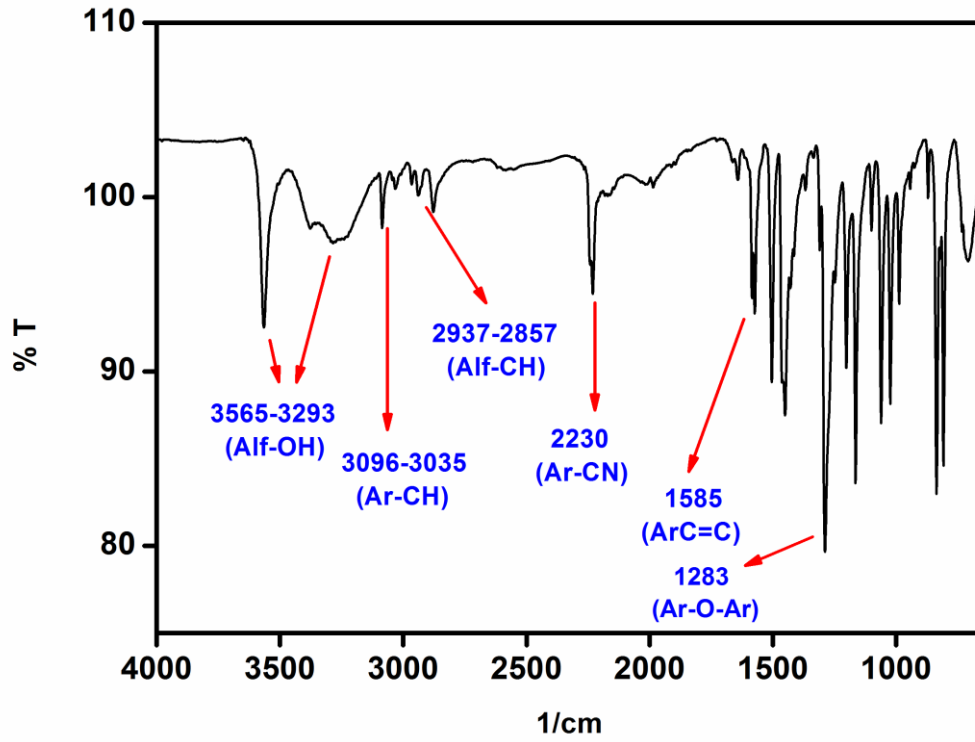
2.2.13. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13)

1.0 g (7.2 mmol) 4-(hidroksietil)fenol ve 1.25 g (7.2 mmol) 3-nitroftalonitril 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 40 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.49 g (10.8 mmol) susuz K₂CO₃ 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balona musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve 24 saat 30°C de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 24 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.20. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₁₆H₁₂N₂O₂, Molekül ağırlığı: 264.28 g/mol, Verim(%): 1.71g (%89.9), Erime noktası: 89-90°C, Çözünürlük: Kloroform, THF, metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 320, FT-IR(v_{max}, cm⁻¹): 3565-3293, 3096-3035, 2937-2857, 2230, 1585-1505, 1283, ¹H NMR(d-CDCl₃) (δ,ppm):7.55 (dd, 1H, J=7.77 ve 7.78 Hz, Ar-H₂), 7.45 (dd, 1H, J=7.76 ve 1.00 Hz, Ar-H₁), 7.32 (d, 2H, J=8.50 Hz, Ar-H₄), 7.09 (dd, 1H, J=8.54 ve 1.01 Hz, Ar-H₃), 7.05 (d, 2H, J=8.56 Hz, Ar-H₅), 3.90 (t, 2H, J=6.54 Hz, Alf-H₇), 2.91 (t, 2H, J=6.45 Hz, Alf-H₆).

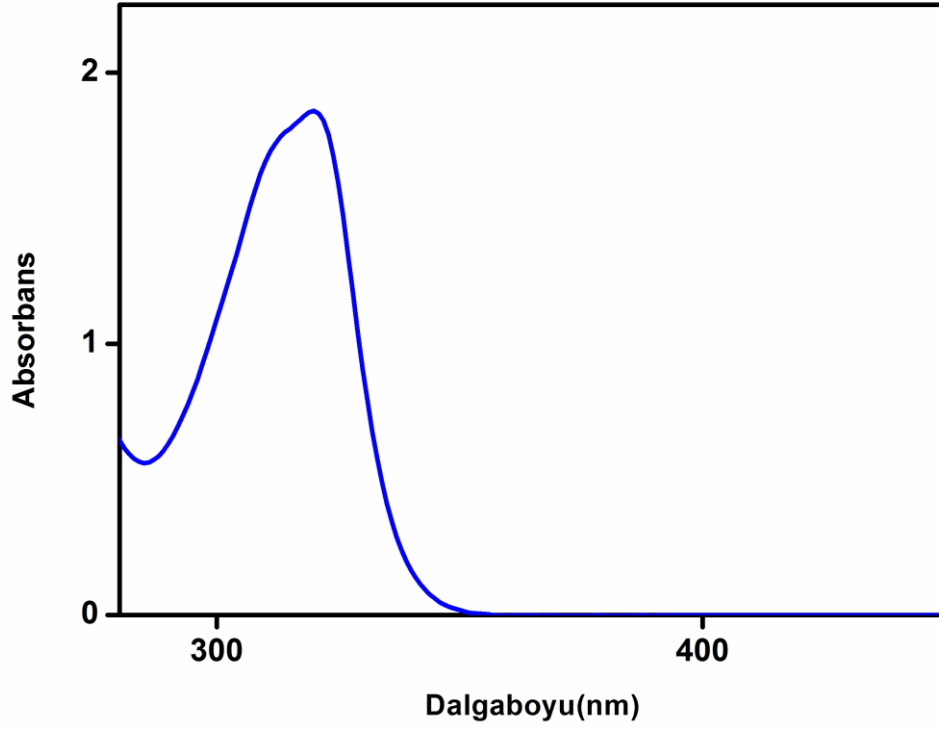


Şekil 2.21. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

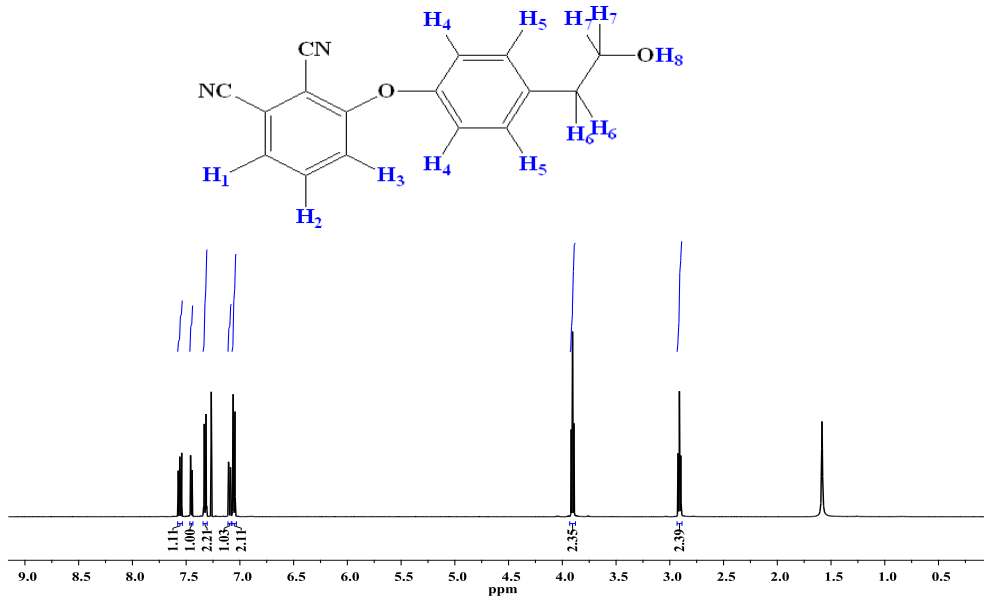
- 3565-3293 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3096-3035 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2937-2857 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2230 cm^{-1} de -CN
- 1585-1505 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1283 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Yeni nitril (2230 cm^{-1}) ve C-O-C (1283 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

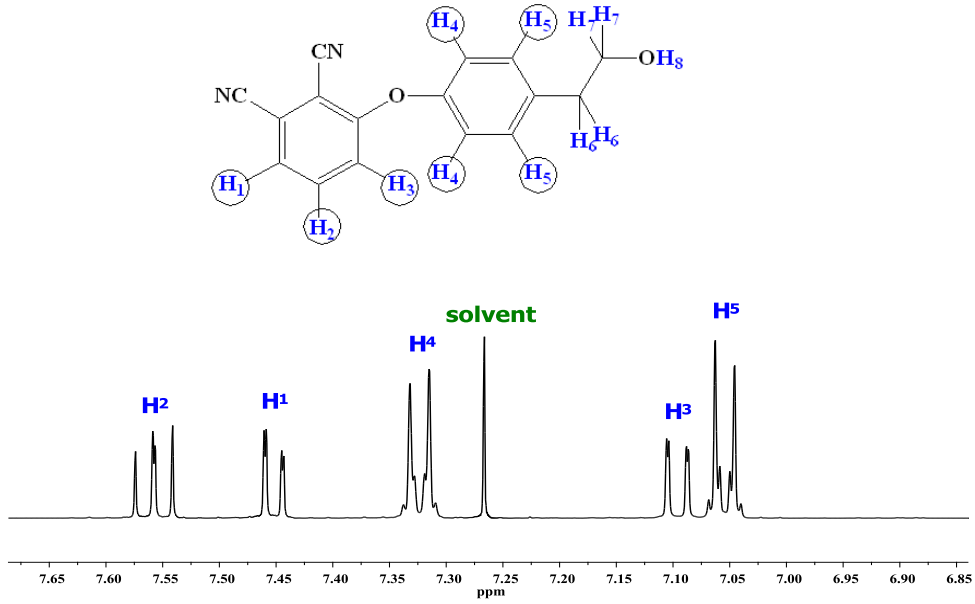


Şekil 2.22. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu

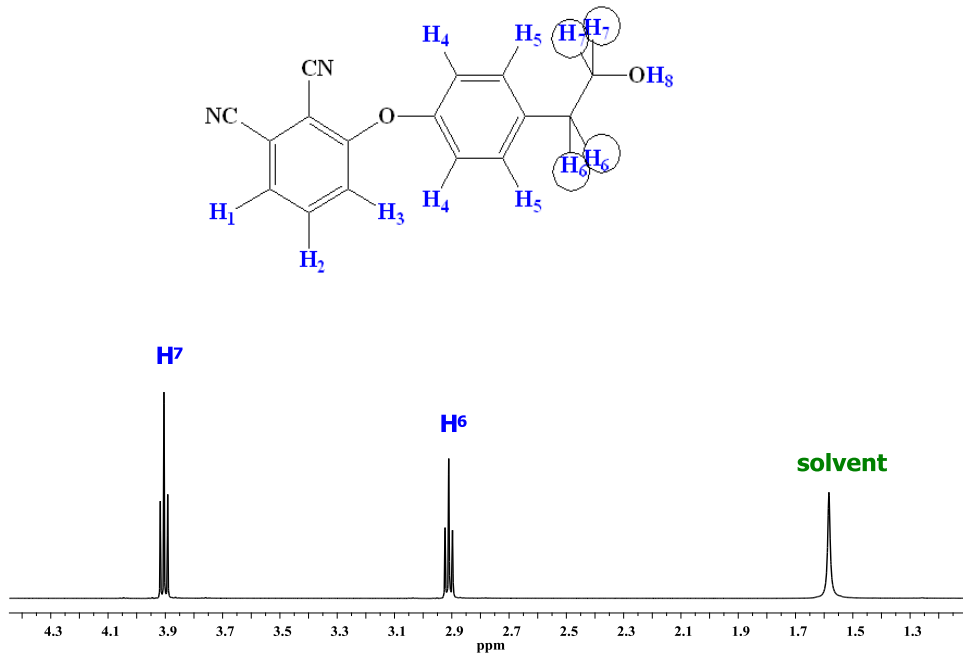
3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 320 nm’ de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.23. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.24. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



Şekil 2.25. 3-[4-(Hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

¹H-NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

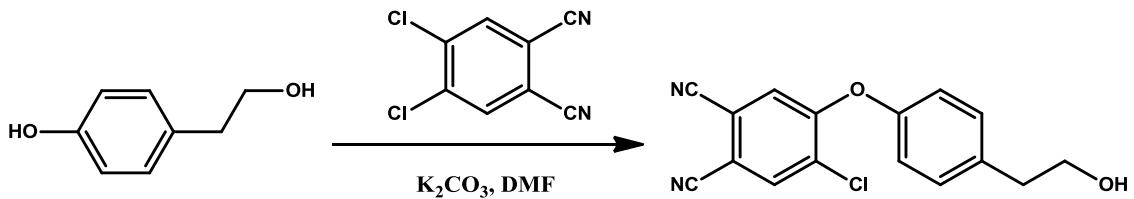
- **H1 protonu;** 7.45 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=7.76$ Hz ve 1.00 Hz)
- **H2 protonu;** 7.55 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=7.77$ Hz ve 7.78 Hz)
- **H3 protonu;** 7.09 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.54$ Hz ve 1.00 Hz)
- **H4 protonu;** 7.32 ppm'de 2H'lık double dublet ($J=8.50$ Hz)
- **H5 protonu;** 7.05 ppm'de 2H'lık double dublet ($J=8.56$ Hz)
- **H6 protonu;** 2.91 ppm'de 2H'lık triplet ($J=6.45$ Hz)
- **H7 protonu;** 3.90 ppm'de 2H'lık triplet ($J=6.54$ Hz)

3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında alifatik-OH (**H8 protonu**) dışında bütün protoların yerleri ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapıyla uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Alifatik-OH (**H8 protonu**) grubundaki protonun çözücüdeki döteryumla yer değiştiği ve bu yüzden görülmediği düşünülmektedir. Aromatik protonlar 7.55-7.05 ppm aralığında gözlenirken, alifatik protonlar 3.90-2.91 ppm aralığında gözlenmiştir. Alifatik-OH (**H8 protonu**) grubundaki protonun çözücüdeki döteryumla yer değiştiği ve bu yüzden görülmediği düşünülmektedir. Aromatik bölgede (düşük alan); **H1 protonu** 7.45 ppm'de H2

protonuyla orto, H3 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H2 protonu** 7.55 ppm'de H1 ve H3 protonuyla orto eşleşerek dubletin dubleti, **H3 protonu** 7.09 ppm'de H2 protonuyla orto, H1 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H4 protonu** 7.32 ppm'de H5 protonlarıyla orto eşleşerek dublet, **H5 protonu** 7.05 ppm'de H4 protonlarıyla orto eşleşerek dublet olarak gözlenmiştir. Alifatik bölgede (yüksek alan); **H6 protonu** 2.91 ppm'de H7 protonuyla eşleşerek triplet, **H7 protonu** 3.90 ppm'de H6 protonuyla eşleşerek triplet olarak gözlenmiştir. Bu 2 protonun eşleşme sabitlerinin birbirine yakın olması bunların komşu protonlar olduğunu göstermektedir.

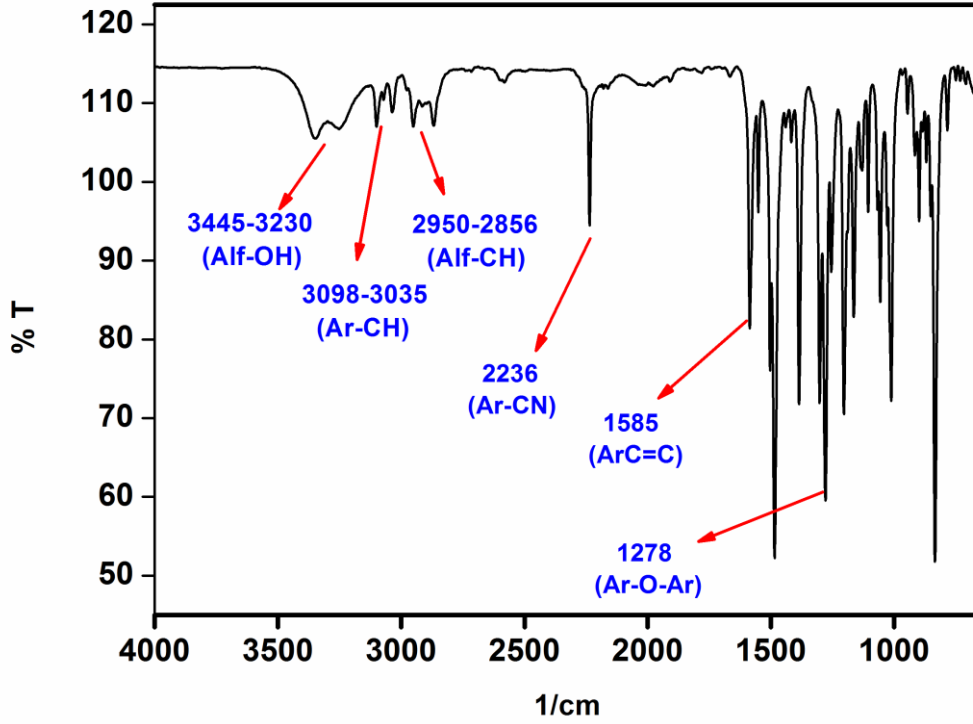
2.2.14. 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14)

1.0 g (7.2 mmol) 4-(hidroksietil)fenol ve 1.42 g (7.2 mmol) 4,5-dikloroftalonitril 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 40 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.49 g (10.8 mmol) susuz K₂CO₃ 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balona musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve 30 saat 30°C de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 30 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.26: 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₁₆H₁₁ClN₂O₂, Molekül ağırlığı: 298.72 g/mol, Verim(%):1.83g (%85.11), Erime noktası: 94-96°C, Çözünürlük: Kloroform, THF, metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 307, FT-IR(v_{max}, cm⁻¹): 3445-3230, 3098-3035, 2950-2856, 2236, 1584-1484, 1278, ¹H-NMR(d-CDCl₃) (δ,ppm):7.87 (s, 1H, Ar-H₂), 7.37 (d, 2H, J=8.57 Hz, Ar-H₃), 7.08 (s, 1H, Ar-H₁), 7.04 (d, 2H, J=8.43 Hz, Ar-H₄), 3.93 (t, 2H, J=6.58 Hz, Alf-H₆), 2.94 (t, 2H, J=6.55 Hz, Alf-H₅)

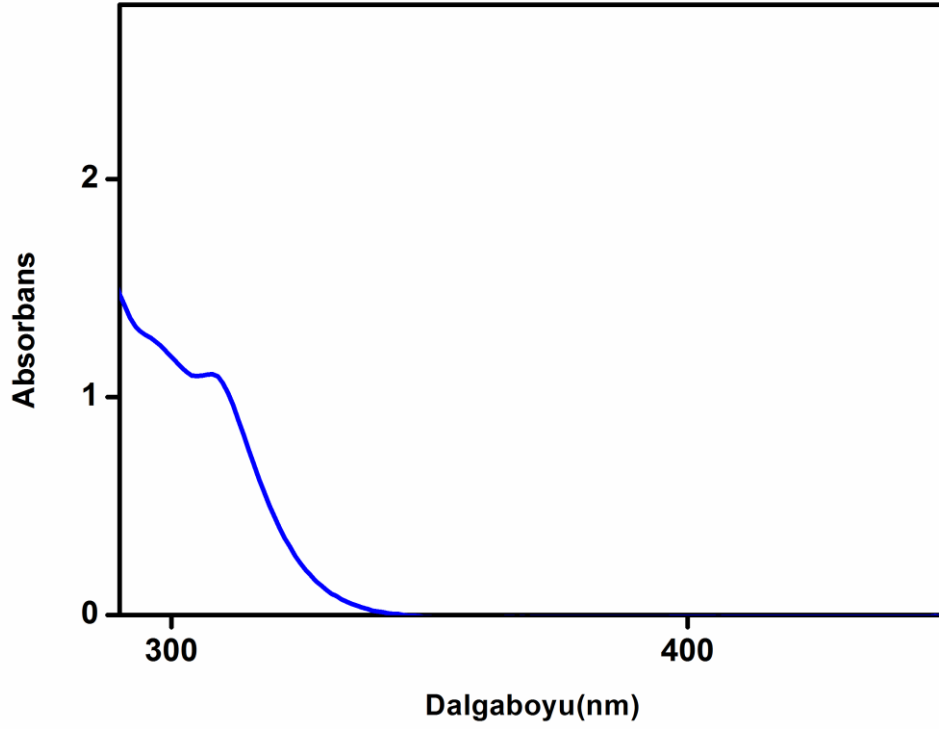


Şekil 2.27. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril(**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

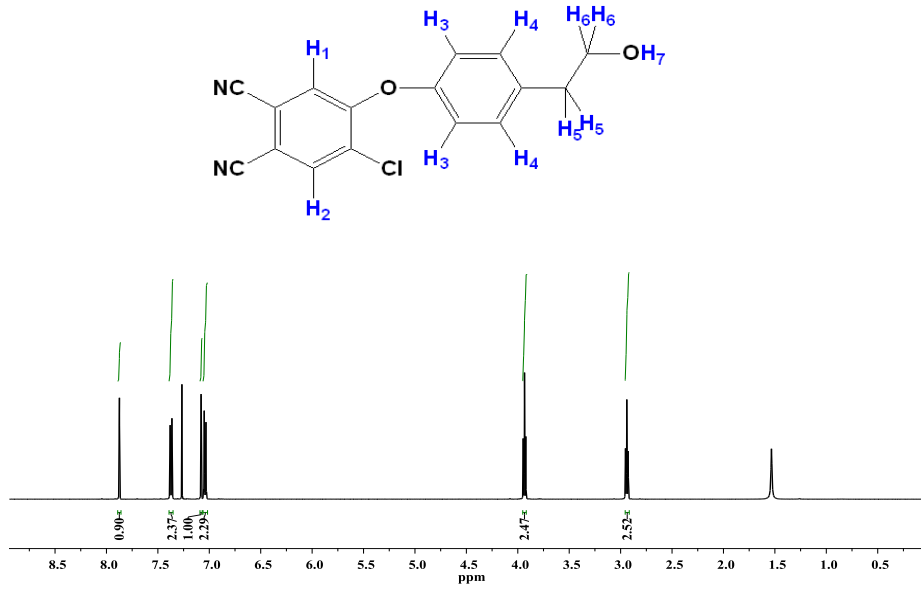
- 3445-3230 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3098-3035 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2950-2856 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2236 cm^{-1} de -CN
- 1585-1485 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1278 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Yeni nitril (2236 cm^{-1}) ve C-O-C (1278 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

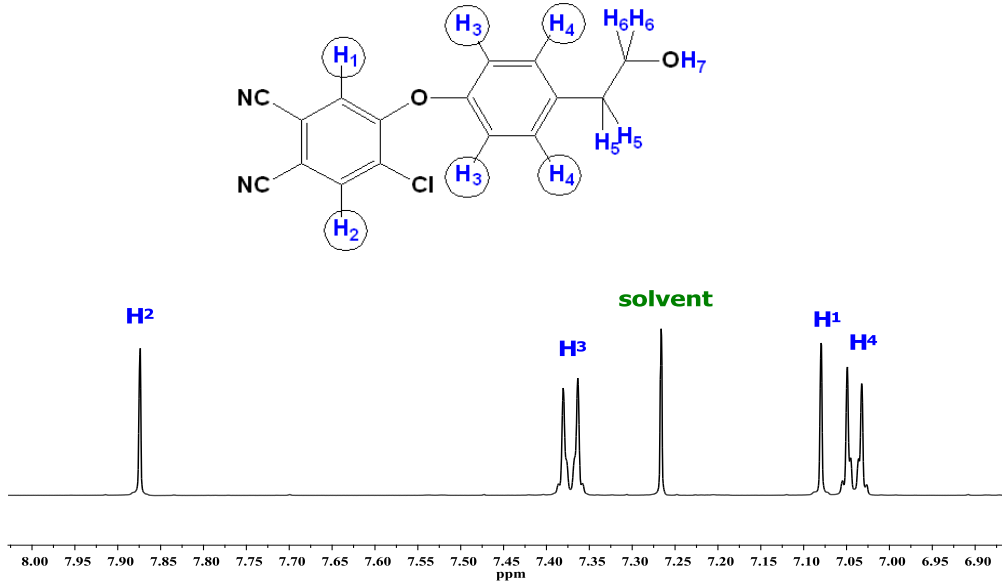


Şekil 2.28. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu

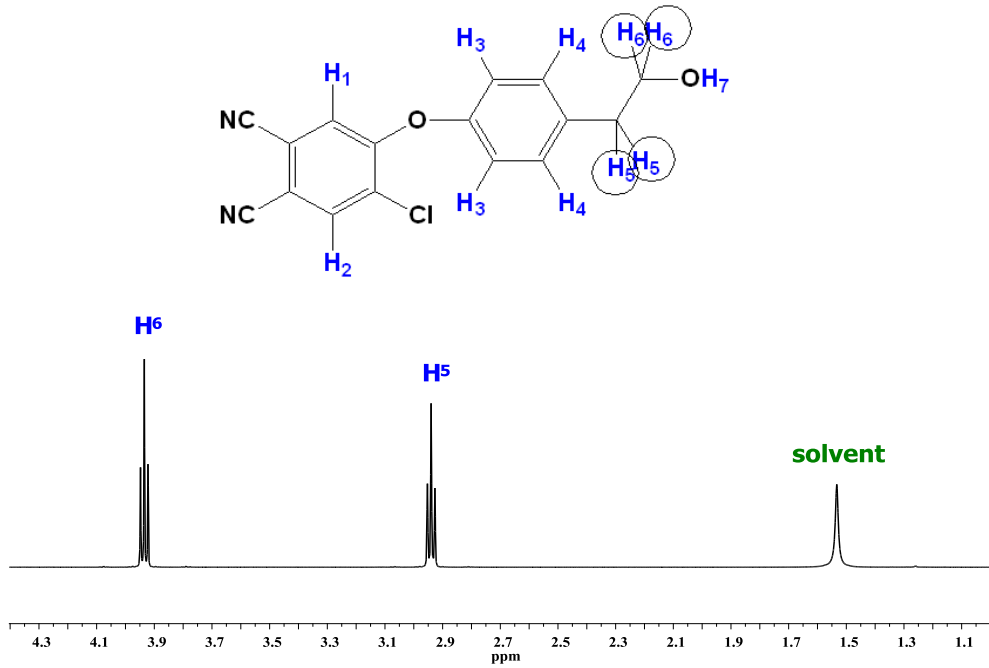
5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 307 nm’ de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.29. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.30. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



Şekil 2.31. 5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

¹H-NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

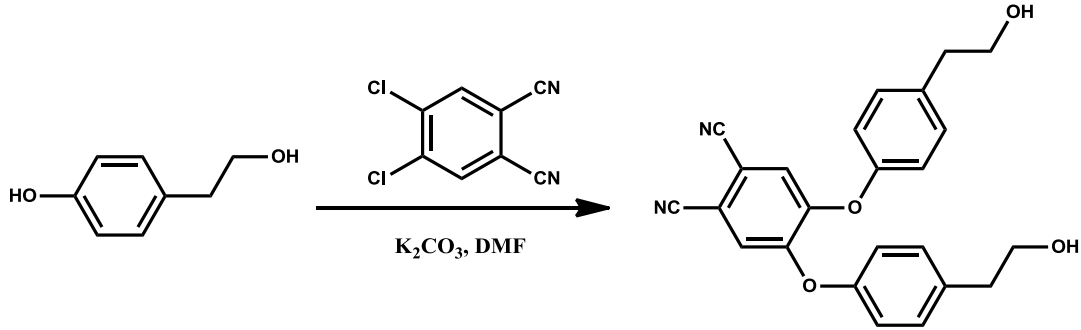
- **H1 protonu;** 7.08 ppm’de 1H’lık singlet
- **H2protonu;** 7.87 ppm’de 1H’lık singlet
- **H3 protonu;** 7.37 ppm’de 2H’lık dublet ($J=8.57$ Hz)
- **H4 protonu;** 7.04 ppm’de 2H’lık dublet ($J=8.43$ Hz)
- **H5 protonu;** 2.94 ppm’de 2H’lık triplet ($J=6.55$ Hz)
- **H6 protonu;** 3.93 ppm’de 2H’lık triplet ($J=6.58$ Hz)

5-Kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında alifatik-OH (**H7 protonu**) dışında bütün protoların yerleri ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapıyla uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Alifatik-OH grubundaki protonun çözücüdeki döteryumla yer değiştiği ve bu yüzden görülmediği düşünülmektedir. Aromatik protonlar 7.87-7.04 ppm aralığında gözlenirken, alifatik protonlar 3.93-2.94 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik bölgede (düşük alan); **H1 protonu** 7.08 ppm’de singlet, **H2 protonu** 7.87 ppm’de singlet, **H3 protonu** 7.37 ppm’de H4 protonlarıyla orto ve meta eşleşerek dubletin dubleti, **H4 protonu** 7.04 ppm’de H3 protonlarıyla orto ve meta eşleşerek dubletin dubleti olarak gözlenmiştir.

Alifatik bölgede (yüksek alan); **H5 protonu** 2.91 ppm'de H6 protonuyla eşleşerek triplet, **H6 protonuda** 3.90 ppm'de H5 protonuyla eşleşerek triplet olarak gözlenmiştir. Bu 2 protonun eşleşme sabitlerinin birbirine yakın olması bunların komşu protonlar olduğunu göstermektedir.

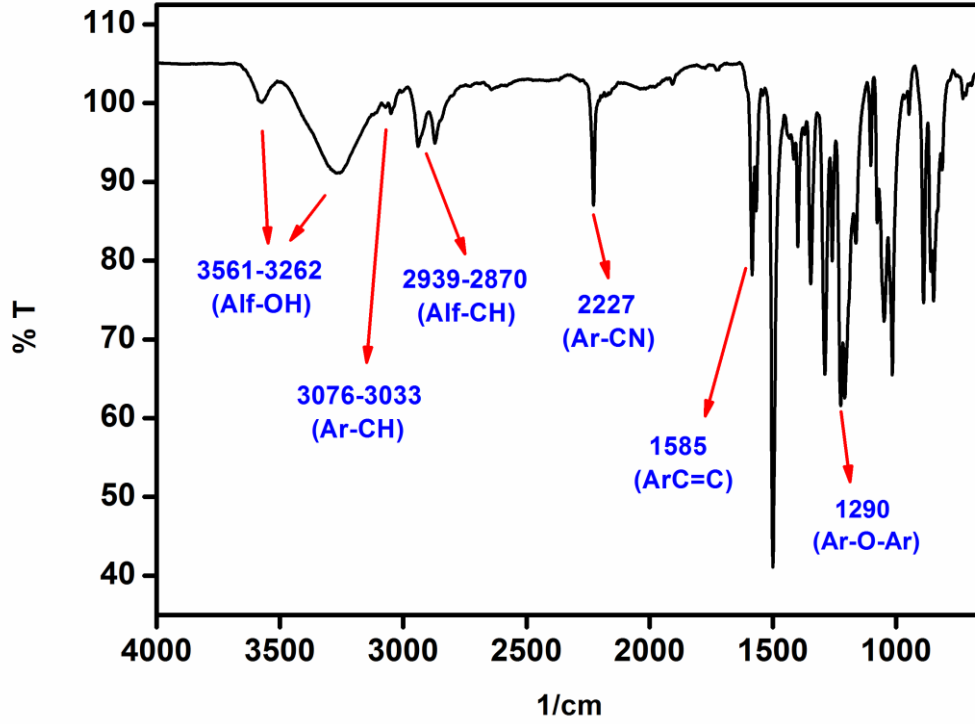
2.2.15. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15)

1.0 g (7.2 mmol) 4-(hidroksietil)fenol ve 0.47 g (2.4 mmol) 4,5-dikloroftalonitril 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 40 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.49 g (10.8 mmol) susuz K_2CO_3 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balonun tepesine musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada tepesine argon balonu yerleştirildi ve 72 saat $35^\circ C$ de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 72 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak diklorometan-metanol (100:1) kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.32. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{24}H_{20}N_2O_4$, Molekül ağırlığı: 400.43 g/mol, Verim(%): 0.63g (65.55), Erime noktası: $102-104^\circ C$, Çözünürlük: Kloroform, THF, metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}):308, FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3561-3262, 3076-3033, 2939-2870, 2223, 1584-1498, 1224, 1H -NMR(d - $CDCl_3$) (δ ,ppm): 7.32 (d, 4H, $J=8.47$ Hz, Ar- H_2), 7.17 (s, 2H, Ar- H_1), 7.03 (d, 4H, $J=8.50$ Hz, Ar- H_3), 3.91 (t, 4H, $J=6.47$ Hz, Alf- H_6), 2.91 (t, 4H, $J=6.49$ Hz, Alf- H_5)

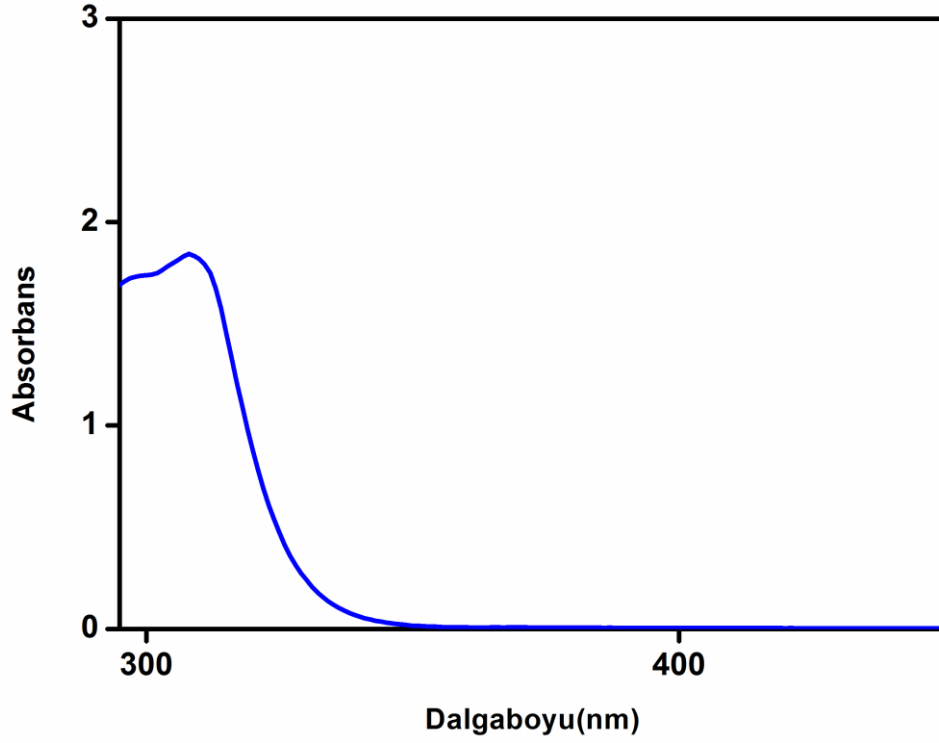


Şekil 2.33. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

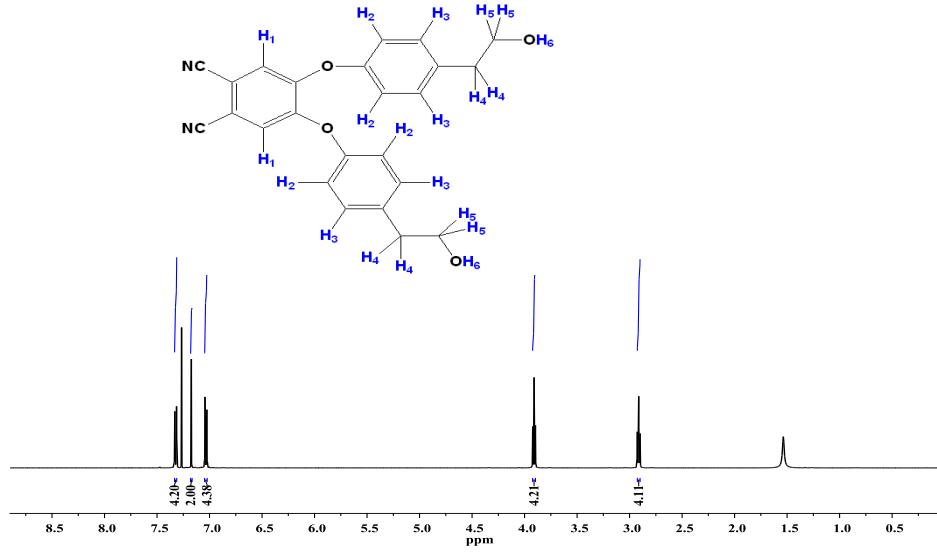
- 3561-3262 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3076-3033 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2939-2870 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2227 cm^{-1} de -CN
- 1585-1500 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1290 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Yeni nitril (2227 cm^{-1}) ve C-O-C (1290 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

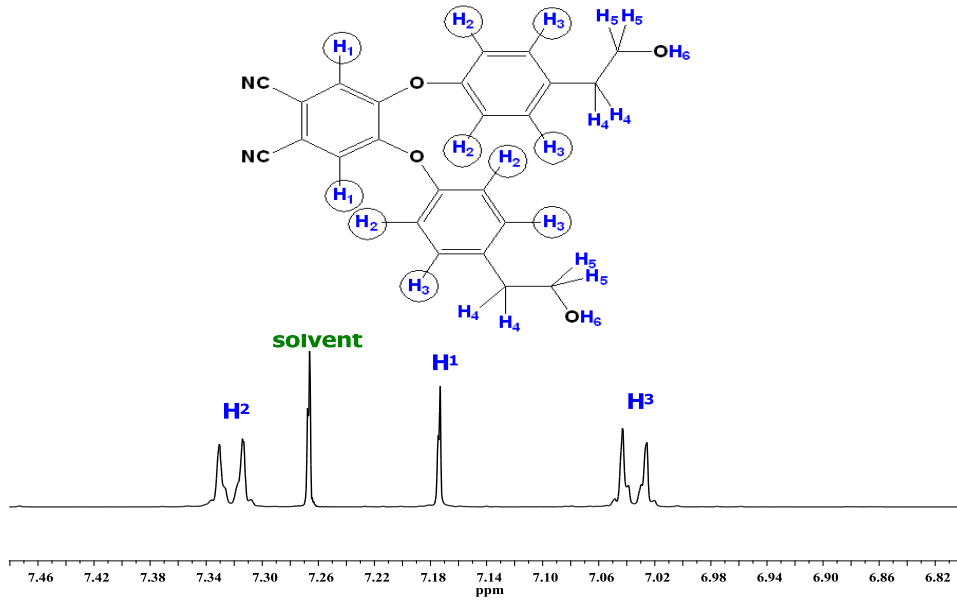


Şekil 2.34. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu

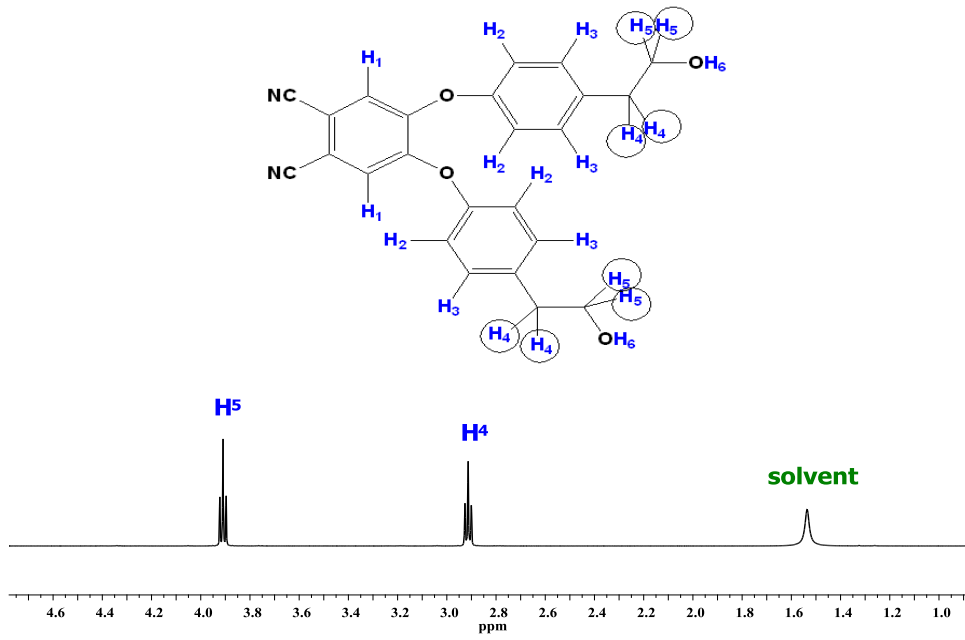
4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 308 nm’ de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.35. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.36. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



Şekil 2.37. 4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin d-CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

¹H-NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

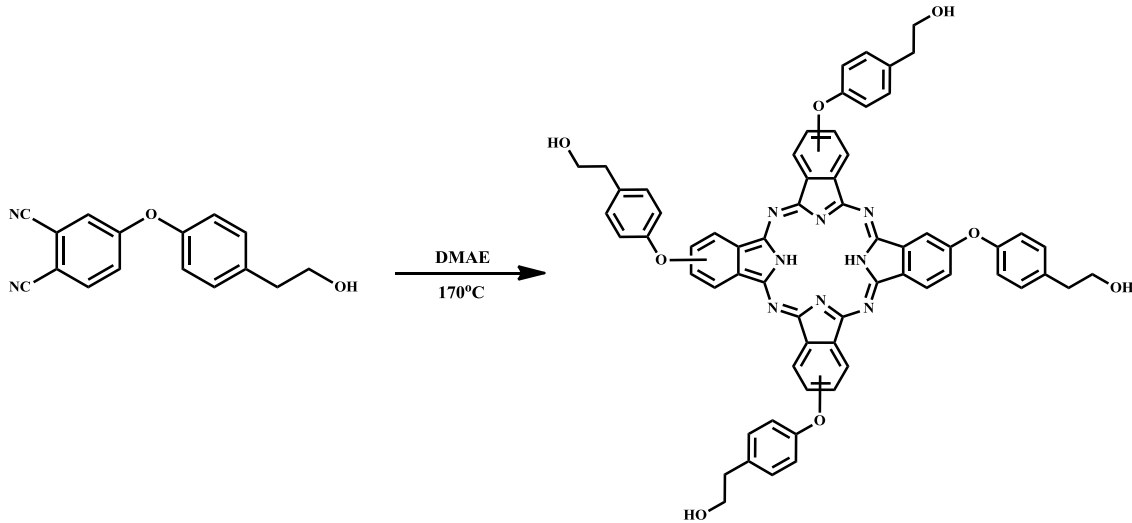
- **H1 protonu;** 7.17 ppm’de 2H’lık singlet
- **H2 protonu;** 7.32 ppm’de 4H’lık dublet ($J=8.47$ Hz)
- **H3 protonu;** 7.03 ppm’de 4H’lık dublet ($J=8.50$ Hz)
- **H4 protonu;** 2.91 ppm’de 4H’lık triplet ($J=6.49$ Hz)
- **H5 protonu;** 3.93 ppm’de 4H’lık triplet ($J=6.47$ Hz)

4,5-Bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**15**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında alifatik-OH (**H6 protonu**) dışında bütün protoların yerleri ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapıyla uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Alifatik-OH grubundaki protonun çözücüdeki döteryumla yer değiştiği ve bu yüzden görülmediği düşünülmektedir. Aromatik protonlar 7.87-7.04 ppm aralığında gözlenirken, alifatik protonlar 3.93-2.94 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik bölgede (düşük alan); **H1 protonu** 7.17 ppm’de singlet, **H2 protonu** 7.32 ppm’de H3 protonlarıyla orto eşleşerek dublet, **H3 protonu** 7.03 ppm’de H2 protonlarıyla orto eşleşerek dublet olarak gözlenmiştir. Alifatik bölgede (yüksek alan); **H4 protonu** 2.91 ppm’de H5 protonuyla eşleşerek triplet, **H5 protonu** 3.90 ppm’de H4 protonuyla eşleşerek triplet olarak

gözlenmiştir. Bu 2 protonun eşleşme sabitlerinde birbirine yakın olması bunların komşu protonlar olduğunu göstermektedir.

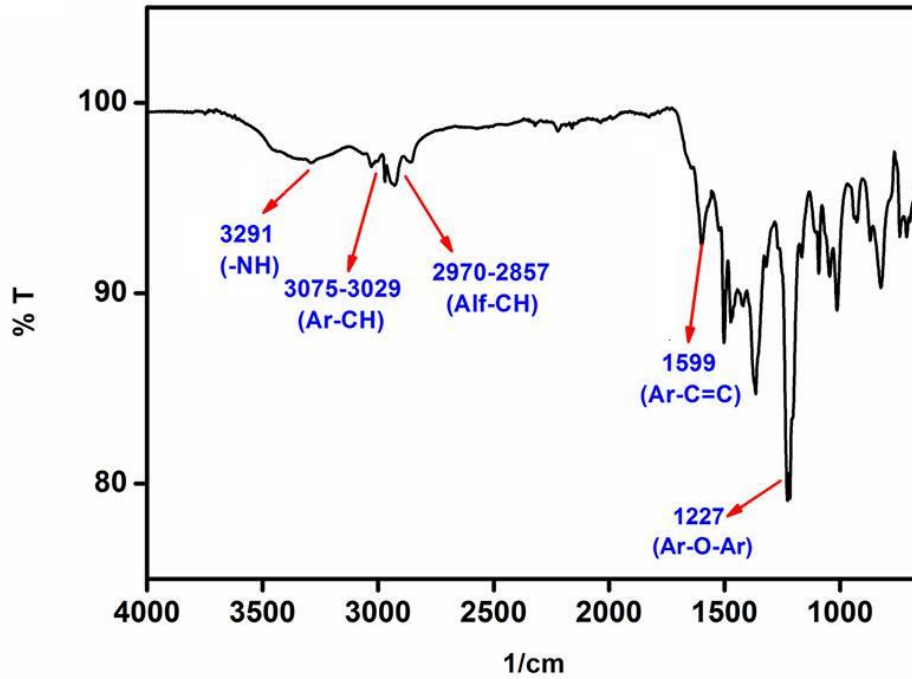
2.2.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (16)

0.1 g (0.378 mmol) 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**12**) Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C lik kum banyosunda 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 40 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₆₄H₅₀N₈O₈, Molekül ağırlığı: 1059.13 g/mol, Verim(%): 43mg (%43), Erime noktası:>300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max}, log ε): 337 (4.57), 616(4.29), 642(4.41), 671(4.62), 702(4.55), FT-IR(ν_{max}, cm⁻¹): 3291, 3075-3029, 2970-2857, 1599, 1227, Maldi-Tof(m/z): 1060.27 [M+H]⁺

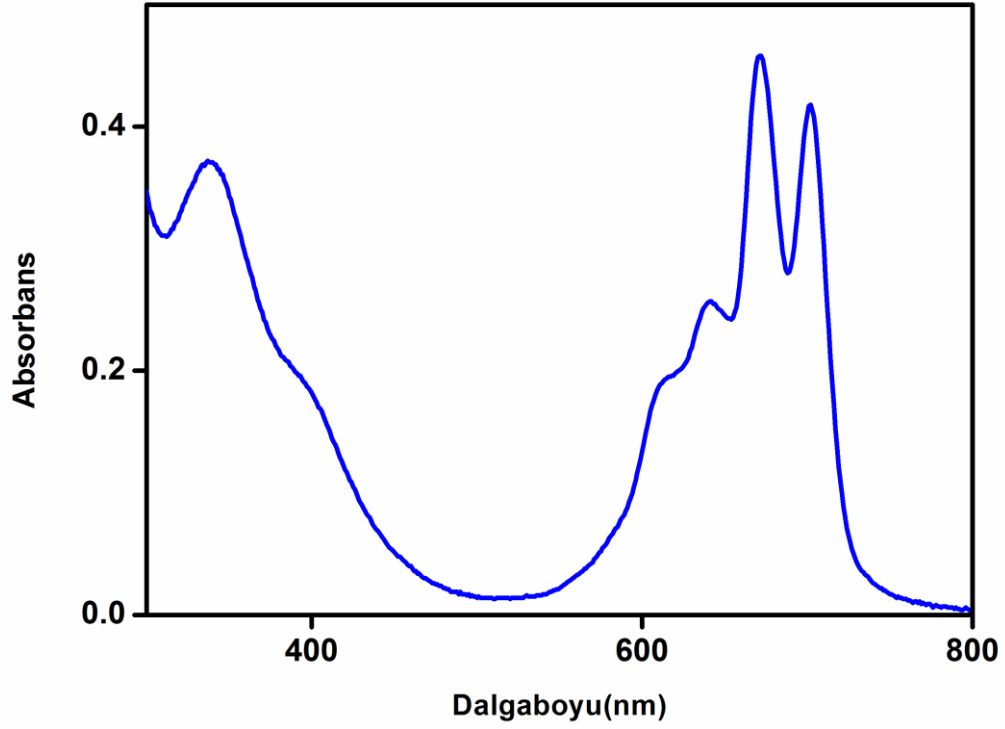


Şekil 2.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

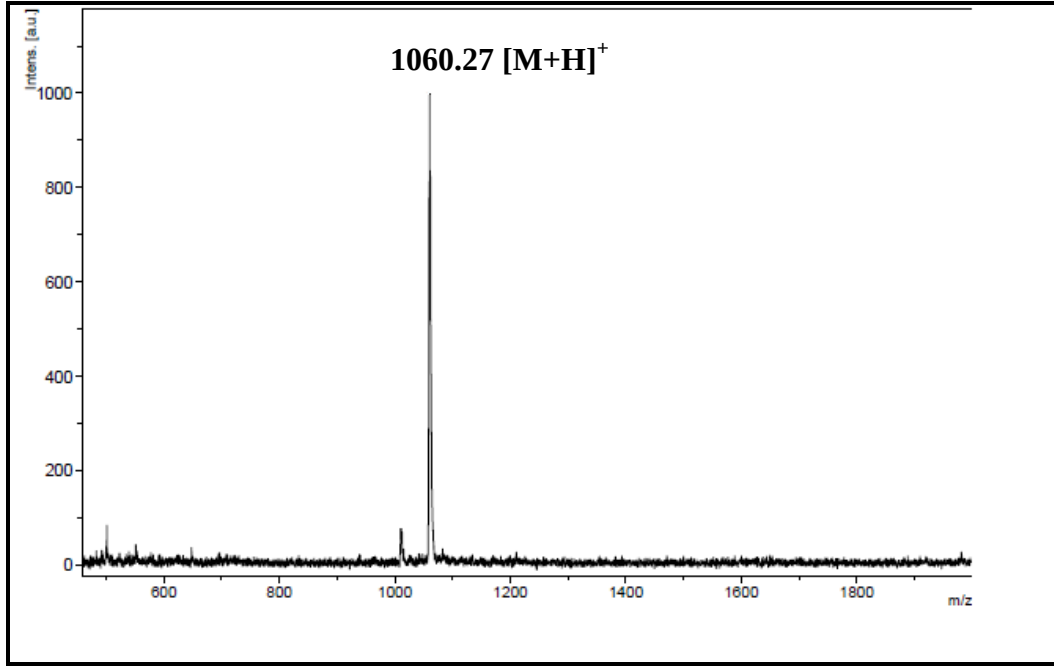
- 3291 cm^{-1} de -NH
- 3075-3029 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2970-2857 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1599 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1227 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2231 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyenin bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyeninlerine özgü merkezde bulunan -NH grubuna ait pikin 3291 cm^{-1} de görünmesi yine 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin oluştuğunun bir diğer kanıtıdır.



Şekil 2.40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**16**) bileşiğinin DMSO içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 702 nm ($\log \epsilon = 4.55$) ve 671 nm'de ($\log \epsilon = 4.62$) maksimum absorpsiyon bandı, 642 nm ($\log \epsilon = 4.41$) ve 616 nm'de ($\log \epsilon = 4.29$) omuz ve 337 nm'de ($\log \epsilon = 4.57$) B(soret) bandı gözlenmiştir.

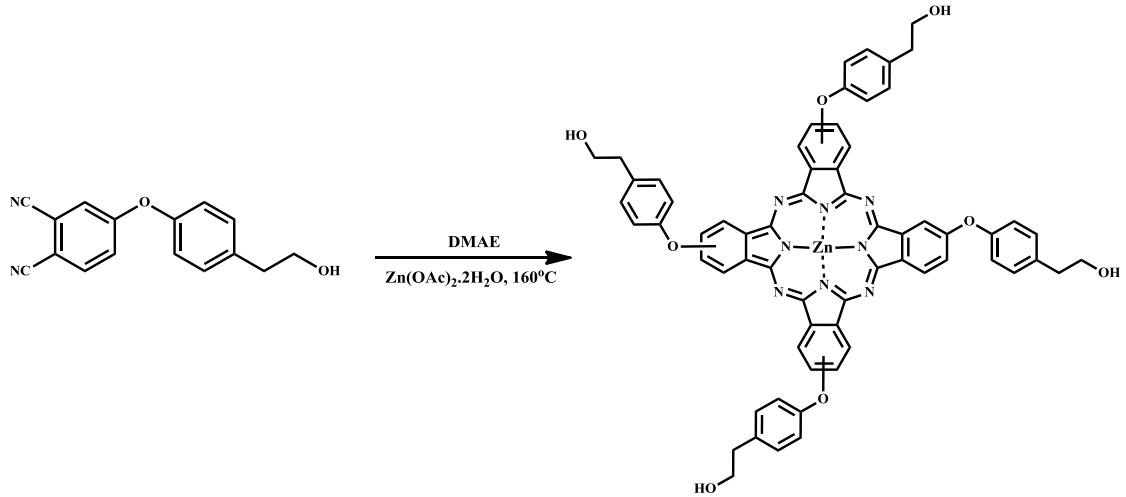


Şekil 2.41. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (**16**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**16**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1060.27 m/z değerinde $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

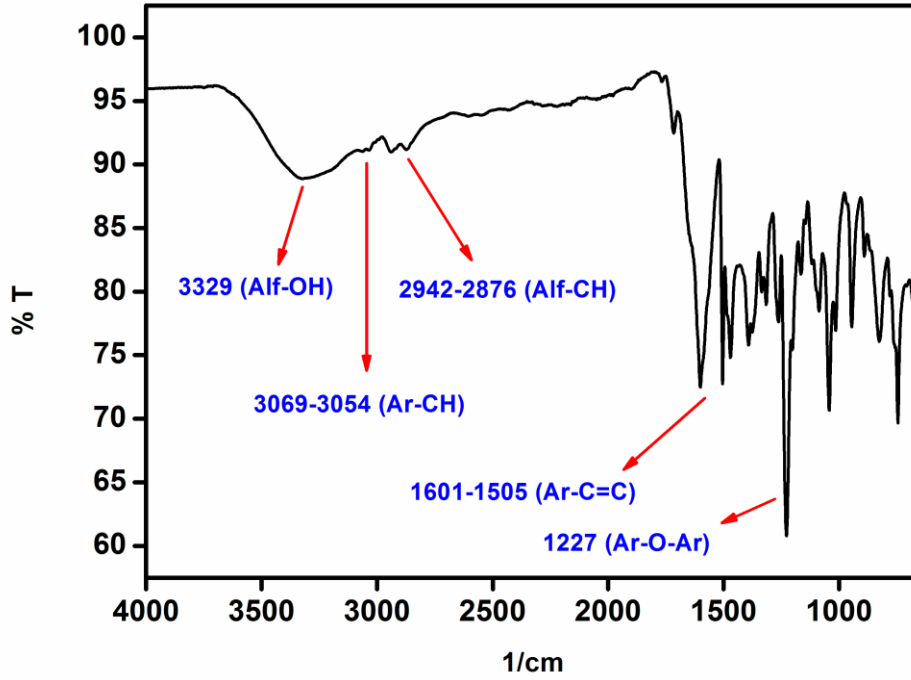
2.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (**17**)

0.1 g (0.378 mmol) 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**12**), 0.0203 g (0.0945 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C lik kum banyosunda 12 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.42. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$, Molekül ağırlığı: 1122.51 g/mol, Verim(%): 58 mg (%54.6), Erime noktası: >300 , Çözünürlük: Kloroform, THF, Metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO) (λ_{max} , log ϵ): 357 (4.47), 613 (4.15), 680 (4.87), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3329, 3069-3054, 2942-2876, 1601-1505, 1227, Maldi-Tof (m/z): 1123.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$

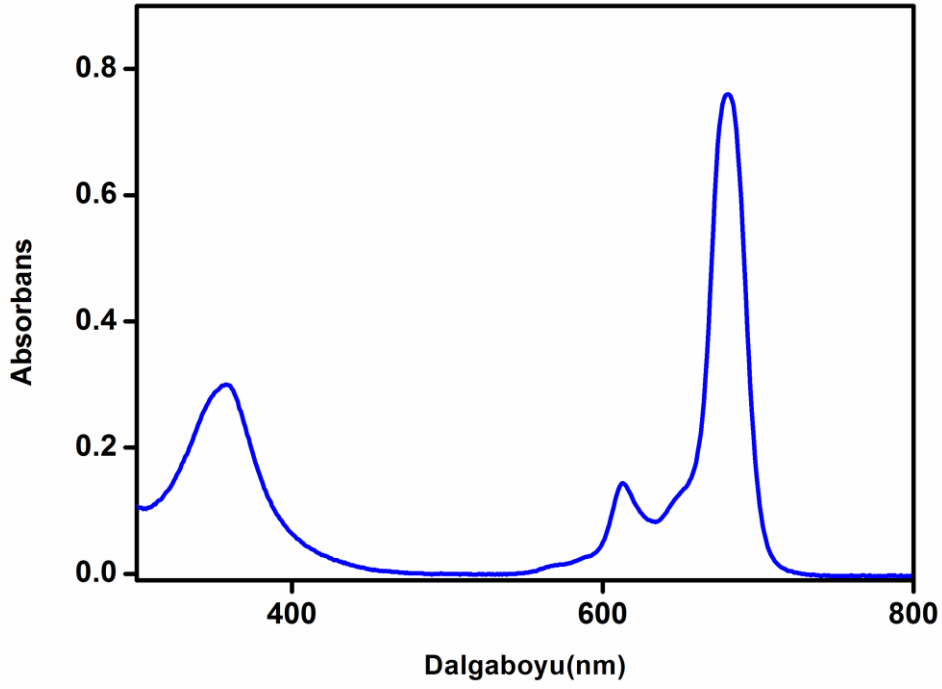


Şekil 2.43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

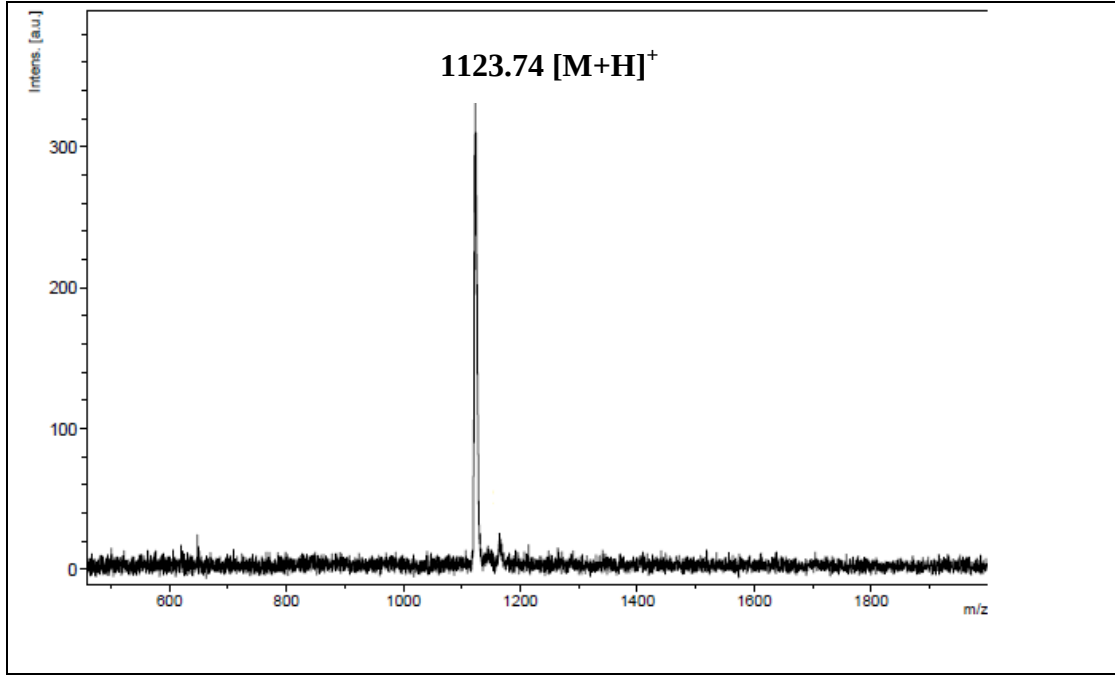
- 3329 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3069-3054 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2942-2876 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1601-1505 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1227 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2231 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.44. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiğinin DMSO içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(17) bileşiğinin DMSO içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 680 nm’de ($\log \epsilon = 4.87$) maksimum absorpsiyon bandı, 613 nm’de ($\log \epsilon = 4.15$) omuz ve 357 nm’de ($\log \epsilon = 4.47$) Soret bandı gözlenmiştir.

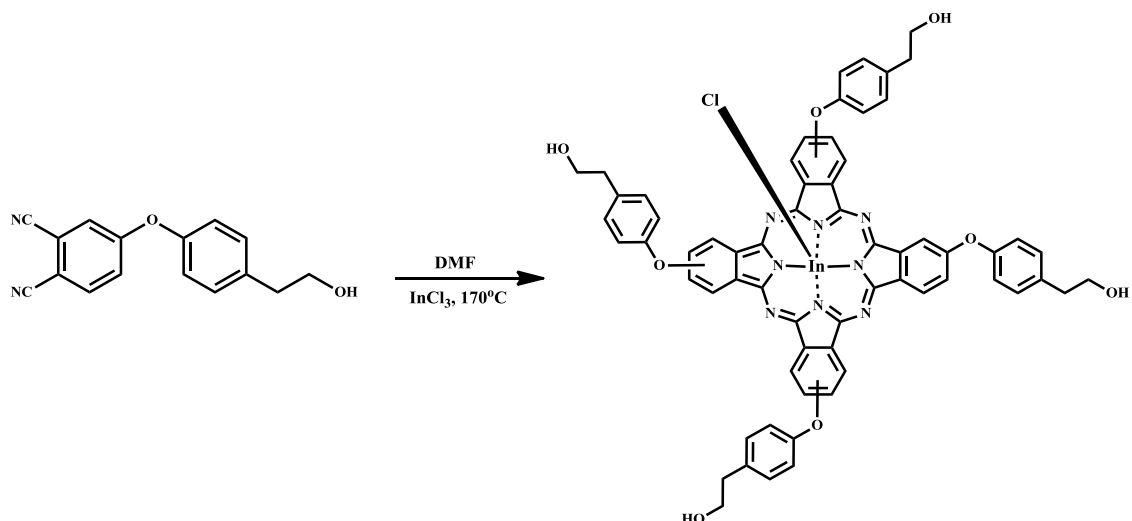


Şekil 2.45. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(17) bileşiğinin kütle spektrumunda 1123.74 [M+H]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

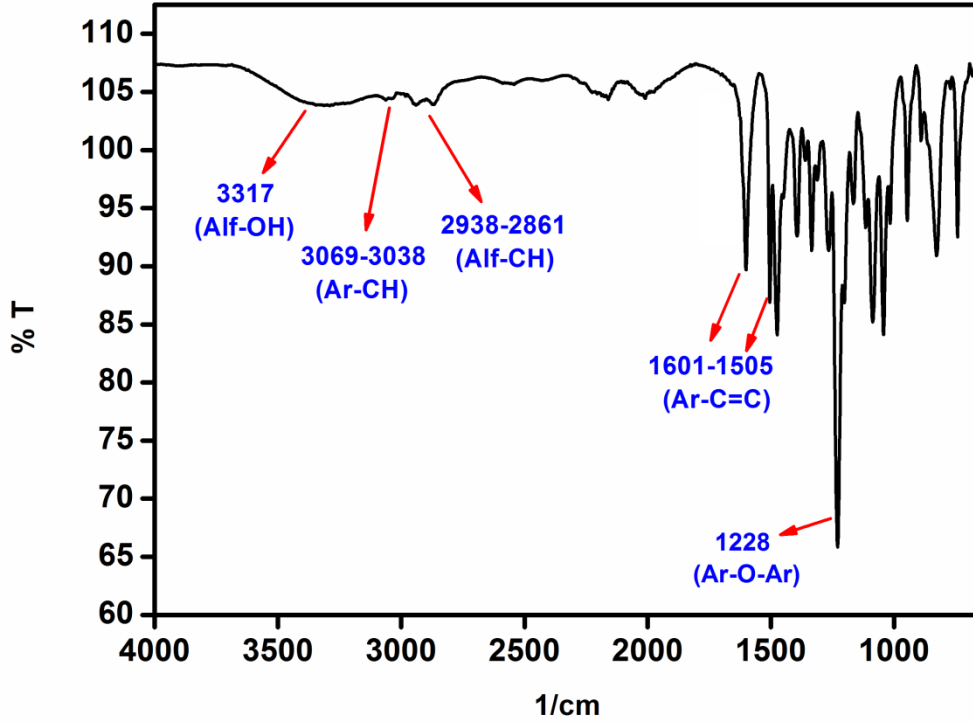
2.2.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (18)

0.1 g (0.378 mmol) 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12), 0.0209 g (0.0945 mmol) InCl₃ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C'lik kum banyosunda 10 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, aseton, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.46. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**18**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{InCl}$, Molekül ağırlığı: 1207.43 g/mol, Verim(%): 48 mg (%42.06), Erime noktası: >300 , Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO) (λ_{max} , log ϵ): 368(4.63), 624(4.28), 693(4.96), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3317, 3069-3038, 2938-2861, 1601-1505, 1228, Maldi-Tof(m/z): 1208.85 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1326.51 $[\text{M}-\text{Cl}+\text{DHB}]^+$.

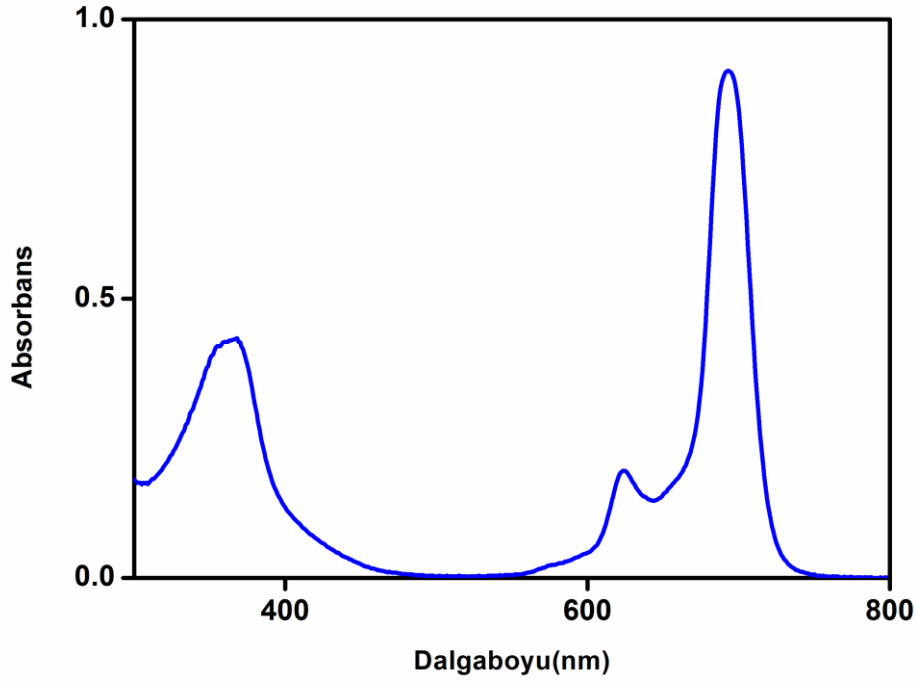


Şekil 2.47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

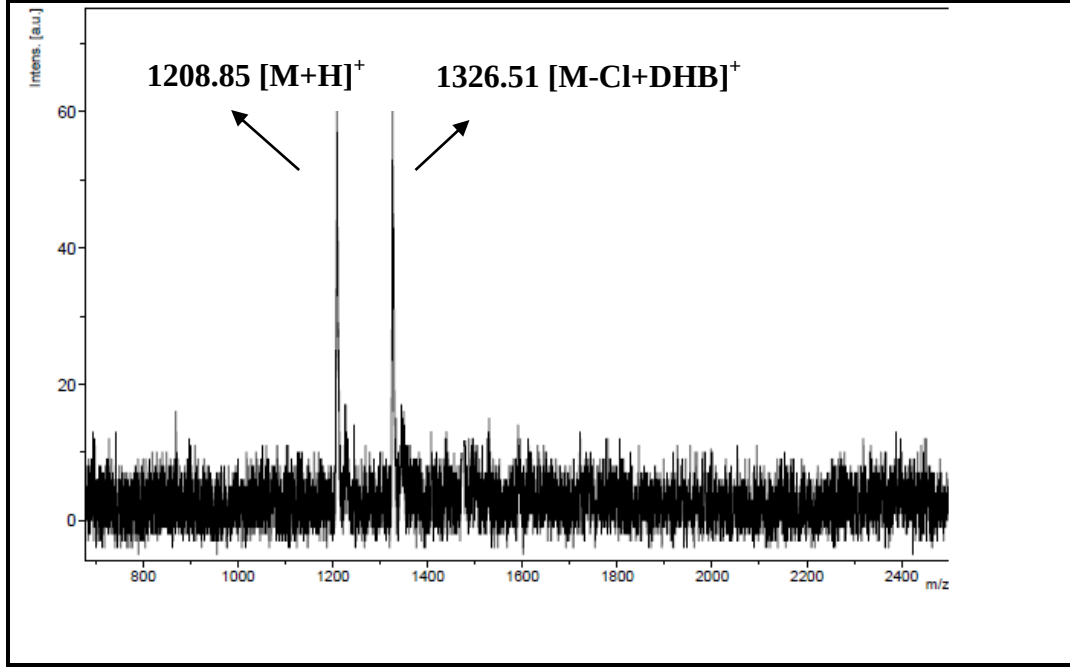
- 3317 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3069-3038 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2938-2861 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1601-1505 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1228 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2231 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.48. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III) klorür (**18**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**18**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 693 nm'de ($\log \epsilon = 4.96$) maksimum absorpsiyon bandı, 624 nm'de ($\log \epsilon = 4.28$) omuz ve 368 nm'de ($\log \epsilon = 4.63$) Soret bandı gözlenmiştir.

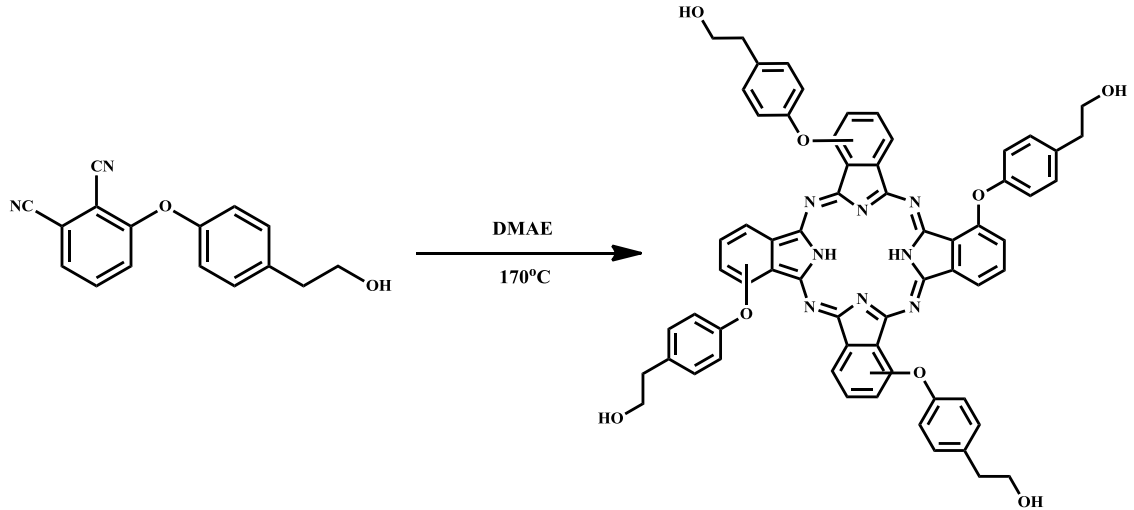


Şekil 2.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III) klorür (**18**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**18**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1208.85 $[M+H]^+$ ve 1326.51 $[M-Cl+DHB]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

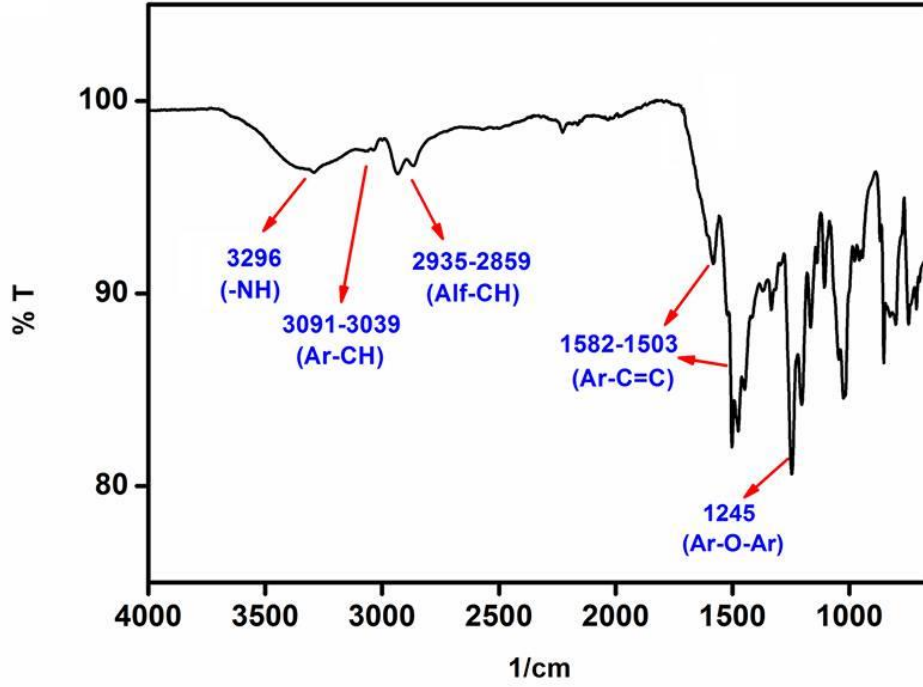
2.2.19. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanim (19)

0.1 g (0.378 mmol) 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**) Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C'lik kum banyosunda 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 40 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.50. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (**19**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{64}H_{50}N_8O_8$, Molekül ağırlığı: 1059.13 g/mol, Verim(%): 44 mg (%44), Erime noktası: >300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 327 (4.72), 631 (4.20), 693 (4.76), 716 (4.71), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3296, 3091-3039, 2935-2859, 1582-1503, 1245, Maldi-Tof(m/z): 1060.68 $[M+H]^+$.



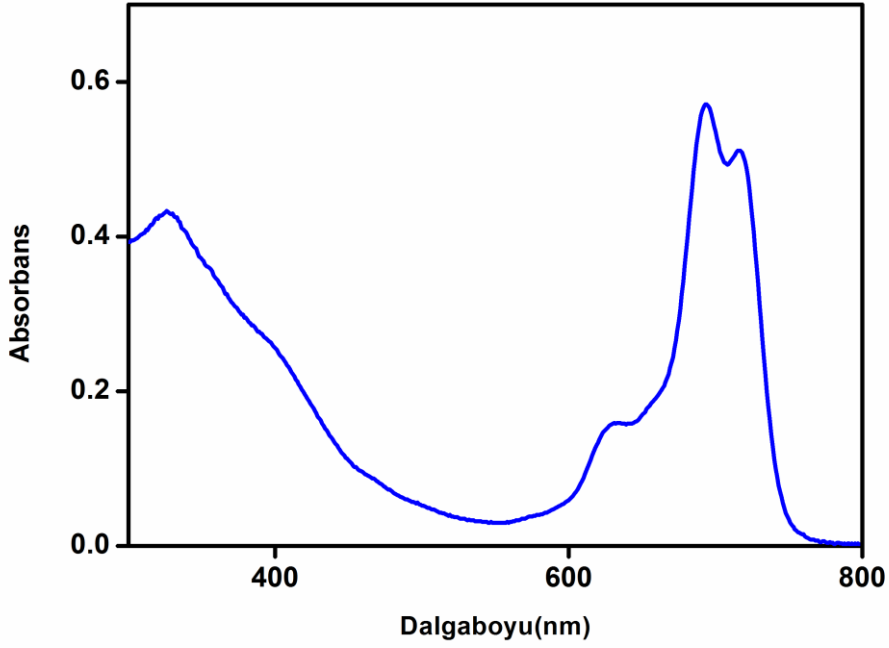
Şekil 2.51. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**19**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

- 3296 cm^{-1} de -NH
- 3091-3039 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2935-2859 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1582-1503 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1245 cm^{-1} de -C-O-C-

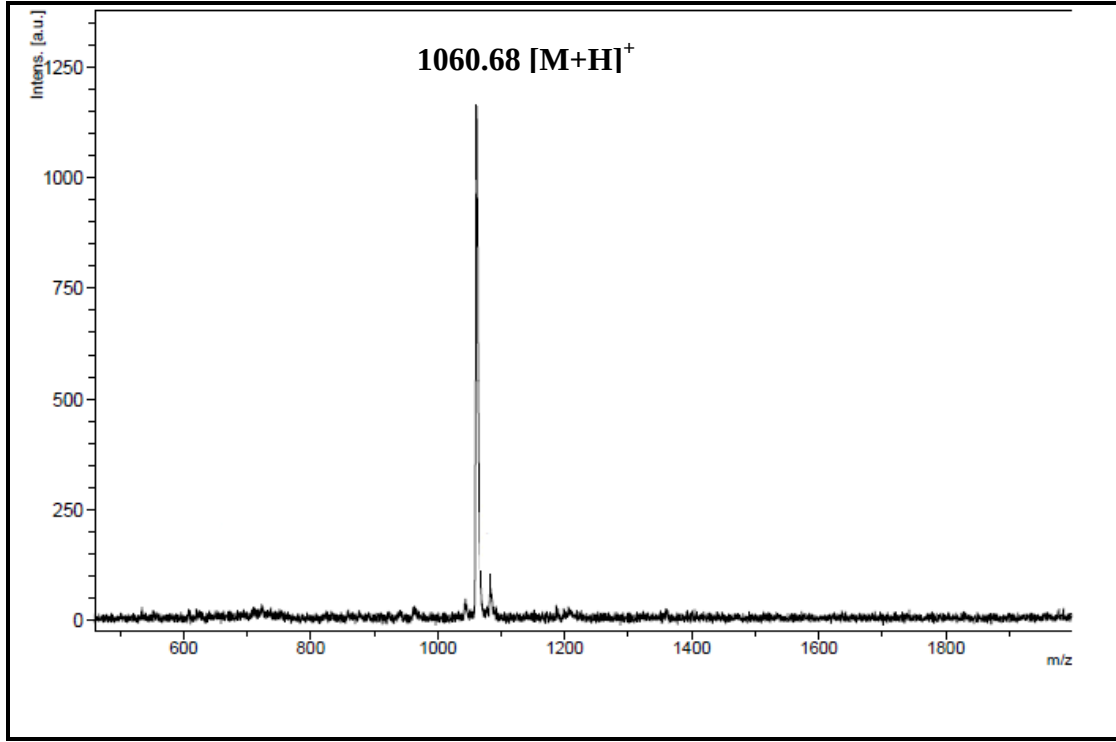
olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2230 cm^{-1}) pikinin 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**19**) bileşiğinin IR spektrumunda kaybolması ftalosiyenin bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlerine özgü merkezde bulunan -NH grubuna ait pikin 3296 cm^{-1} de görünmesi yine 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**19**)

bileşiminin oluştuğunun bir diğer kanıtıdır.



Şekil 2.52. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**19**) bileşiminin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV- Visible spektrumu

(**19**) bileşiminin DMSO içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 716 nm ($\log \epsilon = 4.76$) ve 693 nm'de ($\log \epsilon = 4.71$) maksimum absorpsiyon bandı, 631 nm'de ($\log \epsilon = 4.20$) omuz ve 327 nm'de ($\log \epsilon = 4.72$) B(soret) bandı gözlenmiştir.

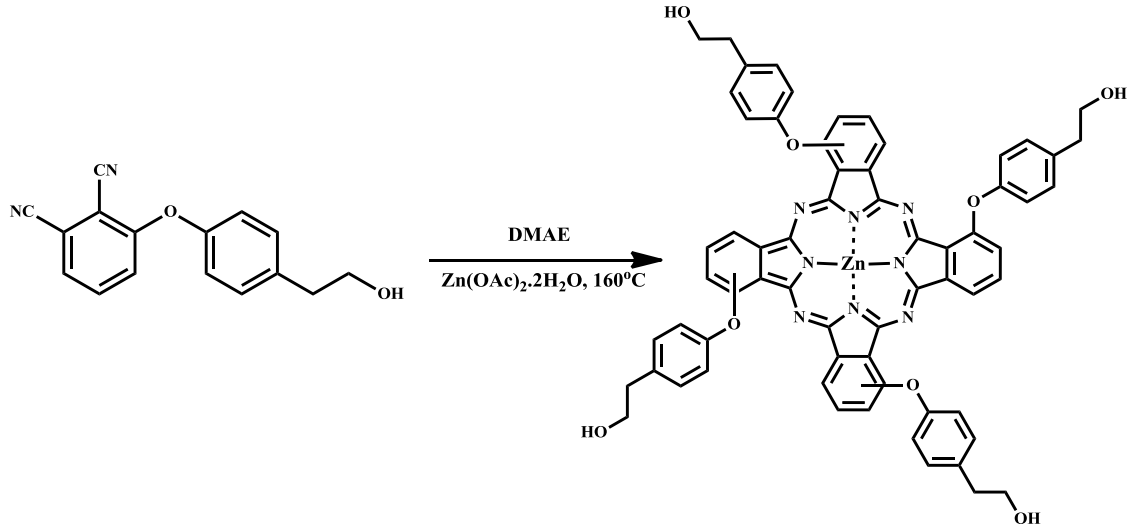


Şekil 2.53. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**19**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**19**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1060.68 $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

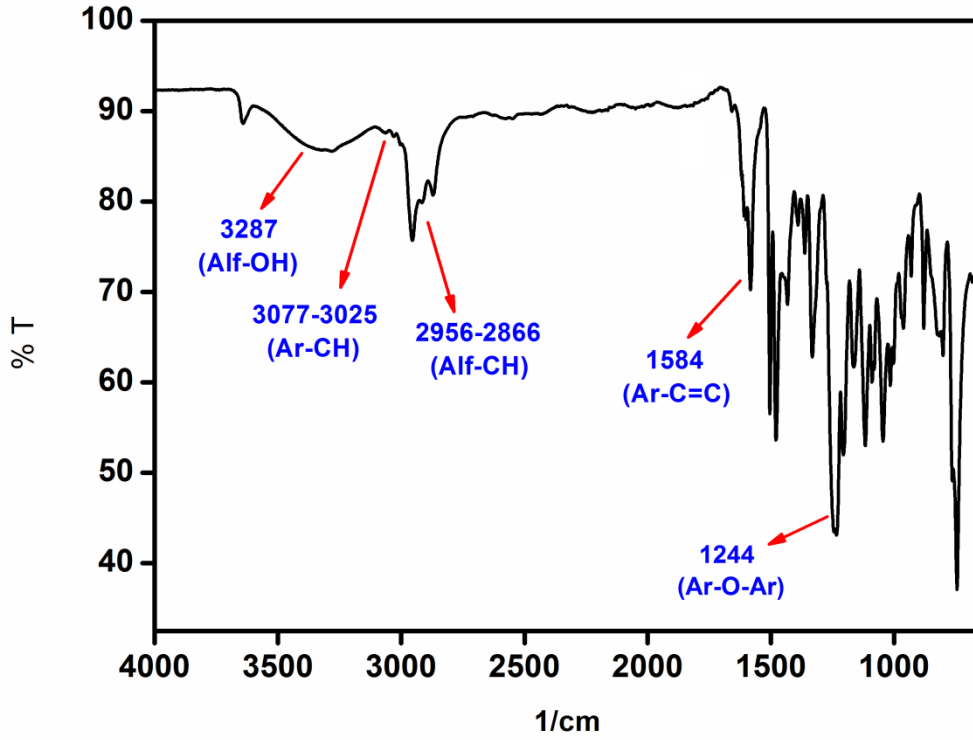
2.2.20. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (**20**)

0.1 g (0.378 mmol) 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**), 0.0203 g (0.0945 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C'lik kum banyosunda 8 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.54. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**20**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$, Molekül ağırlığı: 1122.51 g/mol, Verim(%): 58 mg (%54.6), Erime noktası: >300 , Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 331 (4.46), 628 (4.33), 697 (5.08), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3287, 3077-3025, 2956-2866, 1646, 1584, 1244, Maldi-Tof(m/z): 1122.02 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

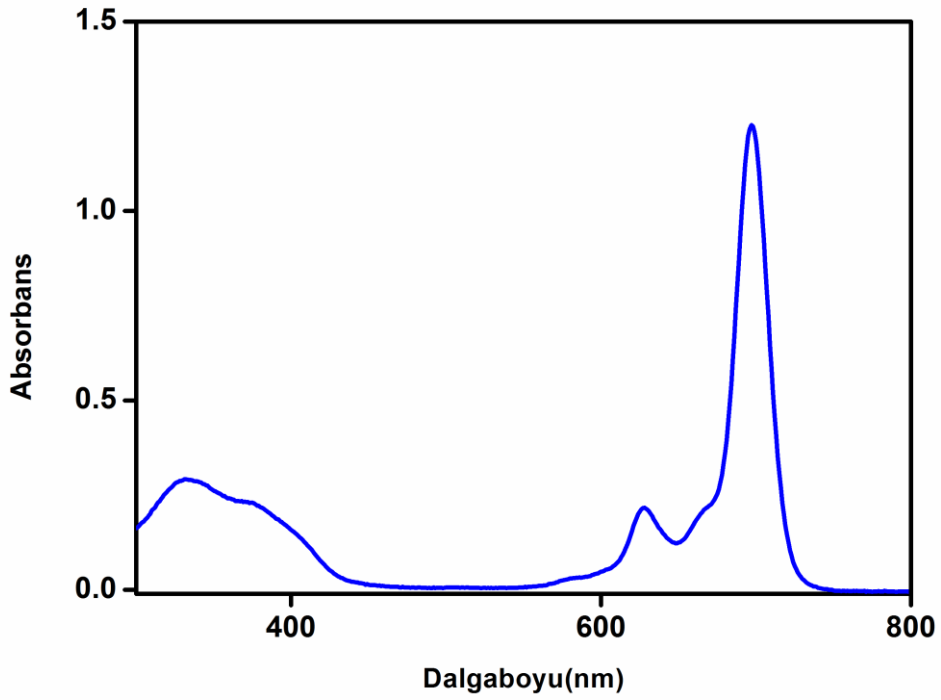


Şekil 2.55. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**20**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

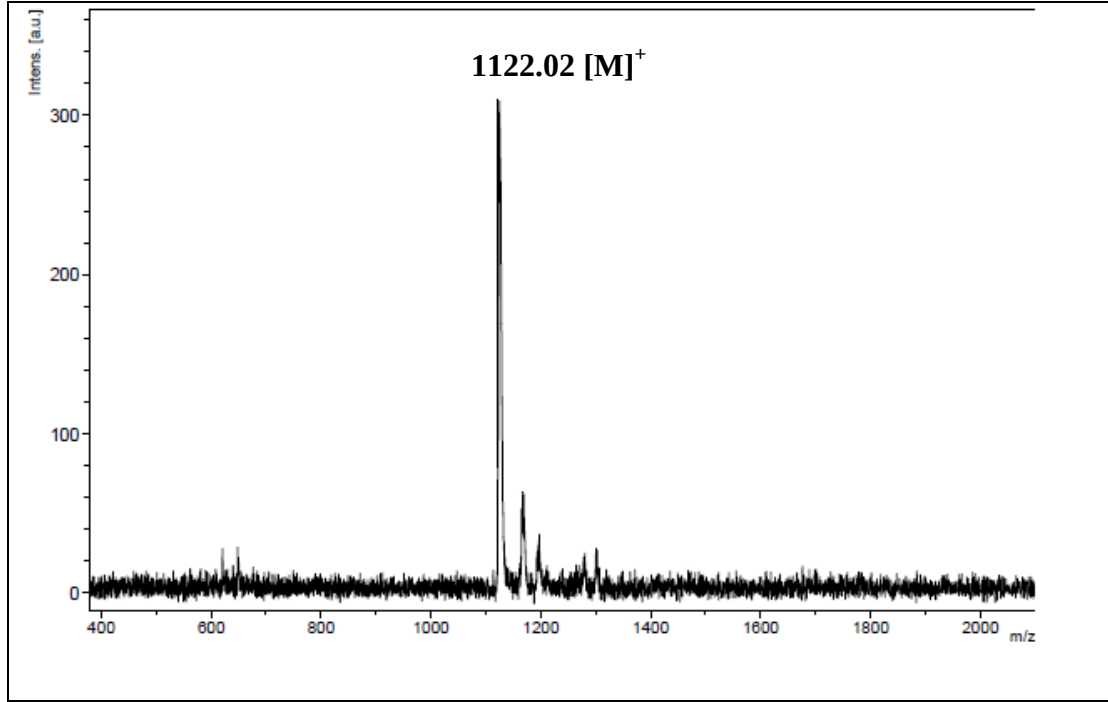
- 3287 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3077-3025 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2956-2866 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1584 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1244 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünenaromatik nitril (2230 cm^{-1}) pikinin 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**20**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanim bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.56. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**20**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**20**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 697 nm’de ($\log \epsilon = 5.08$) maksimum absorpsiyon bandı, 628 nm’de ($\log \epsilon = 4.33$) omuz ve 331 nm’de ($\log \epsilon = 4.46$) Soret bandı gözlenmiştir.

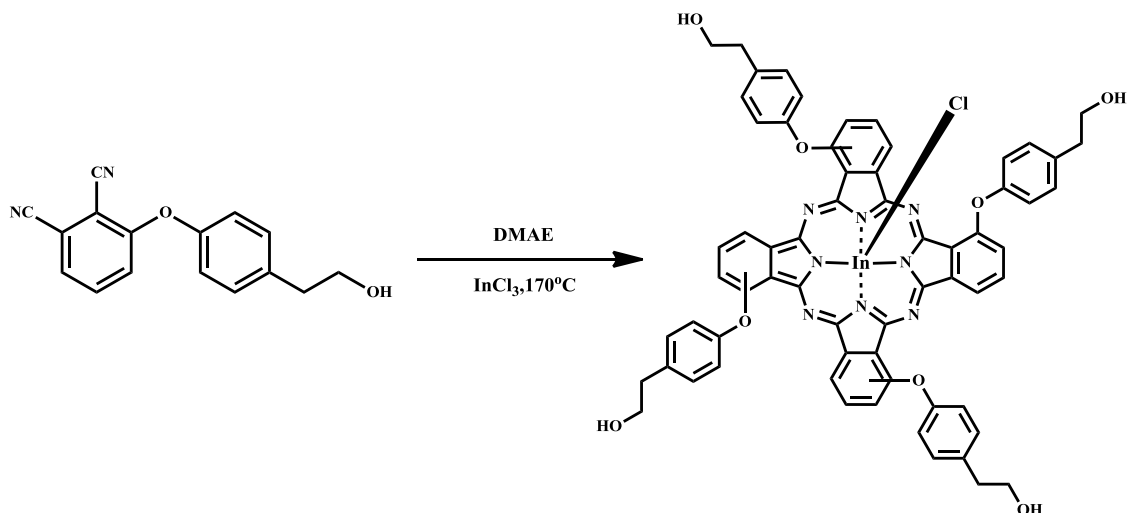


Şekil 2.57. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (20) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(20) bileşiğinin kütle spektrumunda $1122.02 [M]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

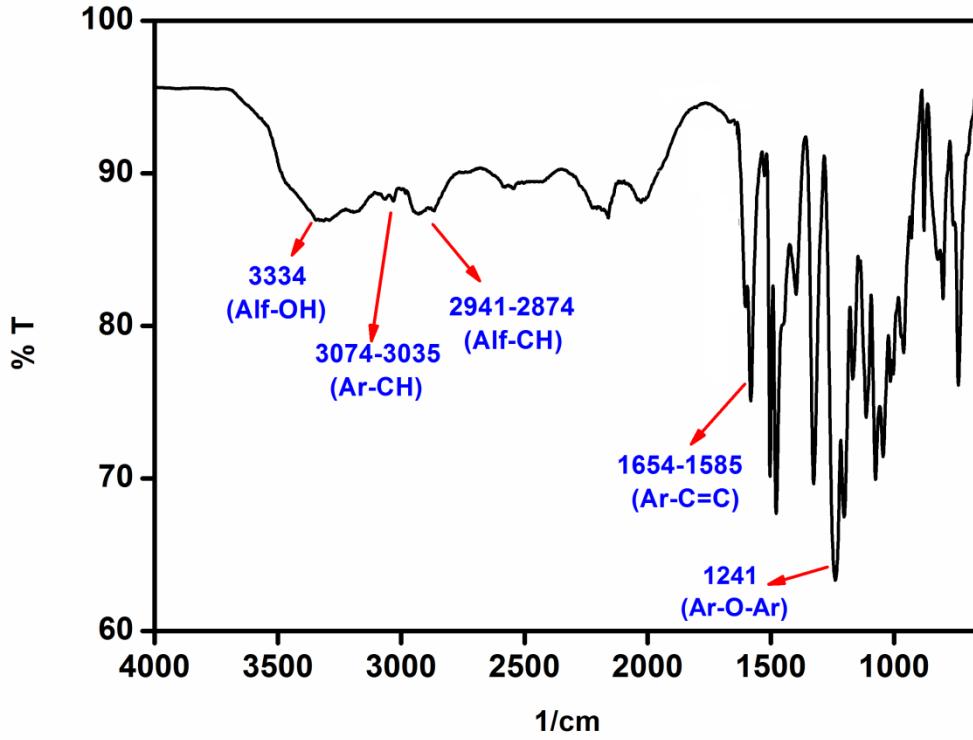
2.2.21. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (21)

0.1 g (0.378 mmol) 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**13**), 0.0209 g (0.0945 mmol) InCl_3 Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C 'lik kum banyosunda 9 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, aseton, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.58. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**21**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{64}H_{48}N_8O_8InCl$, Molekül ağırlığı: 1207.43 g/mol, Verim(%): 48 mg (%42.06), Erime noktası: >300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 333(4.58), 641(4.37), 712(5.05), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3334, 3074-3035, 2941-2874, 1654-1583, 1241, Maldi-Tof(m/z): 1208.53 $[M+H]^+$, 1325.45 $[M+H-Cl+DHB]^+$.

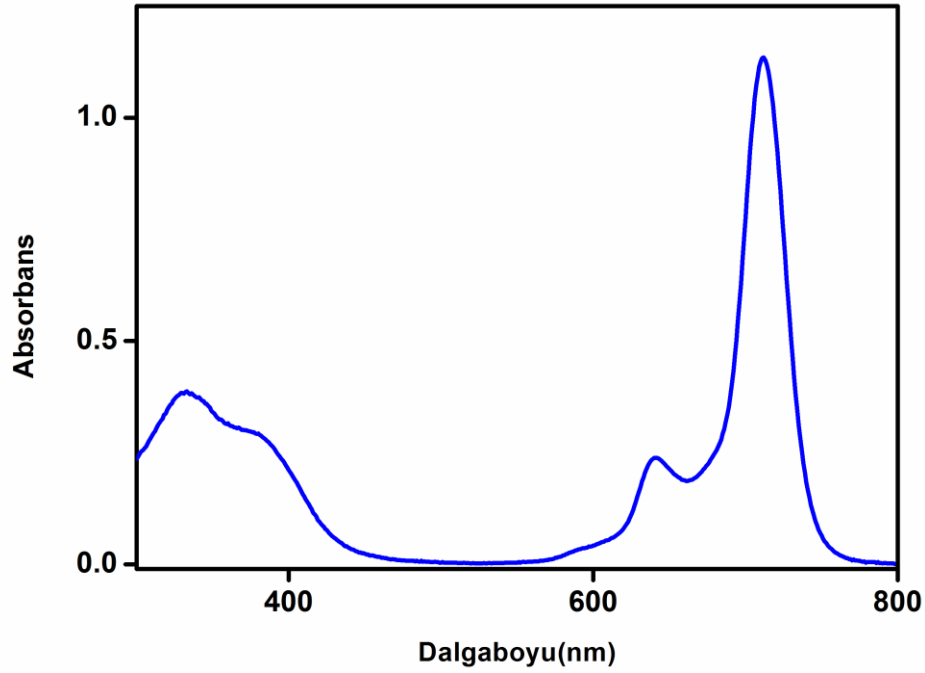


Şekil 2.59. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**21**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

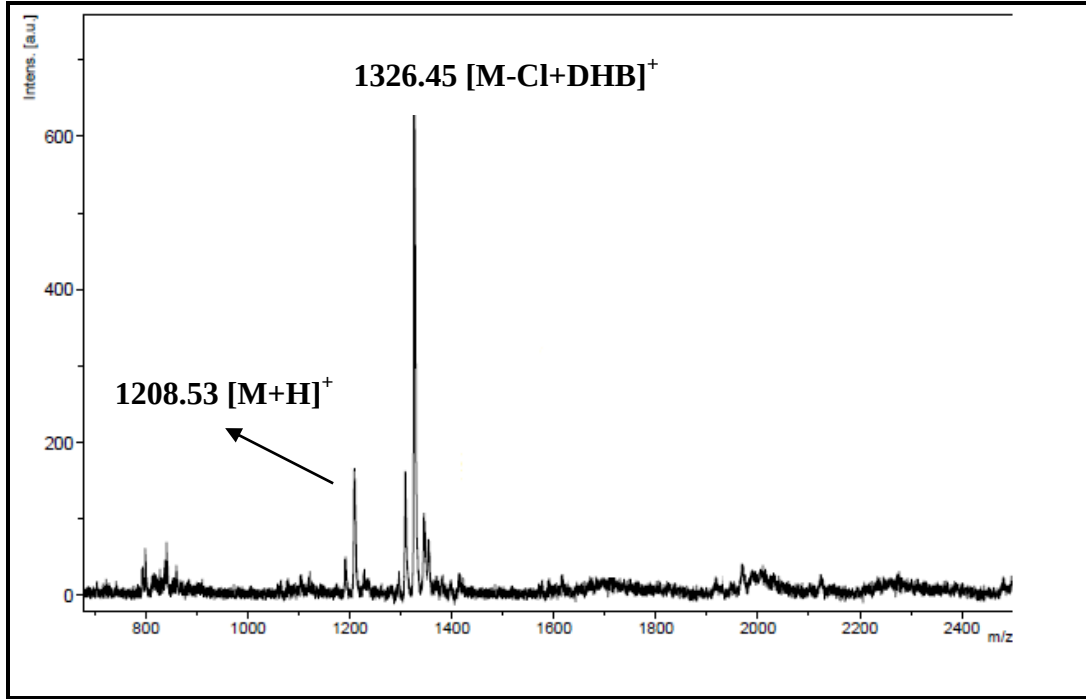
- 3334 cm⁻¹ de alifatik-OH
- 3074-3035 cm⁻¹ de aromatik-CH
- 2941-2874 cm⁻¹ de alifatik-CH
- 1654-1583 cm⁻¹ de aromatik-C=C-
- 1241 cm⁻¹ de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2230 cm⁻¹) pikinin 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (**21**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.60. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**21**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**21**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 712 nm'de ($\log \epsilon = 5.05$) maksimum absorpsiyon bandı, 641 nm'de ($\log \epsilon = 4.37$) omuz ve 333 nm'de ($\log \epsilon = 4.58$) Soret bandı gözlenmiştir.

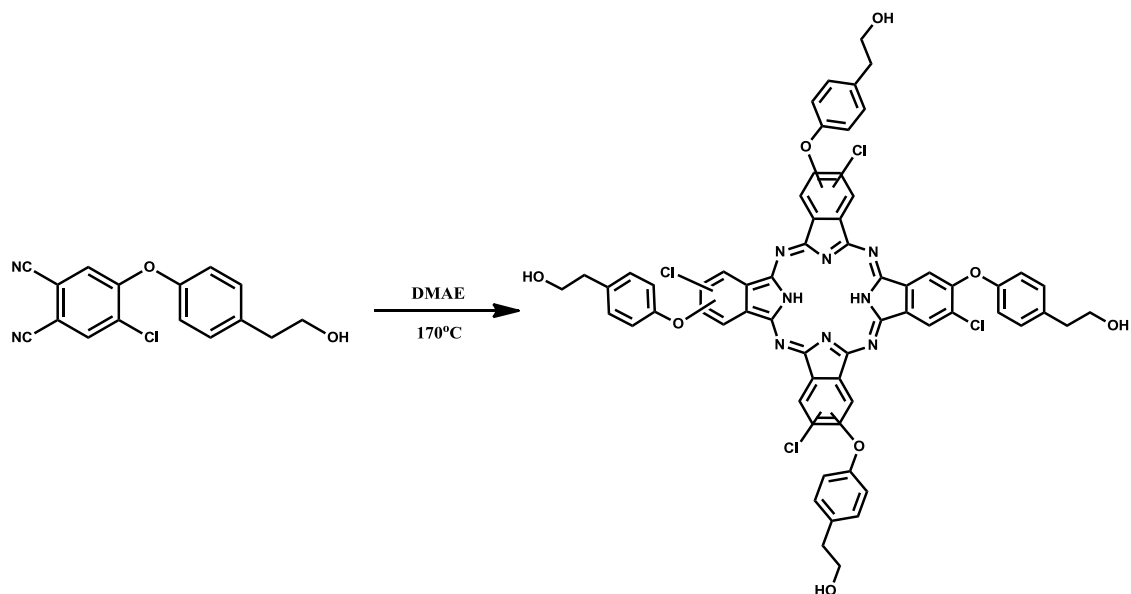


Şekil 2.61. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**21**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**21**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1208.53 $[M+H]^+$ ve 1326.45 $[M-Cl+DHB]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

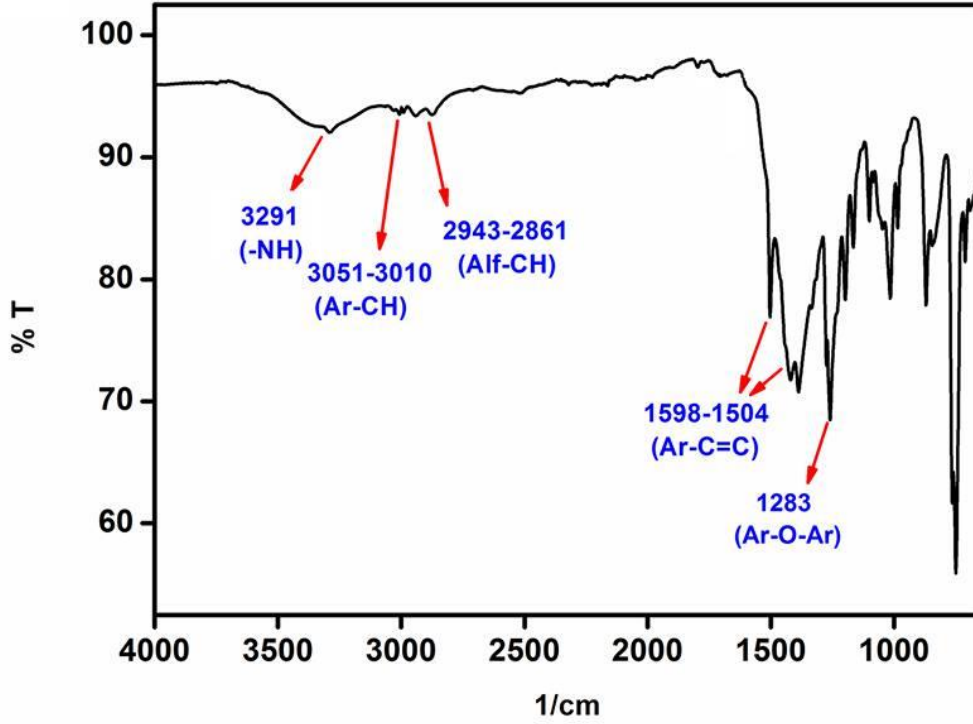
2.2.22. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanim (22)

0.1 g (0.334 mmol) 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**) Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C'lik kum banyosunda 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.62. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (22) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{64}H_{46}Cl_4N_8O_8$, Molekül ağırlığı: 1196.89 g/mol, Verim(%): 41 mg (%41.02), Erime noktası: >300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 348 (4.61), 611 (4.34), 678 (5.05), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3291, 3051-3010, 2943-2861, 1598-1504, 1260, Maldi-Tof(m/z): 1197.59 $[M+H]^+$.



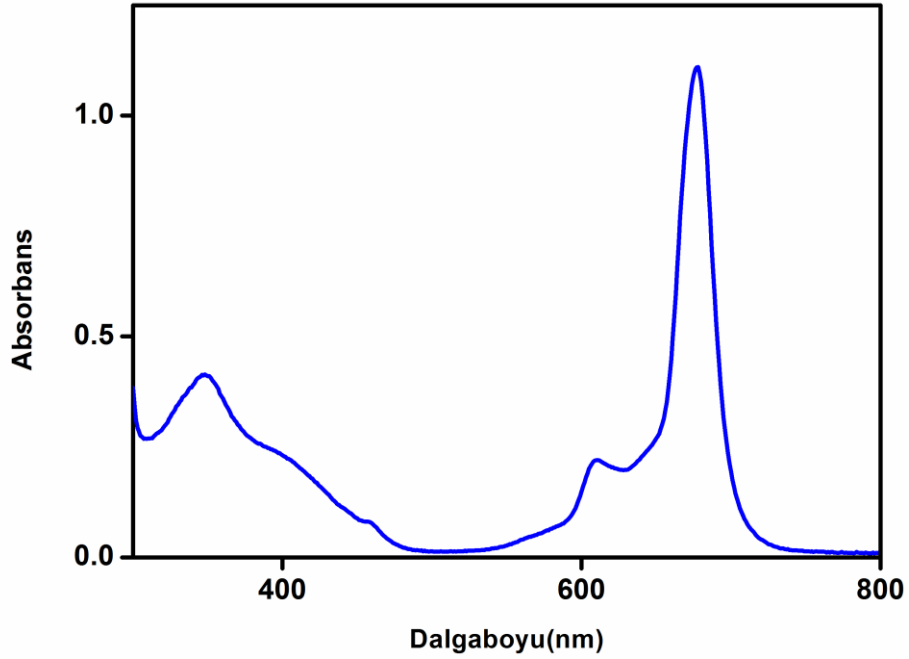
Şekil 2.63. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**22**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

- 3291 cm^{-1} de -NH
- 3051-3010 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2943-2861 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1598-1504 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1260 cm^{-1} de -C-O-C-

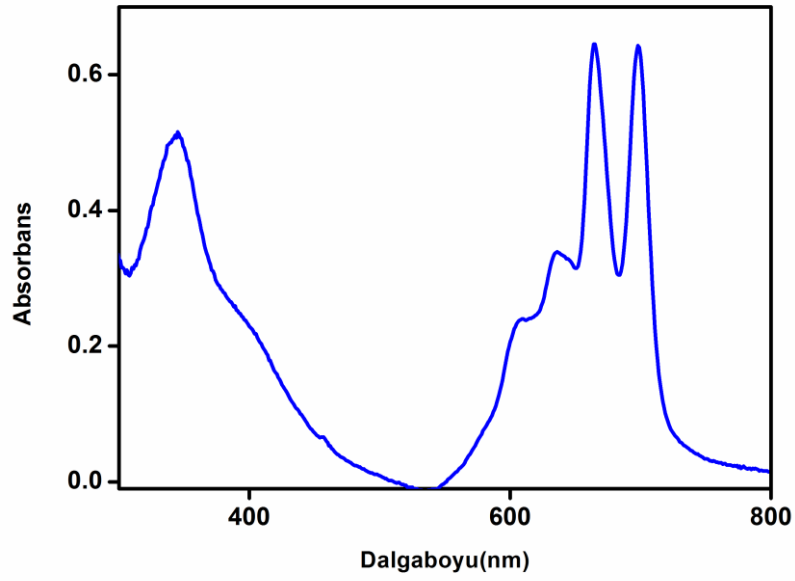
olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2236 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**22**) bileşiğinin IR spektrumunda kaybolması ftalosiyenin bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlerine özgü merkezde bulunan -NH grubuna ait pikin 3291 cm^{-1} de görünmesi yine 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-

(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiminin oluştuğunun bir diğer kanıtıdır.

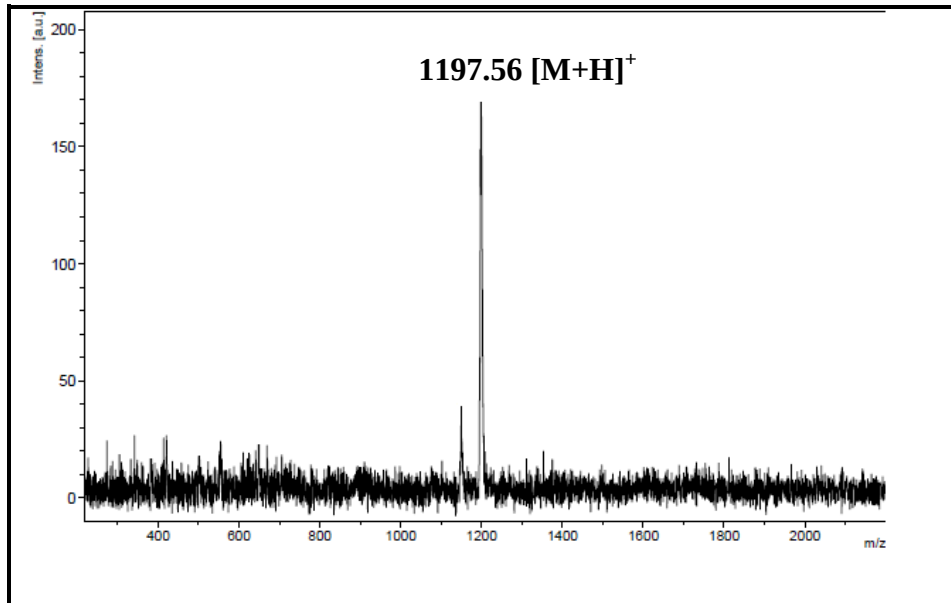


Şekil 2.64. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22) bileşiminin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(22) bileşiminin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 678 nm’de ($\log \epsilon = 5.05$) maksimum absorpsiyon bandı, 611 nm’de ($\log \epsilon = 4.34$) omuz ve 348 nm’de ($\log \epsilon = 4.61$) B(Soret) bandı gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahip olduklarından dolayı 2 farklı Q bandı verirler. Ancak UV-Visible spektrumunun alındığı çözücüler DMSO, DMF gibi bazik çözücülerse ftalosiyenin merkezindeki –NH protonlarını koparabilmekte ve tıpkı metalli ftalosiyeninler gibi tek bir Q bandı vermelerine sebep olmaktadır [83]. (22) bileşiminin DMSO içerisinde deprotonasyona uğradığı UV-Visible spektrumunda görülmektedir. Bu bileşimin THF çözülüşünde alınmış spektrumu bileşimin bir metalsiz ftalosiyenin olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.65. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**22**) bileşiğinin THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

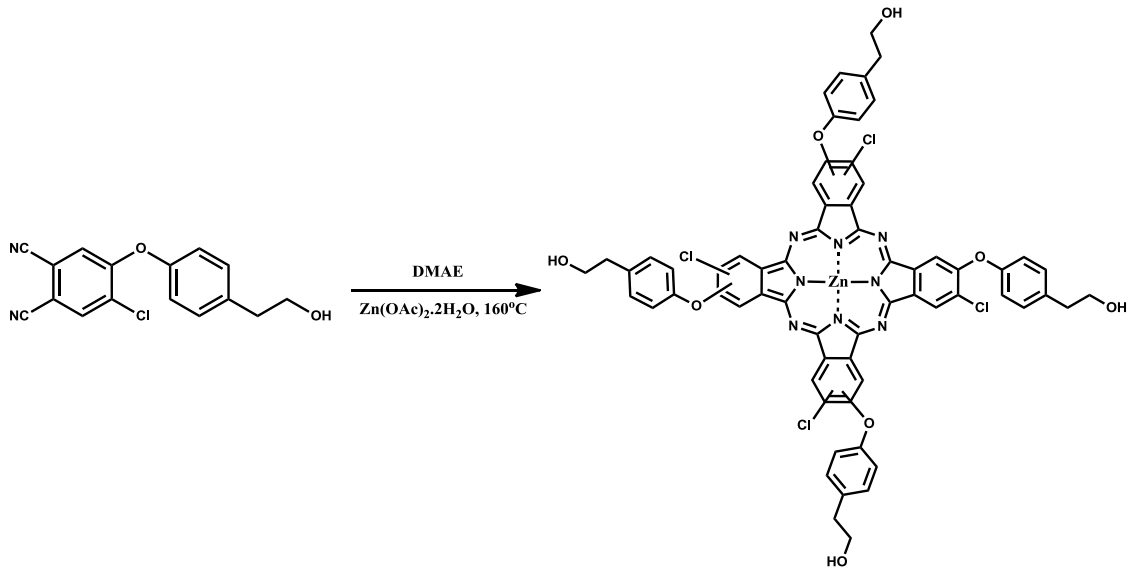


Şekil 2.66. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (**22**) bileşiğinin DHB matrisi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(21) bileşiğinin kütle spektrumunda 1197.56 [M+H]⁺ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

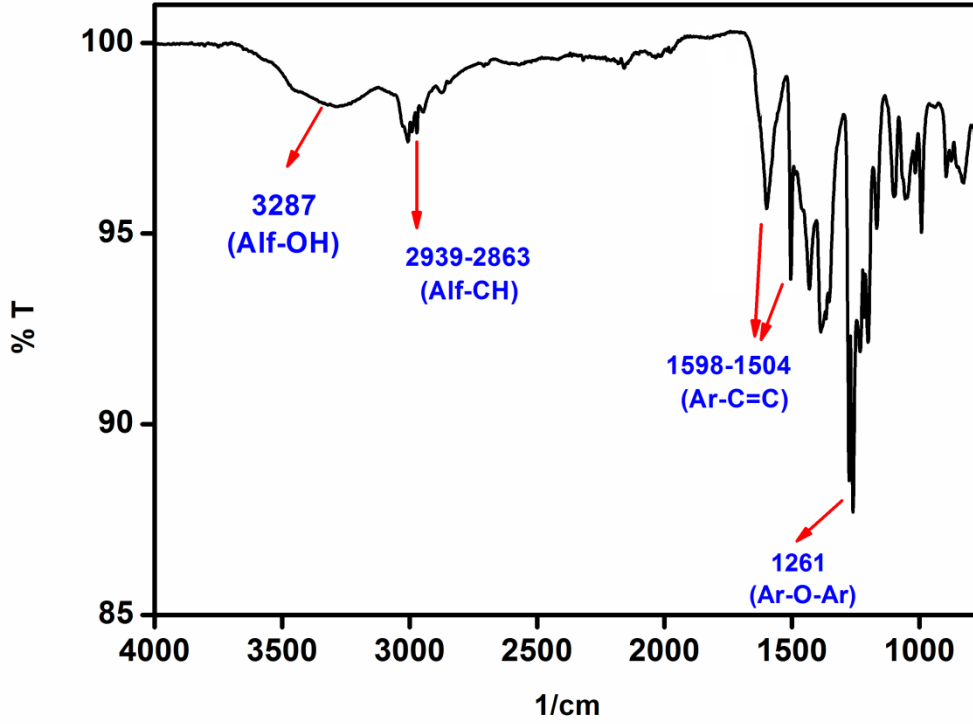
2.2.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (23)

0.1 g (0.334 mmol) 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (**14**), 0.0183 g (0.0835 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C'lik kum banyosunda 12 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.67. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (**23**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₆₄H₄₄Cl₄N₈O₈Zn, Molekül ağırlığı: 1260.27 g/mol, Verim(%): 51 mg (%48.4), Erime noktası: >300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max}, log ε): 356 (4.70), 614 (4.40), 679 (5.02), FT-IR(ν_{max}, cm⁻¹): 3287, 3063-3007, 2939-2863, 1598-1504, 1261, Maldi-Tof(m/z): 1261.77 [M+H]⁺.

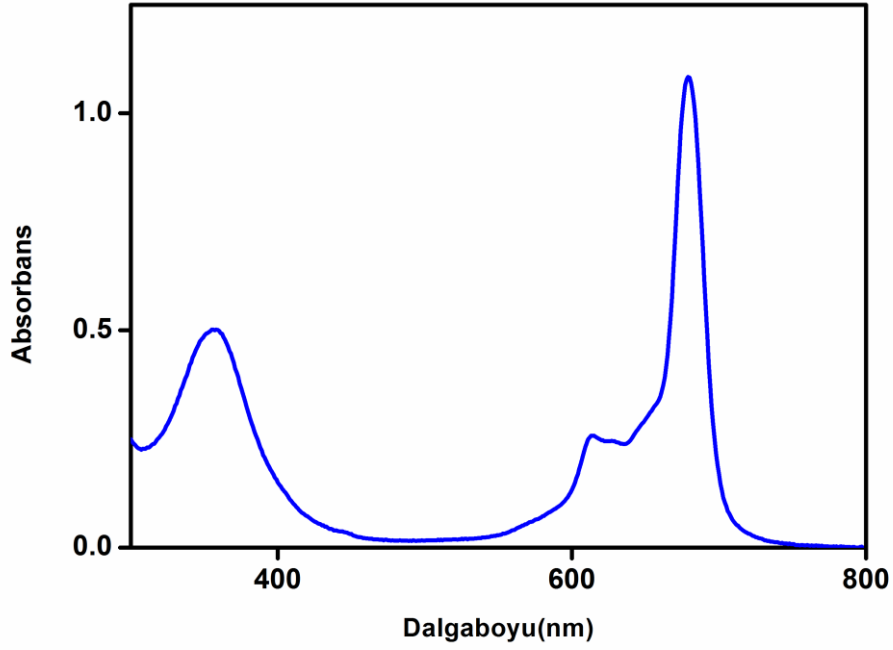


Şekil 2.68. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**23**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

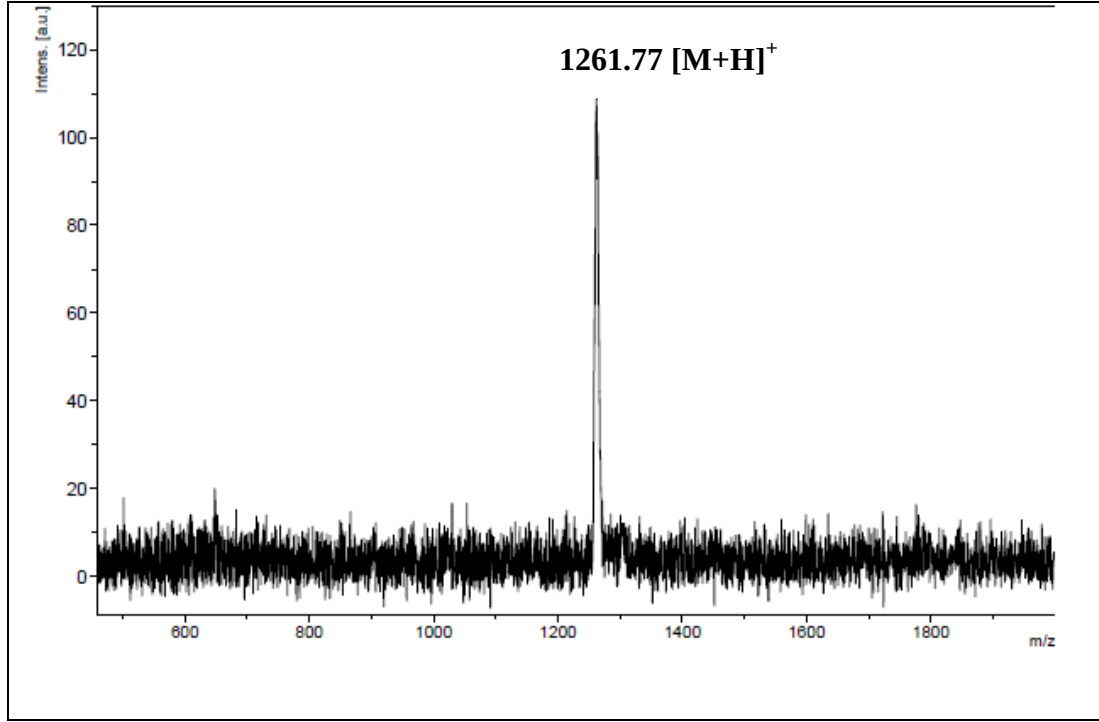
- 3287 cm⁻¹ de alifatik-OH
- 3063-3007 cm⁻¹ de aromatik-CH
- 2939-2863 cm⁻¹ de alifatik-CH
- 1598-1504 cm⁻¹ de aromatik-C=C-
- 1261 cm⁻¹ de aromatik -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2236 cm⁻¹) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**23**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.69. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**23**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**23**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 679 nm'de ($\log \epsilon = 5.02$) maksimum absorpsiyon bandı, 614 nm'de ($\log \epsilon = 4.40$) omuz ve 356 nm'de ($\log \epsilon = 4.70$) Soret bandı gözlenmiştir.

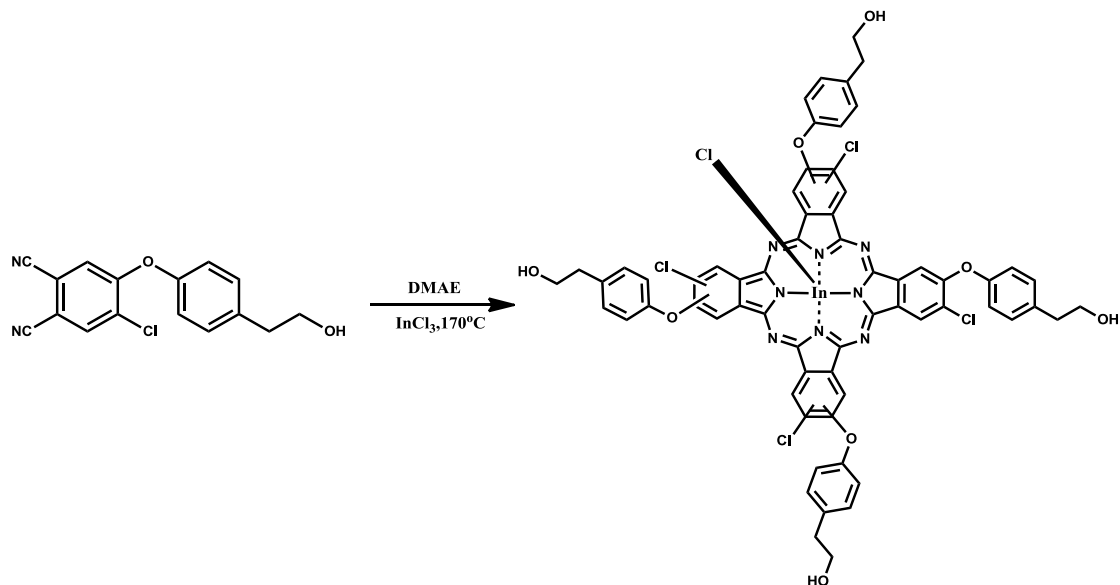


Şekil 2.70. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko(II) (23) bileşiğinin DHB matrisi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(23) bileşiğinin kütle spektrumunda $1261.77 [M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

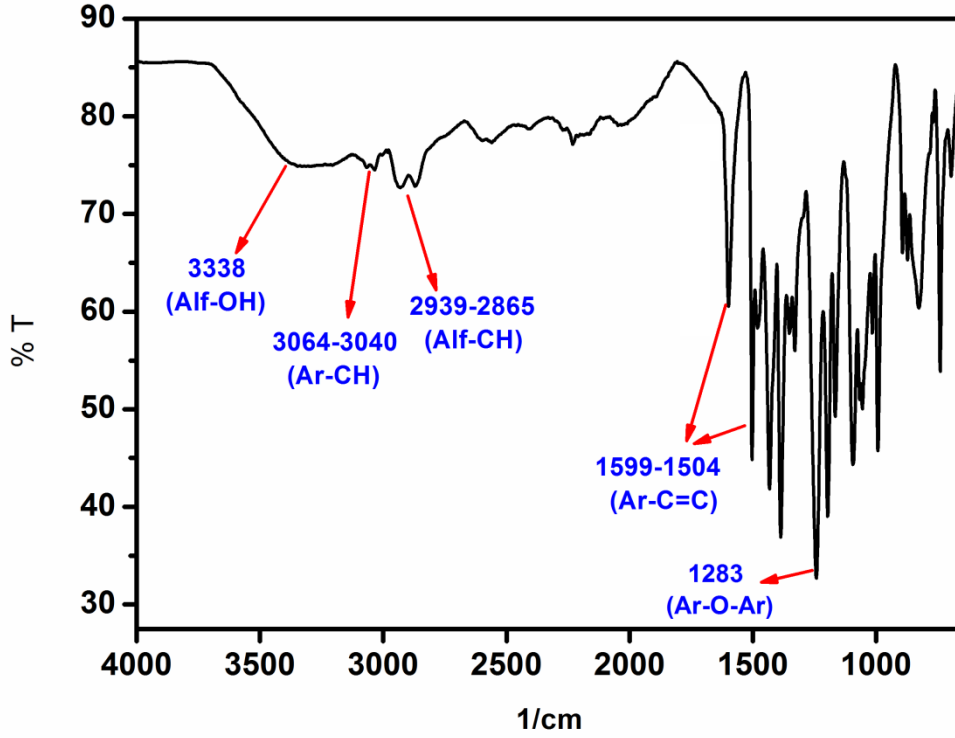
2.2.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (24)

0.1 g (0.334 mmol) 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14), 0.0184 g (0.0835 mmol) $InCl_3$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım $170^\circ C$ 'lik kum banyosunda 10 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, aseton, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra THF çözücüsü ile mikro kolonda saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.71. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (**24**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₆₄H₄₄Cl₄N₈O₈InCl, Molekül ağırlığı: 1345.19 g/mol, Verim(%): 40 mg (%35.6), Erime noktası: >300, Çözünürlük: THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max}, log ε): 357(4.71), 621(4.34), 692(4.98), FT-IR(ν_{max}, cm⁻¹): 3338, 3064-3040, 2939-2865, 1599-1504, 1257, Maldi-Tof(m/z): 1346.46 [M+H]⁺, 1465.57 [M+H-Cl+DHB]⁺.

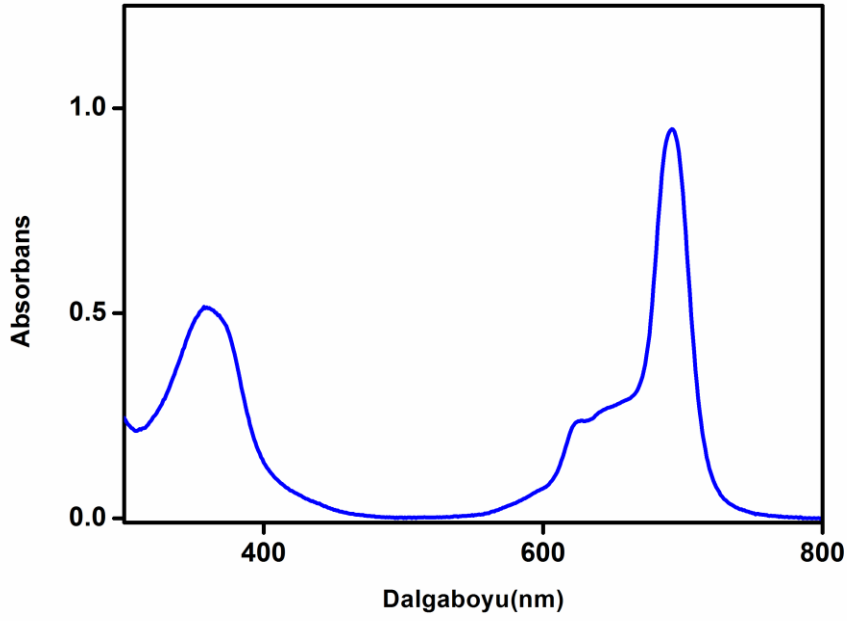


Şekil 2.72. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanatoinidyum(III)klorür (**24**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

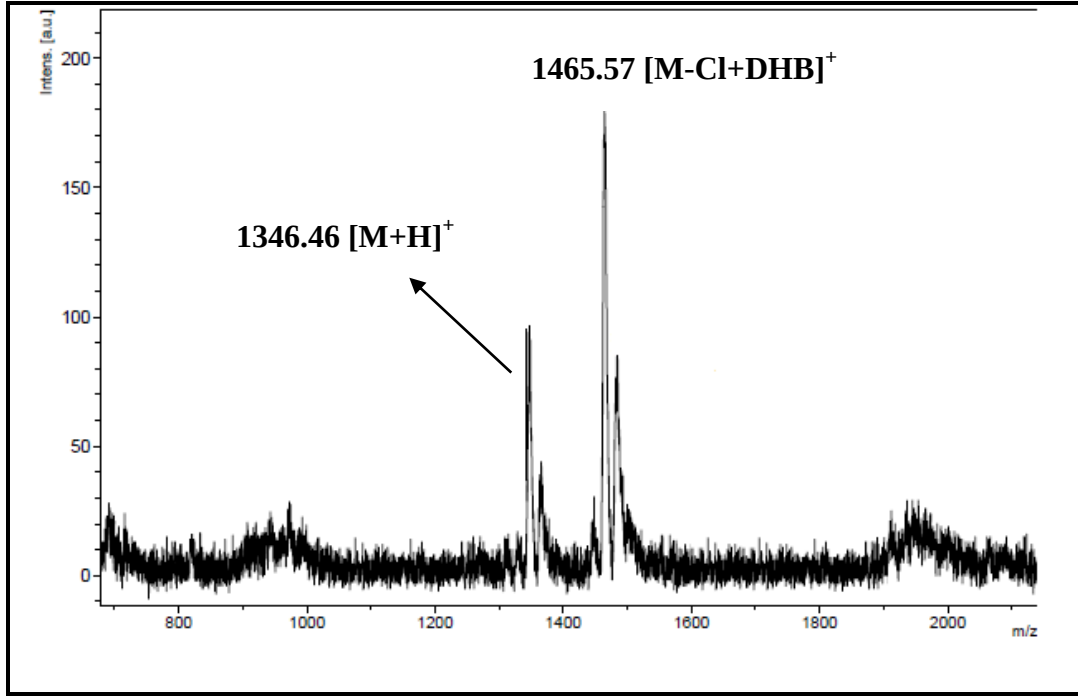
- 3338 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3064-3040 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2939-2865 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1599-1504 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1283 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2236 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanatoinidyum(III)klorür (**24**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanın bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.73. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (**24**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**24**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 692 nm’de ($\log \epsilon = 4.98$) maksimum absorpsiyon bandı, 621 nm’de ($\log \epsilon = 4.34$) omuz ve 357 nm’de ($\log \epsilon = 4.71$) Soret bandı gözlenmiştir.

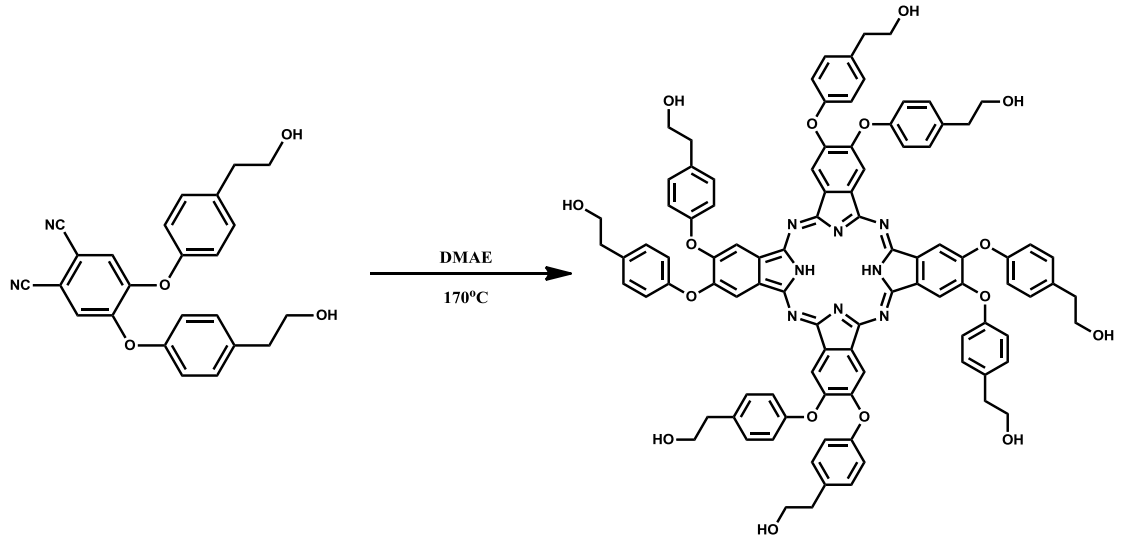


Şekil 2.74. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaniatoindiyum(III)klorür (24) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(24) bileşiğinin kütle spektrumunda $1346.46 [M+H]^+$ ve $1465.57 [M-Cl+DHB]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

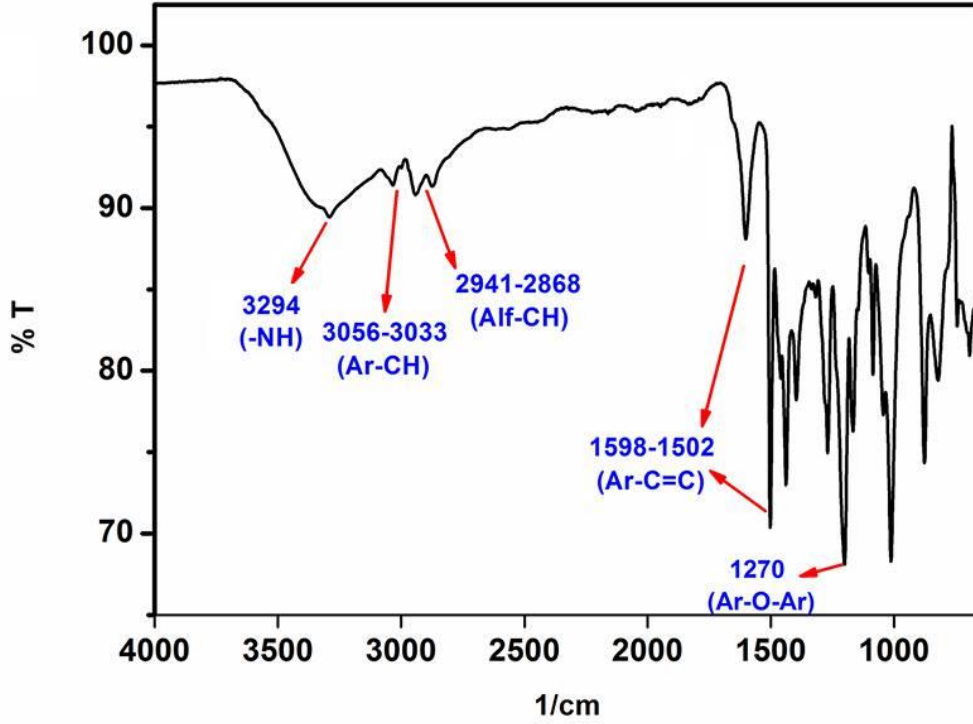
2.2.25. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25)

0.1 g (0.249 mmol) 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözöldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C 'lik kum banyosunda 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktüröldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.75. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{96}H_{82}N_8O_{16}$, Molekül ağırlığı: 1603.73 g/mol, Verim(%): 38 mg (%38.06), Erime noktası: >300, Çözünürlük: DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 346 (4.63), 613 (4.32), 641 (4.47), 671 (4.79), 701 (4.78), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3294, 3056-3033, 2941-2868, 1598-1502, 1270, Maldi-Tof(m/z): 1603.95 $[M]^+$.

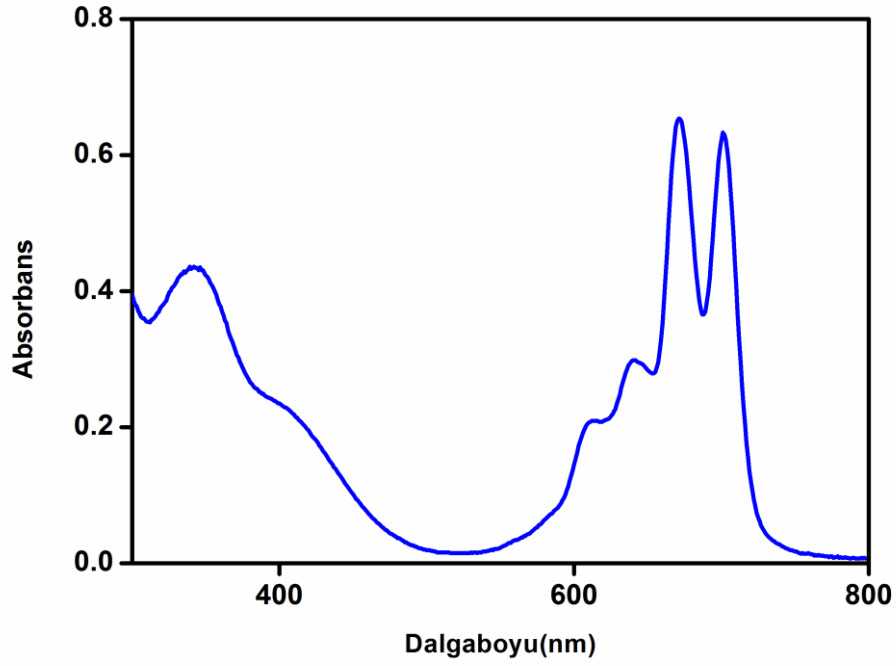


Şekil 2.76. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (25) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

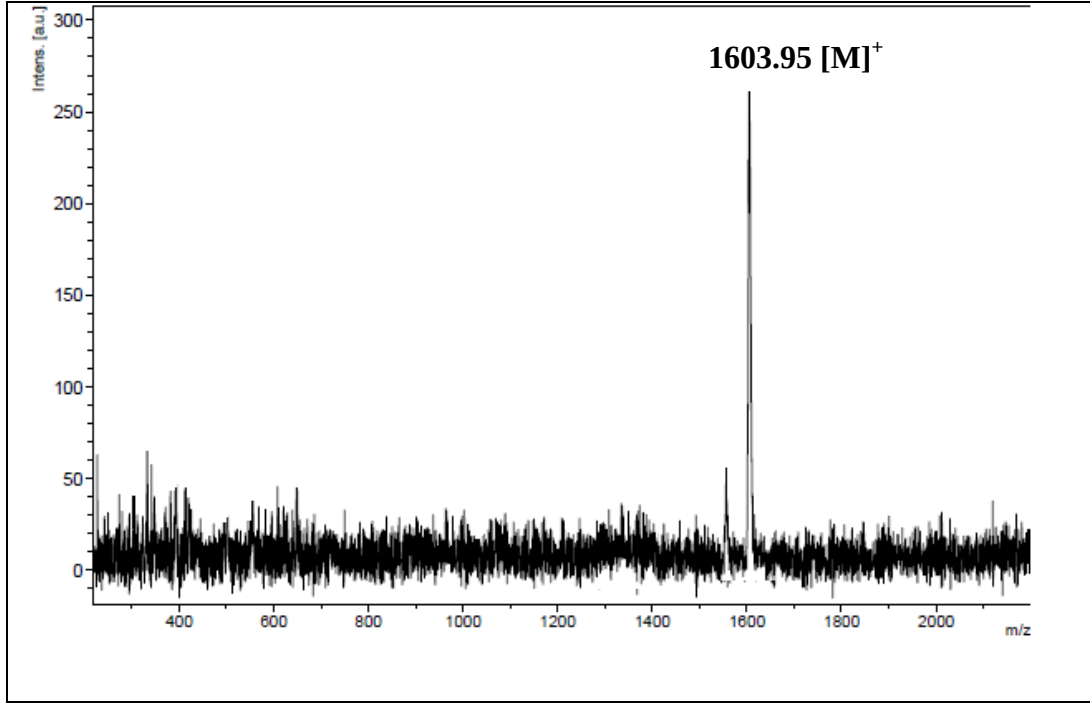
- 3294 cm^{-1} de -NH
- 3056-3033 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2941-2868 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1598-1502 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1270 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2227 cm^{-1}) pikinin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (25) bileşiğinin IR spektrumunda kaybolması ftalosiyenin bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlerine özgü merkezde bulunan -NH grubuna ait pikin 3294 cm^{-1} de görünmesi yine 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (25) bileşiğinin oluştuğunun bir diğer kanıtıdır.



Şekil 2.77. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (25) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(25) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 701 nm ($\log \epsilon = 4.78$) ve 671 nm'de ($\log \epsilon = 4.79$) maksimum absorpsiyon bandı, 641 nm ($\log \epsilon = 4.47$) ve 613 nm'de ($\log \epsilon = 4.32$) omuz ve 346 nm'de ($\log \epsilon = 4.63$) B(Soret) bandı gözlenmiştir.

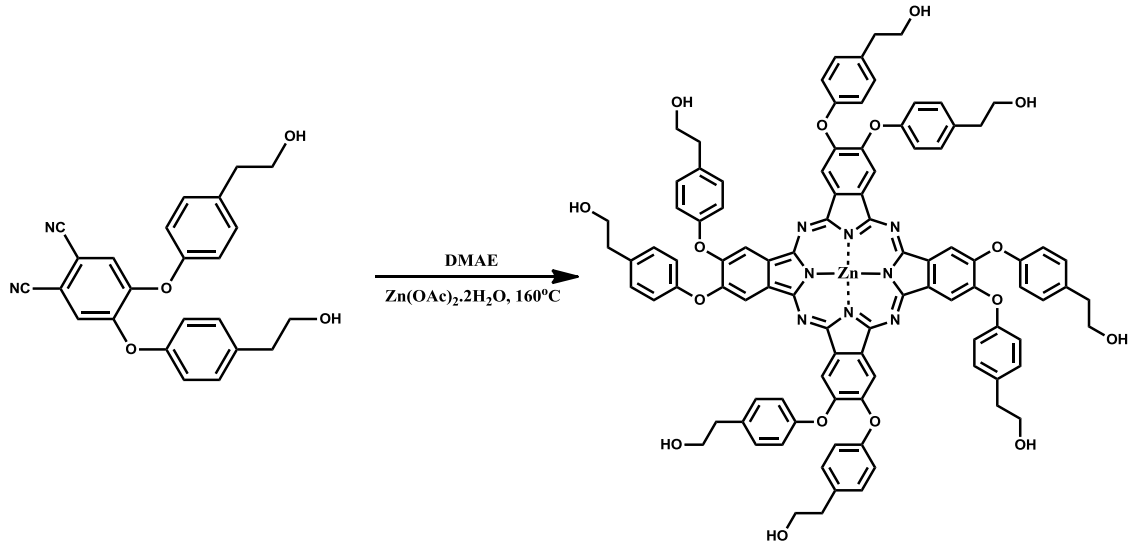


Şekil 2.78. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(25) bileşiğinin kütle spektrumunda 1603.95 [M]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

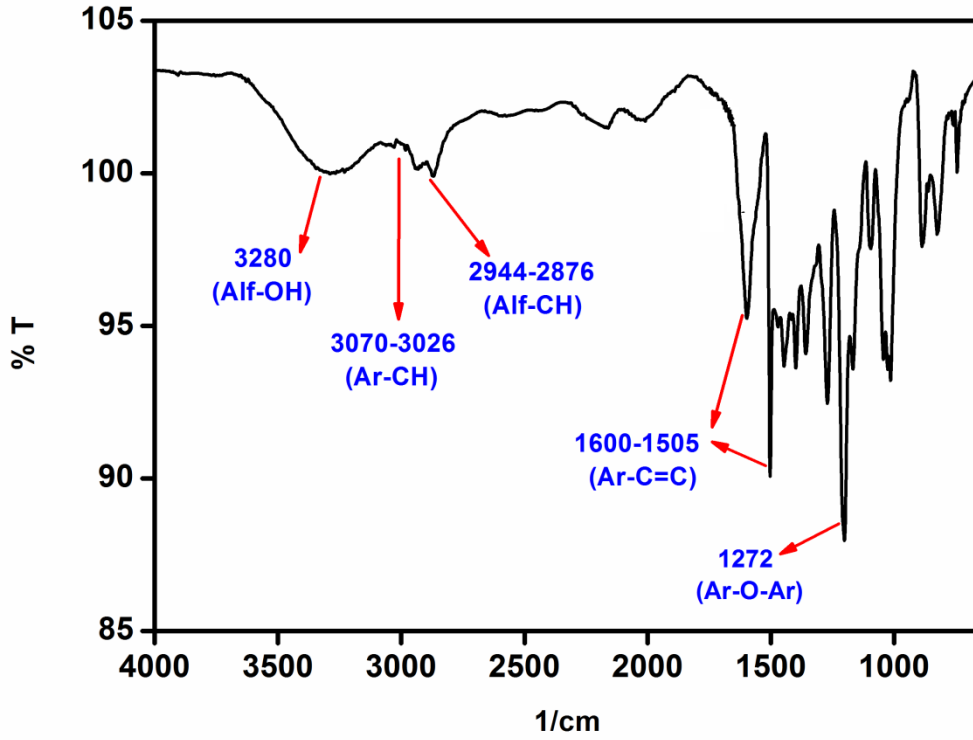
2.2.26. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (26)

0.1 g (0.249 mmol) 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15), 0.0136 g (0.062 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C'lik kum banyosunda 18 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, aseton, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.79. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**26**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{96}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Zn}$, Molekül ağırlığı: 1667.11 g/mol, Verim(%): 41 mg (%39.51), Erime noktası: >300 , Çözünürlük: DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 363 (4.61), 613 (4.26), 680 (4.94), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3280, 3076-3026, 2944-2876, 1600-1505, 1272, Maldi-Tof(m/z): 1667.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

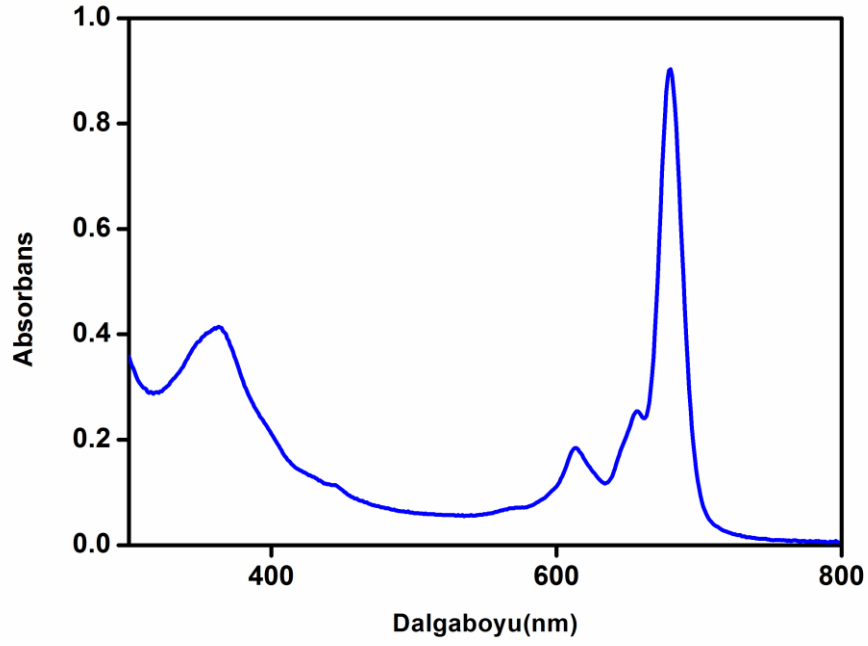


Şekil 2.80. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**26**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

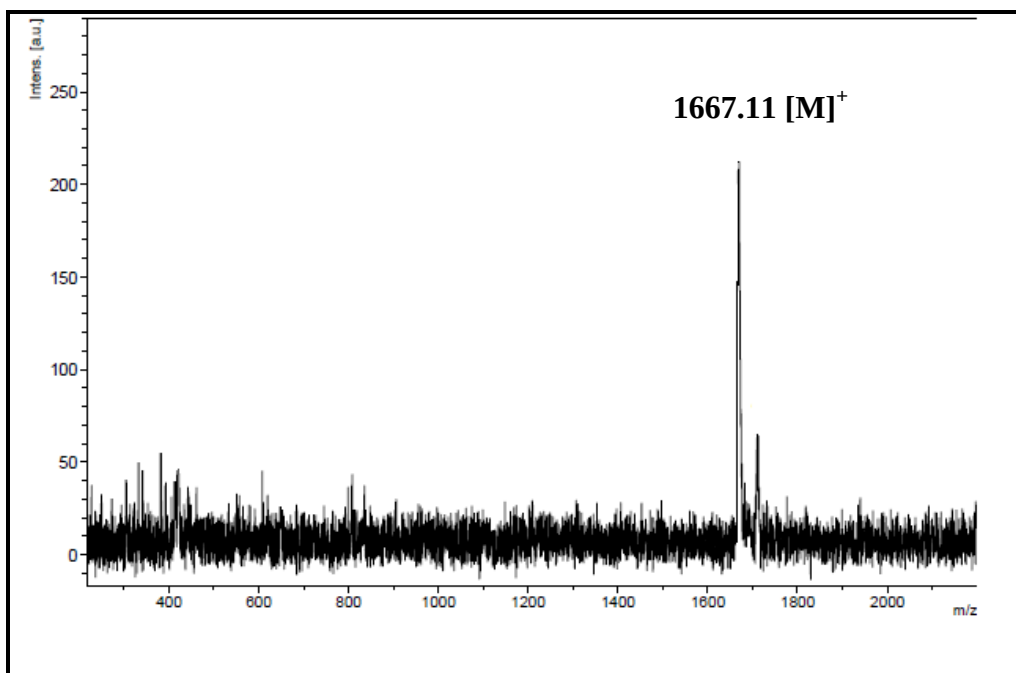
- 3280 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3070-3026 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2944-2876 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1600-1505 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1272 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2227 cm^{-1}) pikinin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**26**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanim bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.81. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**26**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**26**) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 680 nm’de ($\log \epsilon = 4.94$) maksimum absorpsiyon bandı, 613 nm’de ($\log \epsilon = 4.26$) omuz ve 363 nm’de ($\log \epsilon = 4.61$) Soret bandı gözlenmiştir.

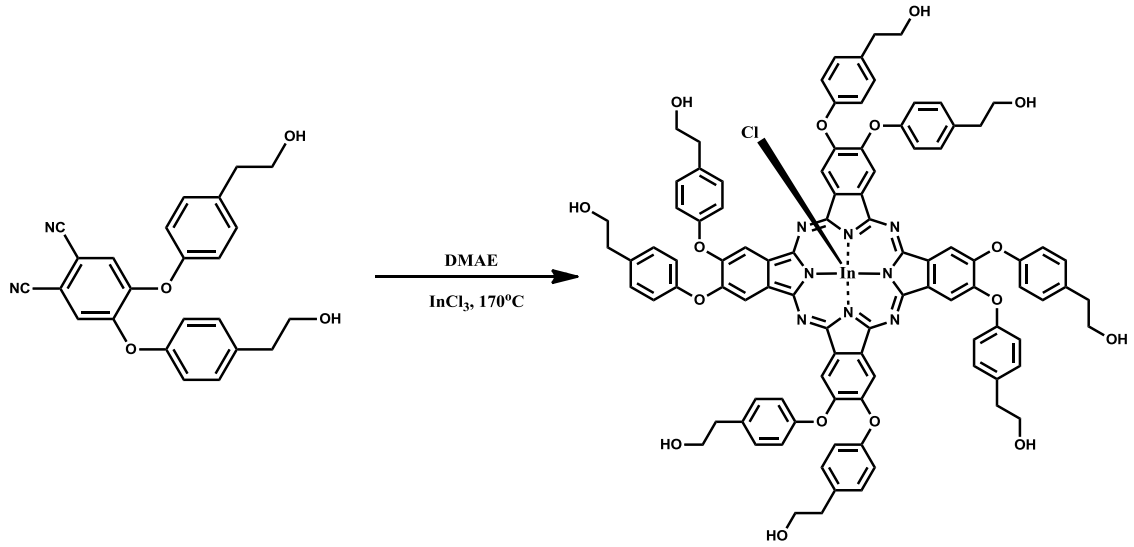


Şekil 2.82. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (26) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(26) bileşiğinin kütle spektrumunda $1667.11 [M]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

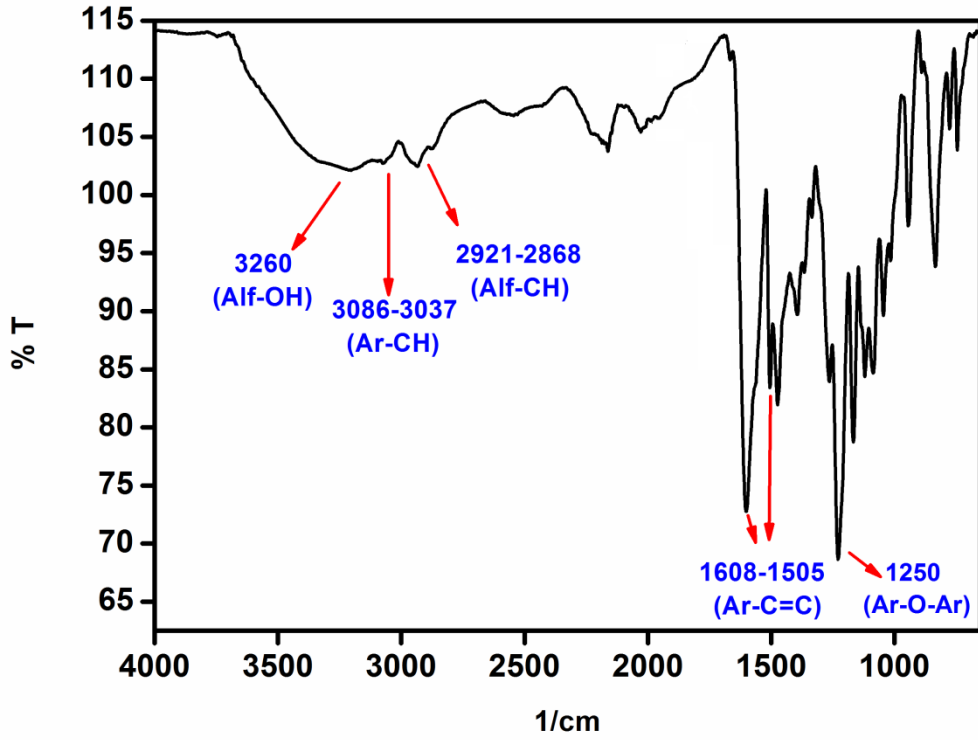
2.2.27. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27)

0.1 g (0.249 mmol) 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15), 0.0137 g (0.062 mmol) InCl_3 Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C 'lik kum banyosunda 16 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, aseton, kloroform, diklorometan ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak THF çözücüsü ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.83. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (**27**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{96}H_{80}N_8O_{16}InCl$, Molekül ağırlığı: 1752.03 g/mol, Verim(%): 35 mg (%32.09), Erime noktası: >300, Çözünürlük: DMF, DMSO, UV-Visible (DMSO)(λ_{max} , log ϵ): 368(4.78), 626(4.35), 693(5.00), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3260, 3086-3037, 2921-2868, 1608-1505, 1250, Maldi-Tof(m/z): 1752.34 $[M]^+$, 1870.66 $[M-Cl+DHB]^+$.

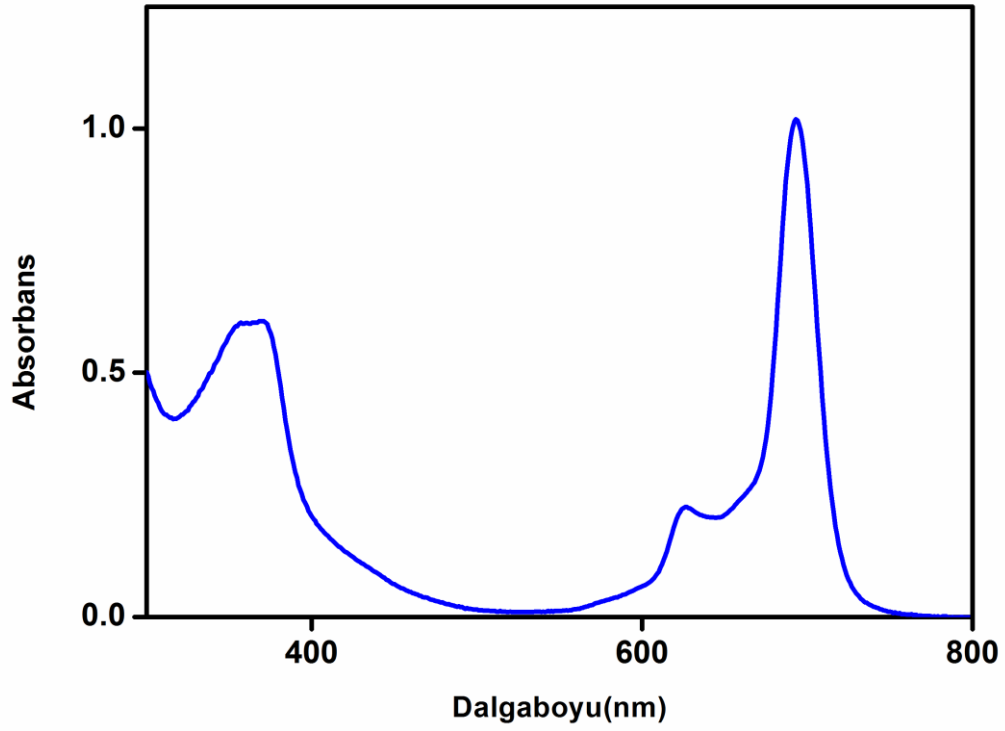


Şekil 2.84. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

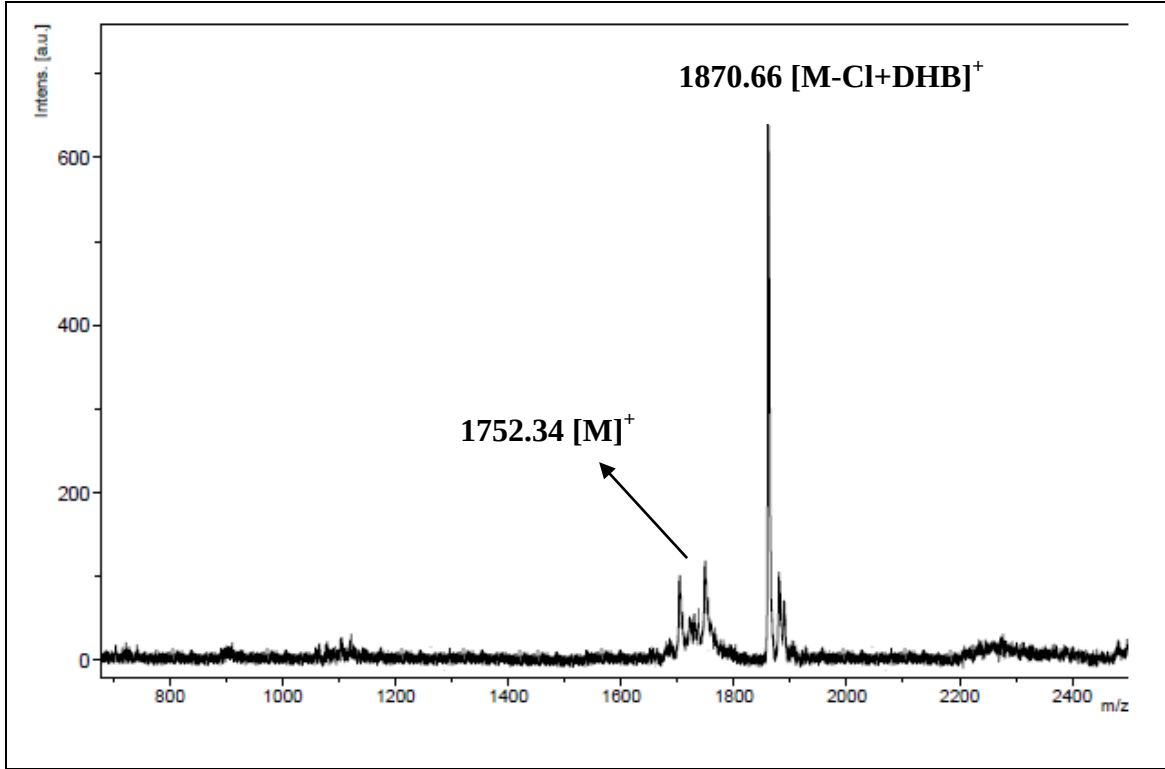
- 3260 cm^{-1} de alifatik-OH
- 3086-3037 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2921-2868 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1608-1505 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1270 cm^{-1} de -C-O-C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2227 cm^{-1}) pikinin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimatoindiyum(III)klorür (27) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



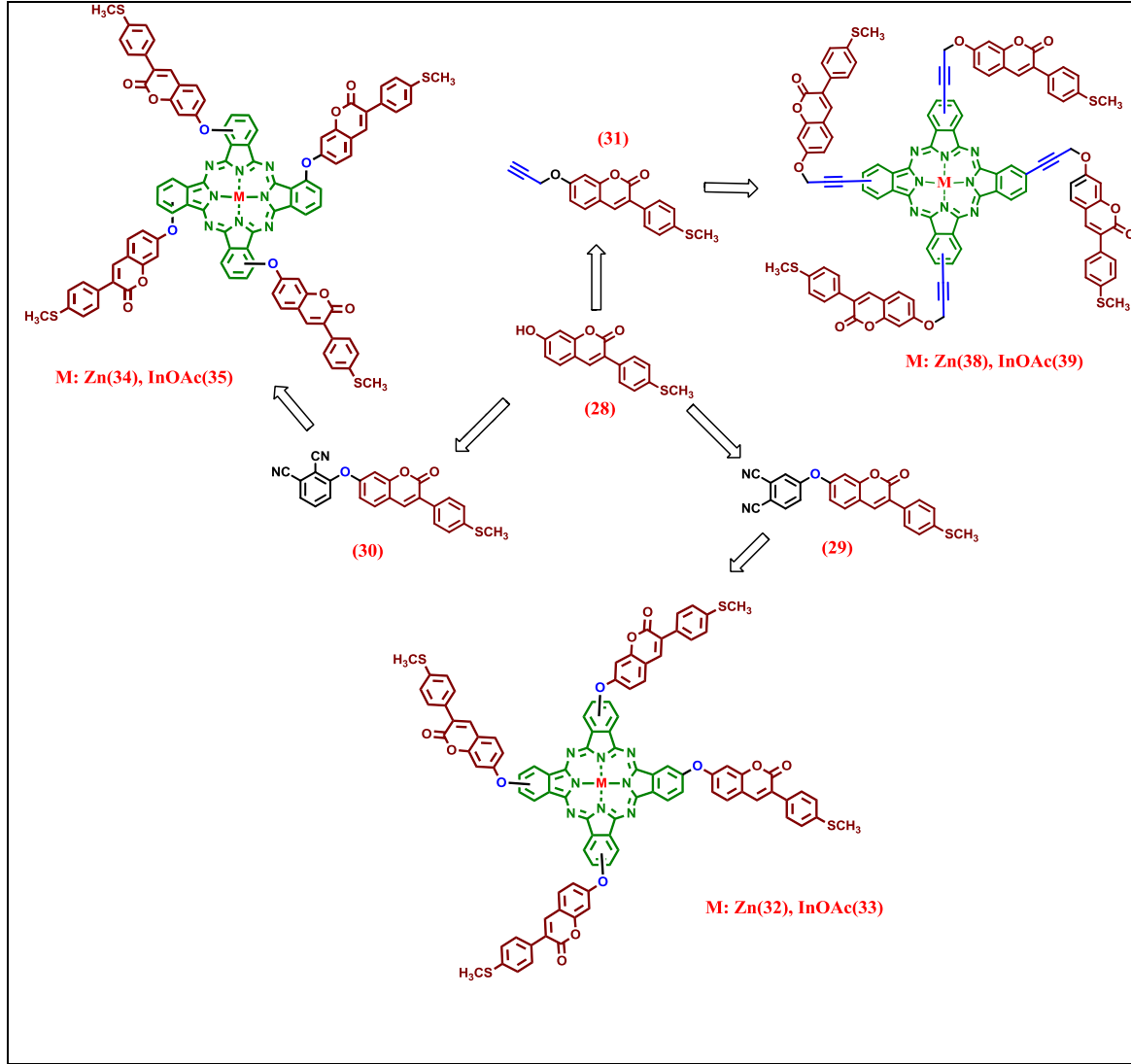
Şekil 2.85. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(27) bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 693 nm'de ($\log \epsilon = 5.00$) maksimum absorpsiyon bandı, 626 nm'de ($\log \epsilon = 4.35$) omuz ve 368 nm'de ($\log \epsilon = 4.78$) Soret bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.86. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanimato indiyum(III)klorür (27) bileşiğinin DHB matrisi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(27) bileşiğinin kütle spektrumunda $1752.34 [M]^+$ ve $1870.66 [M-Cl+DHB]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

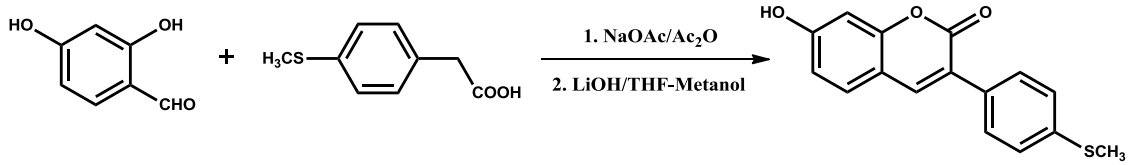


Şekil 2.87. 7-oksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin grubu içeren ftalonitrillerin ve ftalosiyanınların sentez şeması

2.2.28.7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28)

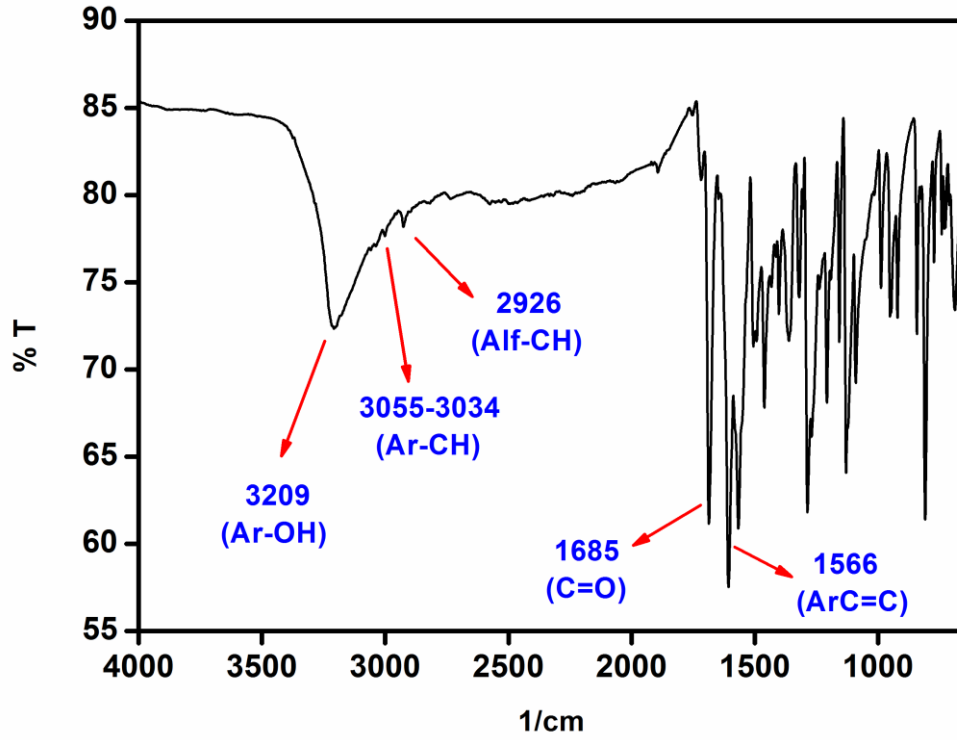
1.51 g (10.9 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2 g (10.9 mmol) *p*-tiyometilfenilasetik asit, 1.34 g (16.35 mmol) sodyum asetat ve 12 mL kuru asetik anhidrit 15 cm'lik şilifli bir tüp içerisinde çözüldükten sonra manyetik karıştırıcıda 170°C de inert ortamda 12 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon karışımına ince tabaka kromatografisiyle bakıldıktan sonra, karışımın üzerine 40-50 mL buzlu-su eklenir ve 1 gece karıştırılır. Oluşan katı 7-asetoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin bileşiği süzildükten sonra 100 mL lik şilifli bir balona alınır ve THF-metanol karışımı eklenir. Üzerine 1 g (42 mmol)

lityumhidroksit in 5 mL deki çözeltisinden damla damla eklenir. Çözelti-süspansiyon karışımı rengi koyulaşınca ve içerisindeki katılar tamamen çözününce lityumhidroksit eklenmesi durdurulur ve sistemin vakumu alınıp oda sıcaklığında 3-4 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon karışımına ince tabaka kromatografisiyle bakılır ve reaksiyon bittiği anlaşıldıktan sonra 100 mL buzlu-su karışımına dökülür, pH: 3-4'e gelinceye kadar %10'luk HCl eklenir. Oluşan kahverengi ürün süzülür bol suyla yıkanır ve kurutulur. Metanol üzerinden kristallendirilir.



Şekil 2.88. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₁₆H₁₂O₃S, Molekül ağırlığı: 284.33 g/mol, Verim(%): 2.3g (%74.2), Erime noktası: 230-232°C, Çözünürlük: Kloroform, Aseton, Metanol, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 352 nm, Floresans (DMF, λ_{em}): 444 nm, FT-IR(ν_{max}, cm⁻¹): 3209, 3055-3034, 2926, 1685, 1605-1566, ¹H-NMR(d-DMSO) (δ,ppm): 8.13 (s, 1H, H₅), 7.66 (d, 2H, *J*=8.09 Hz, Ar-H₇), 7.57 (d, 1H, *J*=8.33 Hz, Ar-H₄), 7.31 (d, 2H, *J*=8.11 Hz, Ar-H₆), 6.79 (d, 1H, *J*=8.33 Hz, Ar-H₃), 6.72 (s, 1H, Ar-H₁), 3.41 (bs, 1H, ArOH-H₂), 2.50 (s, 3H, SCH₃-H₆), Maldi-Tof(*m/z*): 285.31 [M+H]⁺, 307.58 [M+Na]⁺.

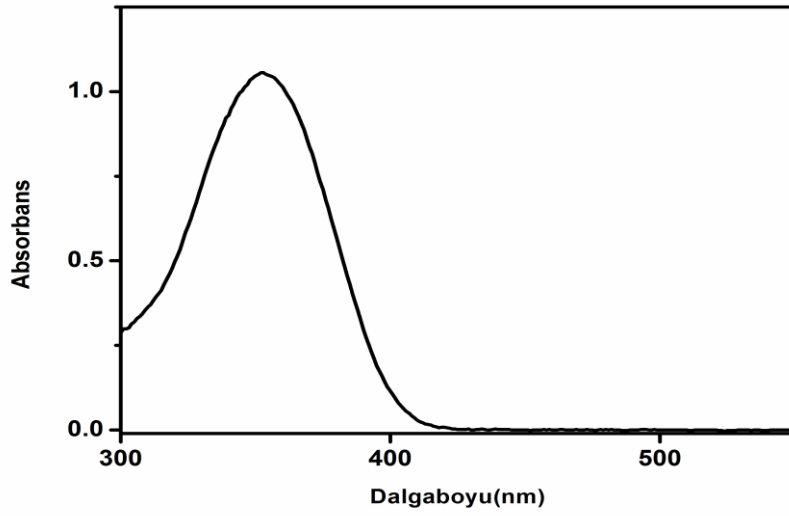


Şekil 2.89. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

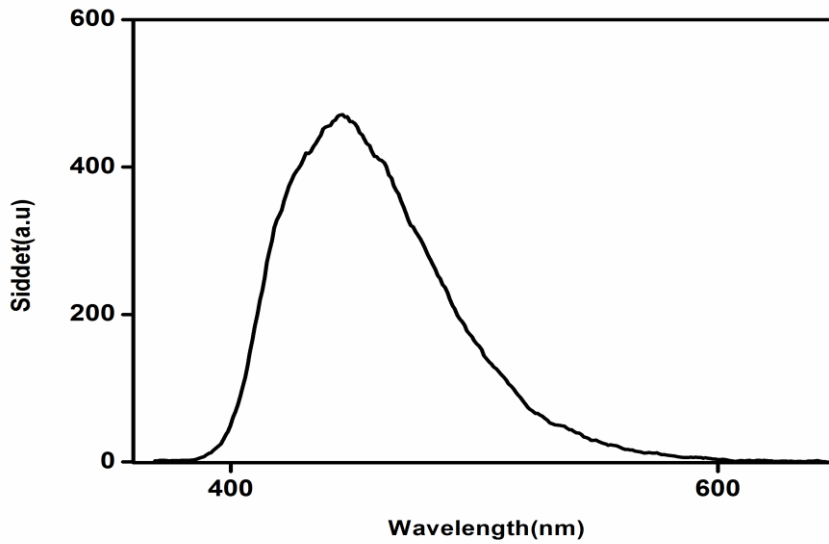
- 3209 cm⁻¹ de aromatik-OH
- 3055-3034 cm⁻¹ de aromatik-CH
- 2926 cm⁻¹ de alifatik-CH
- 1685 cm⁻¹ de lakton-C=O
- 1566 cm⁻¹ de aromatik-C=C-
- 809 cm⁻¹ de -C-S-C

olarak işaretlenmiştir. 1685 cm⁻¹ deki lakton -C=O'i ve 3209 cm⁻¹ deki aromatik-OH piklerinin olması 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



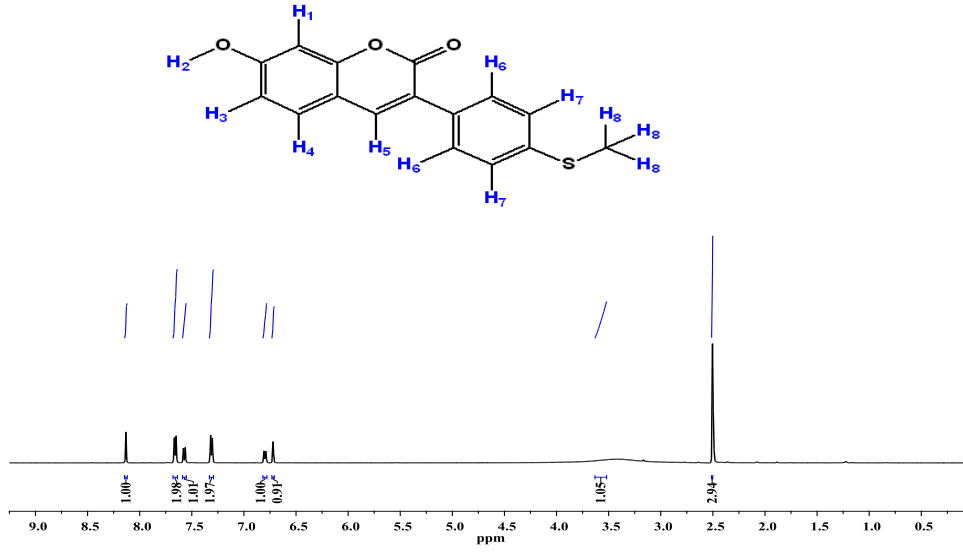
Şekil 2.90. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**28**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 352 nm’de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

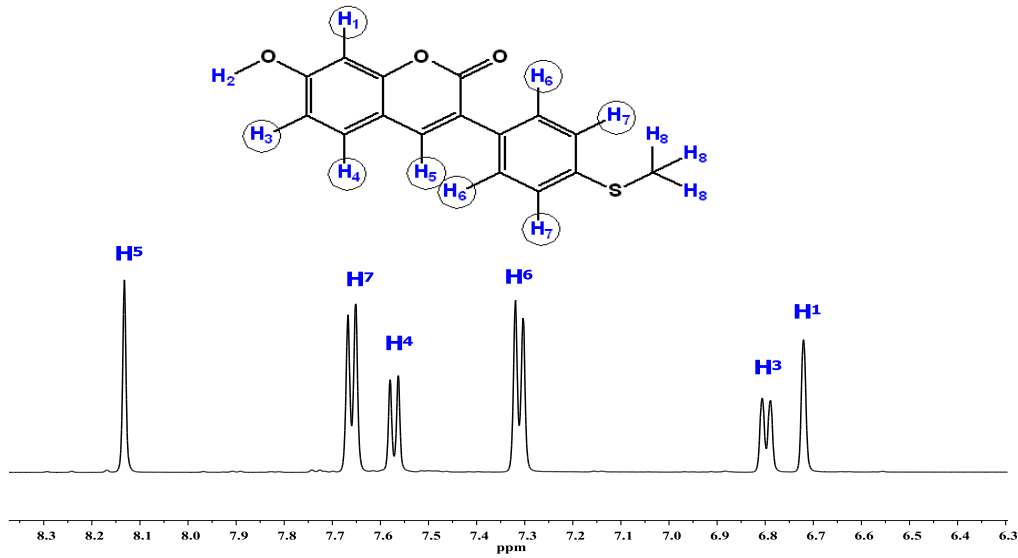


Şekil 2.91. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyondaki floresans spektrumu

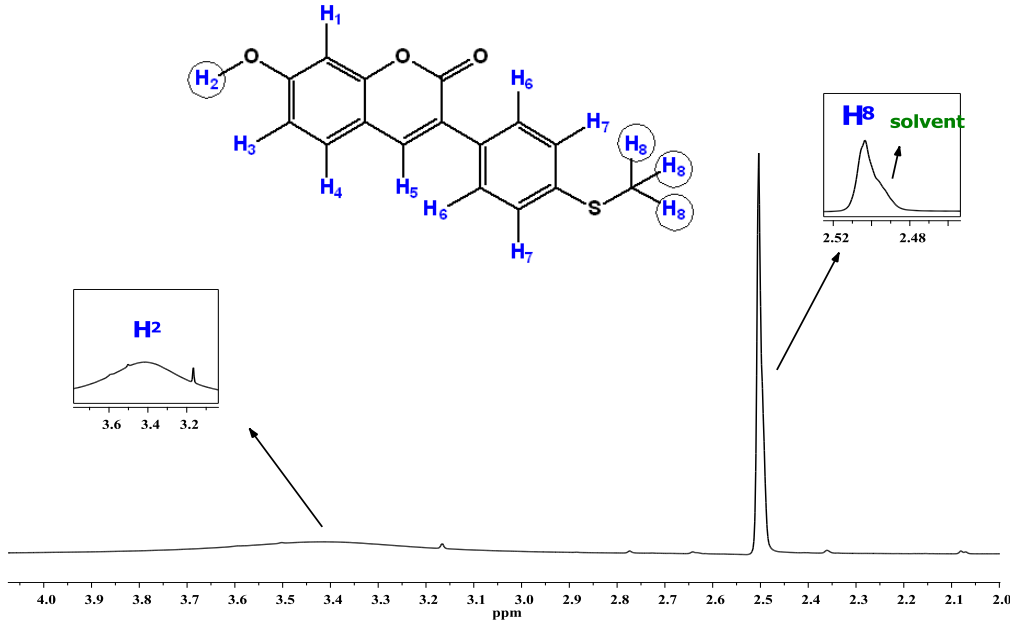
(28) bileşiğinin 1×10^{-6} M konsantrasyonda DMF çözücü içerisinde alınan floresans spektrumunda 444 nm’de maksimum emisyon gözlenmiştir.



Şekil 2.92. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1(Genel spektrum)



Şekil 2.93. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



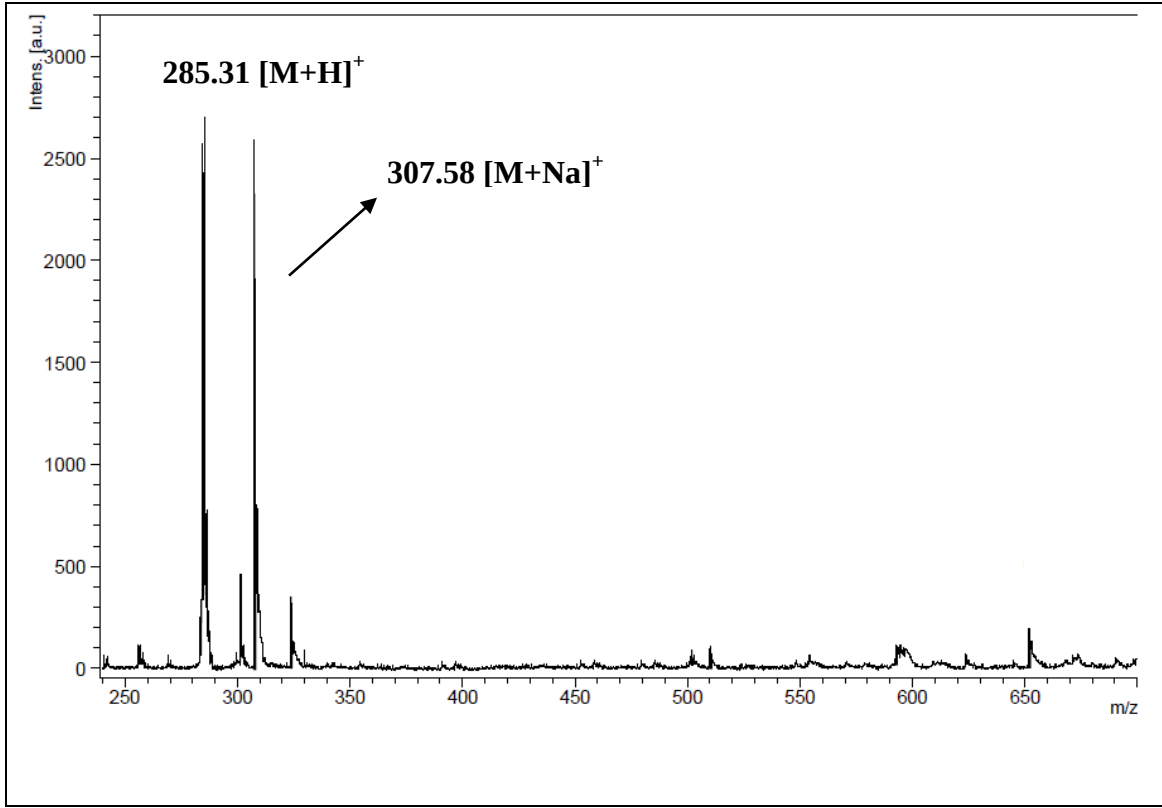
Şekil 2.94. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

^1H -NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

- **H1 protonu;** 6.72 ppm'de 1H'lık singlet
- **H2 protonu;** 3.41 ppm'de 1H'lık broad-singlet
- **H3 protonu;** 6.79 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.33$ Hz)
- **H4 protonu;** 7.57 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.33$ Hz)
- **H5 protonu;** 8.13 ppm'de 1H'lık singlet
- **H6 protonu;** 7.31 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.11$ Hz)
- **H7 protonu;** 7.66 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.09$ Hz)
- **H8 protonu;** 2.50 ppm'de 3H'lık singlet

7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7.66-6.72 ppm arasında rezonansa gelirken, aromatik-OH (**H2**) protonu 3.41 ppm de yayvan-singlet olarak gözlenmiştir. **H1 protonu** 6.72 ppm'de singlet, **H3 protonu** 6.79 ppm'de H4 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H4 protonu** 7.57 ppm'de H3 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H6 protonu** 7.31 ppm'de H7 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H7 protonu** 7.66 ppm'de H6 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H8 protonu** 2.50 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca

kumarinlerin spesifik vinilik protonu oldukça düşük alanda 8.13 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 2.95. 7-Hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**28**) bileşiğinin DHB matrisi kullanılarak alınan kütle spektrumu

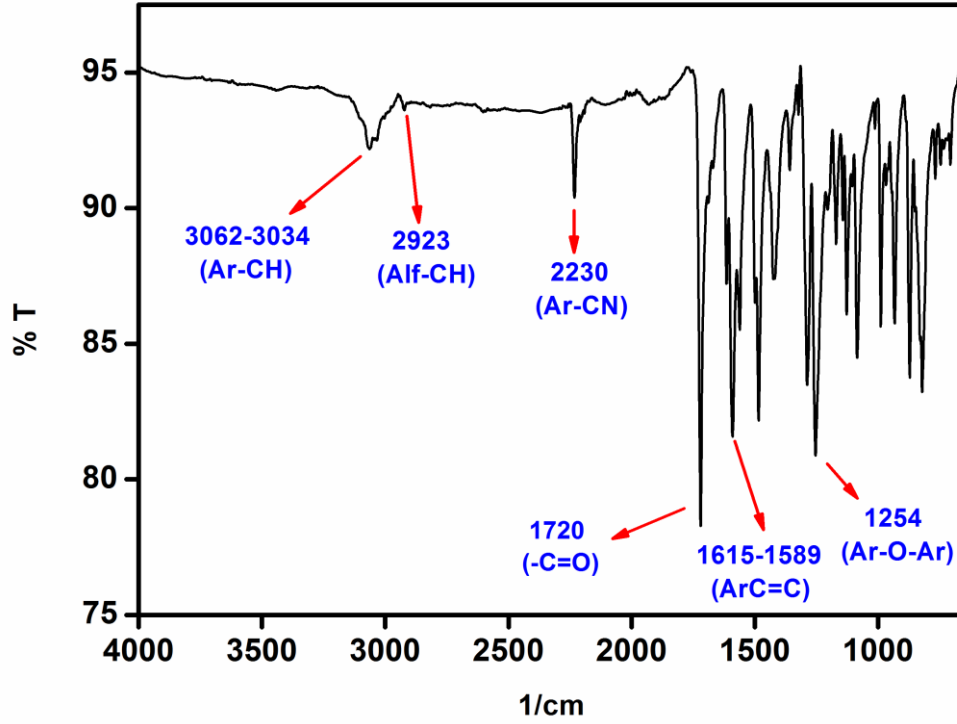
(**28**) bileşiğinin kütle spektrumunda 285.31 [M+H]⁺ ve 307.58 [M+Na]⁺ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2.2.29. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**)

1.42 g (5 mmol) 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin ve 0.86 g (5 mmol) 4-nitroftalonitril 100 mL’lik şilifli bir cam balonda 50 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.04 g (7.5 mmol) susuz K₂CO₃ 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balonun tepesine musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve 48 saat 50°C de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 48 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave

Chemical reaction scheme showing the synthesis of compound 10. The reaction involves 6-hydroxy-2-(4-methylphenyl)-2H-chromene and 1,3-dicyano-4-nitrobenzene in the presence of K_2CO_3 and DMF to yield 2-(4-methylphenyl)-2H-chromene-6-yl 1,3-dicyano-4-nitrobenzoate.

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{24}H_{14}N_2O_3S$, Molekül ağırlığı: 410.44 g/mol, Verim(%): 1.76g (%85.7), Erime noktası: 205-206°C, Çözünürlük: Kloroform, THF, Aseton, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 350 nm, Floresans(DMF, λ_{em}): 472 nm, FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3062-3034, 2923, 2230, 1720, 1615-1589, 1254, 1H NMR($d-CDCl_3$) (δ ,ppm): 8.29 (s, 1H, Ar-H₇), 8.15 (d, 1H, $J=8.74$ Hz, Ar-H₂), 7.93 (d, 1H, $J=2.52$ Hz, Ar-H₁), 7.85 (d, 1H, $J=8.60$ Hz, Ar-H₆), 7.67 (d, 2H, $J=8.67$ Hz, Ar-H₉), 7.56 (dd, 1H, $J=8.71$ ve 2.58 Hz, Alf-H₃), 7.32 (d, 2H, $J=8.70$ Hz, Ar-H₈), 7.31 (d, 1H, $J=2.38$ Hz, Ar-H₄), 7.18 (dd, 1H, $J=8.61$ ve 2.34 Hz, Ar-H₅), 2.50 (s, 3H, Alf-H₁₀), Maldi-Tof(m/z): 411.60 $[M+H]^+$.

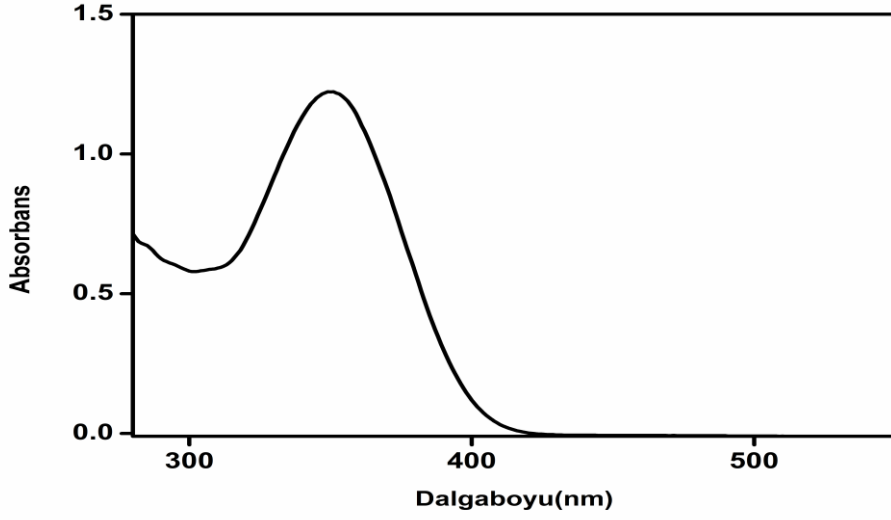


Şekil 2.97. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)]kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

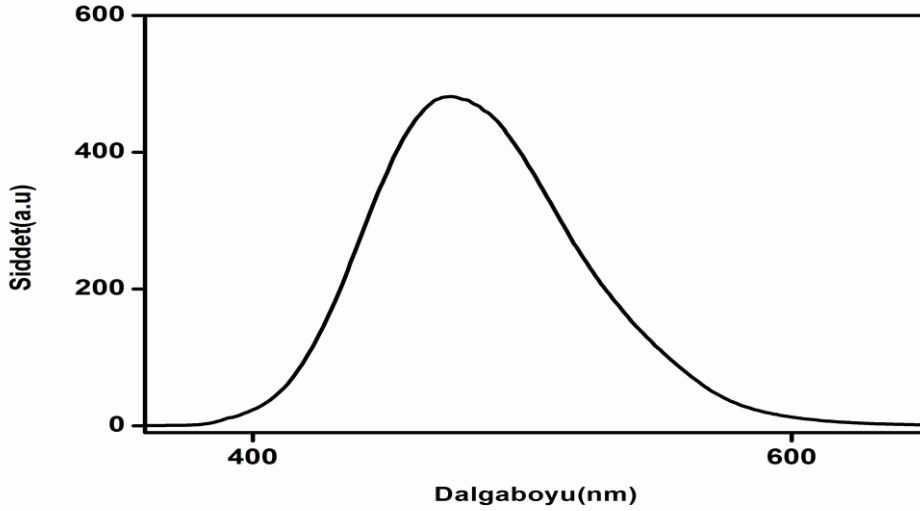
- 3062-3034 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2923 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2230 cm^{-1} de -CN
- 1720 cm^{-1} de lakton-C=O
- 1615-1589 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1254 cm^{-1} de -C-O-C-
- 820 cm^{-1} de -C-S-C

olarak işaretlenmiştir. Kumarin bileşiğindeki aromatik-OH (3209 cm^{-1}) pikinin kaybolup nitril (2230 cm^{-1}) ve C-O-C (1254 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)]kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



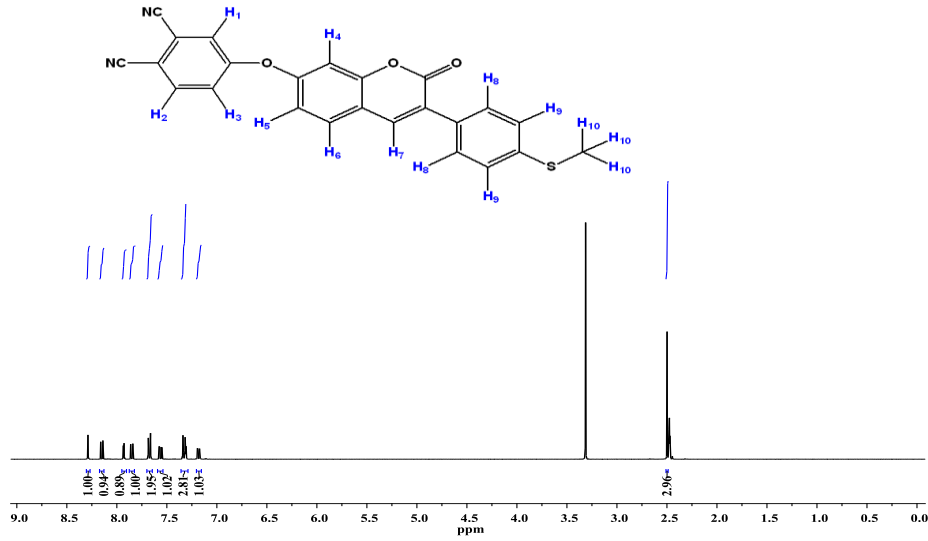
Şekil 2.98. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 350 nm’de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

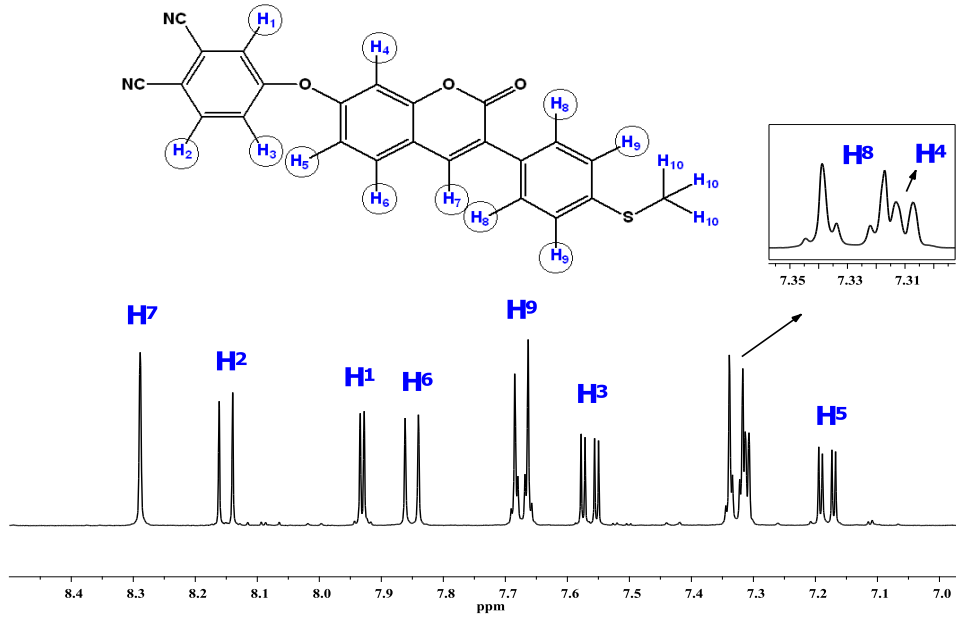


Şekil 2.99. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin DMF çözücü içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu

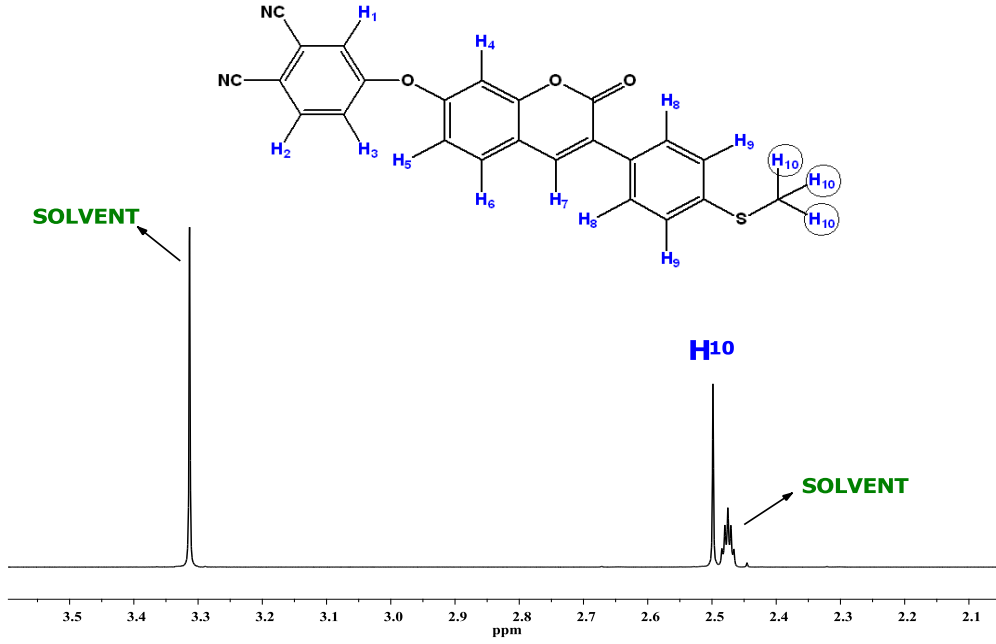
(29) bileşiğinin 1×10^{-6} M konsantrasyonda DMF çözücü içerisinde alınan floresans spektrumunda 472 nm’de maksimum emisyon gözlenmiştir.



Şekil 2.100. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.101. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



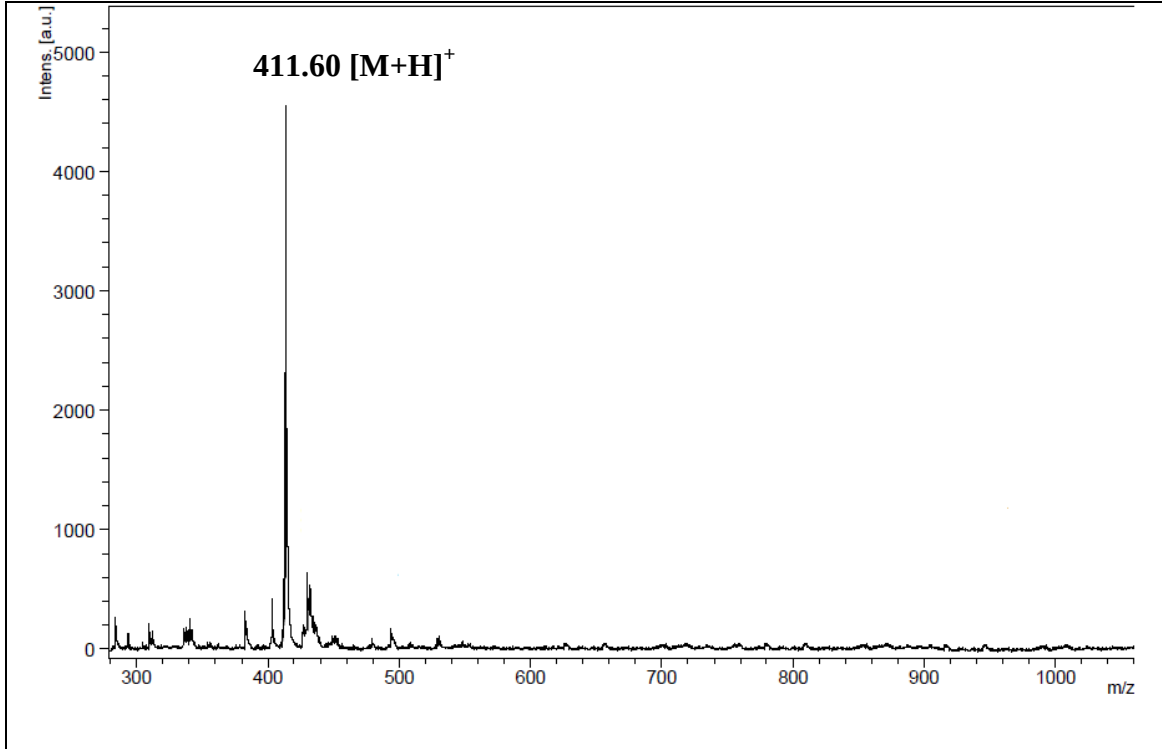
Şekil 2.102. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

^1H -NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

- **H1 protonu;** 7.93 ppm'de 1H'lık dublet ($J=2.52$ Hz)
- **H2 protonu;** 8.15 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.74$ Hz)
- **H3 protonu;** 7.56 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.71$ Hz ve 2.58)
- **H4 protonu;** 7.31 ppm'de 1H'lık dublet ($J=2.38$ Hz)
- **H5 protonu;** 7.18 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.61$ Hz ve 2.34)
- **H6 protonu;** 7.85 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.60$ Hz)
- **H7 protonu;** 8.29 ppm'de 1H'lık singlet
- **H8 protonu;** 7.32 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.70$ Hz)
- **H9 protonu;** 7.67 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.67$ Hz)
- **H10 protonu;** 2.50 ppm'de 3H'lık singlet

4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 8.15-7.18 ppm arasında rezonans olurken, **H1 protonu** 7.93 ppm'de H3 protonuyla meta eşleşerek dublet, **H2 protonu** 8.15 ppm'de H3 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H3 protonu** 7.56 ppm'de H2 protonuyla orto H1 protonuyla meta eşleşerek double-dublet, **H4 protonu** 7.31 ppm'de H5 protonuyla meta eşleşerek dublet, **H5 protonu** 7.18 ppm'de H6 protonuyla orto, H4 protonuyla meta

eşleşerek double dublet, **H6 protonu** 7.85 ppm'de H5 protonuyla orto, eşleşerek dublet, **H8 protonu** 7.32 ppm'de H9 protonlarıyla orto eşleşerek dublet, **H9 protonu** 7.67 ppm'de H8 protonlarıyla orto eşleşerek dublet, **H10 protonu** 2.50 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca kumarinlerin spesifik vinilik protonu oldukça düşük alanda 8.29 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



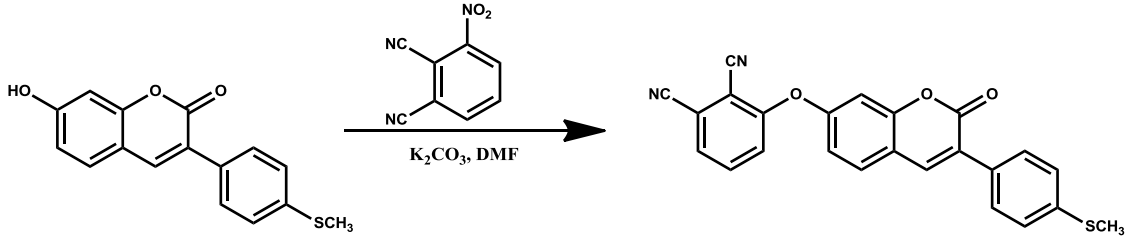
Şekil 2.103. 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**29**) bileşiğinin kütle spektrumunda $411.60 [M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2.2.30. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**)

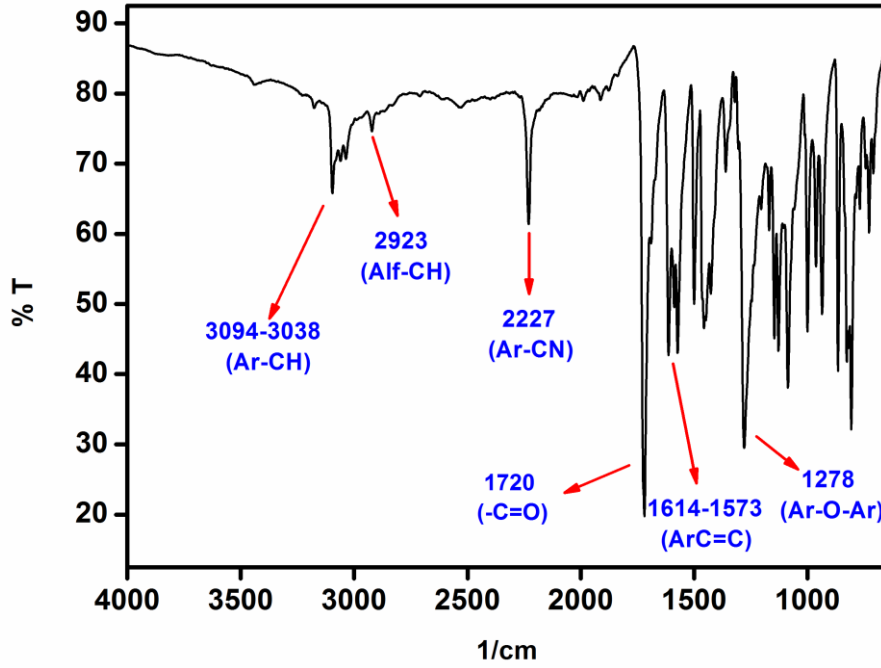
1.42 g (5 mmol) 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin ve 0.86 g (5 mmol) 3-nitroftalonitril 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 40 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.04 g (7.5 mmol) susuz K_2CO_3 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balonun tepesine musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve

30 saat 50°C'de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 30 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.104. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₂₄H₁₄N₂O₃S, Molekül ağırlığı: 410.44g/mol, Verim(%): 1.87 g (91.1), Erime noktası: 268-269°C, Çözünürlük: Kloroform, THF, Aseton, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 348 nm, Floresans (DMF, λ_{em}): 461 nm, FT-IR(ν_{max}, cm⁻¹): 3094-3038, 2923, 2227, 1720, 1614-1573, 1278, ¹H-NMR(d-DMSO) (δ,ppm): 8.29 (s, 1H, H₇), 7.94 (dd, 1H, *J*=7.78 ve 1.07 Hz, Ar-H₁), 7.87 (dd, 1H, *J*=8.59 ve 8.64 Hz, Ar-H₂), 7.86 (dd, 1H, *J*=7.77 ve 1.07 Hz, Ar-H₃), 7.67 (d, 2H, *J*=8.65 Hz, Ar-H₉), 7.50 (dd, 1H, *J*=8.56 ve 1.14 Hz, Ar-H₅), 7.35 (d, 1H, *J*=2.35 Hz, Ar-H₆), 7.33 (d, 2H, *J*=8.69 Hz, Ar-H₈), 7.23 (dd, 1H, *J*=8.55 ve 2.42 Hz, Ar-H₄), 2.49 (s, 3H, Ar-H₁₀), Maldi-Tof(*m/z*): 411.58 [M+H]⁺, 429.16 [M+H+H₂O]⁺.

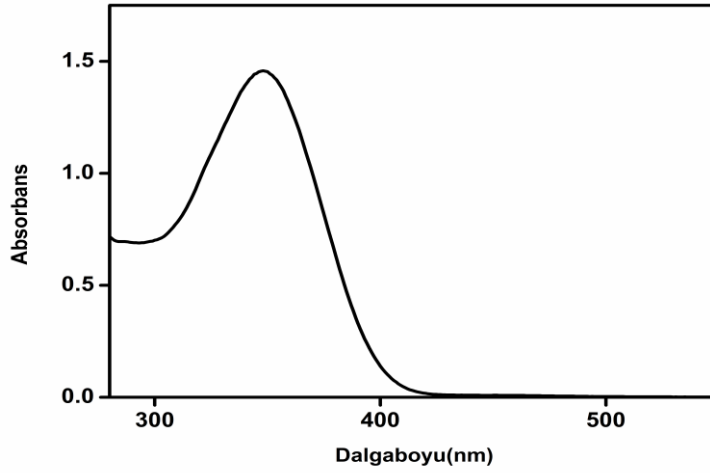


Şekil 2.105. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

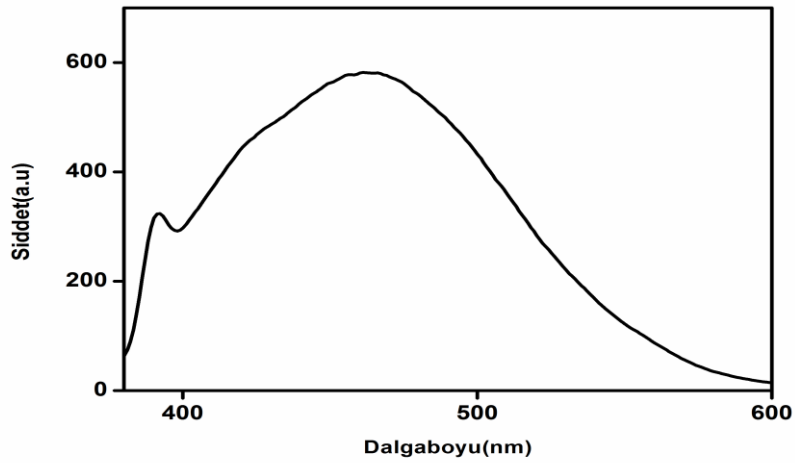
- 3094-3038 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2923 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2227 cm^{-1} de -CN
- 1720 cm^{-1} de lakton-C=O
- 1614-1573 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 1278 cm^{-1} de -C-O-C-
- 808 cm^{-1} de -C-S-C

olarak işaretlenmiştir. Kumarin bileşiğindeki aromatik-OH (3209 cm^{-1}) pikinin kaybolup nitril (2227 cm^{-1}) ve C-O-C (1254 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



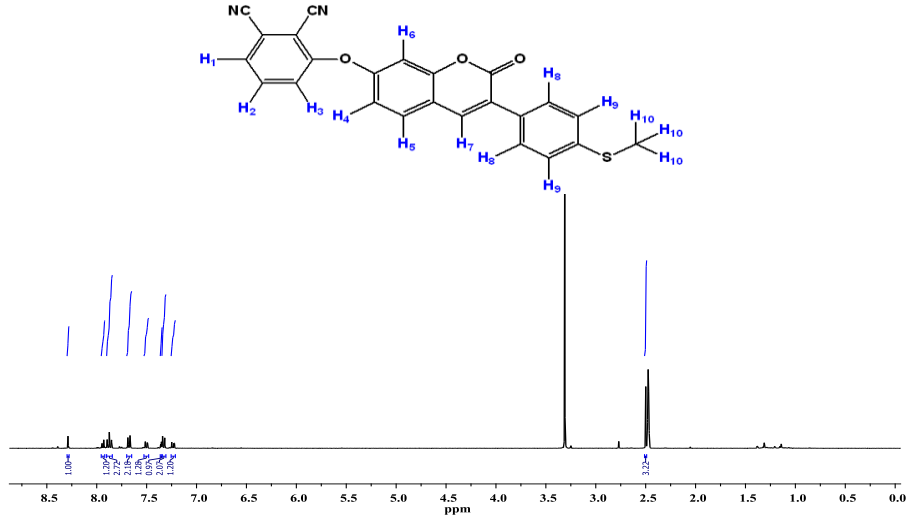
Şekil 2.106. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 348 nm'de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

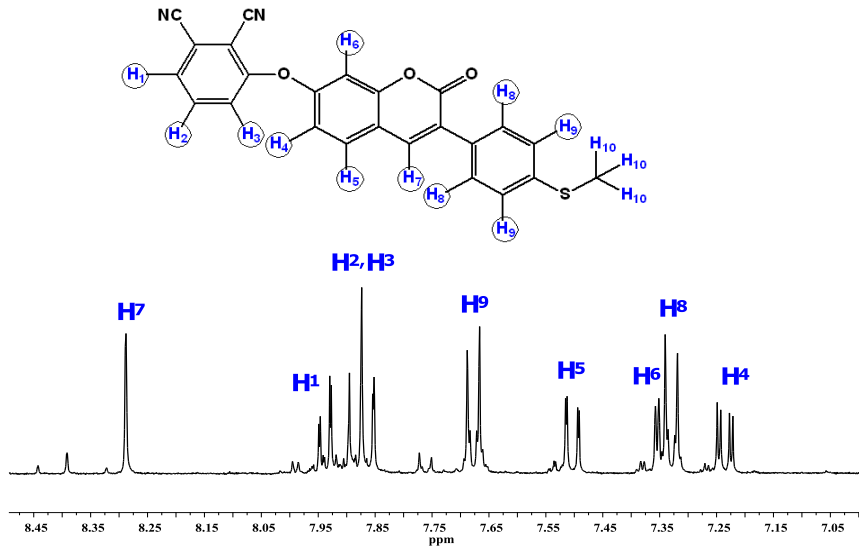


Şekil 2.107. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin DMF çözücü içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu

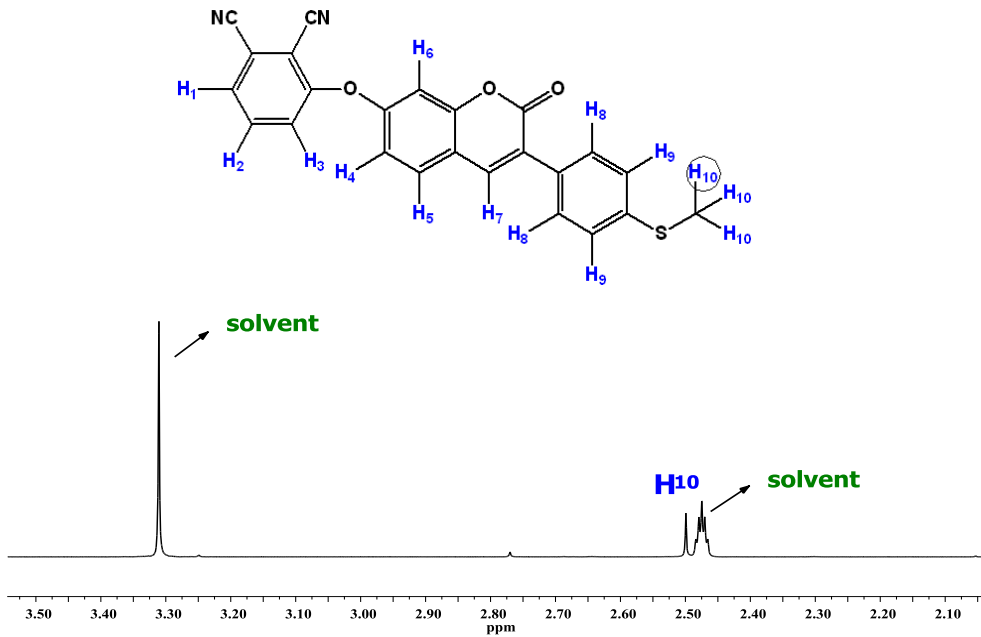
(30) bileşiğinin 1×10^{-6} M konsantrasyonda DMF çözücü içerisindeki floresans spektrumunda 461 nm’de maksimum emisyon gözlenmiştir.



Şekil 2.108. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin $d\text{-DMSO}$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.109. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30) bileşiğinin $d\text{-DMSO}$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



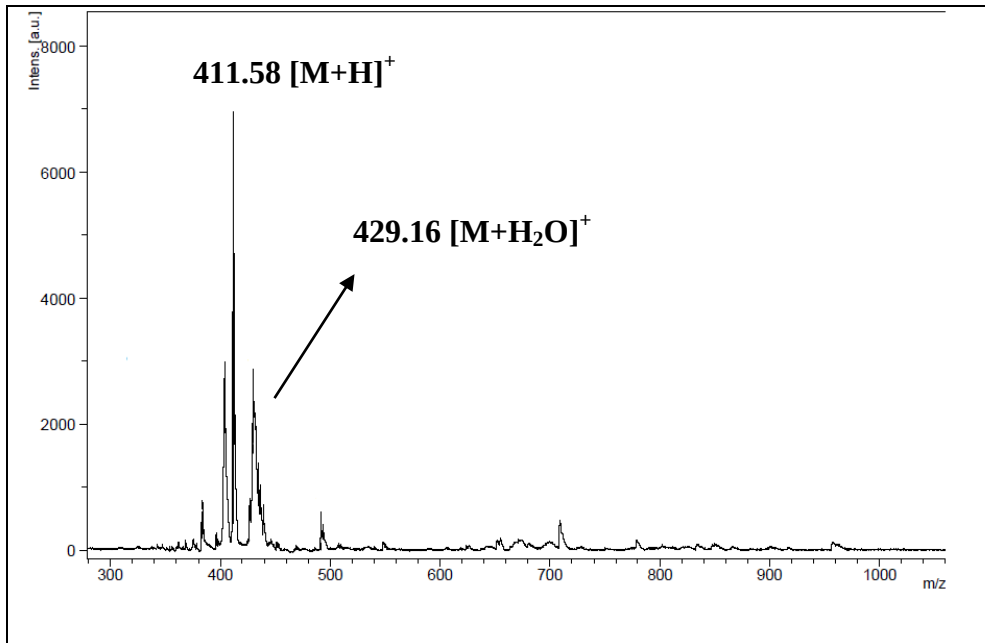
Şekil 2.110. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

^1H -NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

- **H1 protonu;** 7.94 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=7.78$ ve 1.07 Hz)
- **H2 protonu;** 7.87 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.59$ ve 8.64 Hz)
- **H3 protonu;** 7.85 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=7.77$ ve 1.07 Hz)
- **H4 protonu;** 7.23 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.55$ ve 2.42 Hz)
- **H5 protonu;** 7.50 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.56$ ve $J=1.14$ Hz)
- **H6 protonu;** 7.35 ppm'de 1H'lık dublet ($J=2.35$ Hz)
- **H7 protonu;** 8.29 ppm'de 1H'lık singlet
- **H8 protonu;** 7.33 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.69$ Hz)
- **H9 protonu;** 7.67 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.65$ Hz)
- **H10 protonu;** 2.49 ppm'de 3H'lık singlet

3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7.94-7.23 ppm arasında rezonansa olurken, **H1 protonu** 7.94 ppm'de H2 protonuyla orto, H3 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H2 protonu** 7.87 ppm'de H3 ve H1 protonlarıyla orto eşleşerek dubletin dubleti, **H3 protonu** 7.85 ppm'de H2 protonuyla orto, H1 protonuyla meta eşleşerek

dubletin dubleti, **H4 protonu** 7.23 ppm'de H5 protonuyla orto, H6 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H5 protonu** 7.50 ppm'de H4 protonuyla orto, H6 protonuyla para eşleşerek dubletin dubleti, **H6 protonu** 7.35 ppm'de H4 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H8 protonu** 7.33 ppm'de H9 protonlarıyla orto ve para eşleşerek dubletin dubleti, **H9 protonu** 7.67 ppm'de H8 protonlarıyla orto ve para eşleşerek dubletin dubleti, **H10 protonu** 2.49 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca kumarinlerin spesifik vinilik protonu oldukça düşük alanda 8.29 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



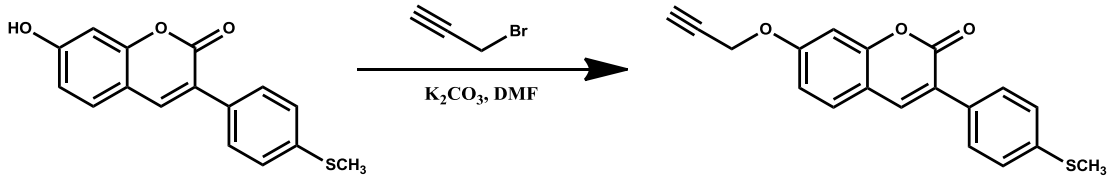
Şekil 2.111. 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**30**) bileşiğinin kütle spektrumunda 411.58 [M+H]⁺ ve 429.16 [M+H₂O]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2.2.31. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**)

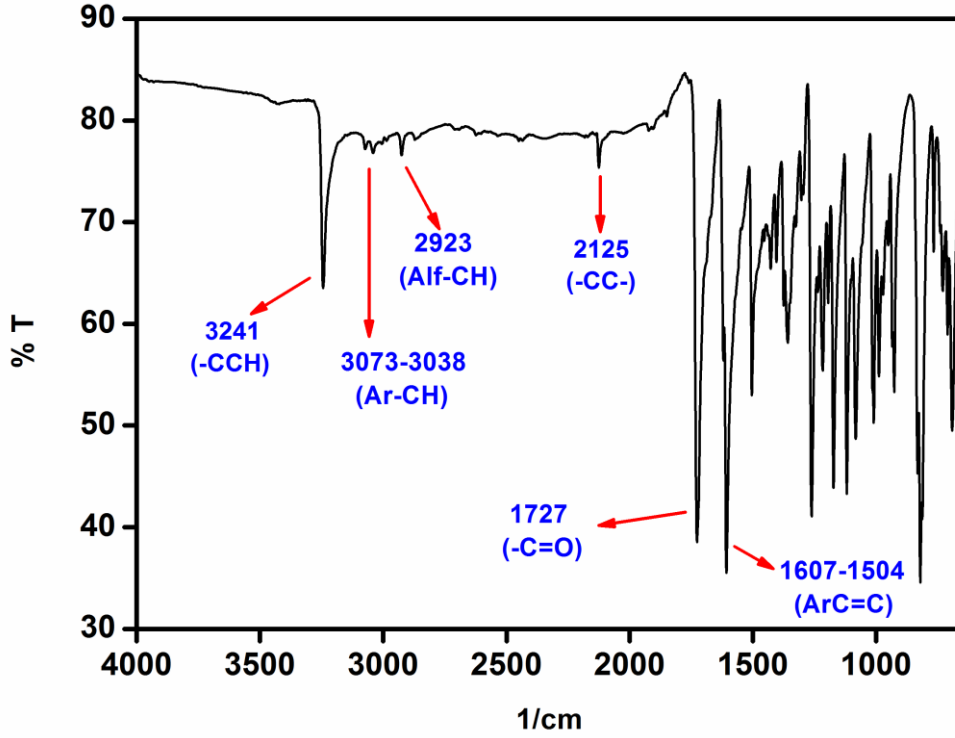
1.0 g (3.51 mmol) 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin ve 0.46 g (3.86 mmol) propargil bromür(3-bromo-1-propin) 100 mL'lik şilifli bir cam balonda 30 mL DMF içerisinde iyice çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra 0.73 g (5.26 mmol) susuz

K_2CO_3 30 dakika içerisinde porsiyonlar halinde eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra balonun tepesine musluk takılıp önce sistemin vakumu alındı daha sonrada argon balonu yerleştirildi ve 48 saat $65^\circ C$ de kum banyosu içerisinde karıştırıldı. 48 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek vakumda süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.112. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{19}H_{14}O_3S$, Molekül ağırlığı: 322.38 g/mol, Verim(%): 0.96 g (%84.9), Erime noktası: $169-171^\circ C$, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}): 351 nm, Floresans (DMF, λ_{em}): 460 nm, FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3241, 3073-3038, 2923, 2125, 1727, 1607-1504, 1H NMR(d-DMSO) (δ ,ppm): 8.17 (s, 1H, H_6), 7.68 (d, 1H, $J=8.78$ Hz, Ar- H_4), 7.65 (d, 2H, $J=8.29$ Hz, Ar- H_8), 7.30 (d, 2H, $J=8.29$ Hz, Ar- H_7), 7.06 (d, 1H, $J=2.73$ Hz, Ar- H_5), 7.00 (dd, 1H, $J=8.73$ ve $J=2.32$ Hz, Ar- H_3), 4.93 (d, 2H, $J=2.07$ Hz, Alf- H_2), 3.65 (t, 1H, $J=2.07$ Hz, Alf- H_1), 2.49 (s, 3H, Alf- H_9), Maldi-Tof(m/z): 322.64 $[M]^+$, 345.92 $[M+Na]^+$.

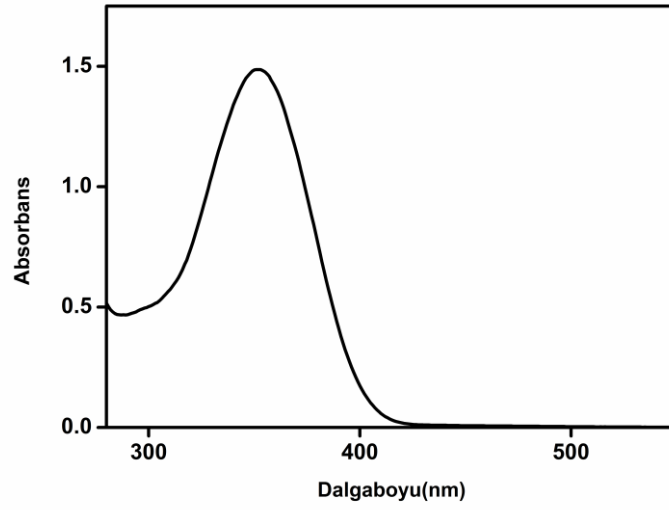


Şekil 2.113. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

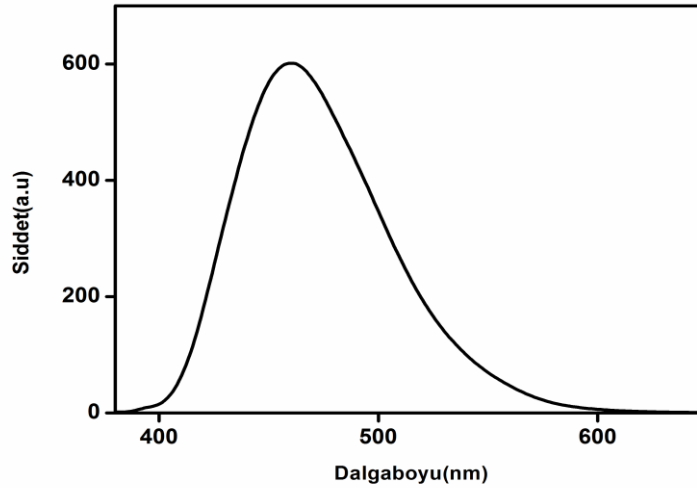
- 3241 cm^{-1} de alifatik- $\text{C}\equiv\text{CH}$
- 3073-3038 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2923 cm^{-1} de alifatik-CH
- 2125 cm^{-1} de alifatik- $\text{C}\equiv\text{C}-$
- 1727 cm^{-1} de lakton- $\text{C}=\text{O}$
- 1607-1504 cm^{-1} de aromatik- $\text{C}=\text{C}-$
- 821 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$

olarak işaretlenmiştir. Kumarin bileşiğindeki aromatik-OH (3209 cm^{-1}) pikinin kaybolup terminal alkin- $\text{C}\equiv\text{CH}$ (3241 cm^{-1}) ve alifatik- $\text{C}\equiv\text{C}-$ (2125 cm^{-1}) piklerinin ortaya çıkması 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



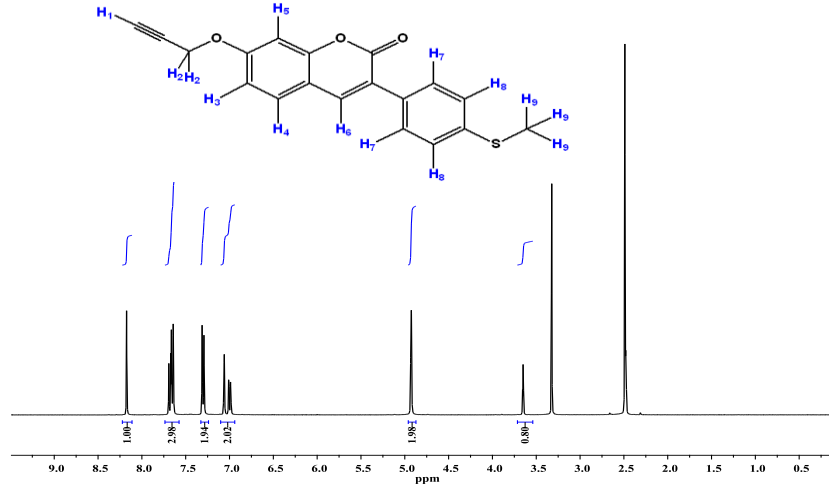
Şekil 2.114. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenil kumarin (**31**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV-Visible spektrumu

7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 351 nm’de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

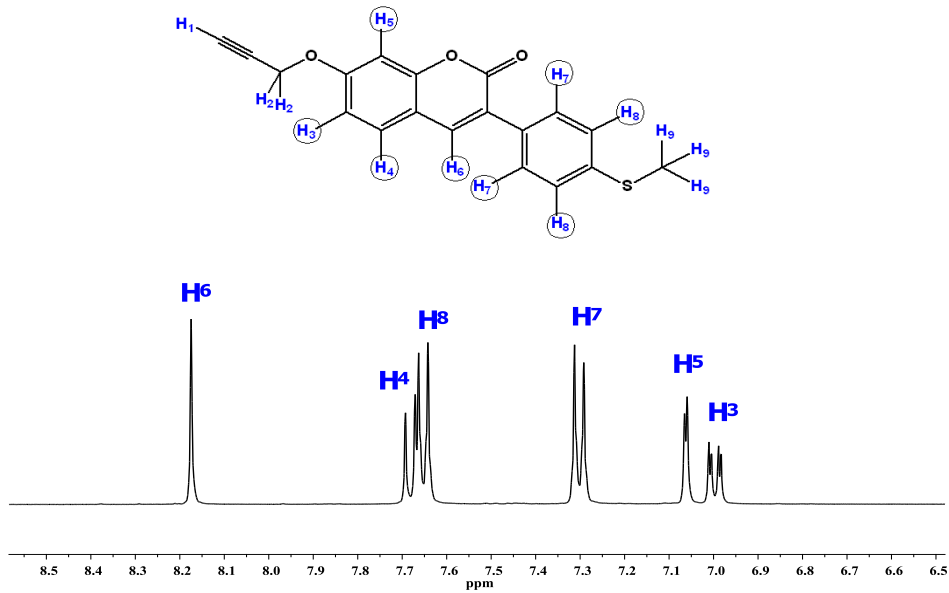


Şekil 2.115. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınan floresans spektrumu

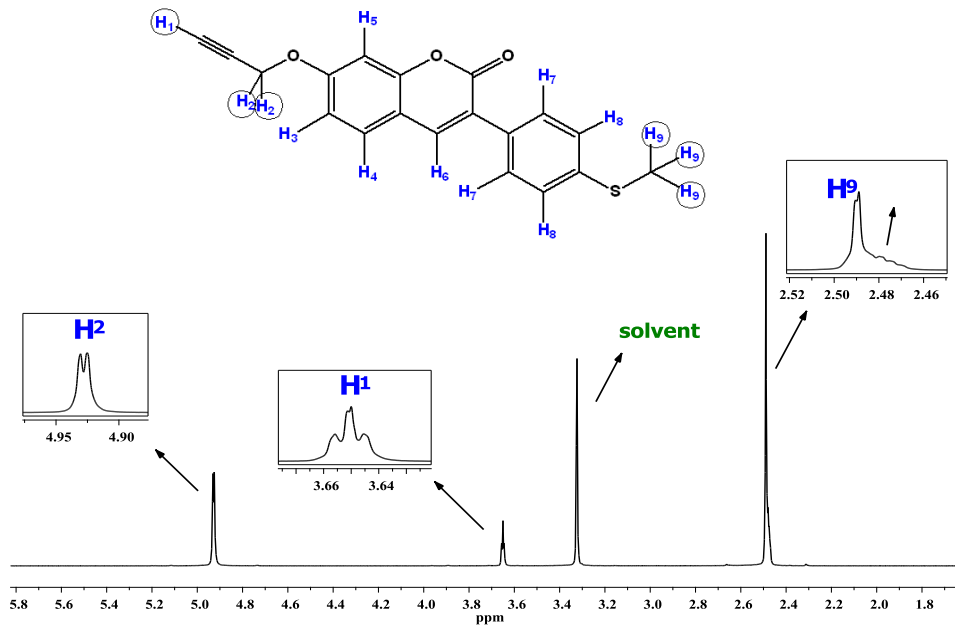
(31) bileşiğinin 1×10^{-6} M konsantrasyonda DMF içerisinde alınan floresans spektrumunda 460 nm’de maksimum emisyon gözlenmiştir.



Şekil 2.116. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-1 (Genel spektrum)



Şekil 2.117. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (31) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-2 (Düşük alan bölgesi)



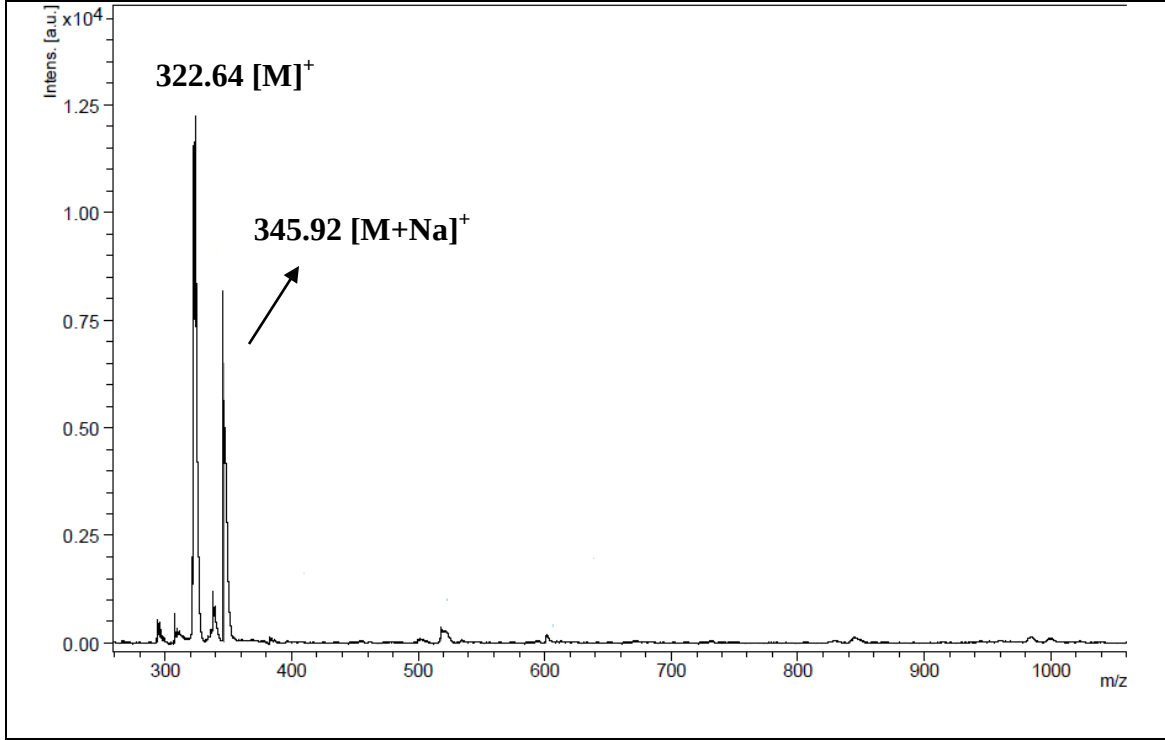
Şekil 2.118. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu-3 (Yüksek alan bölgesi)

^1H -NMR spektrumunda aşağıdaki pikler görülmüştür;

- **H1 protonu;** 3.65 ppm'de 1H'lık triplet ($J=2.07$ Hz)
- **H2 protonu;** 4.93 ppm'de 2H'lık dublet ($J=2.07$ Hz)
- **H3 protonu;** 7.00 ppm'de 1H'lık double dublet ($J=8.73$ Hz ve 2.32)
- **H4 protonu;** 7.68 ppm'de 1H'lık dublet ($J=8.78$ Hz)
- **H5 protonu;** 7.06 ppm'de 1H'lık dublet ($J=2.32$ Hz)
- **H6 protonu;** 8.17 ppm'de 1H'lık singlet
- **H7 protonu;** 7.30 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.29$ Hz)
- **H8 protonu;** 7.65 ppm'de 2H'lık dublet ($J=8.29$ Hz)
- **H9 protonu;** 2.49 ppm'de 3H'lık singlet

7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7.68-7.00 ppm arasında rezonans olurken, alkin fonksiyonel grubuna ait protonlar 4.93-3.65 ppm arasında gelmiştir. **H3 protonu** 7.00 ppm'de H4 protonuyla orto, H5 protonuyla meta eşleşerek dubletin dubleti, **H4 protonu** 7.68 ppm'de H3 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H5 protonu** 7.06 ppm'de H3 protonuyla meta eşleşerek dublet, **H7 protonu** 7.30 ppm'de H8 protonuyla orto

eşleşerek dublet, **H8 protonu** 7.65 ppm'de H7 protonuyla orto eşleşerek dublet, **H9 protonu** 2.49 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca kumarinlerin spesifik vinilik protonu (**H6**) oldukça düşük alanda 8.17 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Alkin fonksiyonel grubunun protonları ise; **H1 protonu** 3.65 ppm'de H2 protonuyla eşleşerek triplet, **H2 protonu** ise 4.93 ppm'de H1 protonuyla eşleşerek dublet olarak gözlenmiştir.



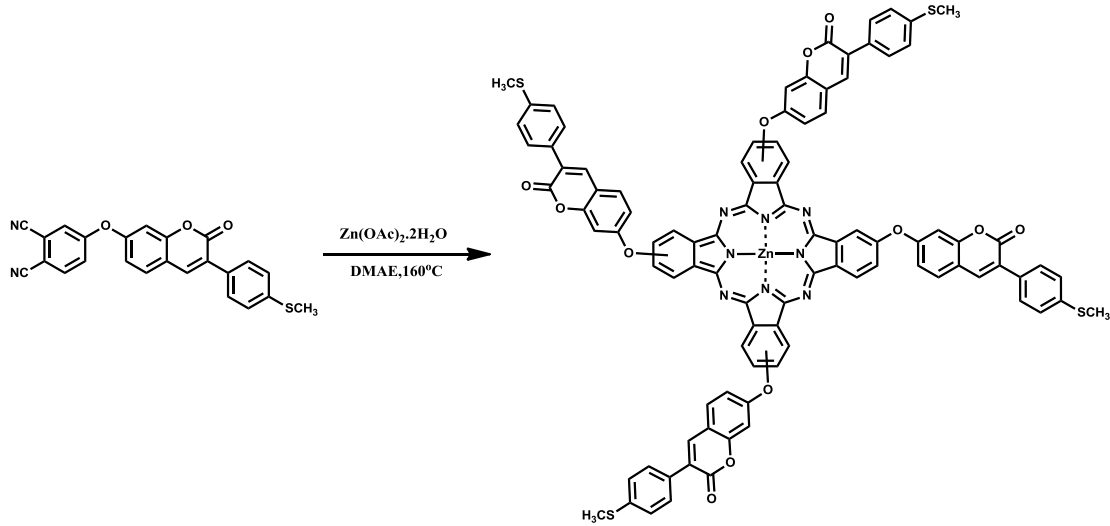
Şekil 2.119. 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (**31**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**31**) bileşiğinin kütle spektrumunda 322.64 [M]⁺ ve 345.92 [M+Na]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2.2.32. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyaninatoçinko(II) (**32**)

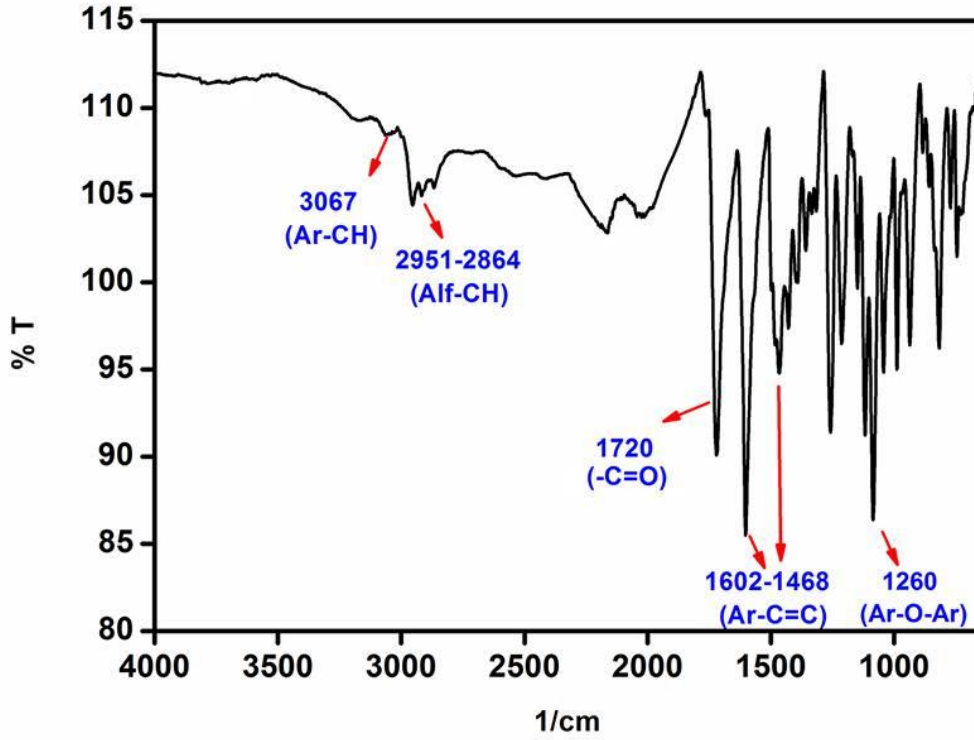
0.1 g (0.243 mmol) 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalonitril (**29**), 0.0133 g (0.06075 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C'lik kum banyosunda 16 saat boyunca karıştırıldı.

Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, metanol, etanol, aseton, asetonitril ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.120. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyaninato çinko(II) (**32**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{96}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$, Molekül ağırlığı: 1707.15 g/mol, Verim(%): 34 mg (%32.7), Erime noktası: >300, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , log ϵ): 354(4.98), 610(4.31), 677(5.05), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3067, 2951-2864, 1720, 1602, 1468, 1260, Maldi-Tof(m/z): 1708.99 $[M+H]^+$.

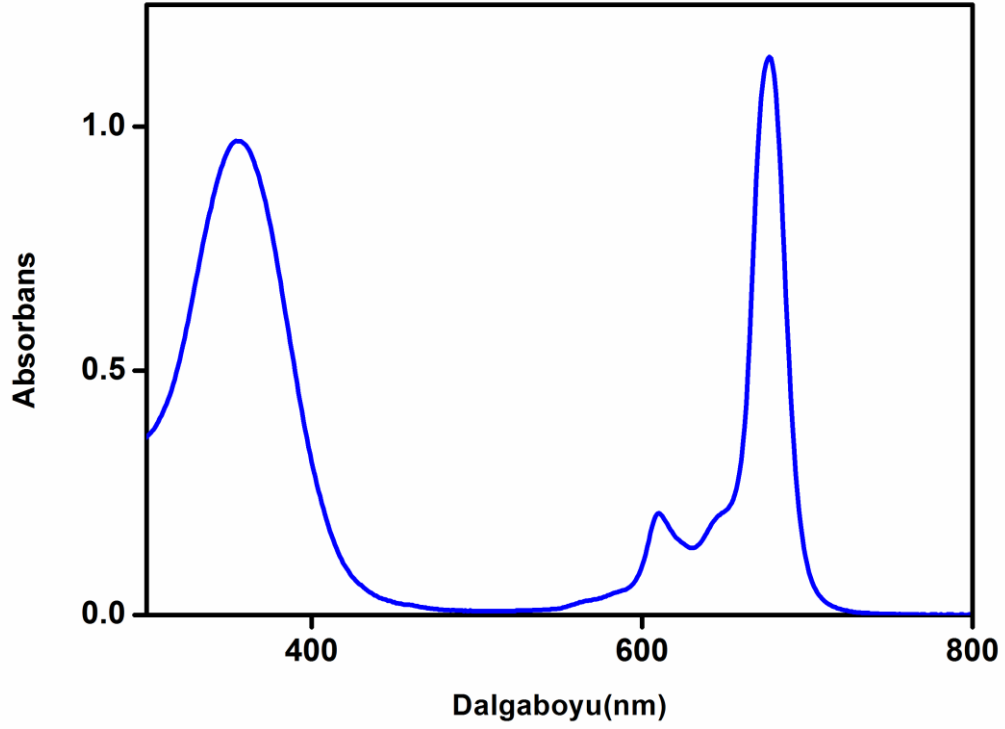


Şekil 2.121. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato çinko(II) (**32**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

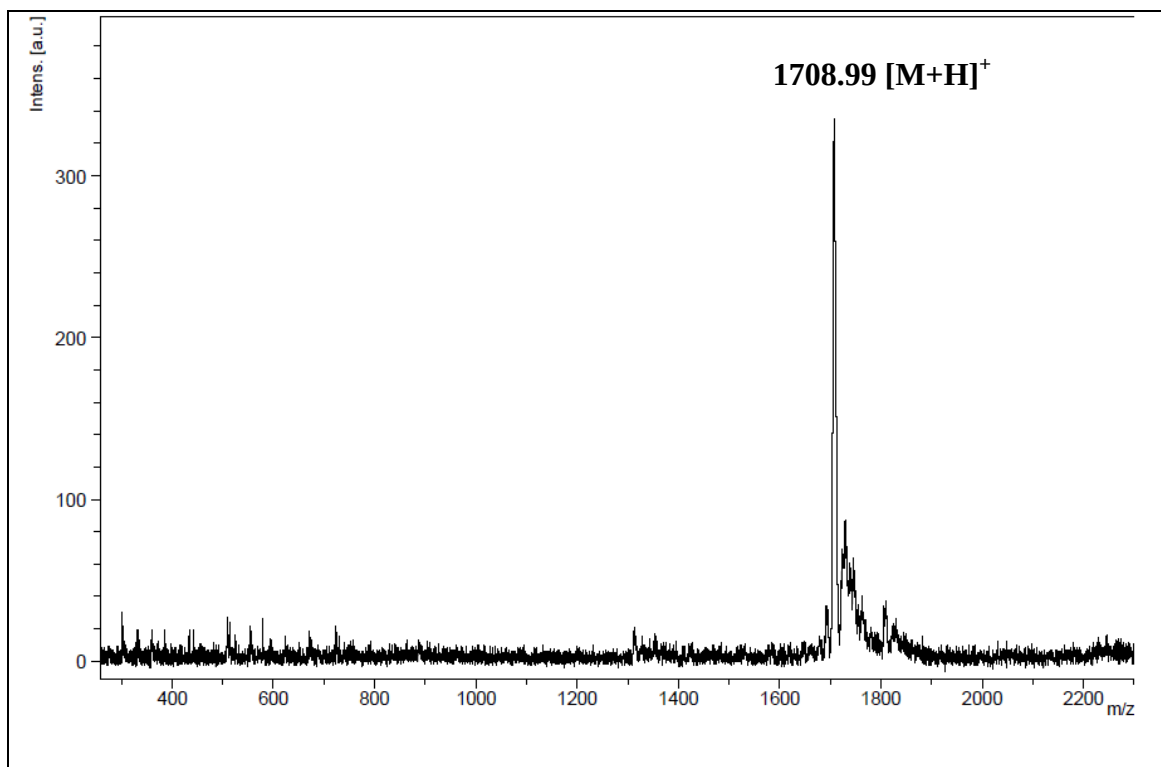
- 3067 cm⁻¹ de aromatik-CH
- 2951-2864 cm⁻¹ de alifatik-CH
- 1720 cm⁻¹ de -C=O
- 1602-1468 cm⁻¹ de aromatik-C=C-
- 1260 cm⁻¹ de -C-O-C-
- 818 cm⁻¹ de -C-S-C

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2230 cm⁻¹) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (**32**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.122. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (**32**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**32**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 677 nm'de ($\log \epsilon = 5.05$) maksimum absorpsiyon bandı, 610 nm'de ($\log \epsilon = 4.31$) omuz ve 354 nm'de ($\log \epsilon = 4.98$) Soret bandı gözlenmiştir.

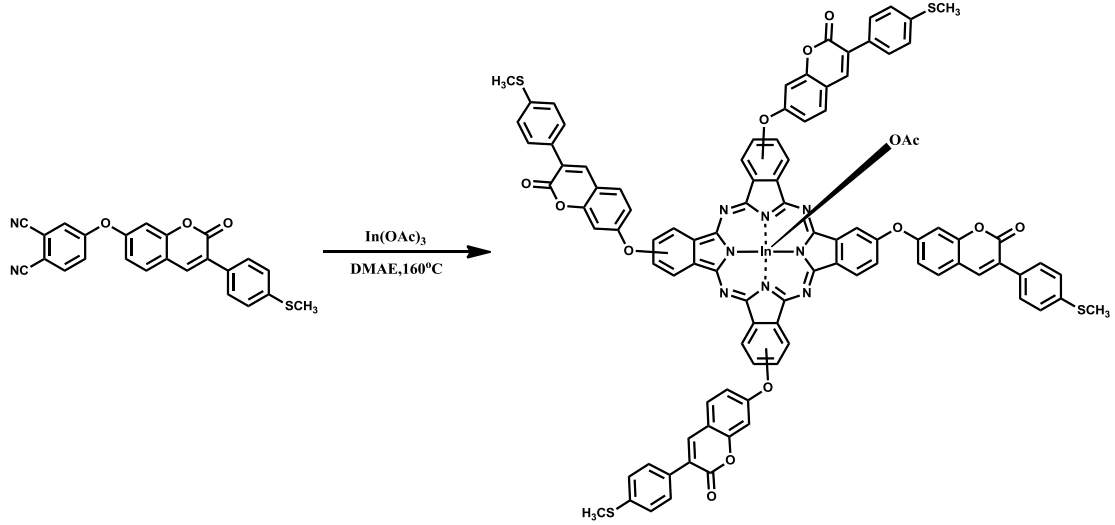


Şekil 2.123. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (**32**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**32**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1708.99 $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

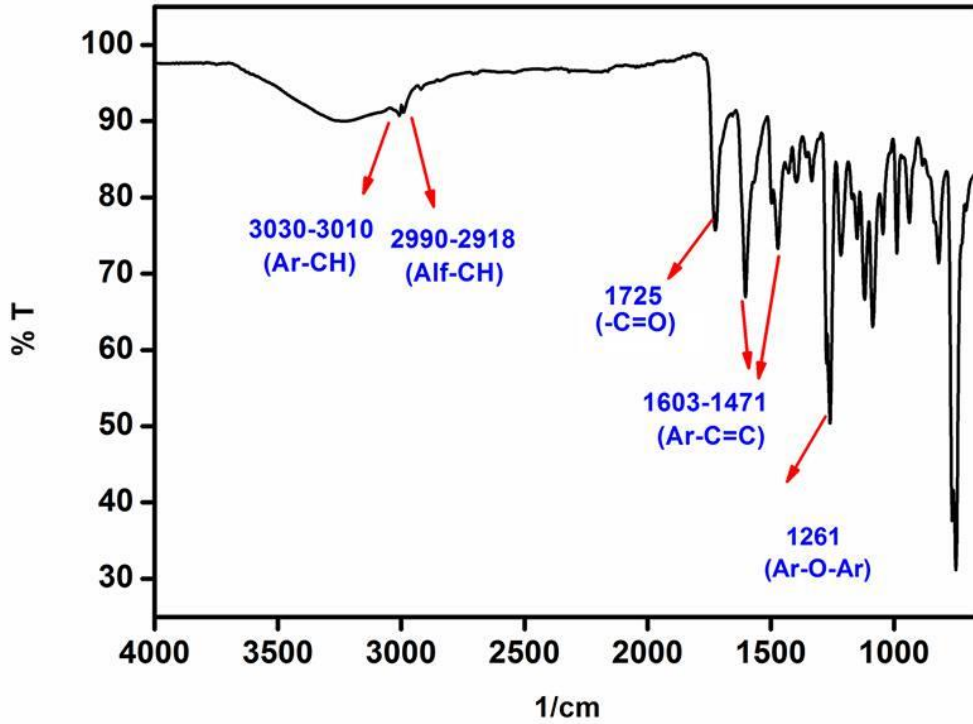
2.2.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (33**)**

0.1 g (0.243 mmol) 4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**29**), 0.0177 g (0.0607 mmol) $In(OAc)_3$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C'lik kum banyosunda 14 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, metanol, etanol, aseton ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.124. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**33**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{98}H_{59}N_8O_{14}S_4In$, Molekül ağırlığı: 1815.61 g/mol, Verim(%): 41 mg (%37.1), Erime noktası: >300, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , log ϵ): 356(5.16), 617(4.36), 687(5.05), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3030-3010, 2990-2918, 1725, 1603-1471, 1261, Maldi-Tof(m/z): 1815.37 $[M]^+$, 1910.47 $[M-OAc+DHB]^+$.

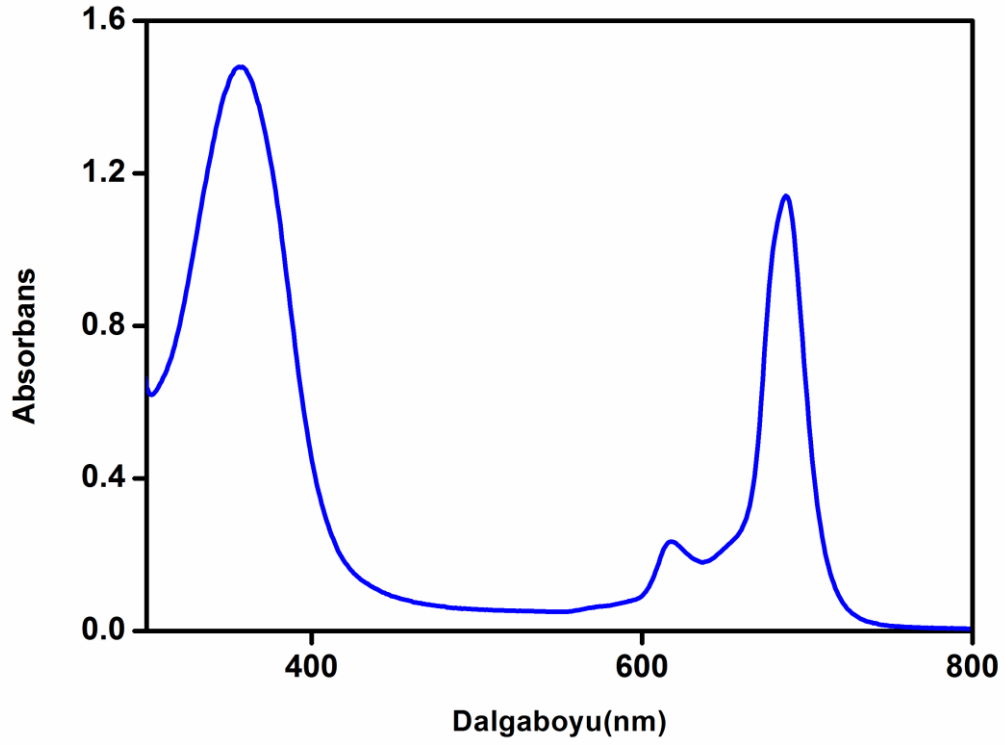


Şekil 2.125. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**33**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

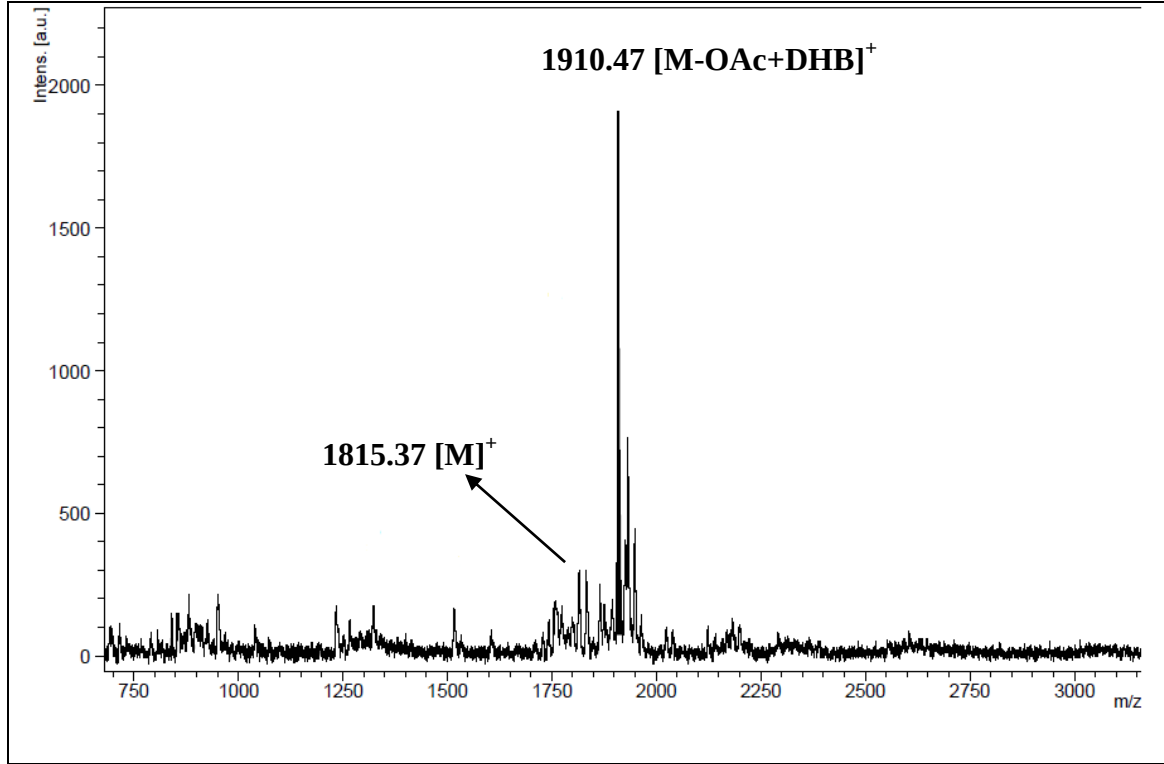
- 3030-3010 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2990-2918 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1725 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$
- 1603-1471 cm^{-1} de aromatik- $\text{C}=\text{C}-$
- 1261 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
- 818 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2230 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**33**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.126. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato indiyum(III) asetat (**33**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**33**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 687 nm'de ($\log \epsilon = 5.05$) maksimum absorpsiyon bandı, 617 nm'de ($\log \epsilon = 4.36$) omuz ve 356 nm'de ($\log \epsilon = 5.16$) Soret bandı gözlenmiştir.

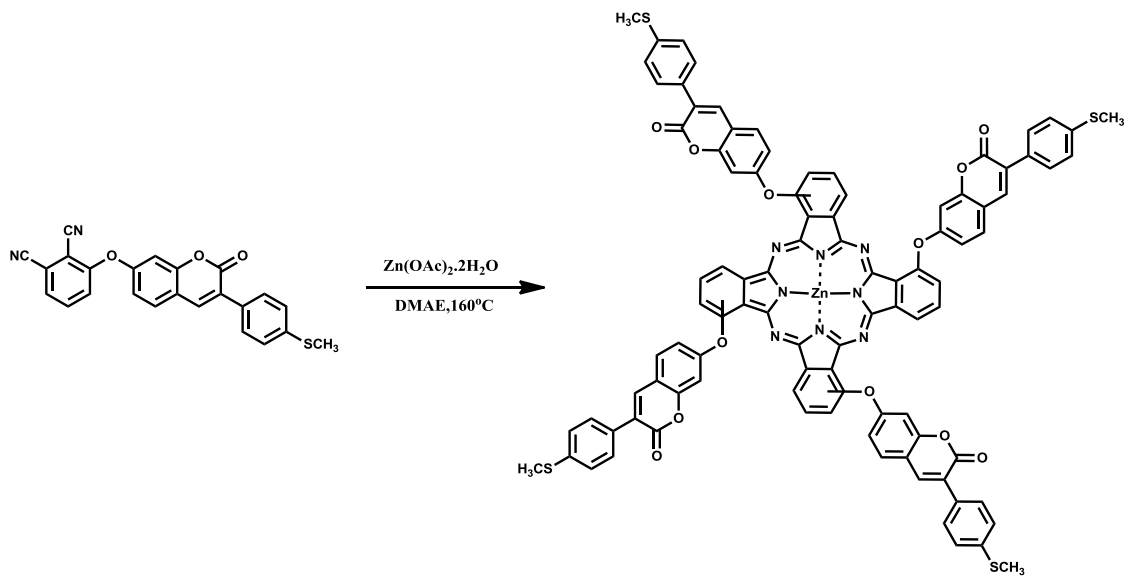


Şekil 2.127. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**33**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**33**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1815.37 $[M]^+$ ve 1910.47 $[M-OAc+DHB]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

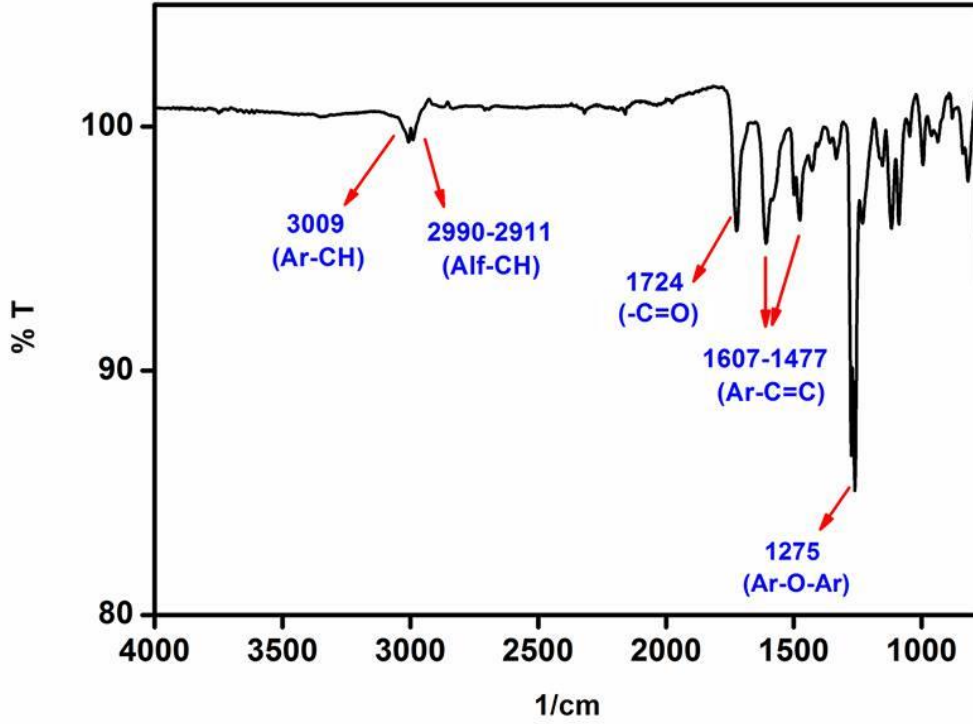
2.2.34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (34**)**

0.1 g (0.243 mmol) 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**), 0.0133 g (0.06075 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 160°C'lik kum banyosunda 12 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, sıcak %20'lik asetik asit çözeltisi, metanol, etanol, aseton, asetonitril ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.128. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyaninatoçinko(II) (**34**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $C_{96}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$, Molekül ağırlığı: 1707.15 g/mol, Verim(%): 28 mg (%26.9), Erime noktası: >300, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , log ϵ): 350(5.08), 621(4.32), 689(5.06), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3009, 2990-2911, 1724, 1607-1477, 1275, Maldi-Tof(m/z): 1707.18 $[M]^+$.

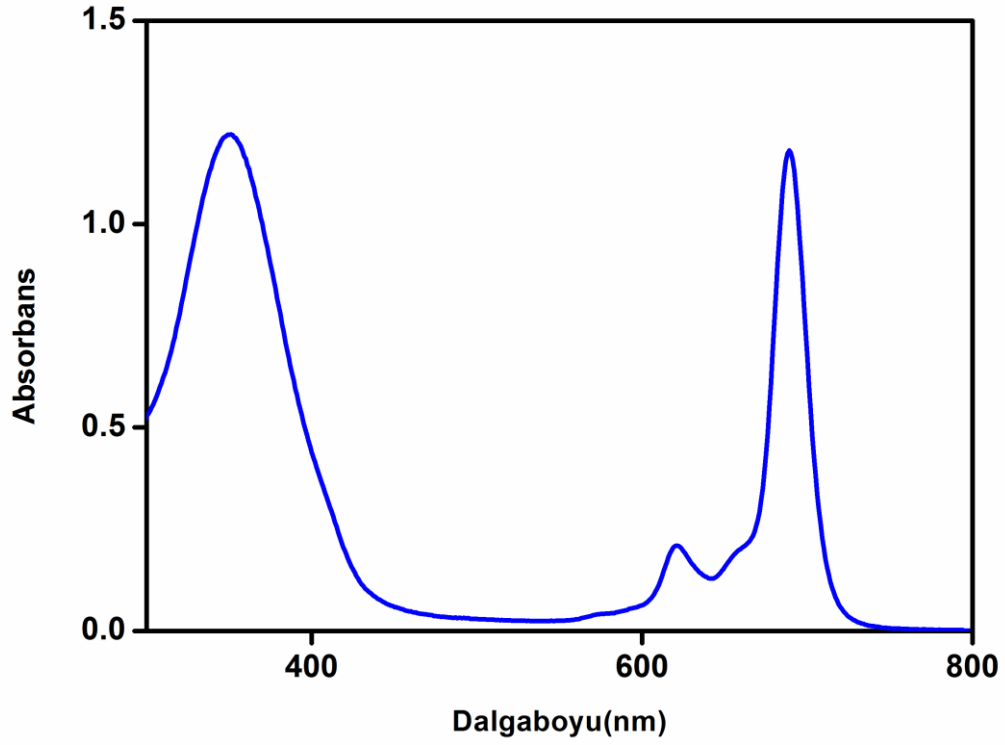


Şekil 2.129. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (**34**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

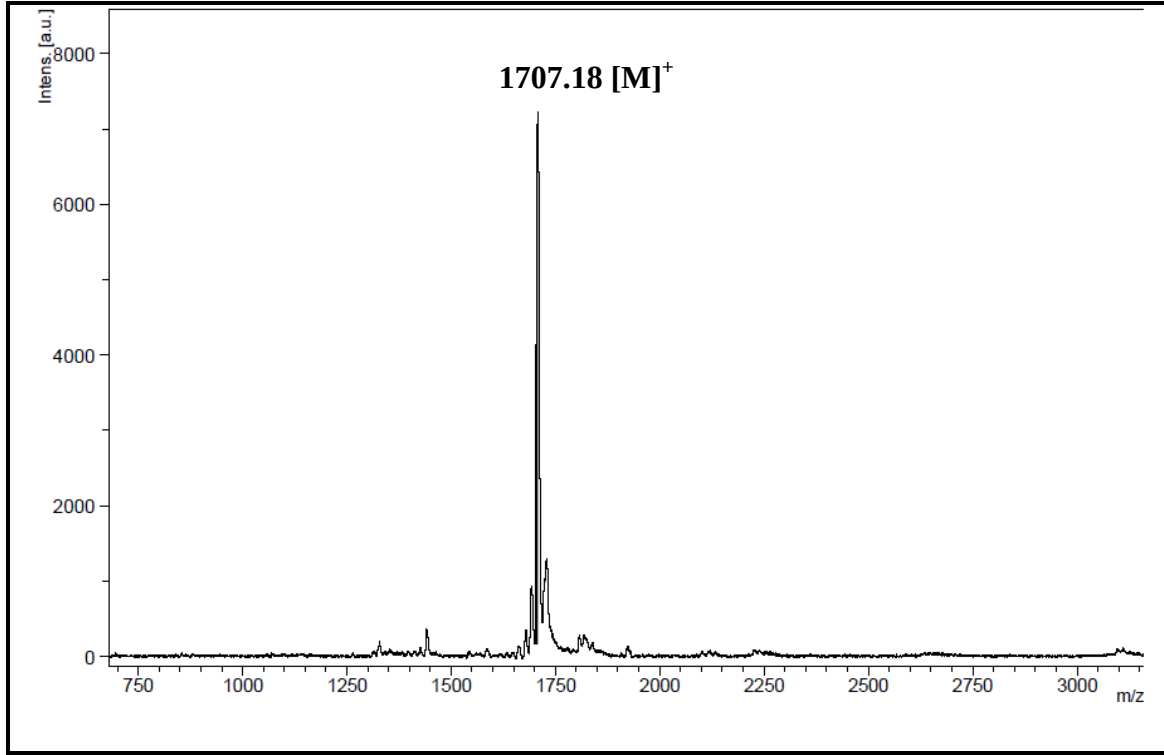
- 3009 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2990-2911 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1724 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$
- 1607-1477 cm^{-1} de aromatik- $\text{C}=\text{C}$ -
- 1275 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
- 817 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2227 cm^{-1}) pikinin 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (**34**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanın bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.130. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (**34**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**34**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 689 nm’de ($\log \epsilon = 5.06$) maksimum absorpsiyon bandı, 621 nm’de ($\log \epsilon = 4.32$) omuz ve 350 nm’de ($\log \epsilon = 5.08$) Soret bandı gözlenmiştir.

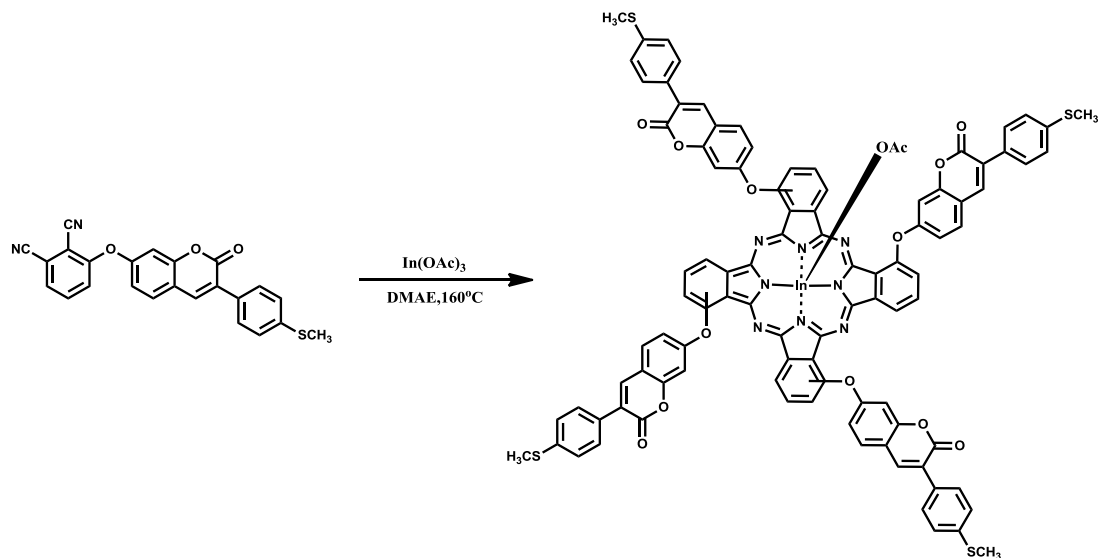


Şekil 2.131. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (**34**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**34**) bileşiğinin kütle spektrumunda $1707.18 [M]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

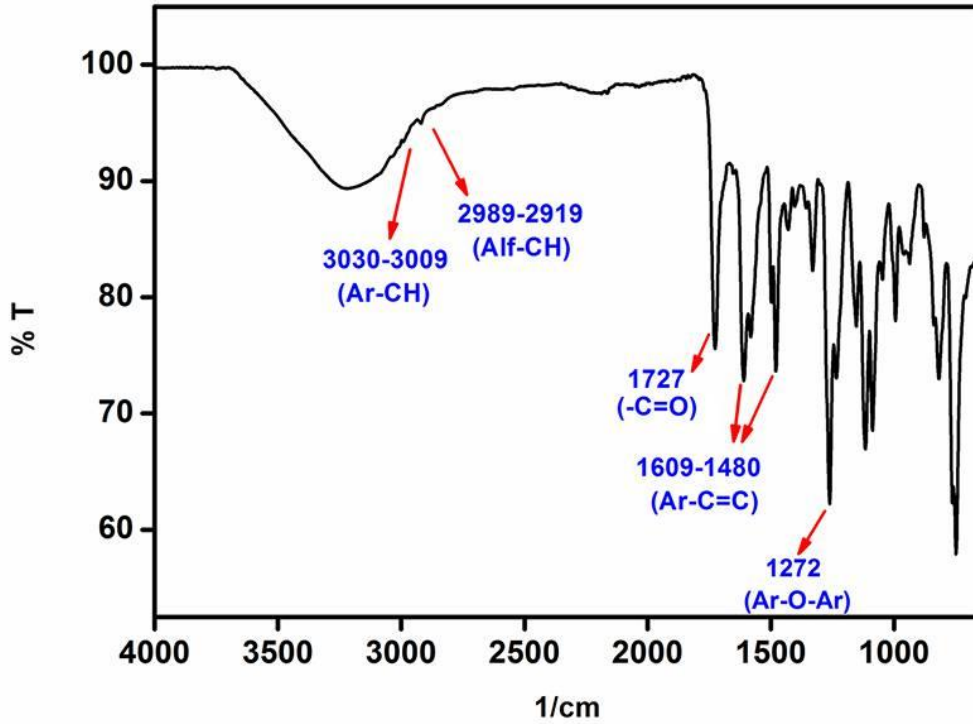
2.2.35. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (35**)**

0.1 g (0.243 mmol) 3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (**30**), 0.0177 g (0.0607 mmol) $\text{In}(\text{OAc})_3$ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C lik kum banyosunda 11 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, metanol, etanol, aseton ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.132. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**35**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{59}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_4\text{In}$, Molekül ağırlığı: 1815.61 g/mol, Verim(%): 37 mg (%33.5), Erime noktası: >300 , Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , $\log \epsilon$): 352(5.01), 635(4.34), 706(5.03), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3030-3009, 2989-2919, 1727, 1609-1480, 1272, Maldi-Tof(m/z): 1910.56 $[\text{M}-\text{OAc}-\text{DHB}]^+$, 1933.52 $[\text{M}-\text{OAc}-\text{DHB}+\text{Na}]^+$.

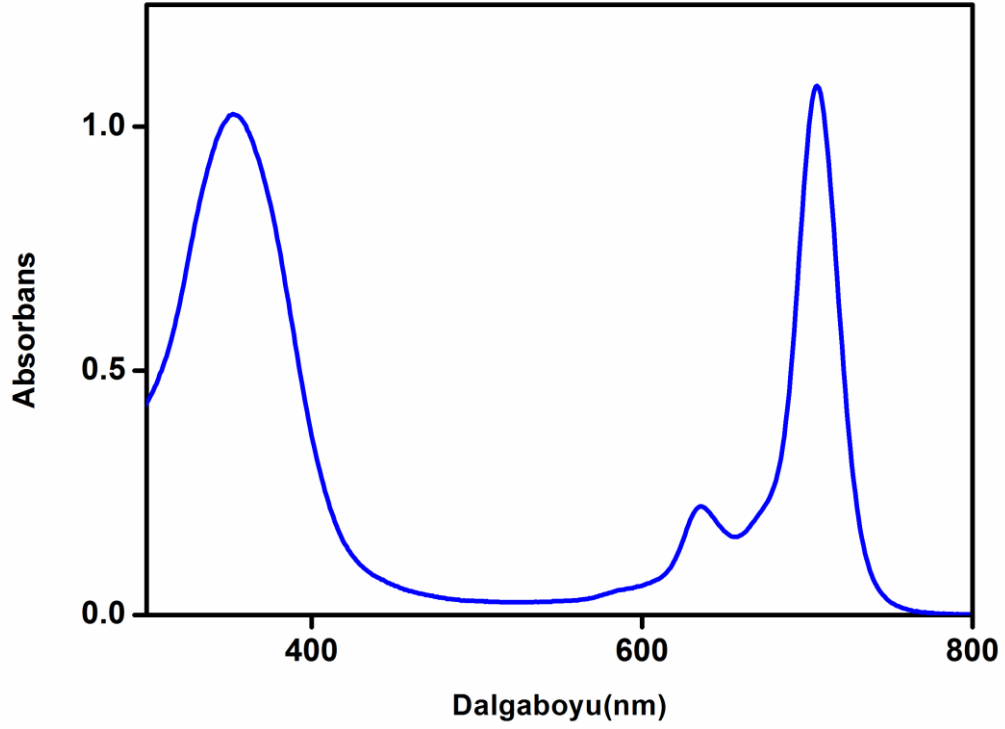


Şekil 2.133. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**35**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

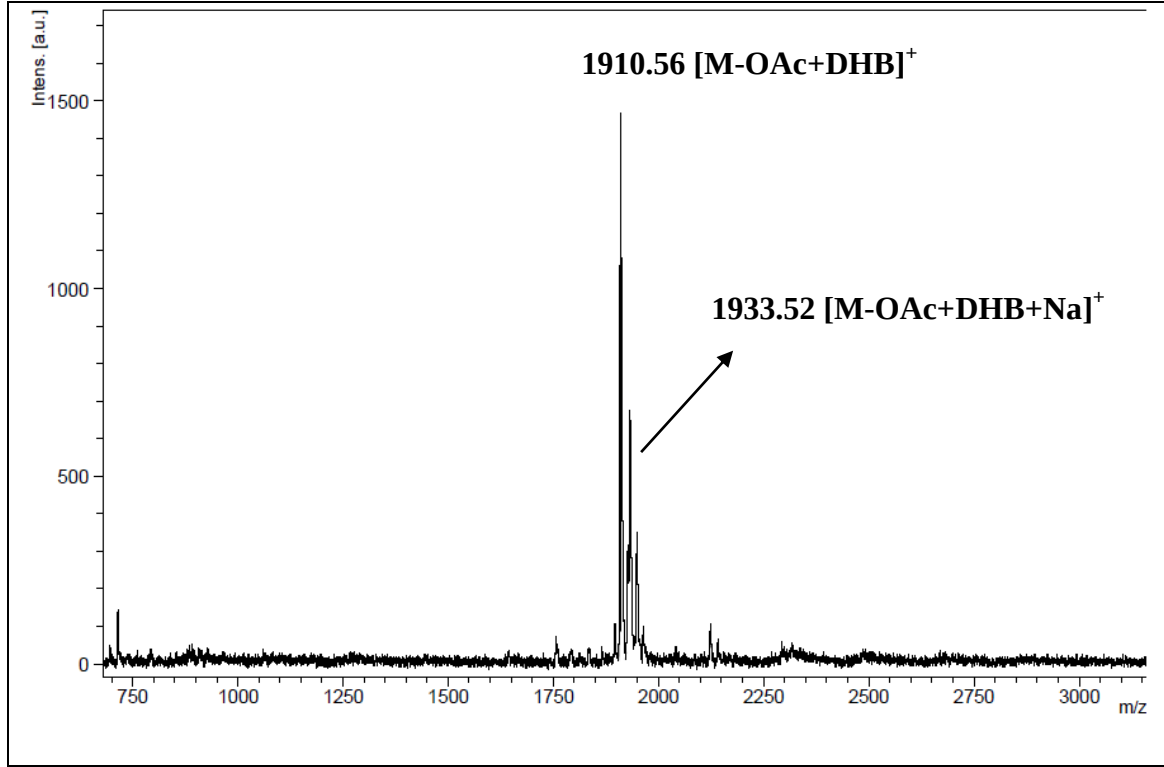
- 3030-3009 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2989-2919 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1727 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$
- 1609-1480 cm^{-1} de aromatik- $\text{C}=\text{C}$ -
- 1272 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
- 820 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2227 cm^{-1}) pikinin 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat (**35**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanimatoindiyum(III) asetat bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.134. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato indiyum(III) asetat (**35**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**35**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 706 nm'de ($\log \epsilon = 5.03$) maksimum absorpsiyon bandı, 635 nm'de ($\log \epsilon = 4.34$) omuz ve 352 nm'de ($\log \epsilon = 5.01$) Soret bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.135. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanatoinдийum(III) asetat (**35**) bileşğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**35**) bileşğinin kütle spektrumunda 1910.56 [M-OAc+DHB]⁺ ve 1933.616 [M-OAc+DHB+Na]⁺ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

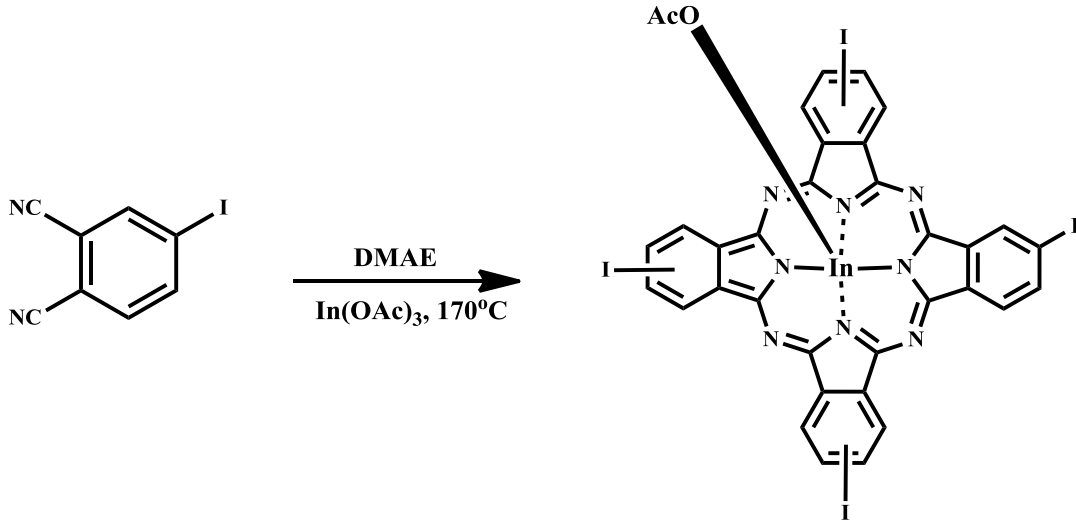
2.2.36. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanatoinçinko(II) (**36**)

Bu bileşik ilgili literatüre göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır [84].

2.2.37. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanatoinдийum(III)asetat (**37**)

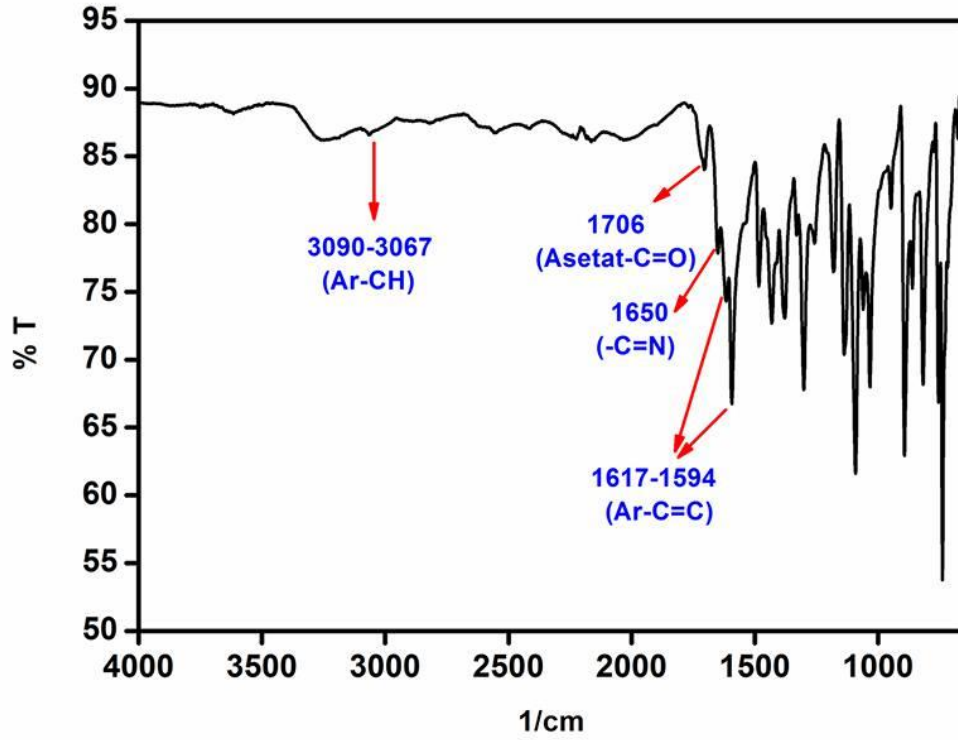
0.1 g (0.393 mmol) 4-iyodoftalonitril, 0.028 g (0.098 mmol) In(OAc)₃ Schlenk tüpünde 2 mL DMAE içerisinde çözüldü. Sistemin havası alınıp argon geçirildikten sonra sistem kapatıldı ve argon balonu yerleştirildi. Karışım 170°C'lik kum banyosunda 10 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup 50 mL suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra sırası ile sıcak su, metanol, etanol, aseton ve eterle yıkandı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde

sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform ile saflaştırıldı ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 2.136. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: C₃₄H₁₅N₈O₂I₄In, Molekül ağırlığı: 1189.98 g/mol, Verim(%): 47 mg (%40.1), Erime noktası: >300, Çözünürlük: DCM, Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max}, logε): 351(4.91), 620(4.41), 688(5.20), FT-IR(v_{max}, cm⁻¹): 3067-3030, 1706, 1650, 1617-1594, Maldi-Tof(m/z): 1190.15 [M+H]⁺, 1284.58 [M+H-OAc-DHB]⁺.

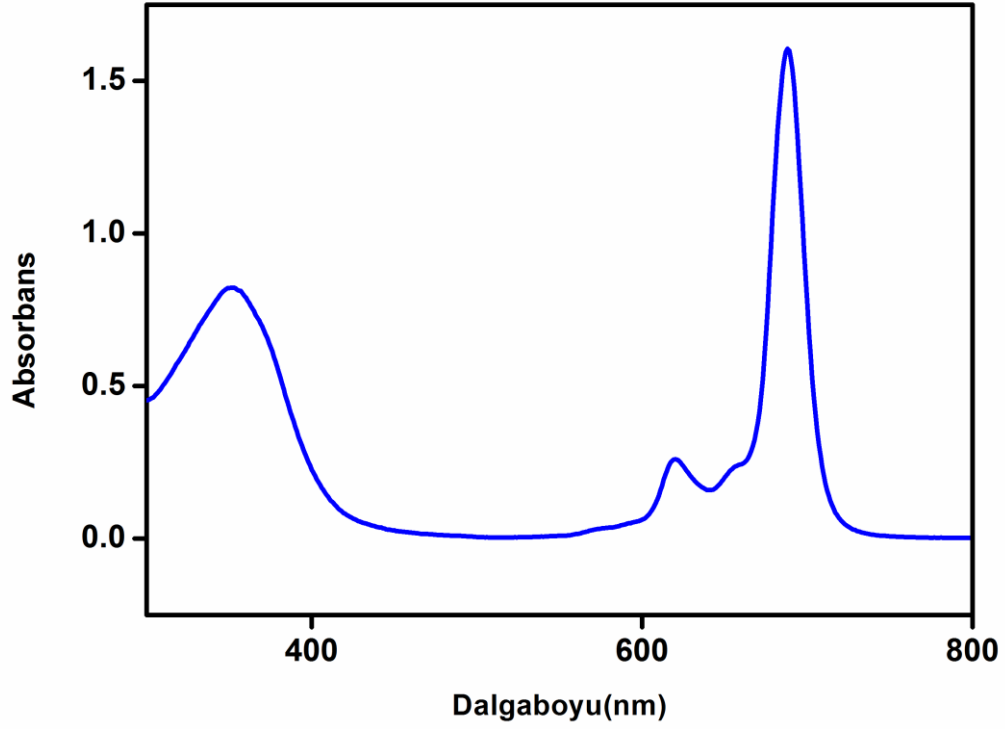


Şekil 2.137. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

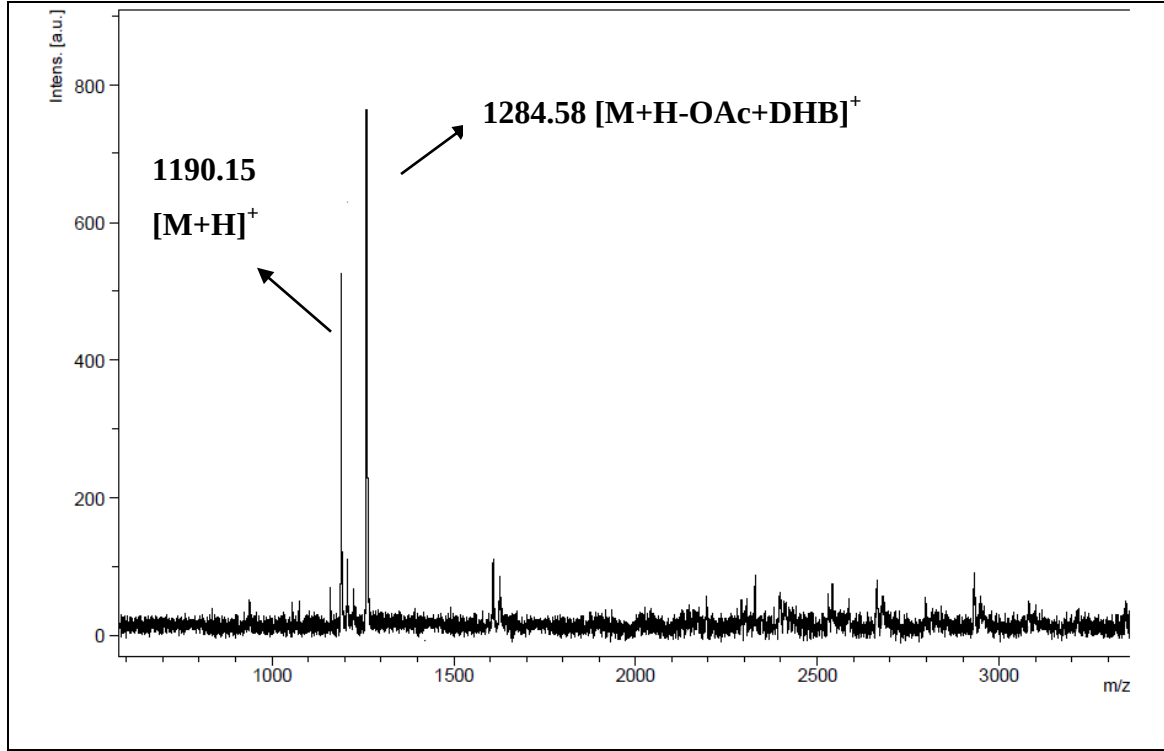
- 3067-3030 cm^{-1} de aromatik-CH
- 1707 cm^{-1} de asetat-C=O
- 1650 cm^{-1} de -C=N
- 1617-1594 cm^{-1} de aromatik-C=C-

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen aromatik nitril (2230 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[iyodo]ftalosiyanimato indiyum(III)asetat (37) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması ftalosiyanın bileşiğinin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.138. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(37) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 688 nm’de ($\log \epsilon = 5.20$) maksimum absorpsiyon bandı, 620 nm’de ($\log \epsilon = 4.41$) omuz ve 351 nm’de ($\log \epsilon = 4.91$) Soret bandı gözlenmiştir.

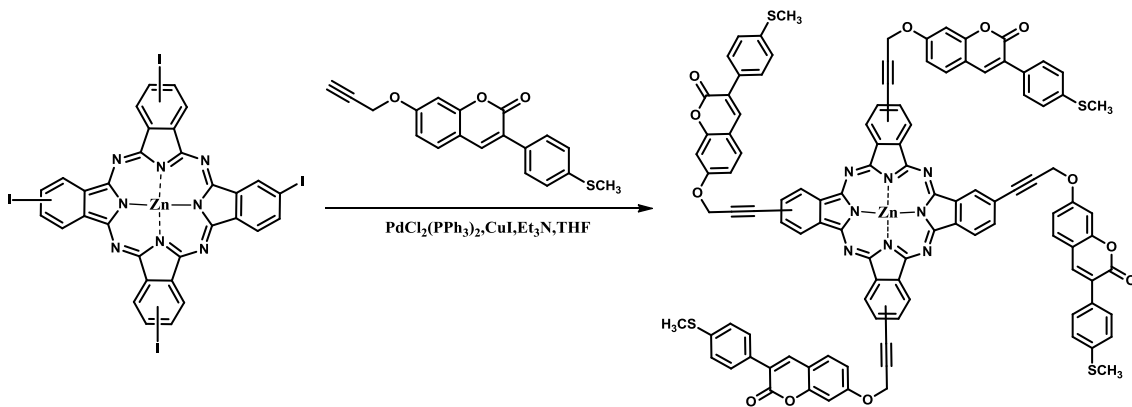


Şekil 2.139. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(37) bileşiğinin kütle spektrumunda 1190.15 $[M+H]^+$ ve 1284.58 $[M+H-OAc+DHB]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

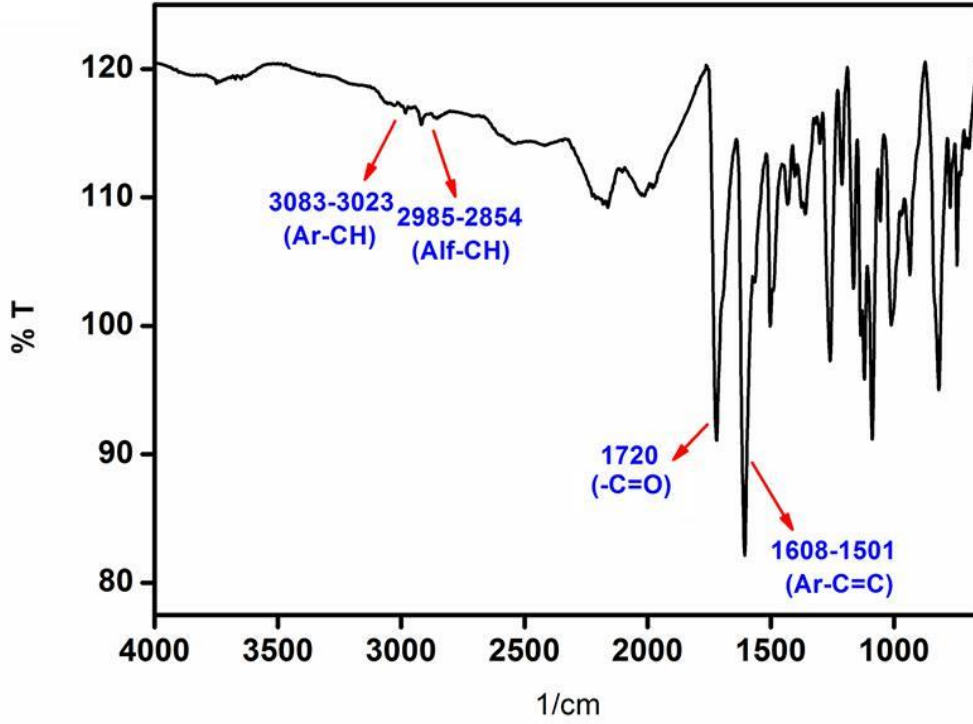
2.2.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (38)

70 mg (0.216 mmol) 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin (31), 24 mg (0.022 mmol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(iyodo)ftalosiyanimatoçinko (II) 3 mL THF içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mL Et₃N eklendi. Bu karışımın içerisinde yaklaşık yarım saat argon geçirilen çözelti üzerine 6 mg (8.54 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2 mg (10.53 µmol) CuI eklendi. Oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra CH₂Cl₂-%10 amonyum klorür çözeltisi ile ekstrakte edilerek madde organik faza alındı. Susuz kalsiyum klorür kullanılarak CH₂Cl₂ fazının ihtiva ettiği su uzaklaştırıldı ve süzildükten sonra CH₂Cl₂ döner buharlaştırıcı yardımıyla distillenerek uzaklaştırıldı. Ele geçen ham madde kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.140. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyaninatoçinko(II) (**38**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{108}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Zn}$, Molekül ağırlığı: 1859.35 g/mol, Verim(%): 17 mg (%41.2), Erime noktası: >300, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , log ϵ): 355(5.08), 618(4.27), 687(5.03), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3083-3023, 2985-2854, 1720, 1608-1501, Maldi-Tof(m/z): 1860.52[$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$.

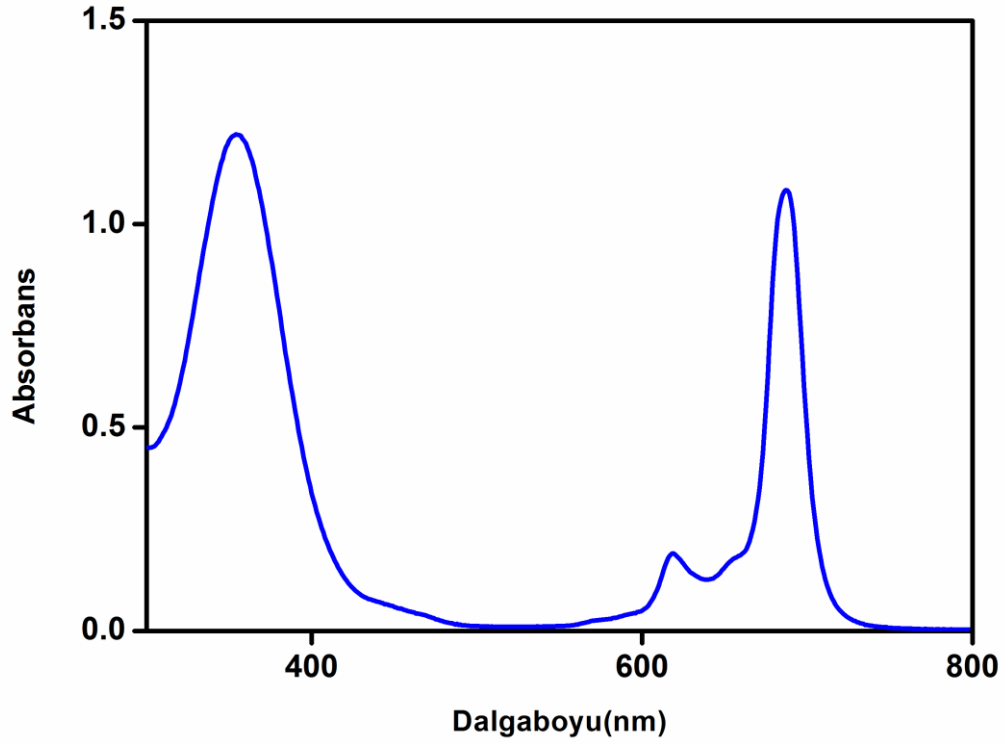


Şekil 2.141. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimato çinko(II) (**38**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

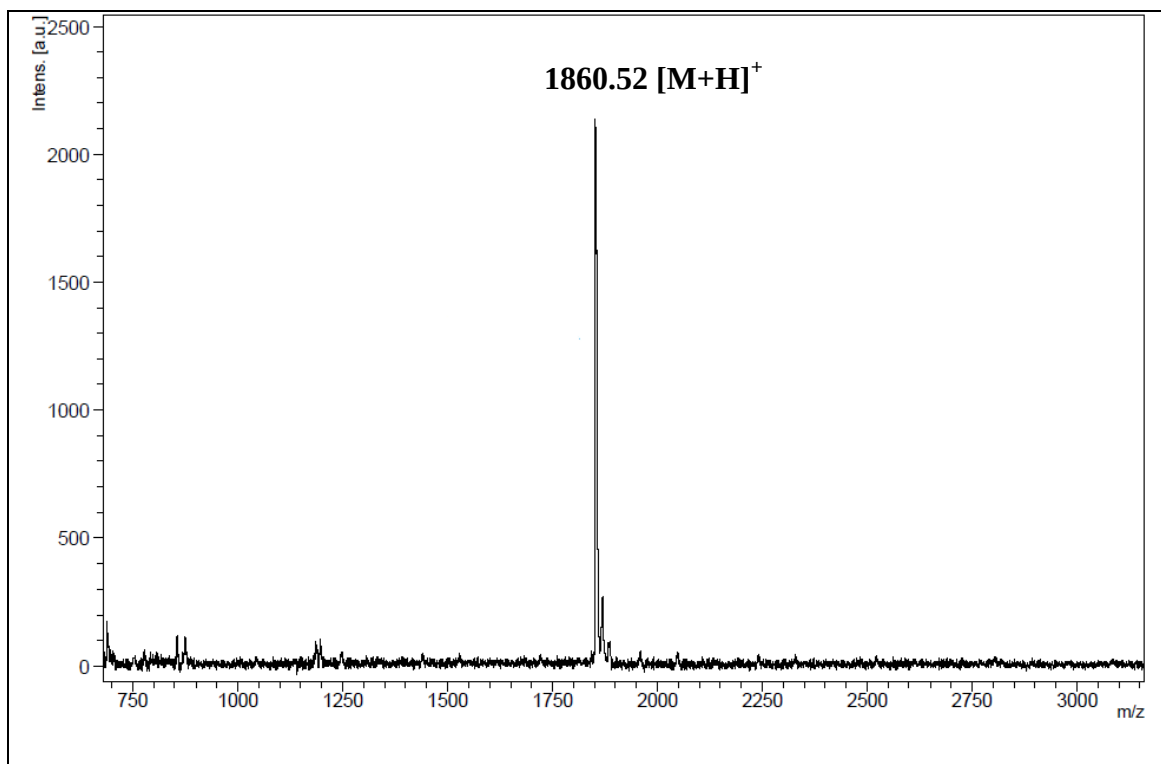
- 3083-3023 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2985-2854 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1720 cm^{-1} de -C=O
- 1608-1501 cm^{-1} de aromatik-C=C-
- 818 cm^{-1} de -C-S-C

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç alkin bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ (3241 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (**38**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması alkin-kumarin bileşiğinin iyodo-ftalosiyanimato bileşiğiyle çapraz kenetleme reaksiyonu sonucu sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.142. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (**38**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(**38**) bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 687 nm'de ($\log \epsilon = 5.03$) maksimum absorpsiyon bandı, 618 nm'de ($\log \epsilon = 4.27$) omuz ve 355 nm'de ($\log \epsilon = 5.08$) Soret bandı gözlenmiştir.



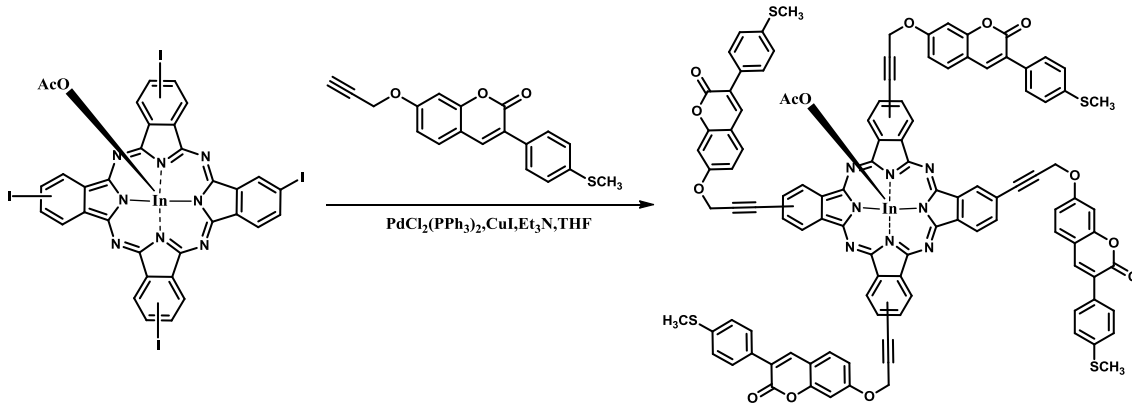
Şekil 2.143. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoçinko(II) (**38**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**38**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1860.52 [M]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2.2.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39**)**

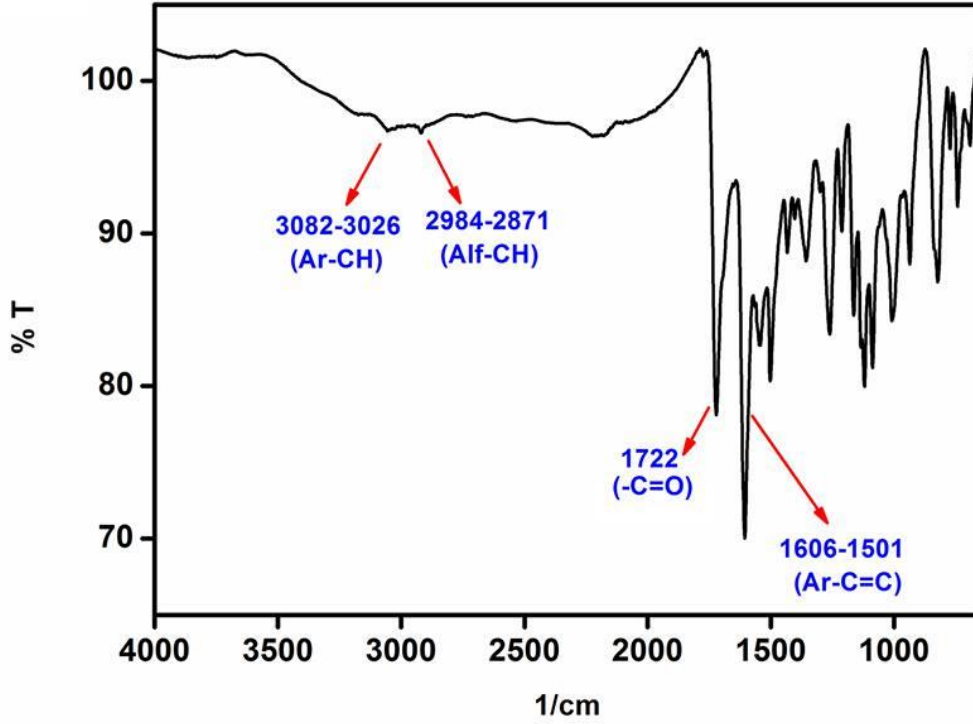
70 mg (0.216 mmol) 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin (**31**), 26 mg (0.022 mmol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(iyodo)ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat 3 mL THF içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mL Et₃N eklendi. Bu karışımın içerisinde yaklaşık yarım saat argon geçirilen çözelti üzerine 6 mg (8.54 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2 mg (10.53 µmol) CuI eklendi. Oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldıktan sonra CH₂Cl₂-%10 amonyum klorür çözeltisi ile ekstrakte edilerek madde organik faza alındı. Susuz magnezyum sülfat kullanılarak CH₂Cl₂ fazının ihtiva ettiği su uzaklaştırıldı ve süzildükten sonra CH₂Cl₂ döner buharlaştırıcı yardımıyla distillenerek uzaklaştırıldı.

Elde edilen ham madde kolon kromatografisinde sabit faz olarak silika jel, yürütücü faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli madde ele geçti.



Şekil 2.144. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyaniatoindiyum(III)asetat (**39**) bileşiğinin sentezi

Sentezlenen bileşiğin; Kapalı formülü: $\text{C}_{110}\text{H}_{67}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_4\text{In}$, Molekül ağırlığı: 1967.82 g/mol, Verim(%): 14 mg (%32.3), Erime noktası: >300, Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, UV-Visible (DMF)(λ_{max} , $\log \epsilon$): 354(5.45), 639(4.59), 702(5.21), FT-IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3082-3026, 2984-2871, 1722, 1606-1501, Maldi-Tof(m/z): 1967.96 $[\text{M}]^+$, 1985.44 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 2062.32 $[\text{M}-\text{OAc}+\text{DHB}]^+$.

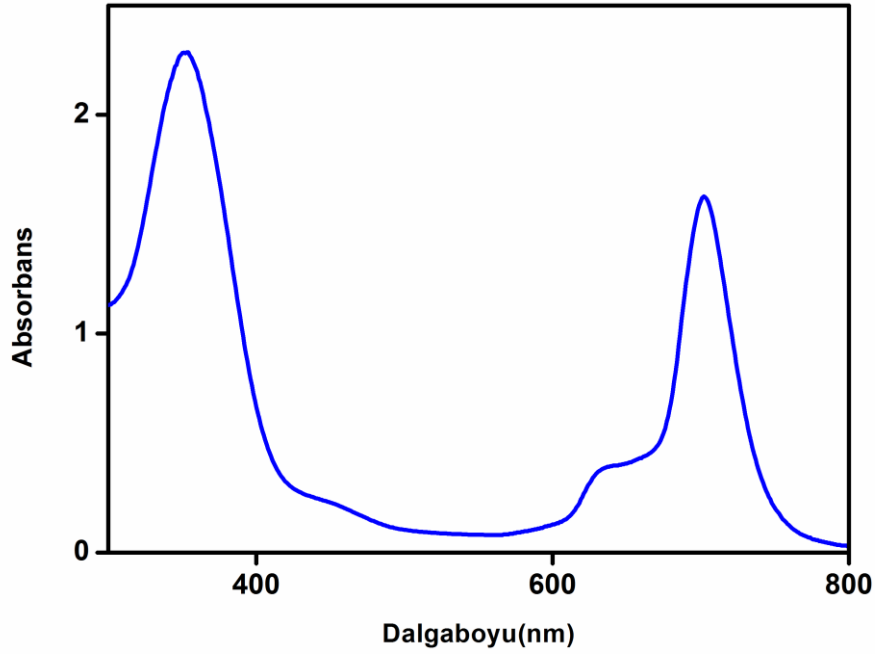


Şekil 2.145. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (**39**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda görülen pikler;

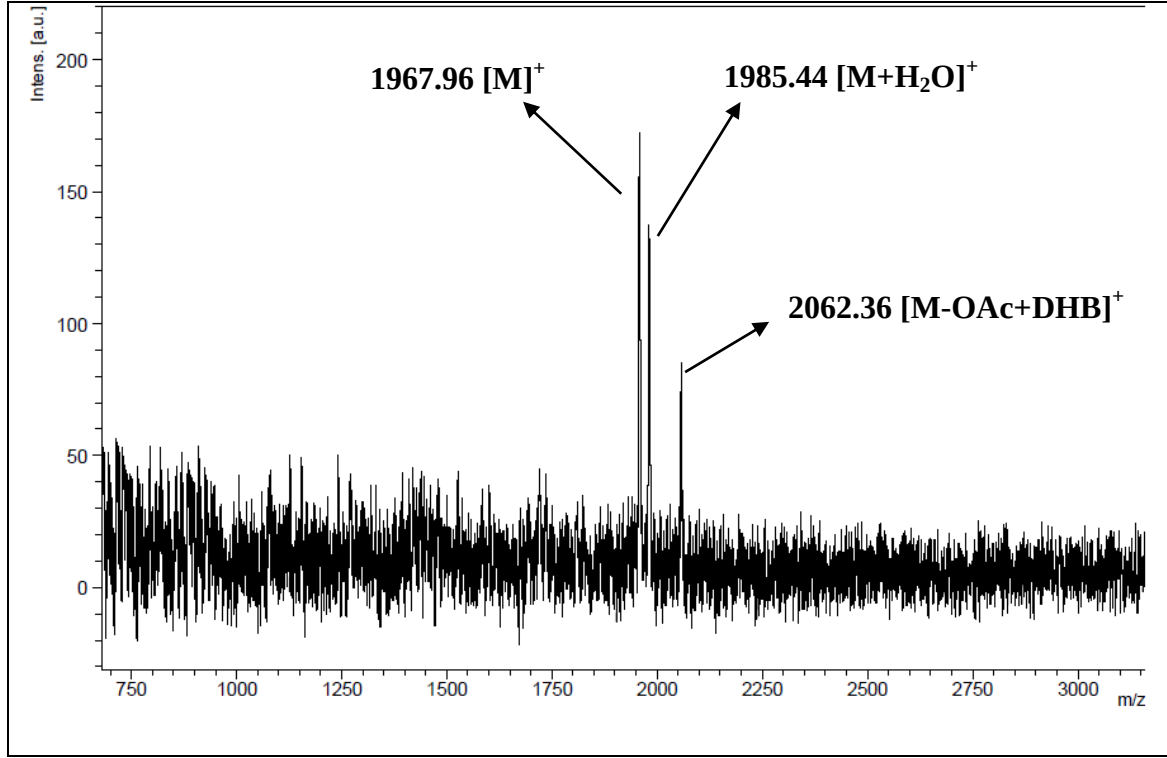
- 3082-3026 cm^{-1} de aromatik-CH
- 2984-2871 cm^{-1} de alifatik-CH
- 1722 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$
- 1606-1501 cm^{-1} de aromatik- $\text{C}=\text{C}-$
- 822 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$

olarak işaretlenmiştir. Başlangıç alkin bileşiğinin FT-IR spektrumunda görünen $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (3241 cm^{-1}) pikinin 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (**39**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması alkin-kumarin bileşiğinin iyodo-ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat ile çapraz kenetleme reaksiyonu sonucu sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.146. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyaninato indiyum(III)asetat (39) bileşiğinin DMF içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumu

(39) bileşiğinin DMF içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 702 nm'de ($\log \epsilon = 5.21$) maksimum absorpsiyon bandı, 639 nm'de ($\log \epsilon = 4.59$) omuz ve 354 nm'de ($\log \epsilon = 5.45$) Soret bandı gözlenmiştir.



Şekil 2.147. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino] ftalosiyanatindiyum(III)asetat (**39**) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumu

(**39**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1967.96 [M]⁺, 1985.44 [M+H₂O]⁺ ve 2062.36 [M-OAc+DHB]⁺ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

3. BULGULAR VE SONUÇ

Bu doktora tezi kapsamında, 4-nitroftalimit (1), 4-nitroftalamit (2), 4-nitroftalonitril (3), 3-nitroftalikanhidrit (4), 3-nitroftalimit (5), 3-nitroftalamit (6), 3-nitroftalonitril (7), 4,5-dikloroftalikanhidrit (8), 4,5-dikloroftalimit (9), 4,5-dikloroftalamit (10), 4,5-dikloroftalonitril (11) başlangıç bileşikler sentezlenmiştir. 4-(hidroksietil)fenol bileşiğinin 4-nitroftalonitril (3), 3-nitroftalonitril (7) ve 4,5-dikloroftalonitril (11) ile reaksiyonu sonucu sırasıyla 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12), 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13), 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) ve 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşikler sentezlenip saflaştırılmıştır. Daha sonra 4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (16), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (17) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoindiyum(III)klorür (18); 3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13) bileşiğinden 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (19), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (20) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoindiyum(III)klorür (21); 5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (22), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (23) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoindiyum(III)klorür (24); 4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15) bileşiğinden; 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanın (25), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoçinko(II) (26) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanınatoindiyum(III)klorür (27) bileşikler sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

Ayrıca 2,4-dihidroksibenzaldehit ile *p*-tiyometilfenilasetik asitin reaksiyonundan 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28), 7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28)

bileşiğinin 4-nitroftalonitril (3), 3-nitroftalonitril (7) ve propargil bromür ile reaksiyonlarından sırasıyla 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (29), 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (30) ve 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (31) bileşikleri sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır, daha sonra; 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (29) bileşiğinden, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato çinko(II) (32) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (33); 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (30) bileşiğinden, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (34) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (35); 4-iyodoftalonitril bileşiğinden, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[iyodo]ftalosiyanimato çinko(II) (36) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[iyodo]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (37) ve bu bileşiklerin 7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (31) ile reaksiyonundan (sonogashira çapraz kenetleme) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoçinko(II) (38) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimatoindiyum(III)asetat (39) bileşikleri sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Elde edilen kumarin ve ftalonitril türevlerinin karakterizasyonu FT-IR, UV-Visible, Floresans, ¹H-NMR ve kumarin türevleri için ek olarak kütle spektroskopisi kullanılarak, ftalosiyaniminler ise FT-IR, UV-Visible ve MALDİ-TOF kütle spektroskopisiyle yapılmıştır.

Sentezlenen ve karakterize edilen hidroksi grubu bulunduran ftalosiyaniminlerin (16-27) tüm agregasyon, singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi ve floresans kuantum verim hesapları DMSO çözücüsü içerisinde, kumarin grubu bulunduran ftalosiyaniminlerin (32, 33, 34, 35, 38, 39) ise DMF çözücüsü içerisinde ölçümleri yapılmıştır. Çalışılan ftalosiyanimin bileşiklerinden indiyum metalli ftalosiyaniminlerin ise floresans spektrumunda emisyon vermediklerinden dolayı floresans ile ilgili ölçümleri yapılamamıştır.

Bu çalışma ile ftalosiyanimin iskeletine farklı gruplar (iyot, kumarin, fenol) süstitüe edilerek elde edilen bileşiklerin karakterizasyonu yapılmış ve fotofizikokimyasal özellikleri incelenmiştir.

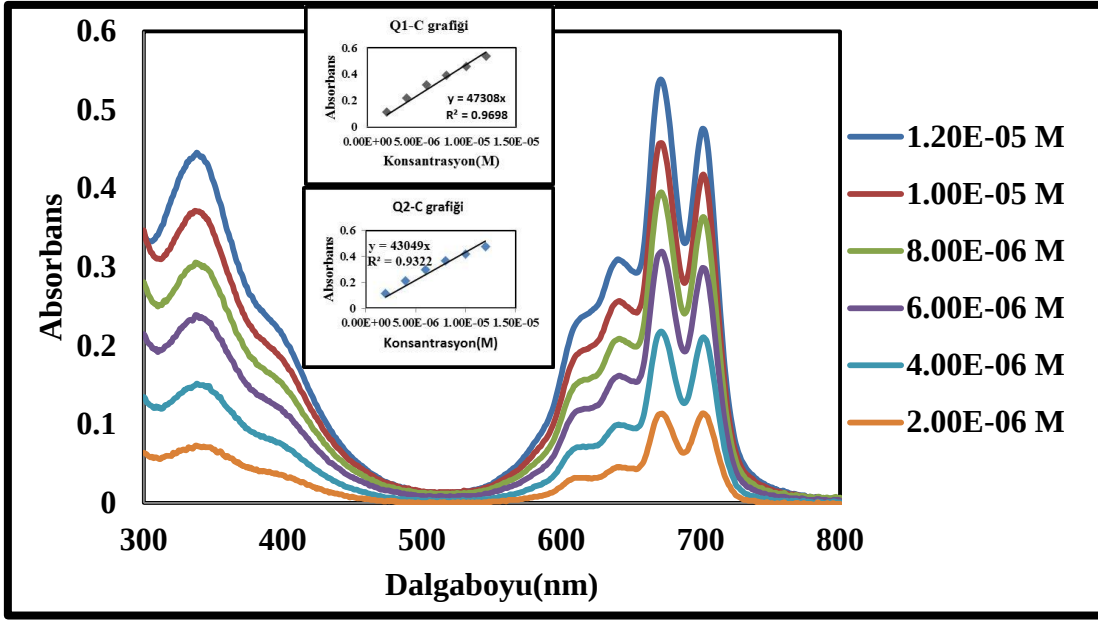
3.1. Deneysel Sonuçlar

3.1.1. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi

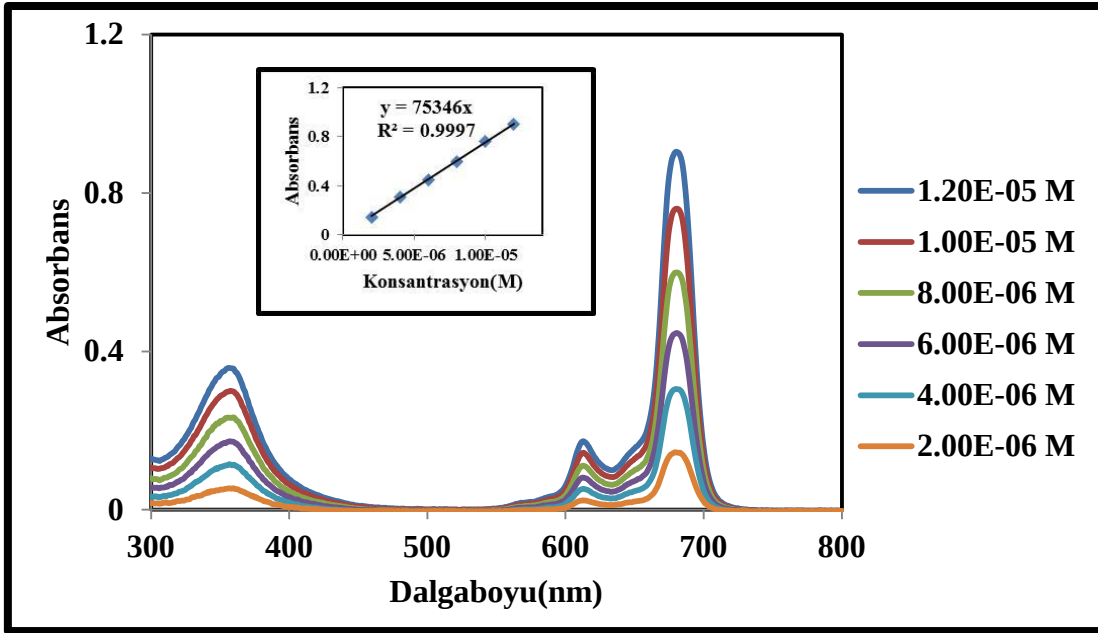
Bu doktora çalışmasında sentezlenip karakterizasyonu tamamlanan iyot grubu (36, 37), hidroksil grubu (16-27) ve kumarin grubu (32, 33, 34, 35, 38, 39) içeren ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapi de kullanılabilirliğinin anlaşılması için agregasyon, singlet oksijen, fotobozunma ve floresans ölçümleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Fotofiziksel özellikleri arasında floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri; fotokimyasal özellikleri arasında singlet oksijen kuantum verimleri ve fotobozunma kuantum verimleri bulunmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması sırasında UV-Visible ve floresans spektrofotometre ölçümlerinden yararlanılmıştır.

3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri

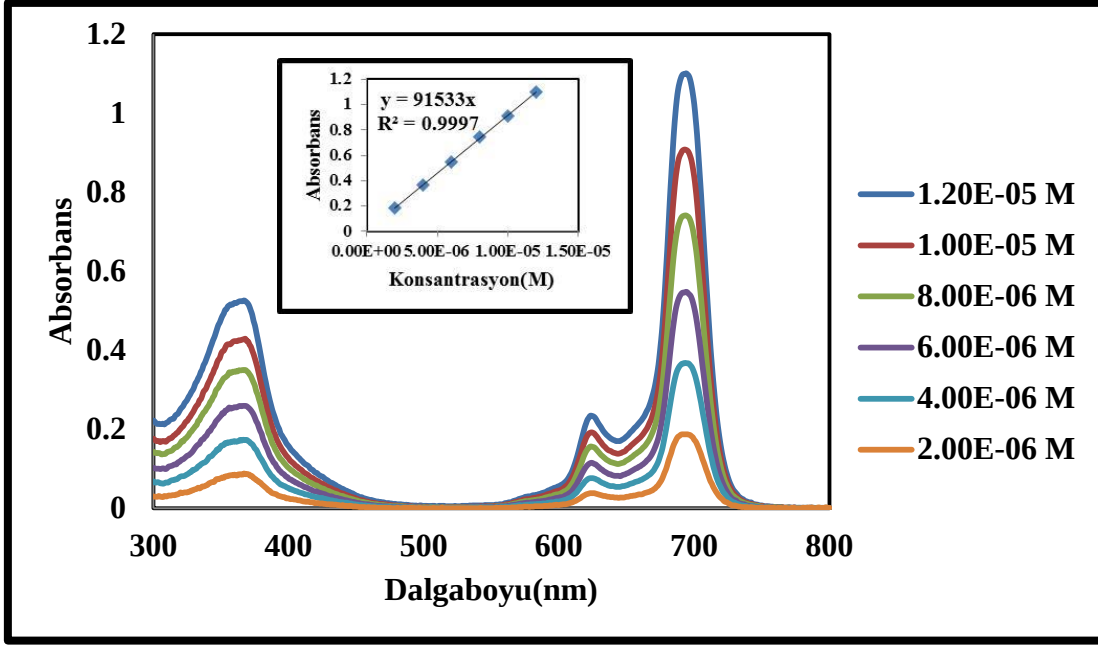
Bu çalışmada sentezlenen hidroksil grubu bulunduran ftalosiyanın bileşiklerinin (16-27) DMSO içerisinde, iyot (36, 37) ve kumarin grubu (32, 33, 34, 35, 38, 39) bulunduran ftalosiyanın bileşiklerinin ise DMF içerisinde değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi. Alınan UV-Visible grafiklerinden elde edilen sonuçlardan Lambert-Beer eşitliği kullanılarak molar absorpsiyon katsayıları hesaplanmış aynı zamanda bileşiklerin UV-Visible ölçümlerinin yapıldığı çözücülerde agregat olmadığına kanaat getirilmiştir.



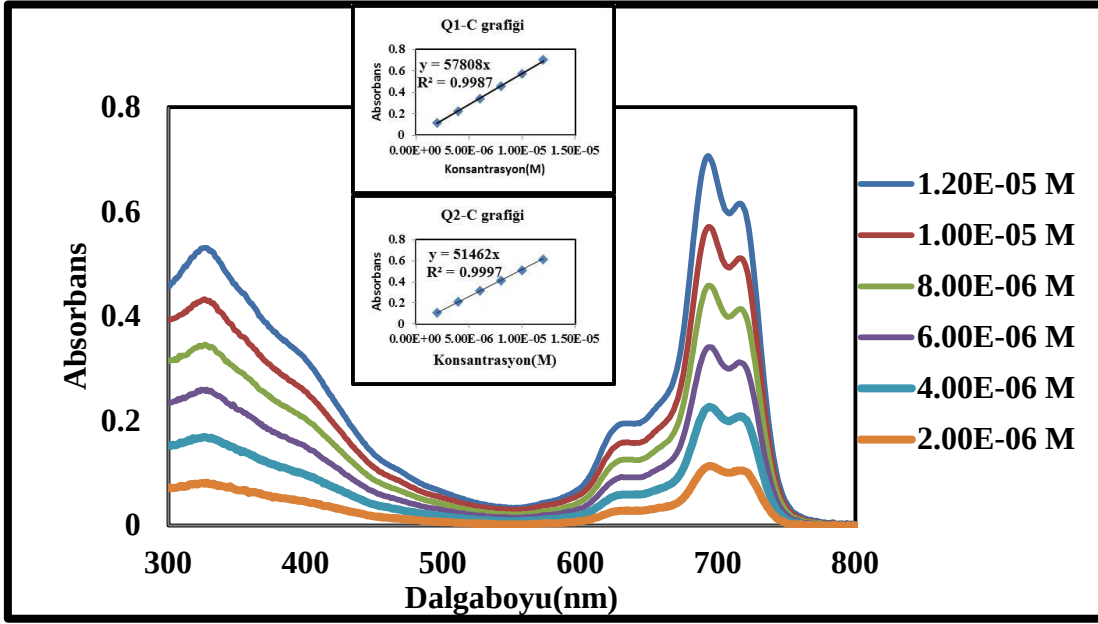
Şekil 3.1. (16) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



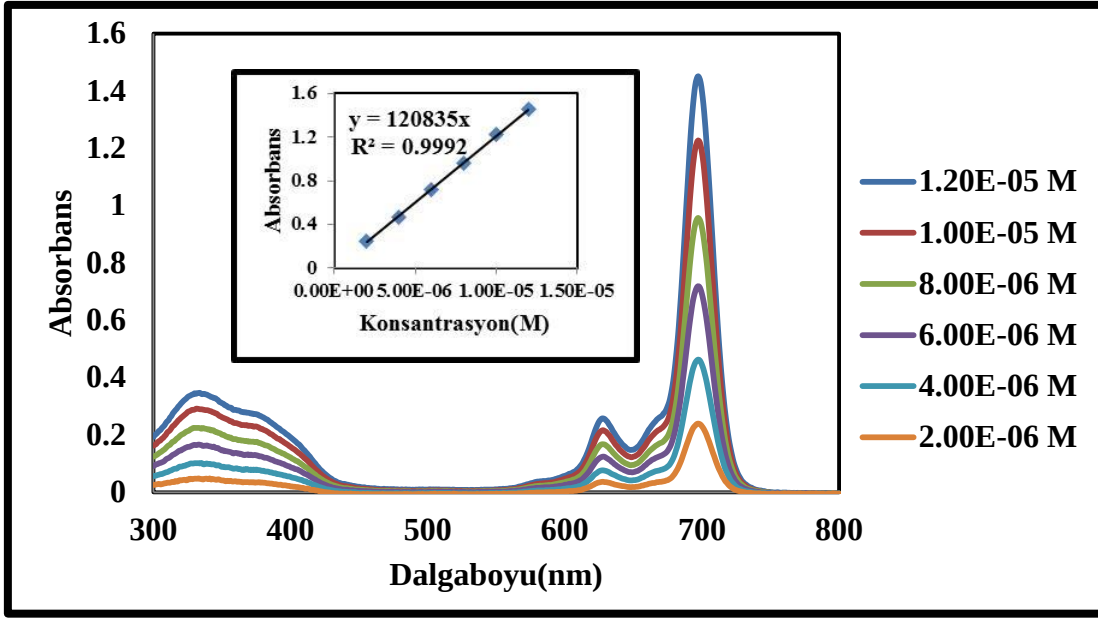
Şekil 3.2. (17) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



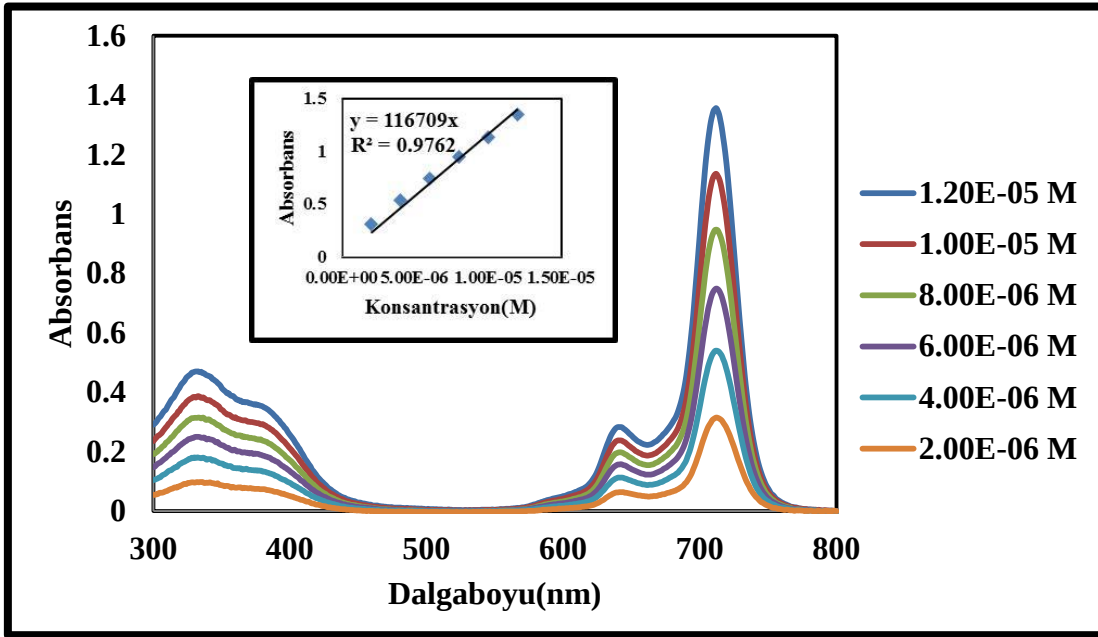
Şekil 3.3. (18) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



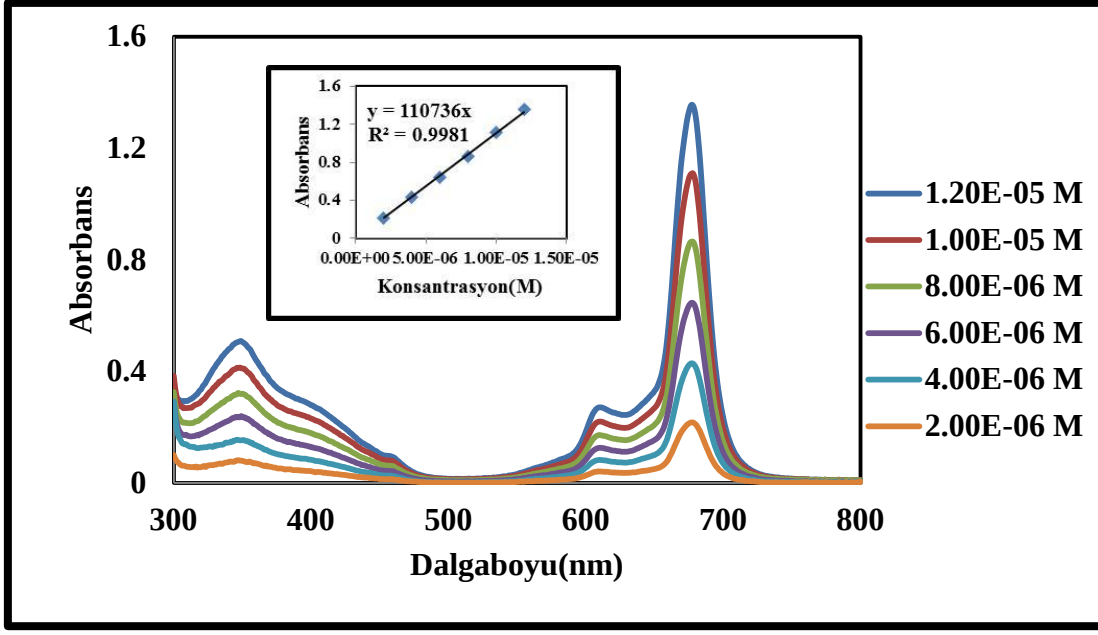
Şekil 3.4. (19) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



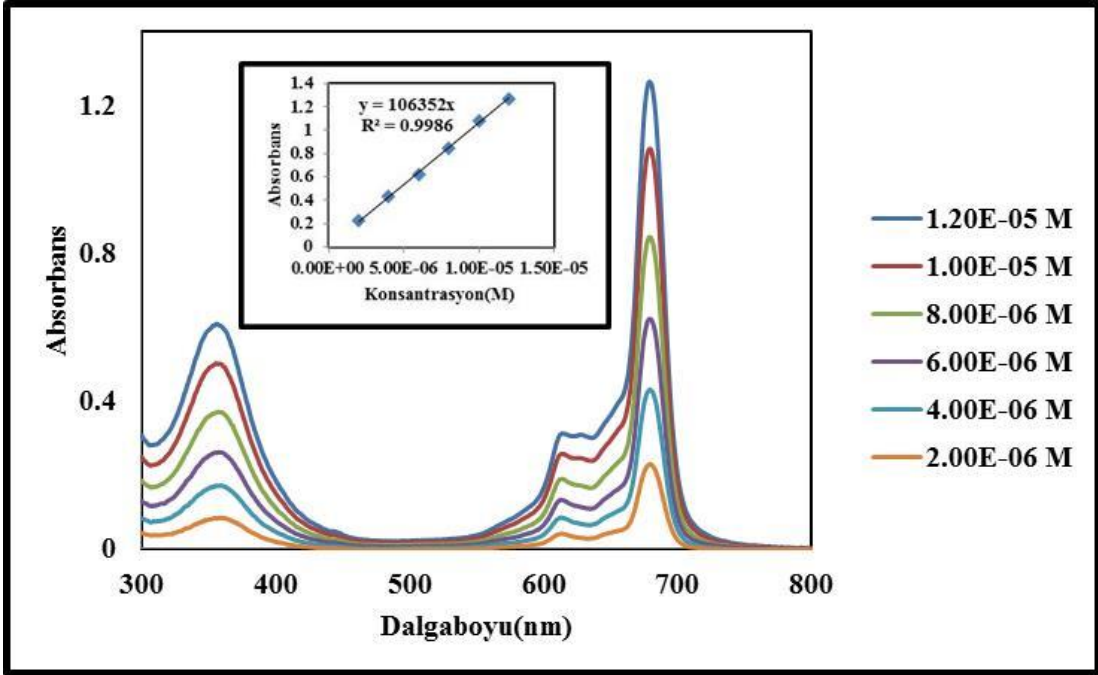
Şekil 3.5. (20) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



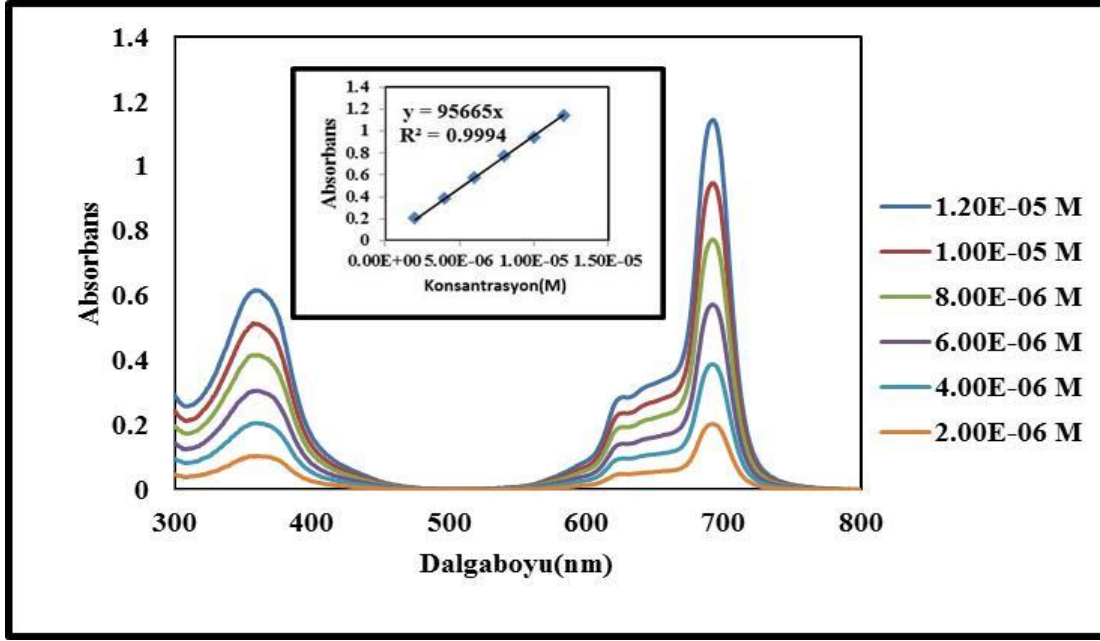
Şekil 3.6. (21) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



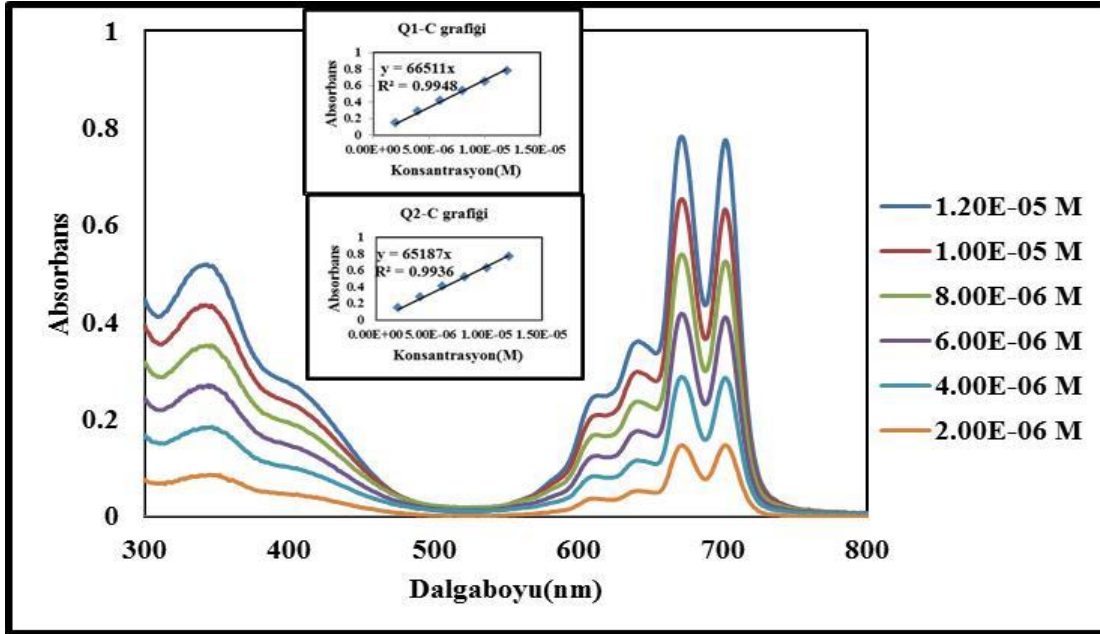
Şekil 3.7. (22) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsünde alınan UV-Visible spektrumu



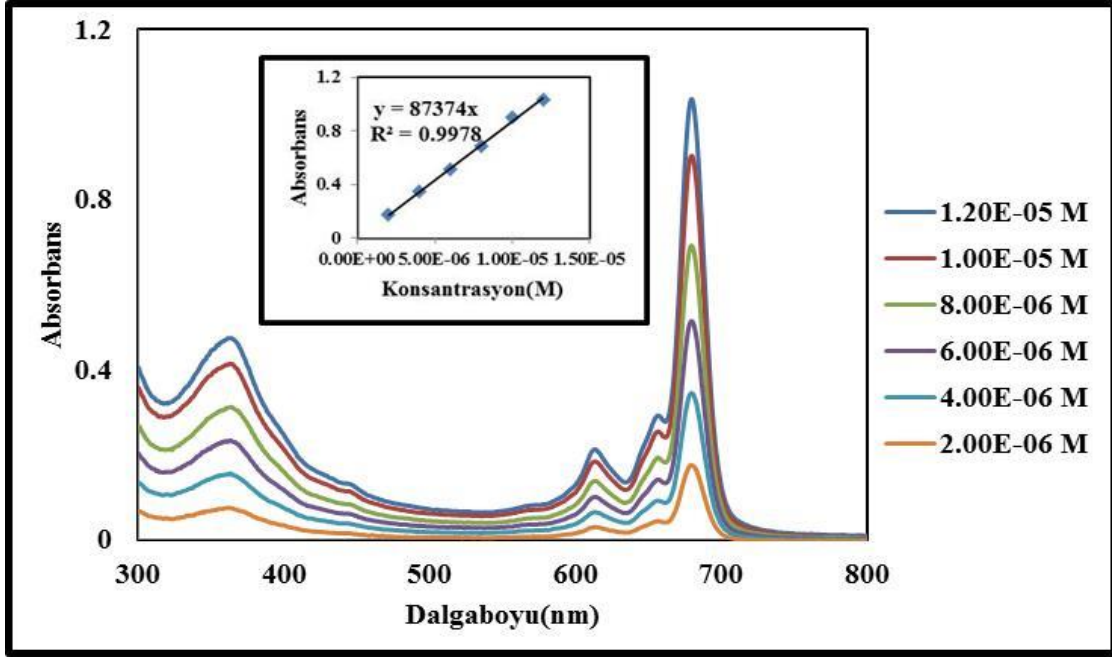
Şekil 3.8. (23) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsünde alınan UV-Visible spektrumu



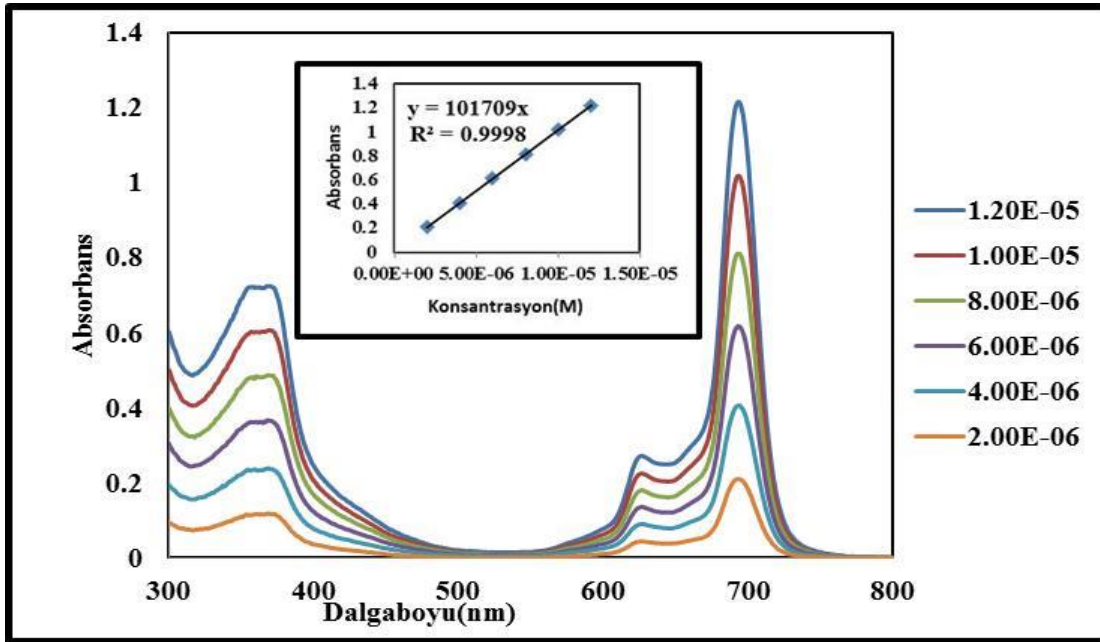
Şekil 3.9. (24) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



Şekil 3.10. (25) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

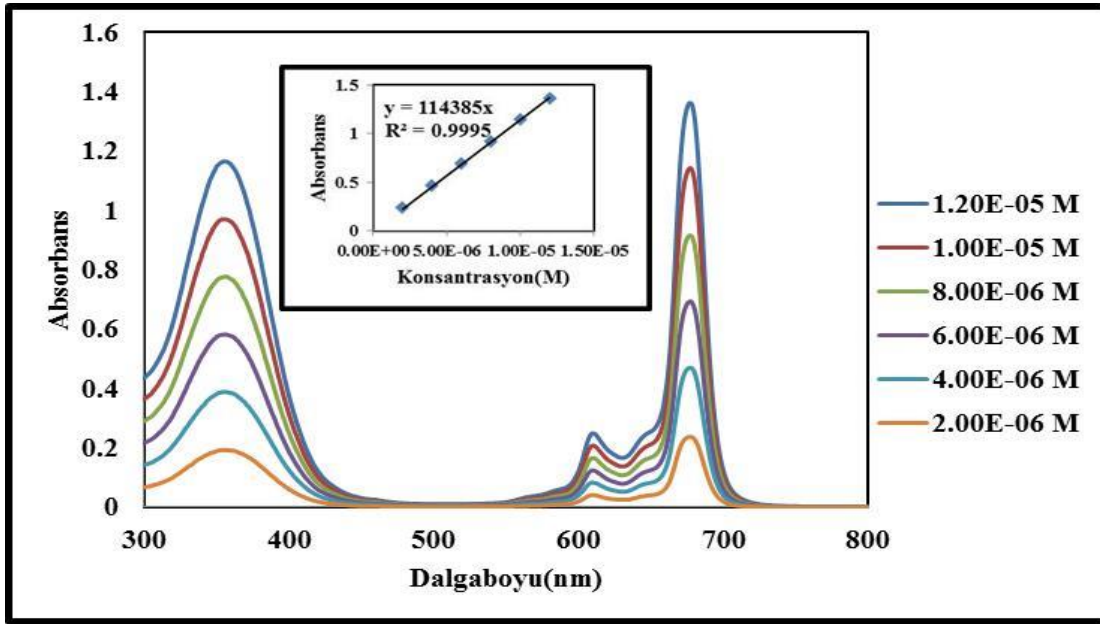


Şekil 3.11. (26) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

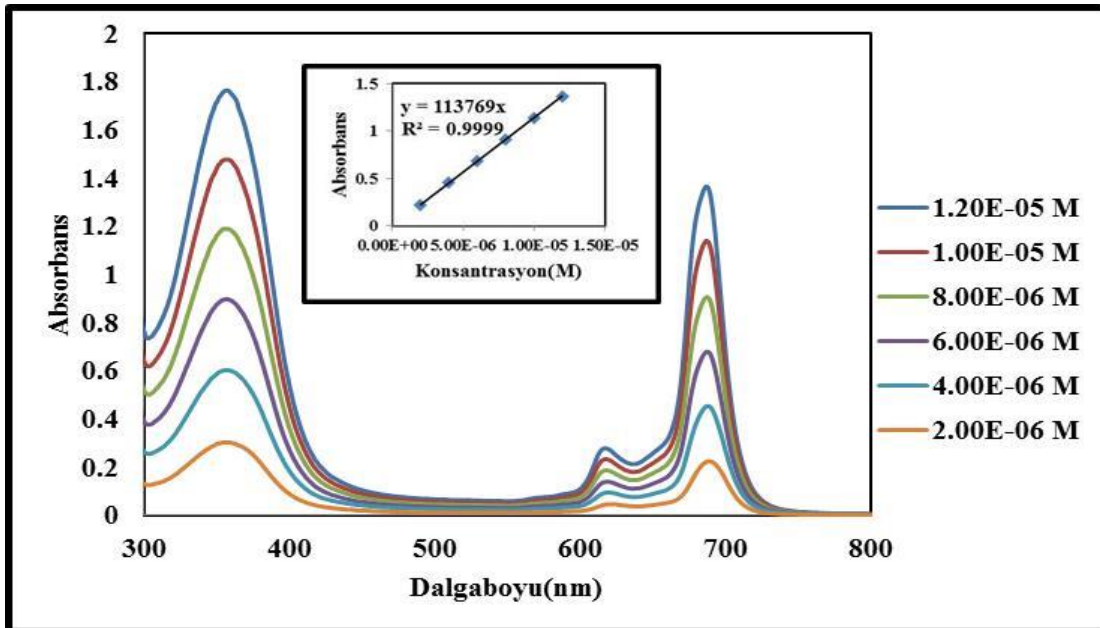


Şekil 3.12. (27) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrum

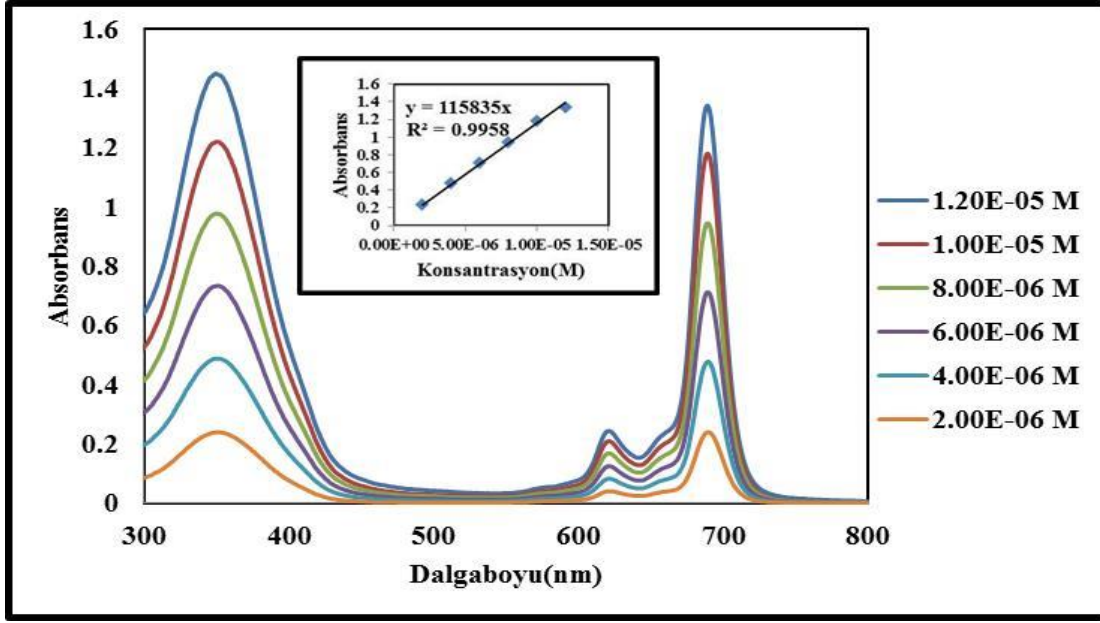
Kumarin substitüenti bulunduran ftalosiyanınlerin agregasyon ölçüm grafikleri



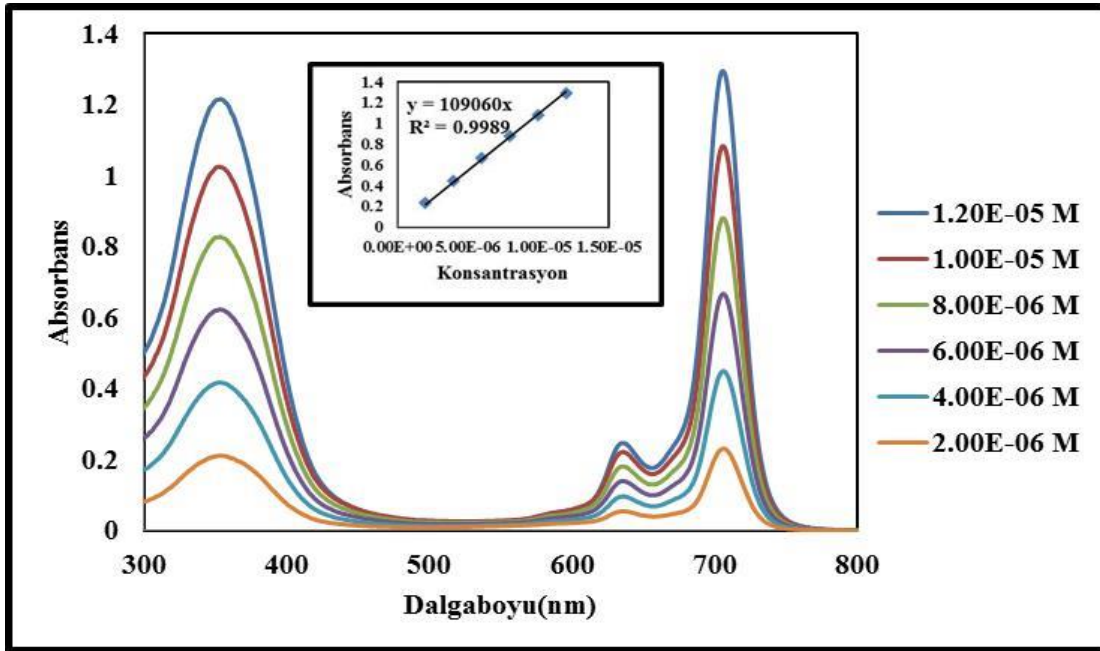
Şekil 3.13. (32) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



Şekil 3.14. (33) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

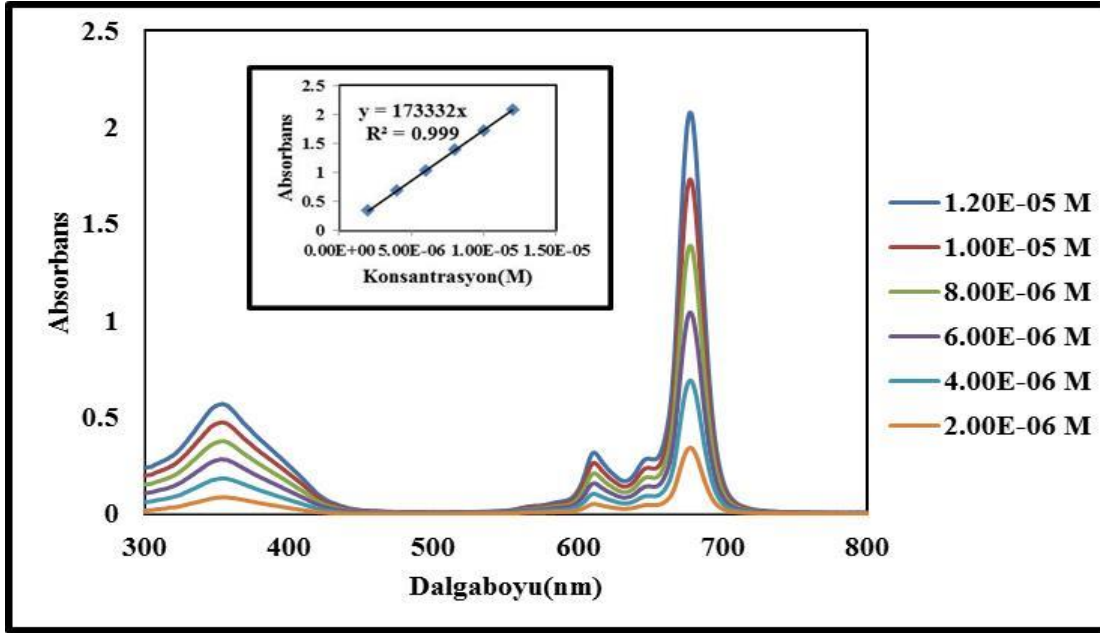


Şekil 3.15. (34) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

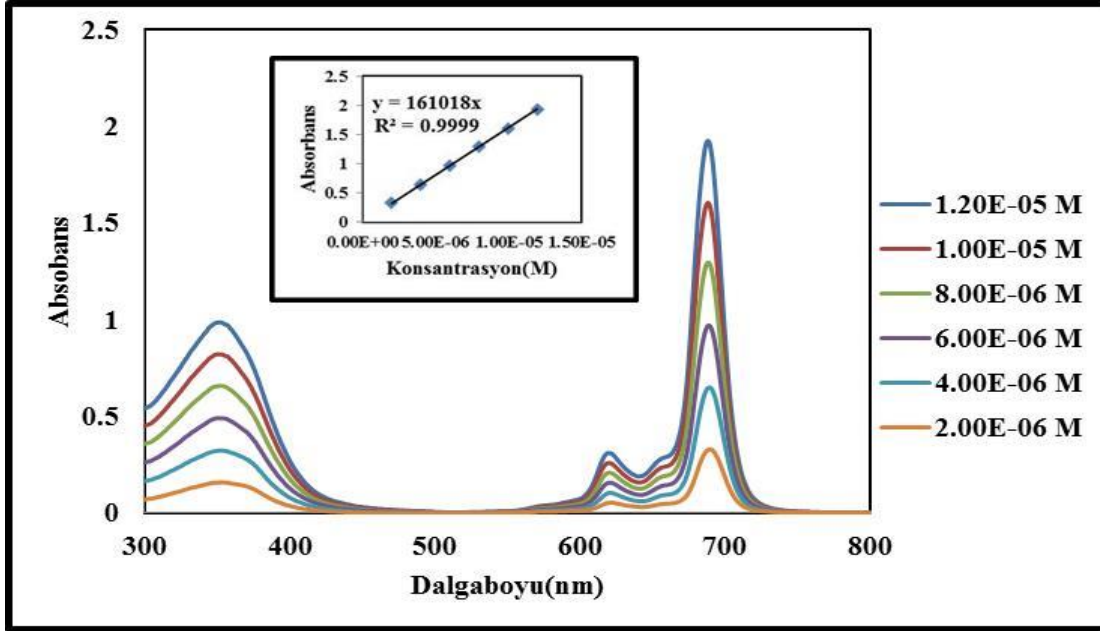


Şekil 3.16. (35) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

İyot substitüenti bulunduran ftalosiyanın agregasyon ölçüm grafikleri

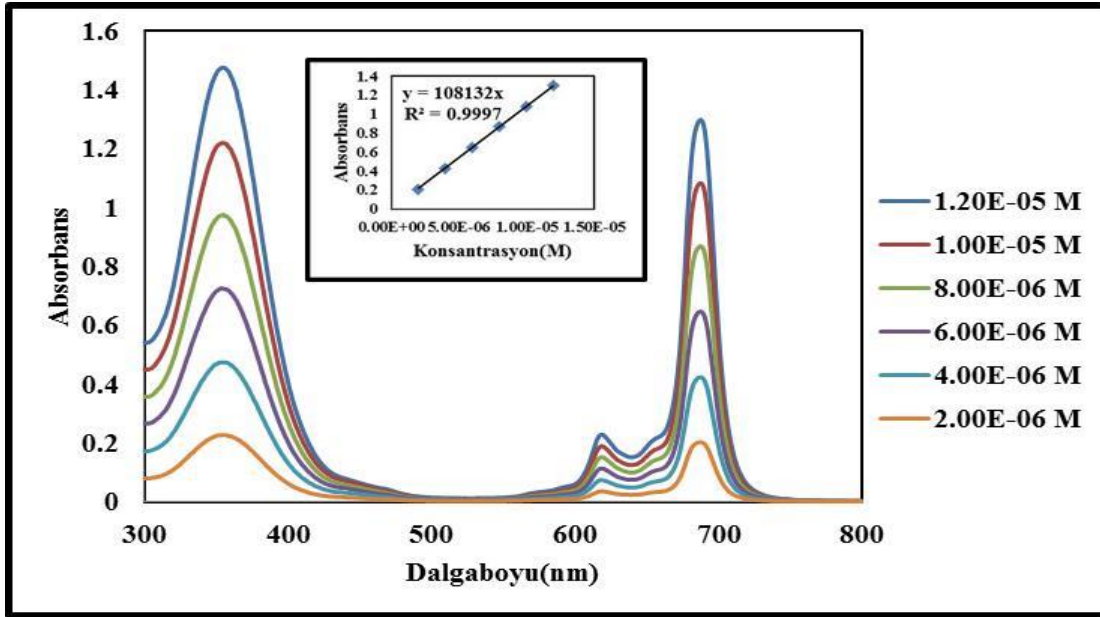


Şekil 3.17. (36) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

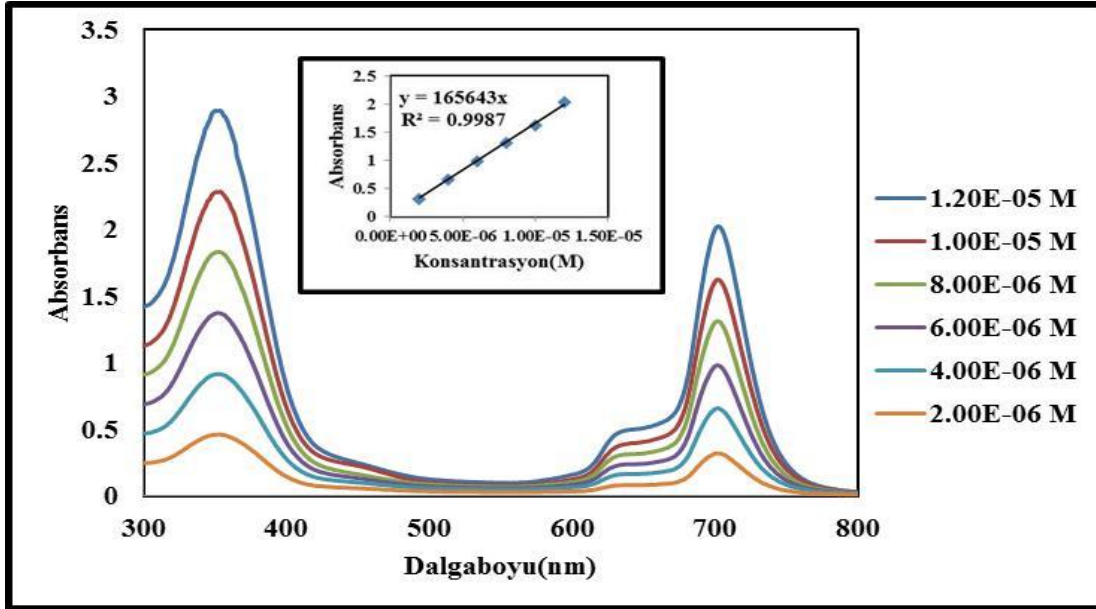


Şekil 3.18. (37) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

Sonogashira çapraz kenetleme ürünü kumarin substitüenti bulunduran ftalosiyaninlerin agregasyon ölçüm grafikleri



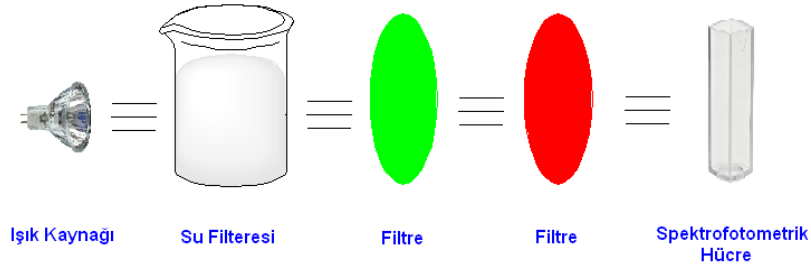
Şekil 3.19. (38) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



Şekil 3.20. (39) bileşiğinin farklı derişimlerde (12×10^{-6} - 2×10^{-6} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

3.1.1.2. Fotokimyasal ölçümler

Fotokimyasal ölçümler için; ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba, ışığı filtrelemek için su filtresi ve ölçülecek ftalosiyanin bileşiği için istenilen dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla 670 nm'lik veya 700 nm'lik ışığı geçirebilen bir filtre kullanılmıştır.



Şekil 3.21. Fotofizikokimyasal ölçümlerin yapıldığı düzeneğin şeması

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ})

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerin 1×10^{-5} M konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı ve sonra içerisine 3×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan singlet oksijene duyarlı bir bileşik (quencher) olan 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edildi. Daha sonra bu karışım belli zaman aralıklarıyla 2.115×10^{15} foton/(s.cm²) şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak UV-Visible spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm'deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. Ve aşağıdaki formülden yararlanılarak singlet oksijen kuantum verimi hesaplandı.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{std} \frac{R \cdot I_{abs}^{std}}{R^{std} \cdot I_{abs}}$$

Φ_{Δ} : Singlet oksijen kuantum verimi

Φ_{Δ}^{std} : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi [standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği singlet oksijen kuantum verimi DMF için (Φ_{Δ} : 0.56) DMSO için (Φ_{Δ} : 0.67) kullanılmıştır].

R : DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbans değişimi.

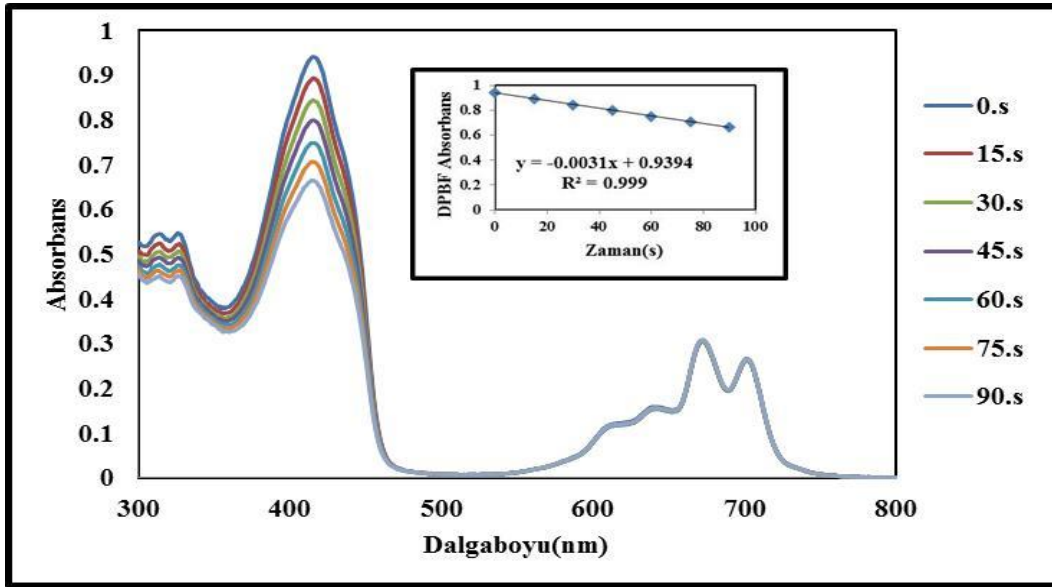
R^{std} : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimi.

I_{abs} : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.

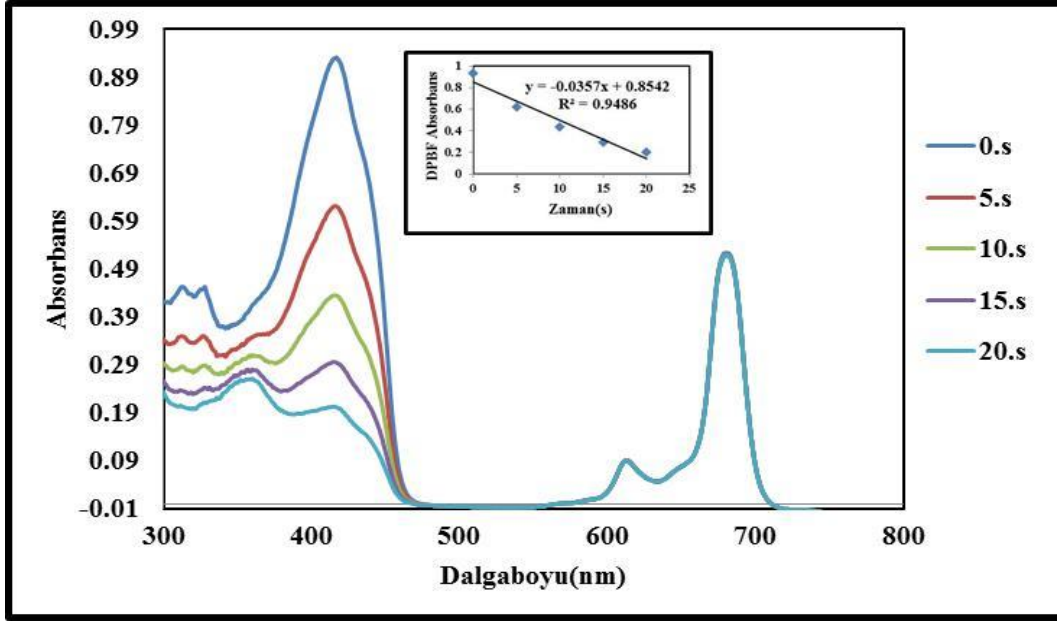
I_{abs}^{std} : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı.

Şekil 3.22. Singlet oksijen kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları

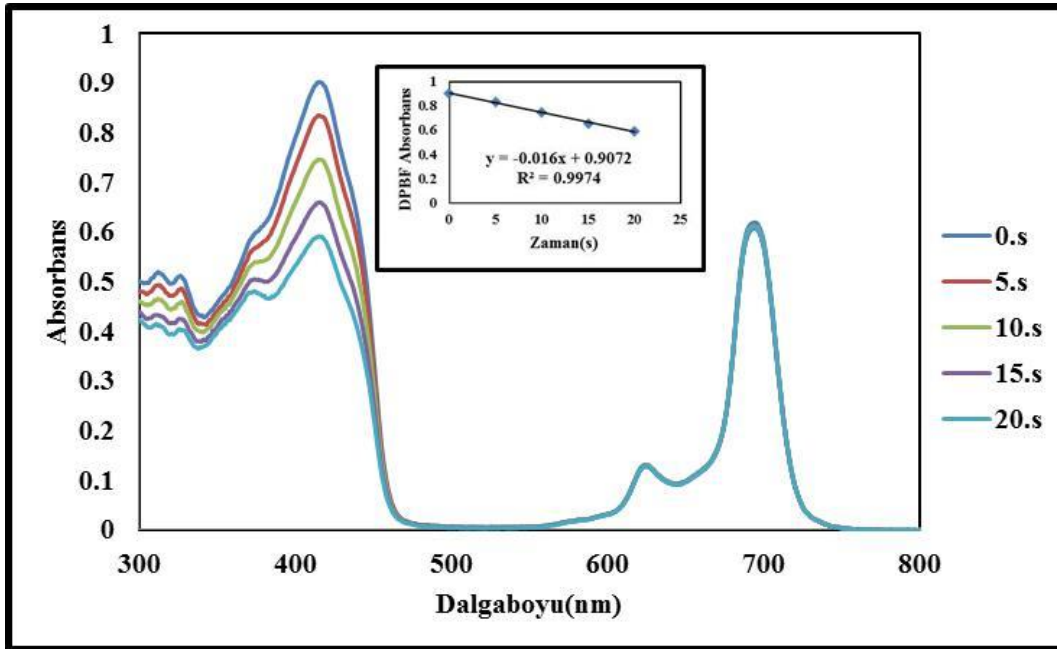
Hidroksi grubu bulunduran ftalosiyanınlerin singlet oksijen grafikleri



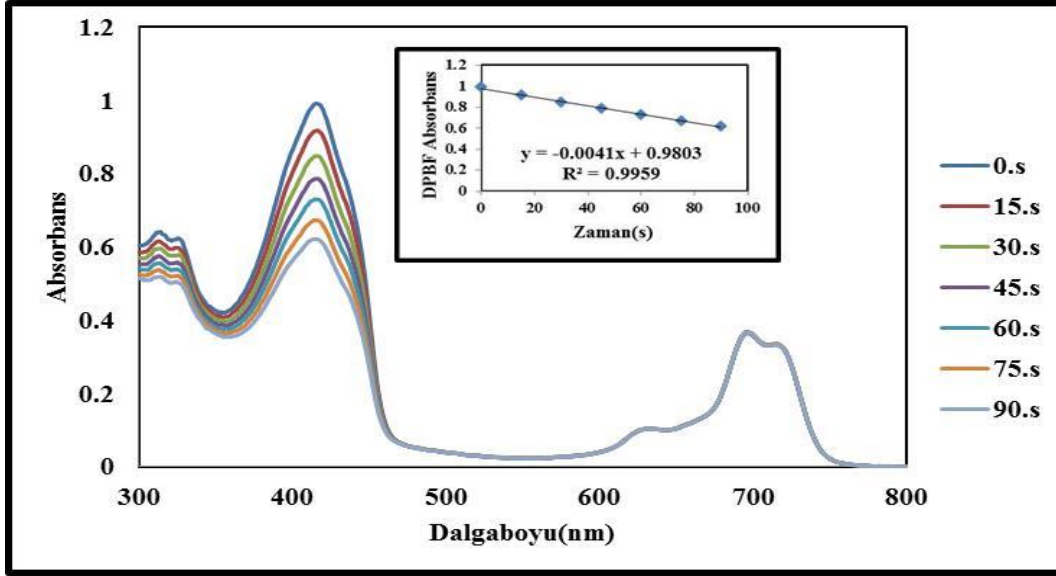
Şekil 3.23. (16) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü:DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



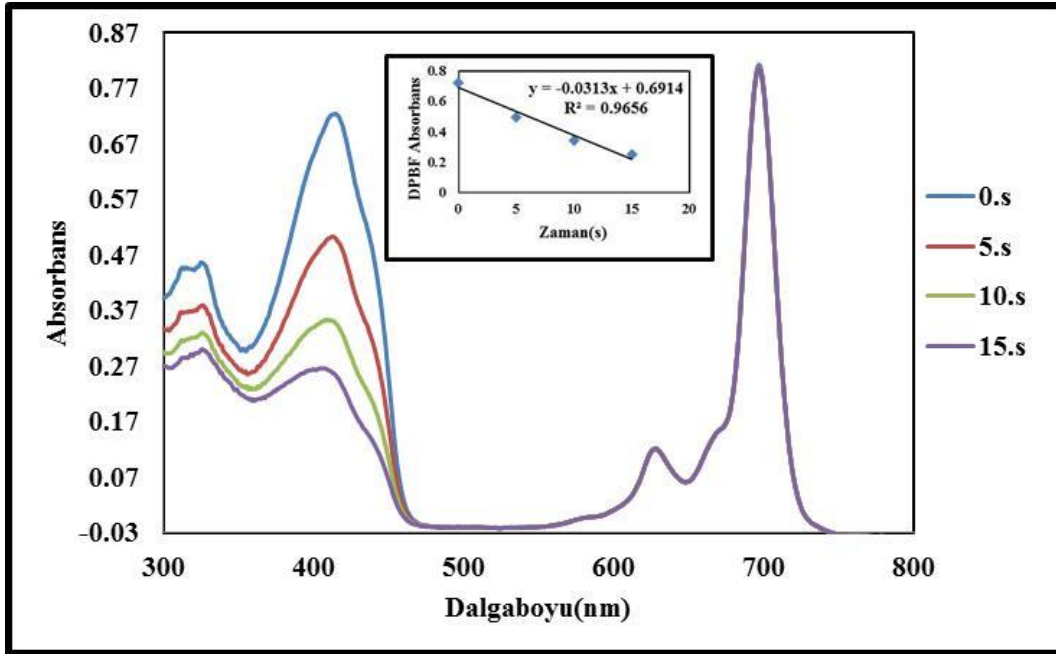
Şekil 3.24. (17) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü:DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



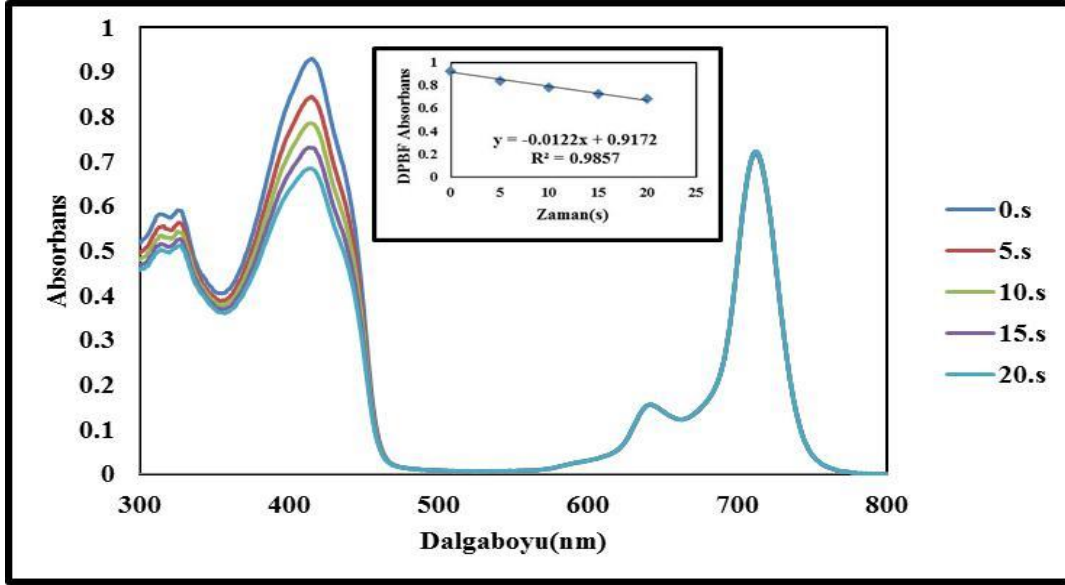
Şekil 3.25. (18) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



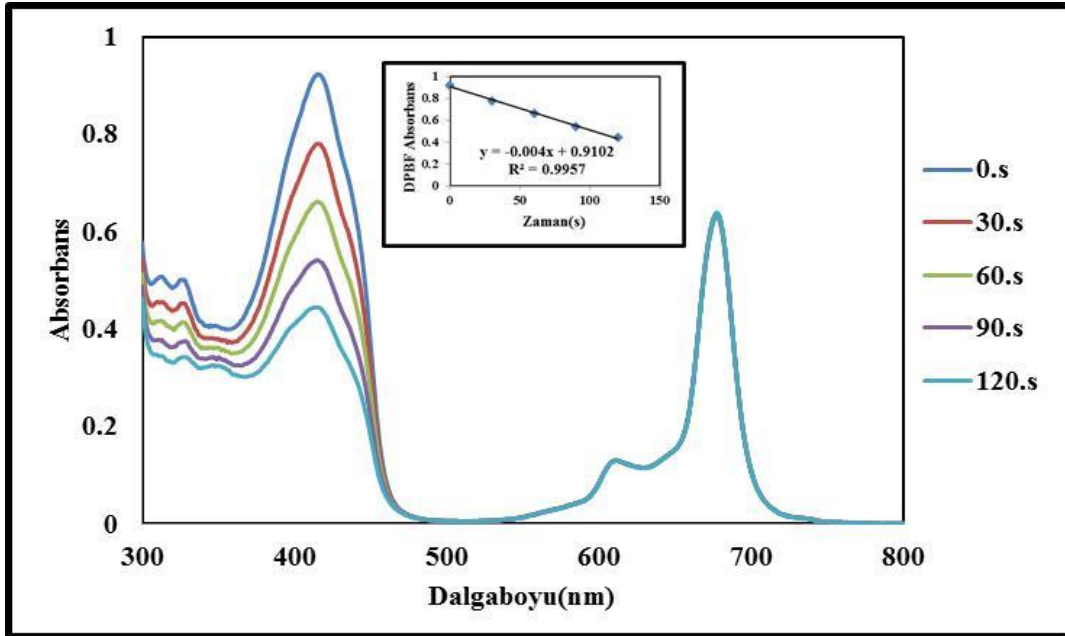
Şekil 3.26. (19) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



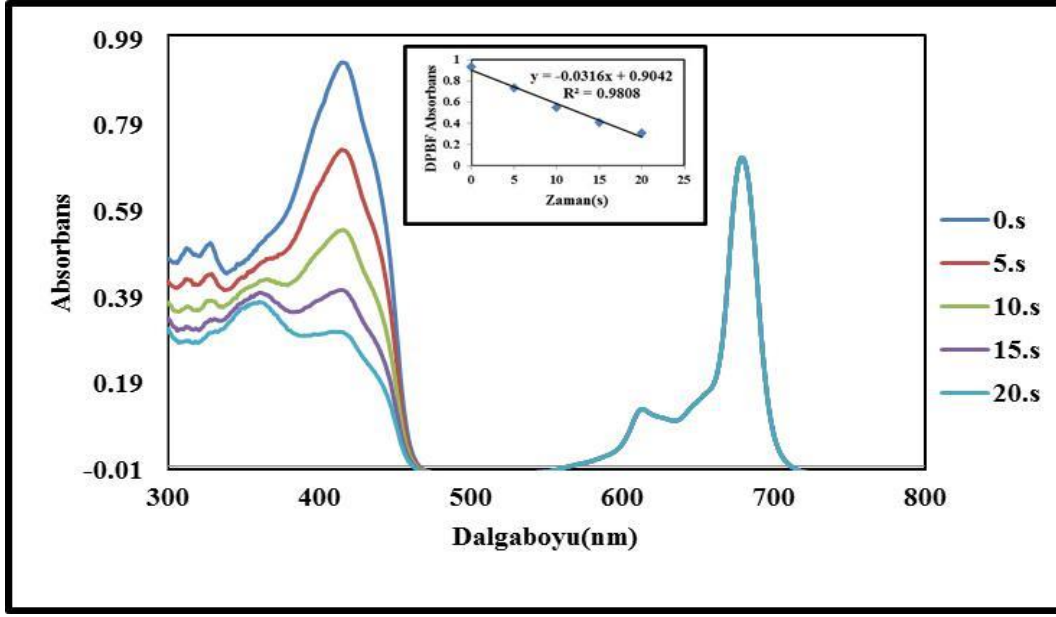
Şekil 3.27. (20) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



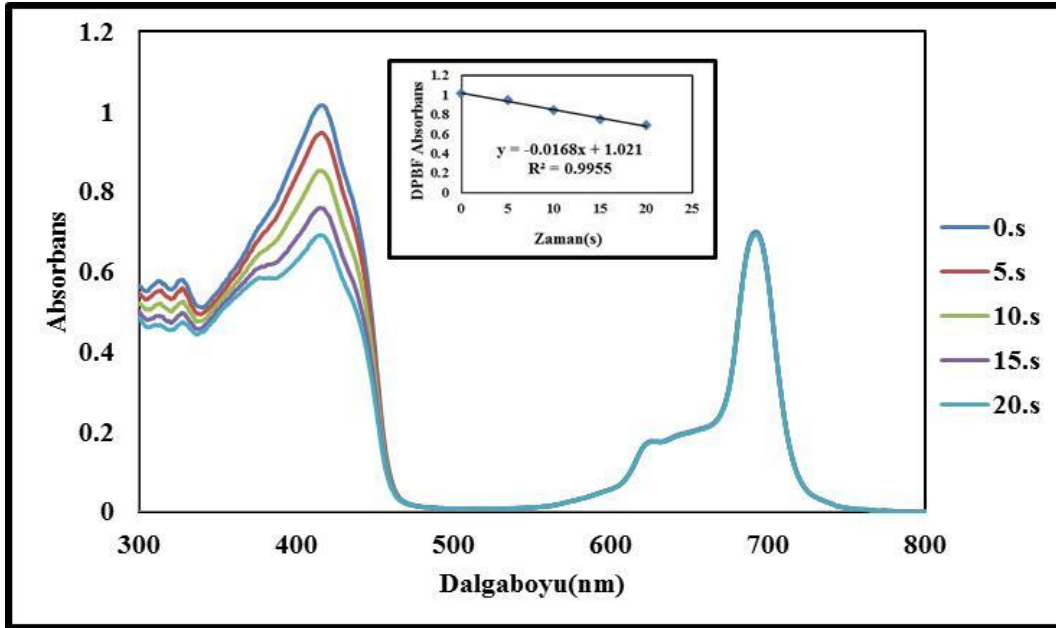
Şekil 3.28. (21) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



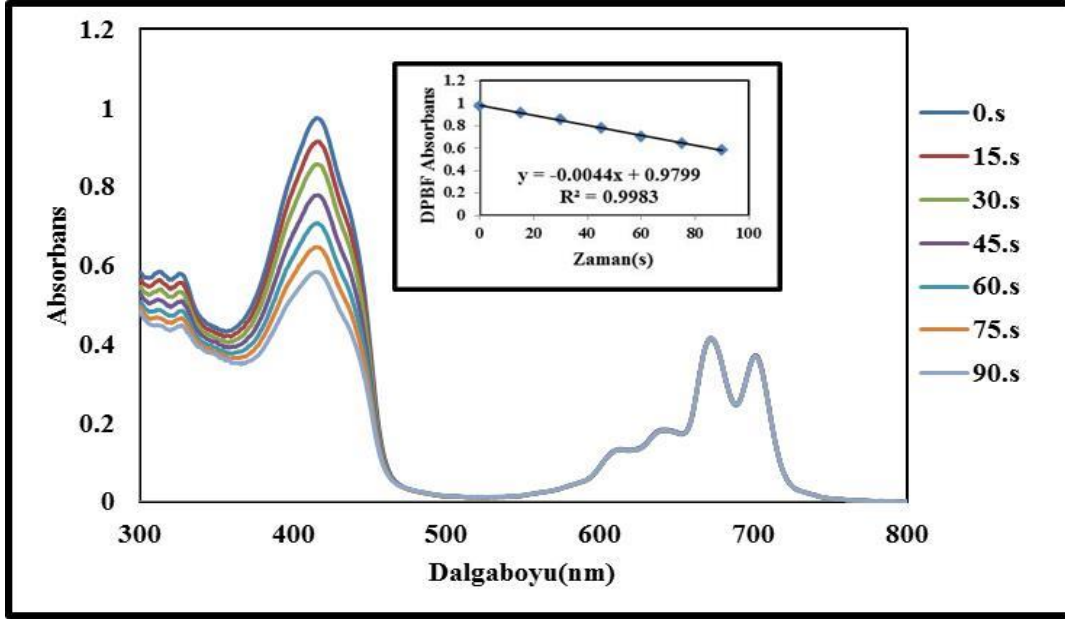
Şekil 3.29. (22) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



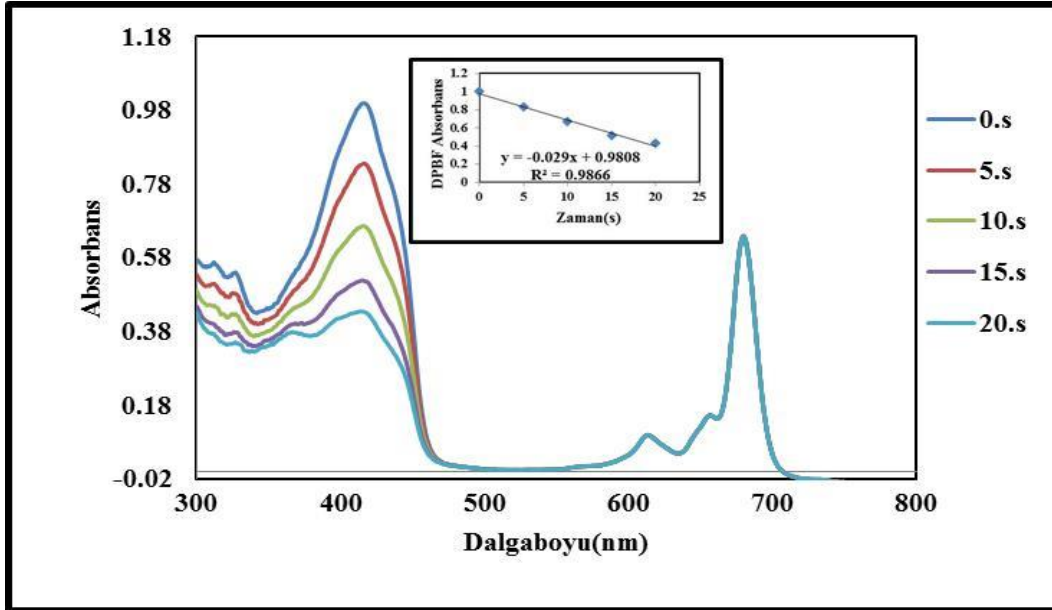
Şekil 3.30. (23) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



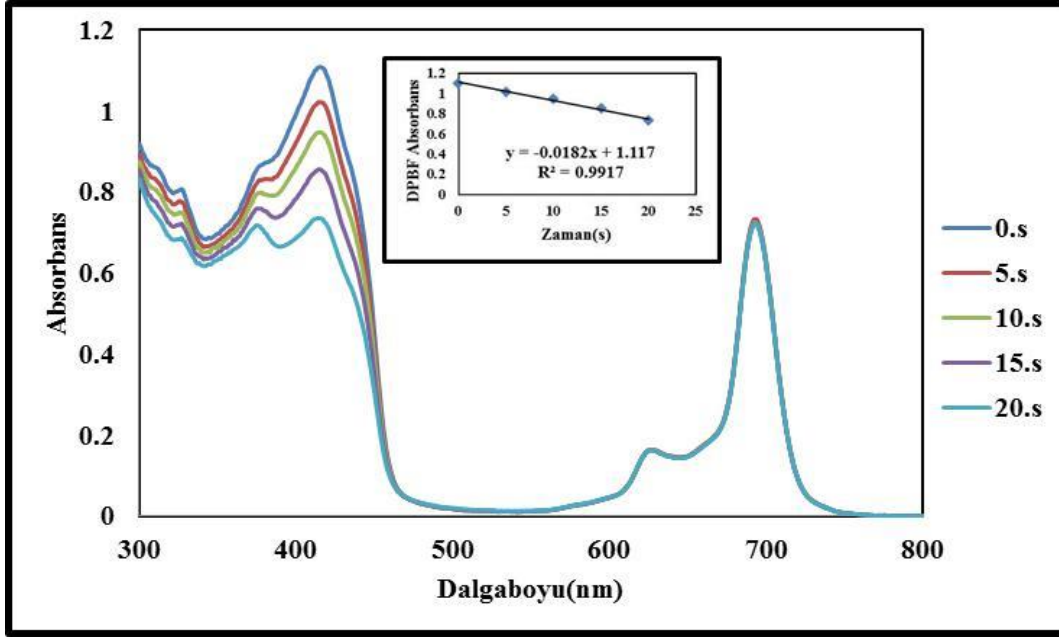
Şekil 3.31. (24) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.32. (25) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

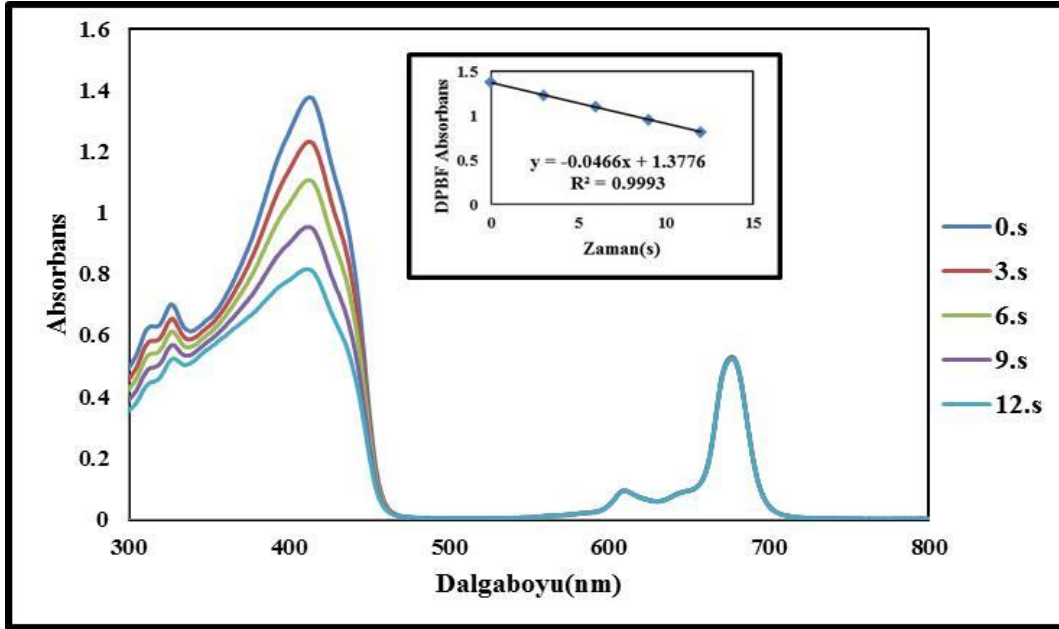


Şekil 3.33. (26) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

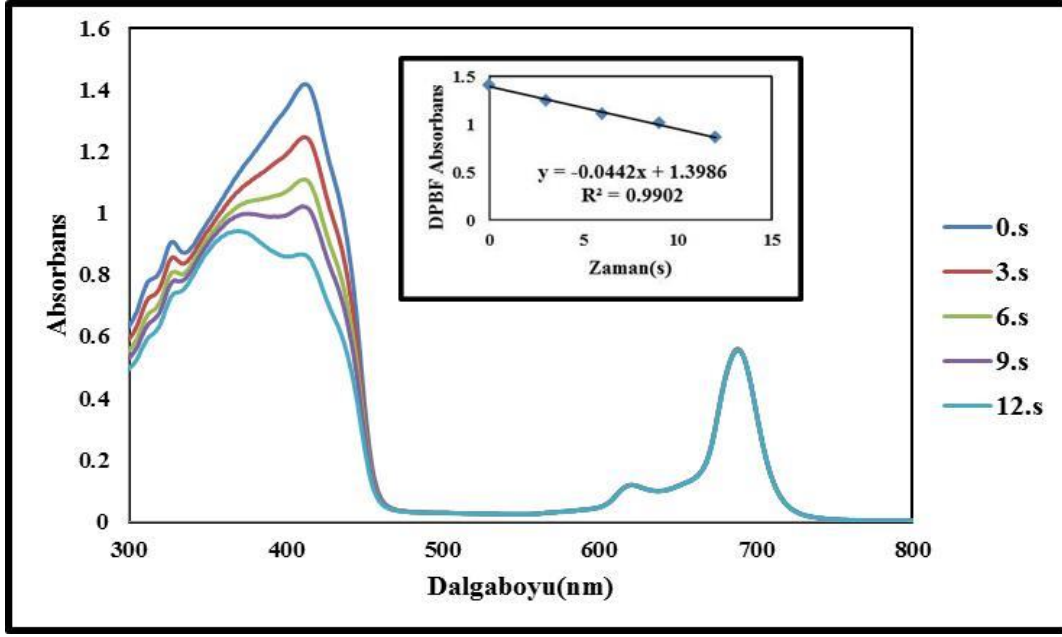


Şekil 3.34. (27) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

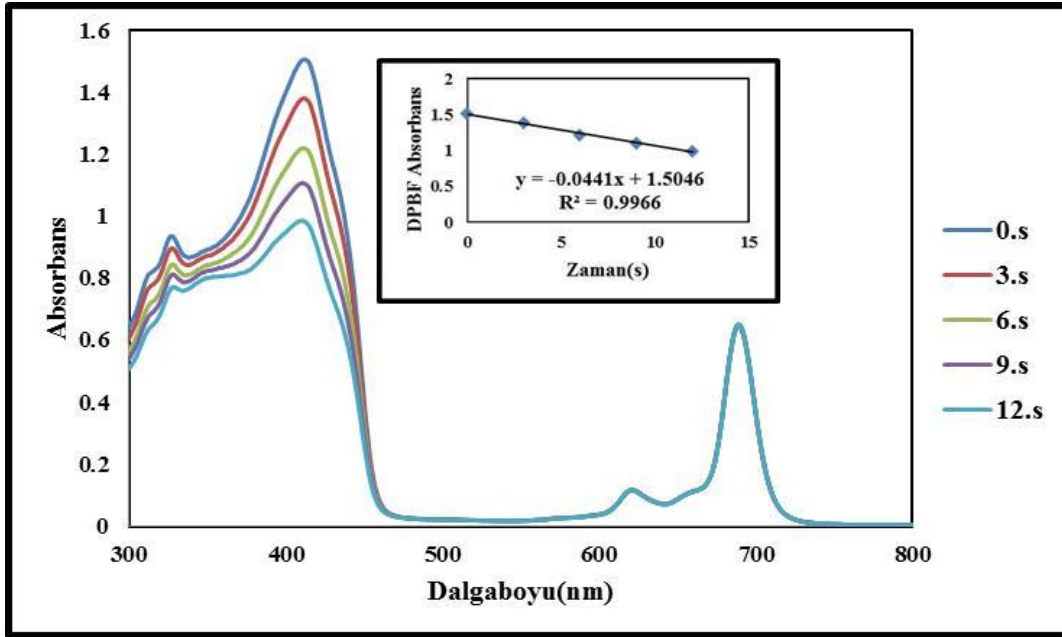
Kumarin substitüenti bulunduran ftalosiyeninlerin singlet oksijen grafikleri



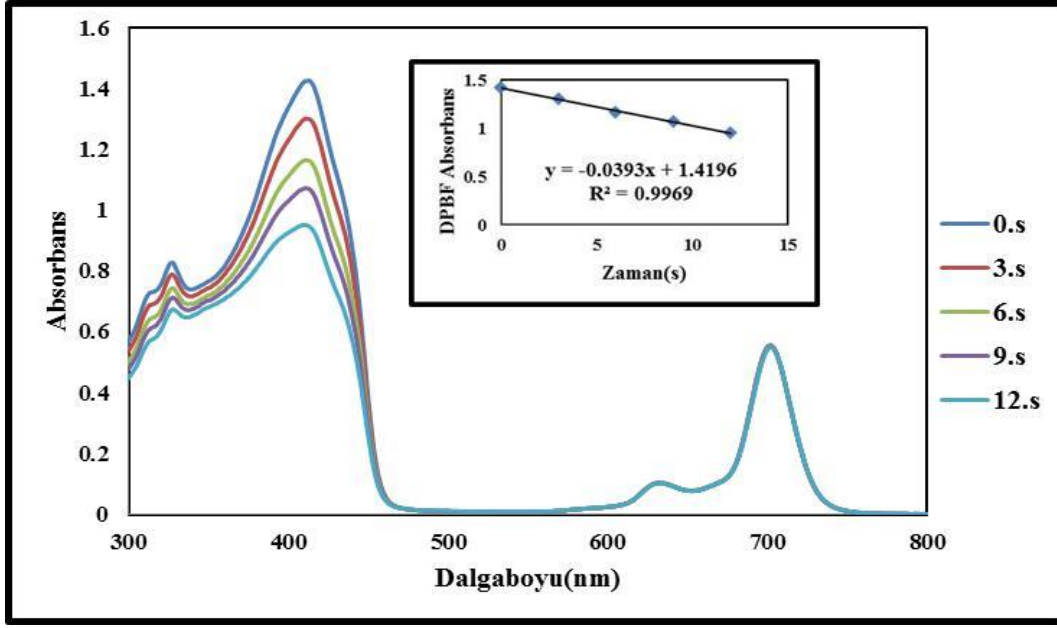
Şekil 3.35. (32) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.36. (33) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

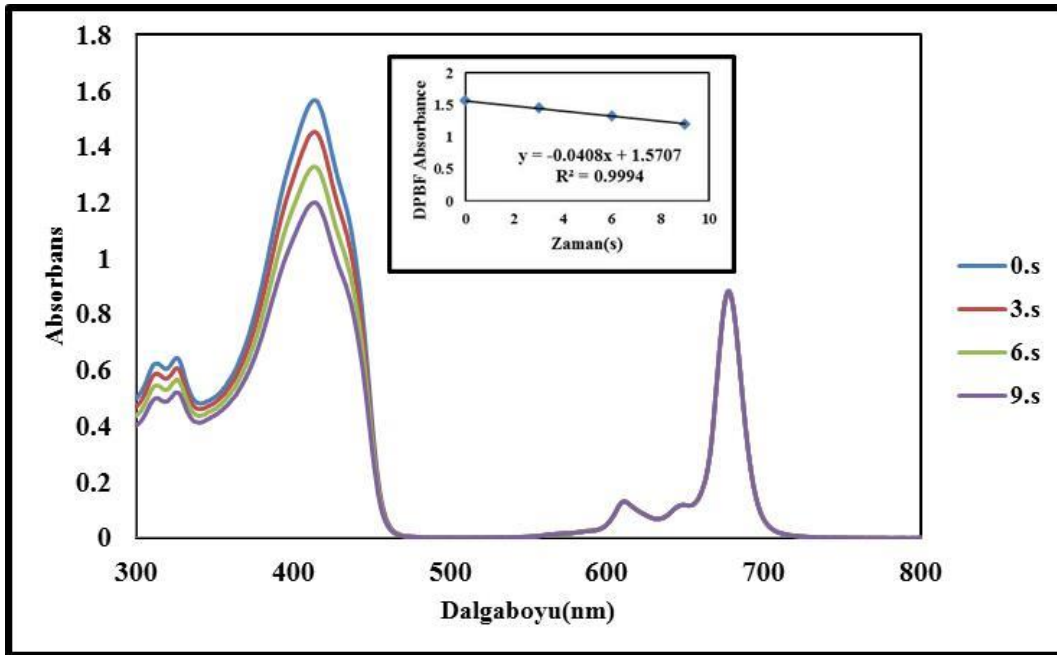


Şekil 3.37. (34) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

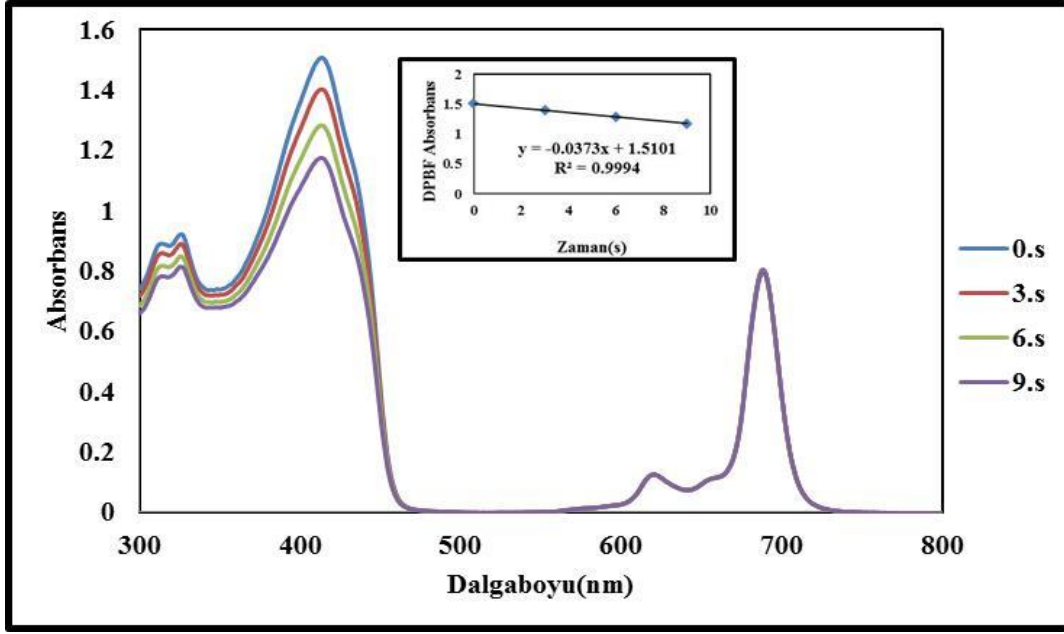


Şekil 3.38. (35) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

İyot substitüenti bulunduran ftalosiyanınların singlet oksijen grafikleri

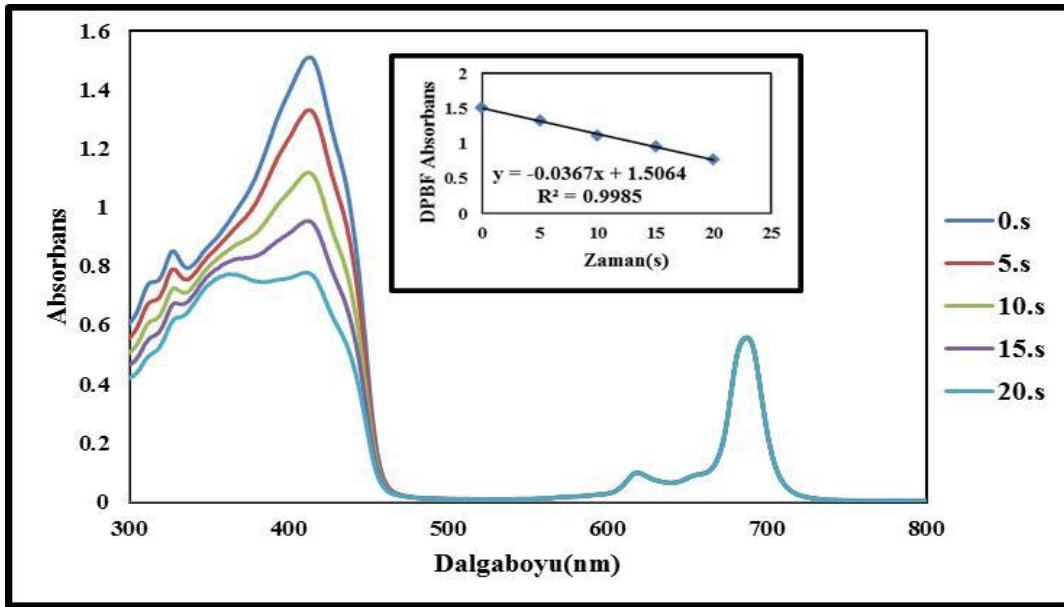


Şekil 3.39. (36) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

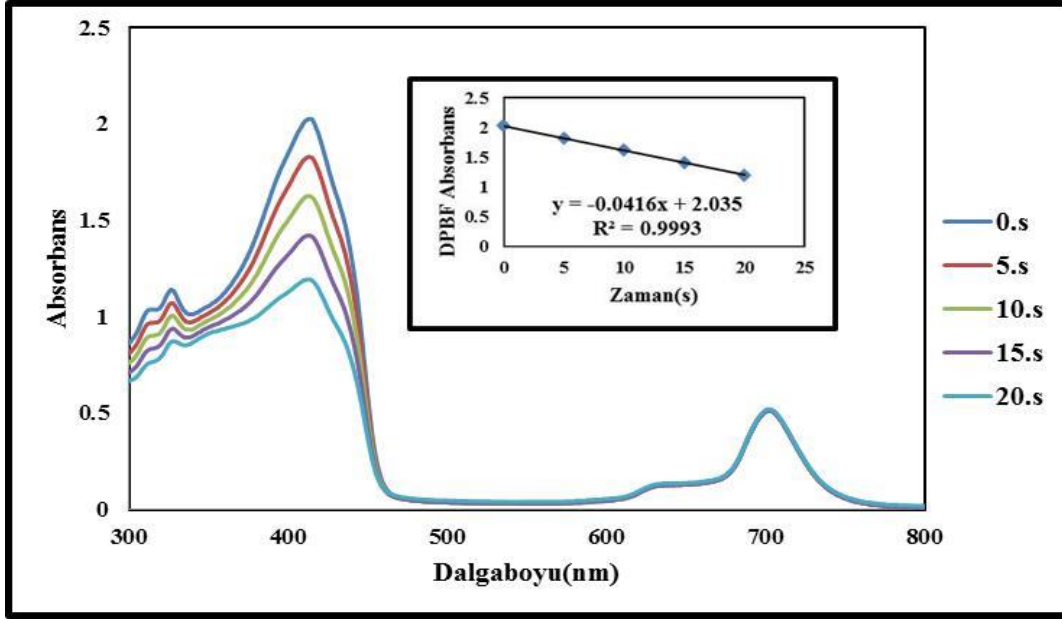


Şekil 3.40. (37) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

Sonogashira çapraz kenetleme ürünü kumarin substitüenti bulunduran ftalosiyanınların singlet oksijen ölçüm grafikleri



Şekil 3.41. (38) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.42. (39) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

Fotobozunma (fotodegradasyon) kuantum verimi (Φ_d)

Bu çalışma ile ftalosiyanin bileşiklerinin (16-27, 32-39) ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmektedir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri (16-27, 32-39) DMSO içerisinde çözüldükten sonra belli zaman aralıklarıyla 7.05×10^{15} foton/(s.cm²) ışığa maruz bırakılıp UV-Visible spektrumları alınmış ve Q bandlarında ki değişimleri incelenmiştir.

$$\Phi_d = \frac{\Delta A}{\Delta t} \cdot \frac{V}{\epsilon} \cdot \frac{1}{I_{abs}}$$

Φ_d : Fotodegradasyon kuantum verimi.

$\frac{\Delta A}{\Delta t}$: Fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değişim.

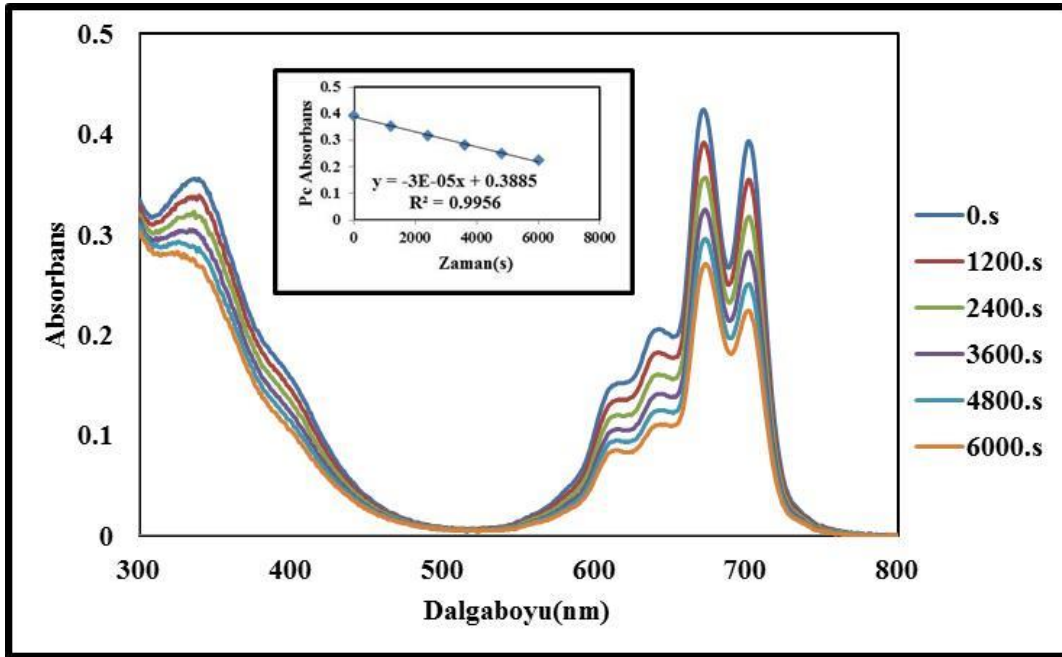
V : Kullanılan çözelti hacmi.

ϵ : Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar soğurma katsayısı.

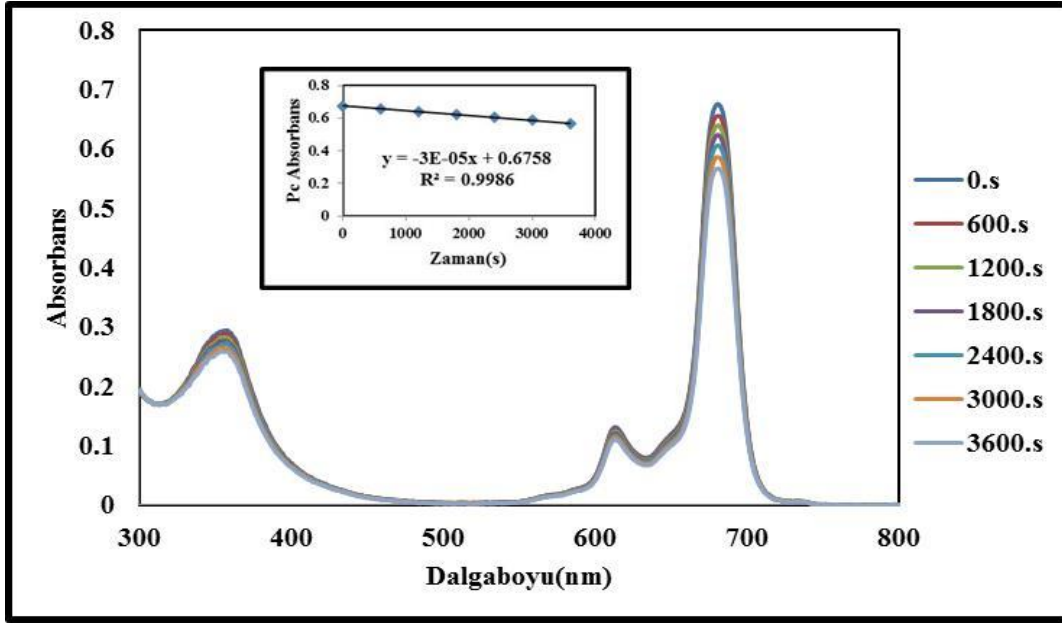
I_{abs} : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.

Şekil 3.43. Fotobozunma kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları

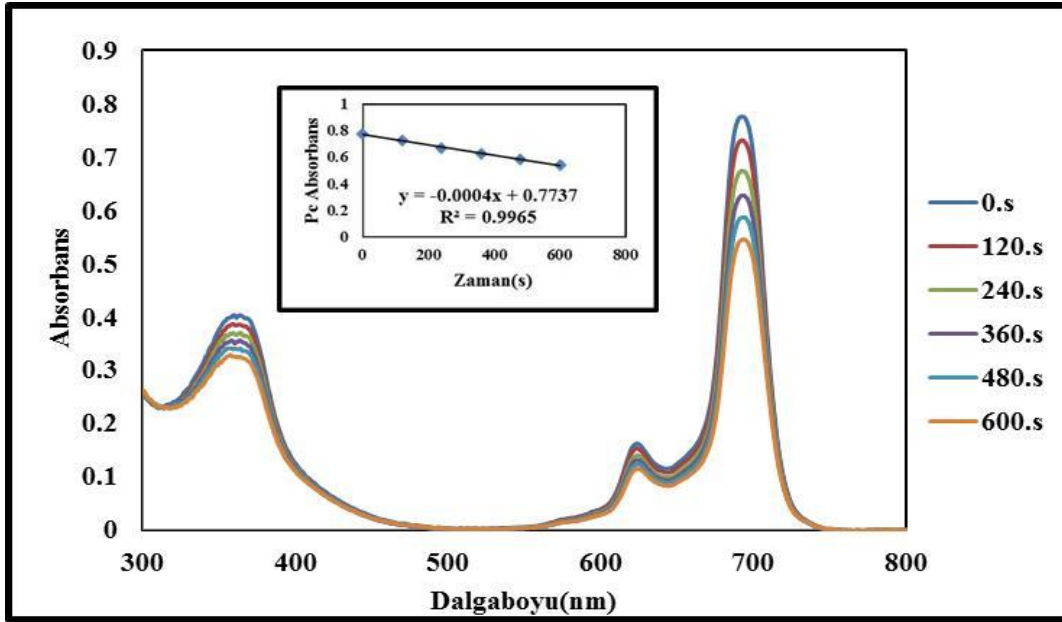
Hidroksi grubu içeren ftalosiyanın fotobozunma ölçüm grafikleri



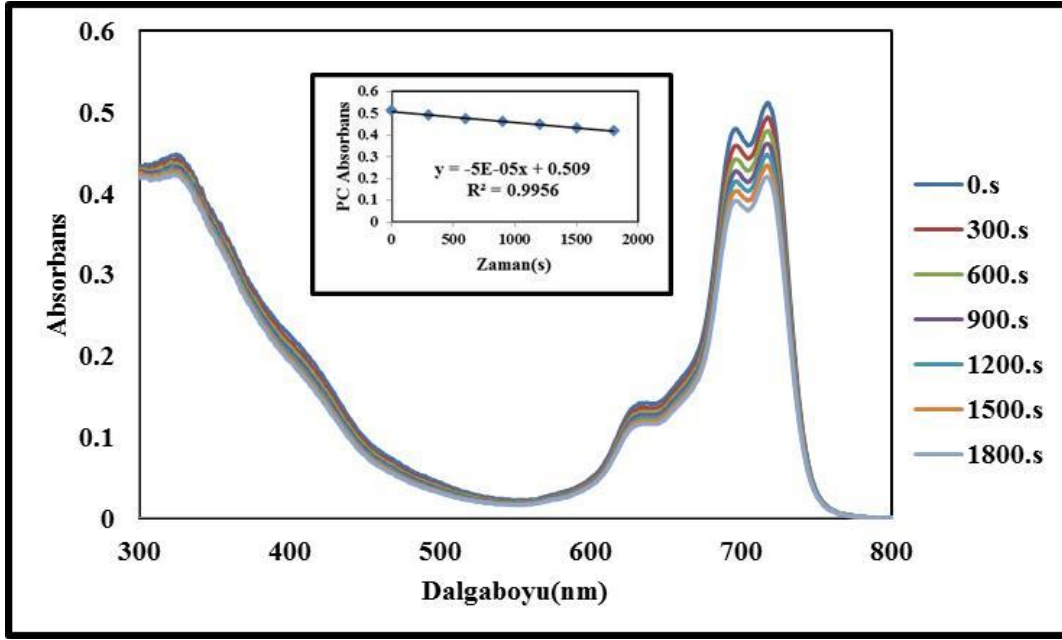
Şekil 3.44. (16) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



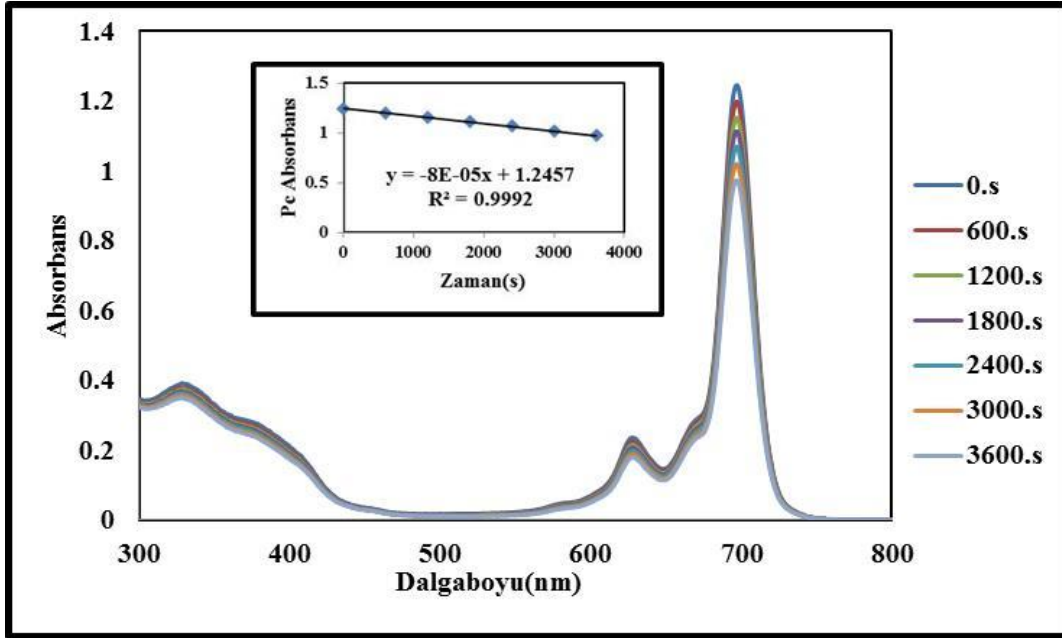
Şekil 3.45. (17) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



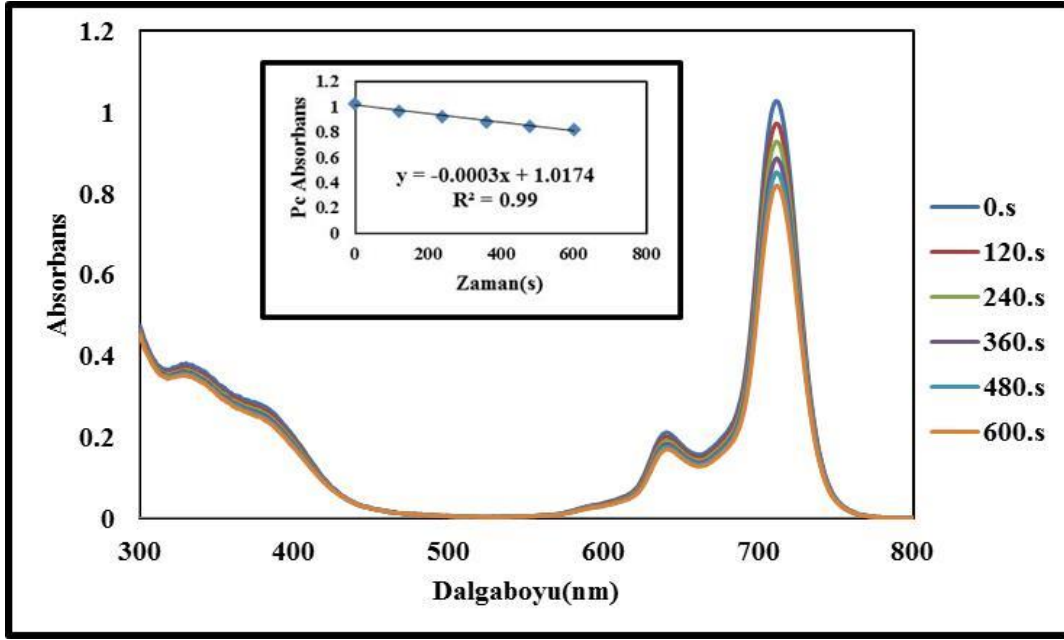
Şekil 3.46. (18) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



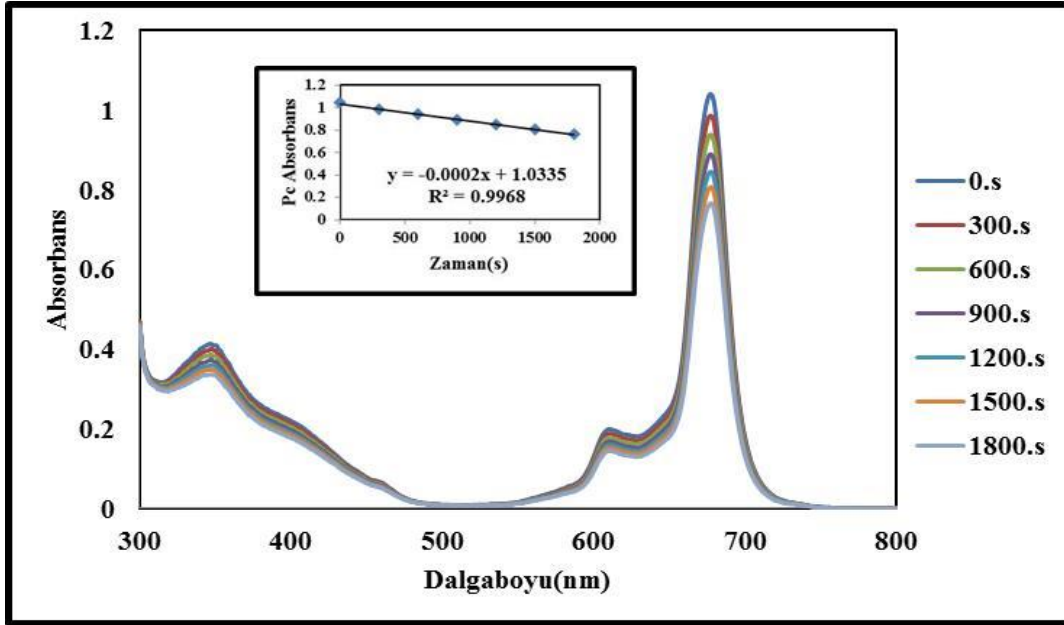
Şekil 3.47. (19) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



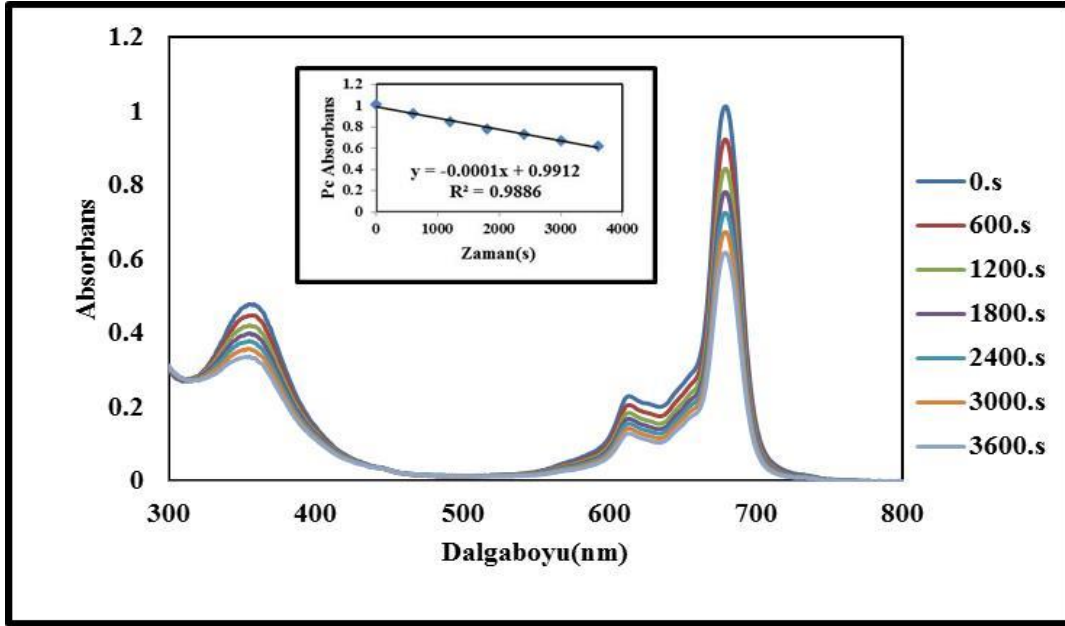
Şekil 3.48. (20) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



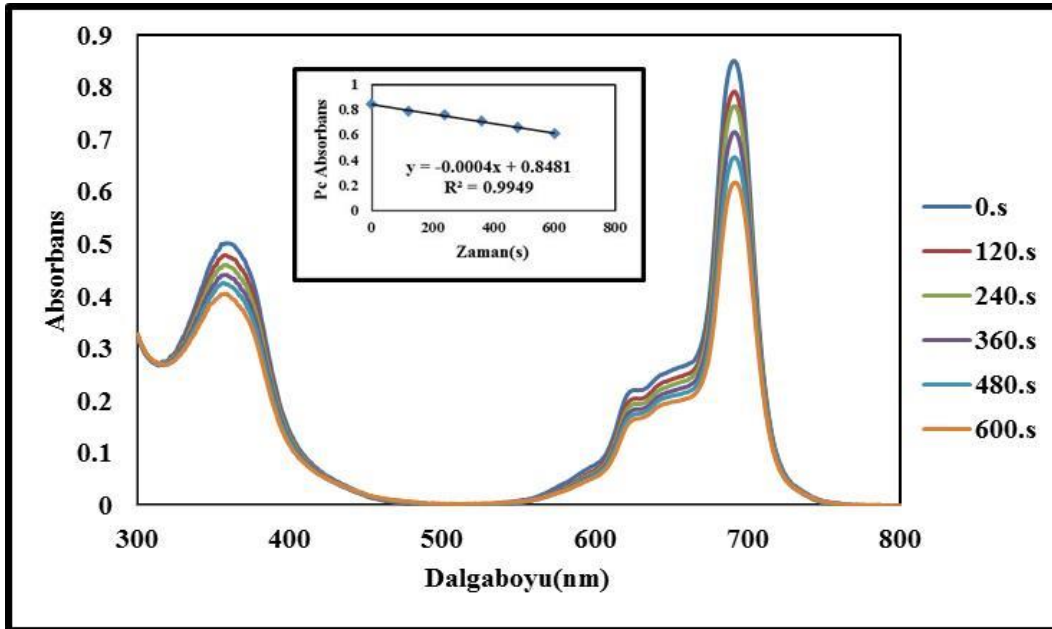
Şekil 3.49. (21) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



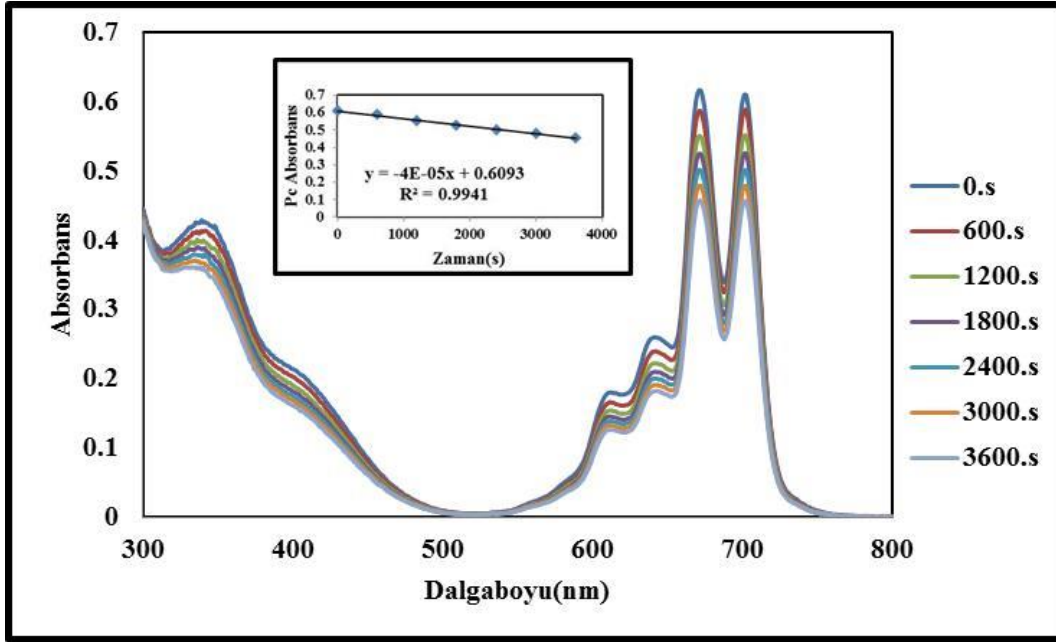
Şekil 3.50. (22) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



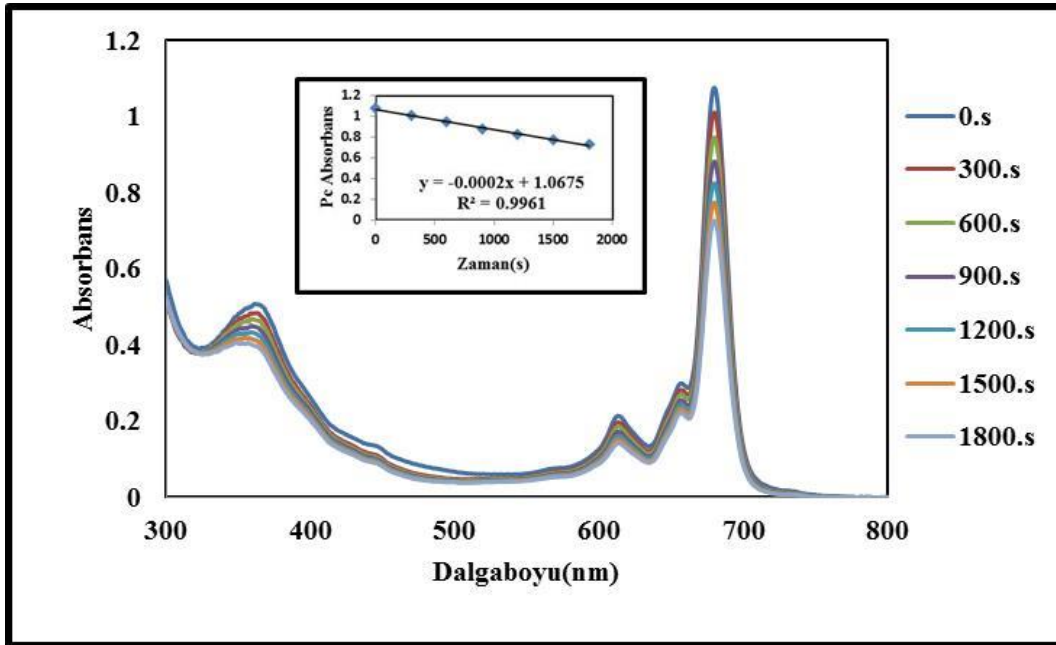
Şekil 3.51. (23) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



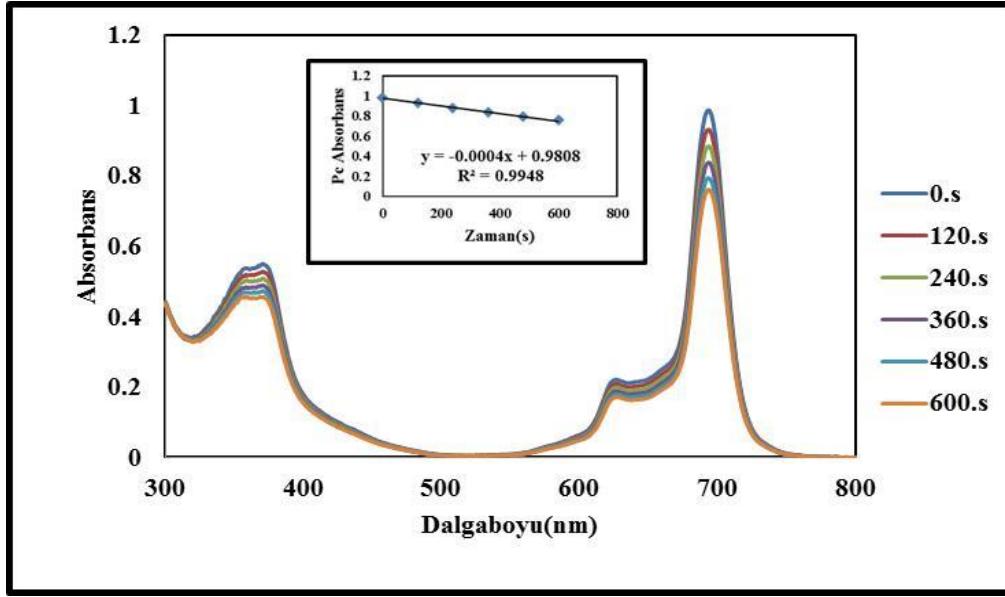
Şekil 3.52. (24) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.53. (25) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

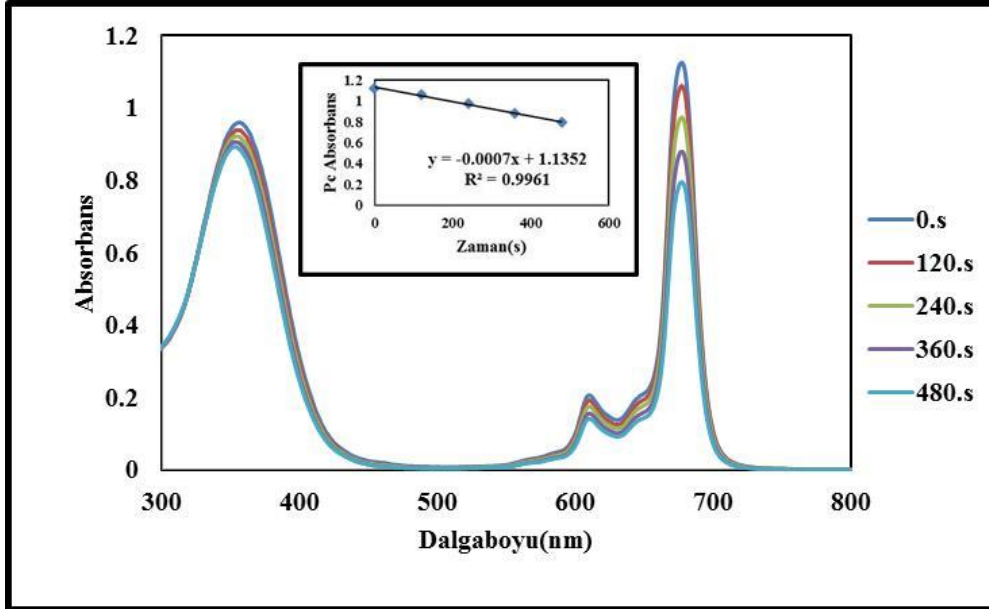


Şekil 3.54. (26) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

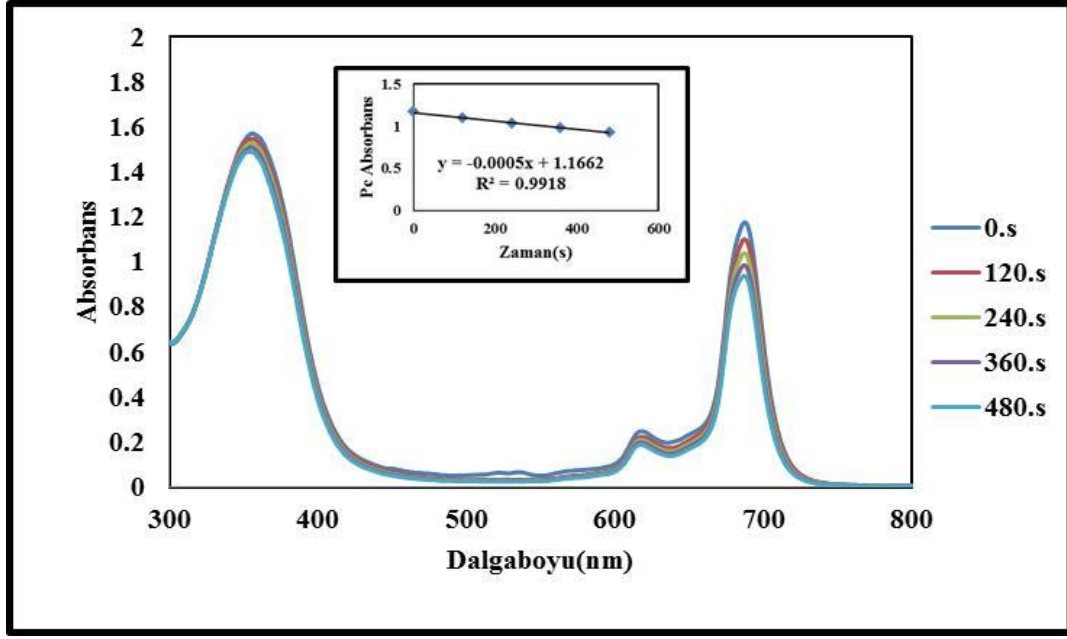


Şekil 3.55. (27) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMSO, Derişim: 1×10^{-5} M)

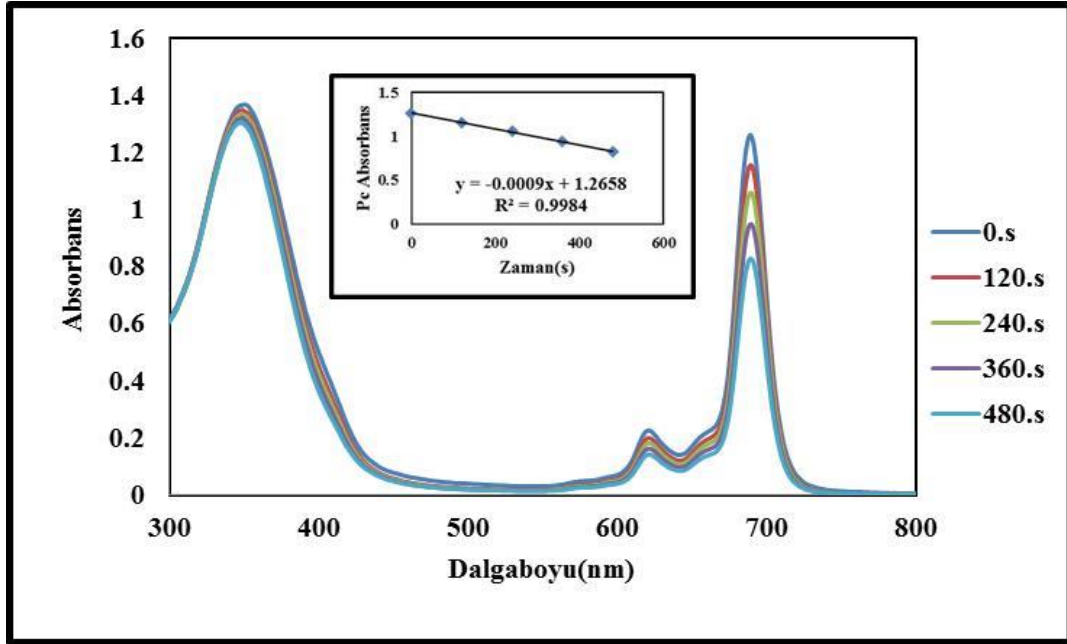
Kumarin sübstüenti bulunduran ftalosiyaninlerin fotobozunma ölçüm grafikleri



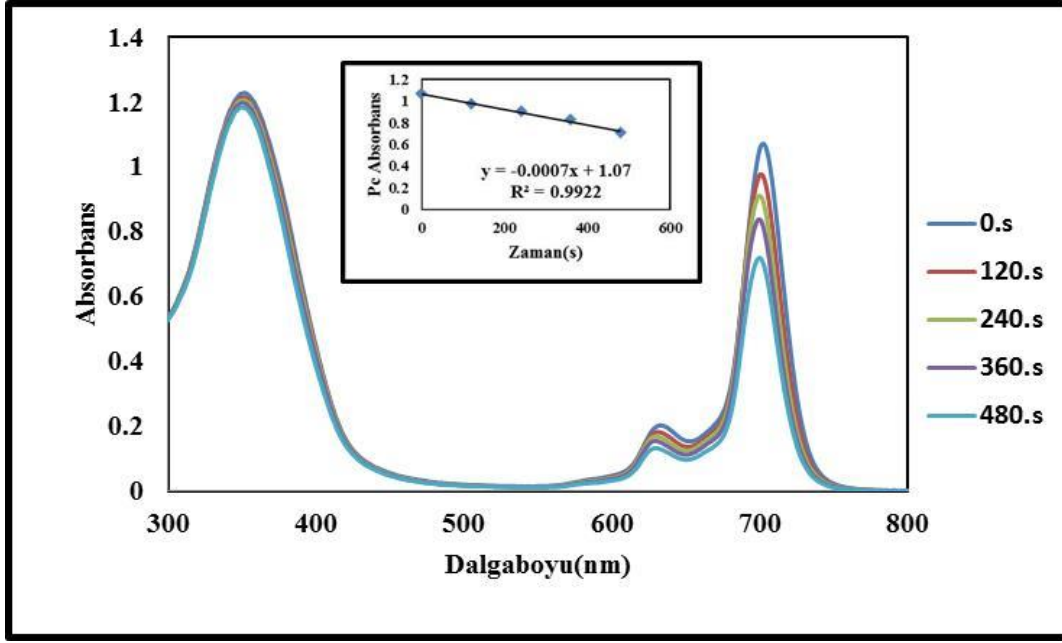
Şekil 3.56. (32) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.57. (33) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

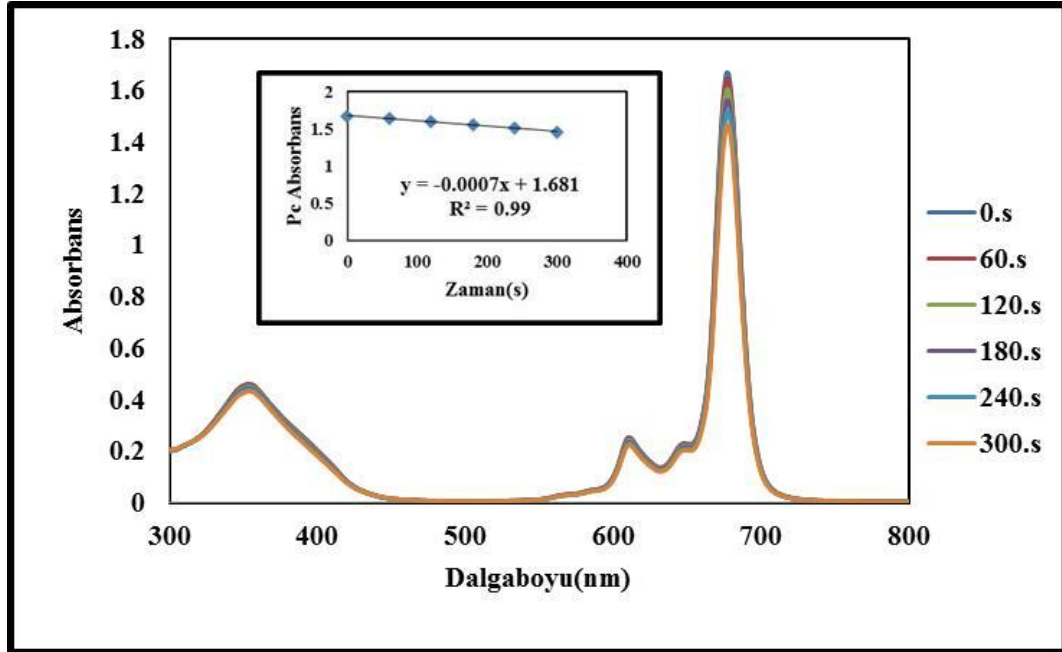


Şekil 3.58. (34) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

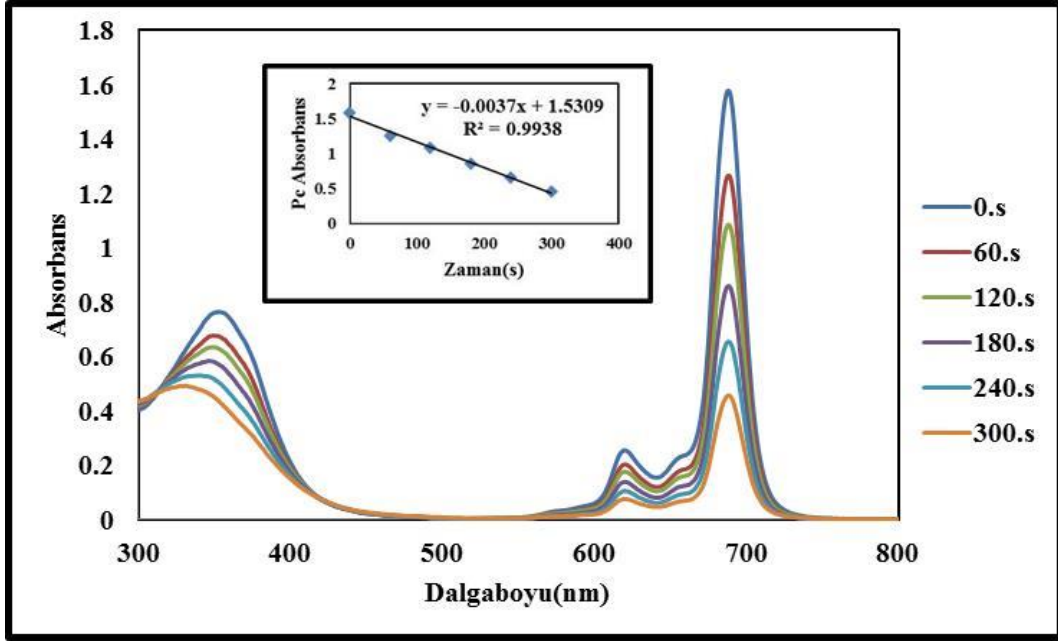


Şekil 3.59. (35) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

İyot sübstitüenti bulunduran ftalosiyanınların fotobozunma ölçüm grafikleri

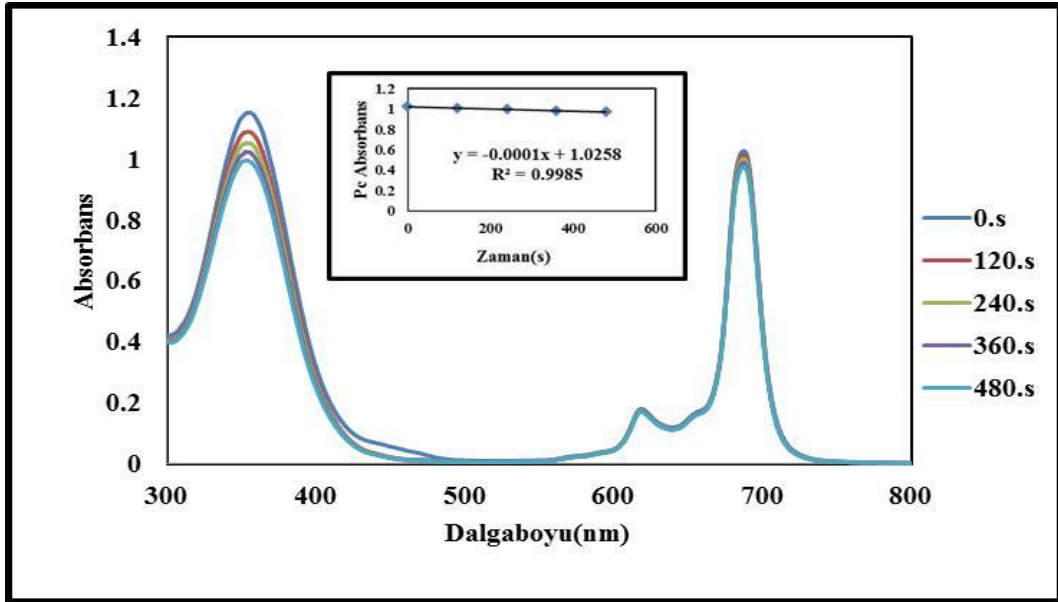


Şekil 3.60. (36) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

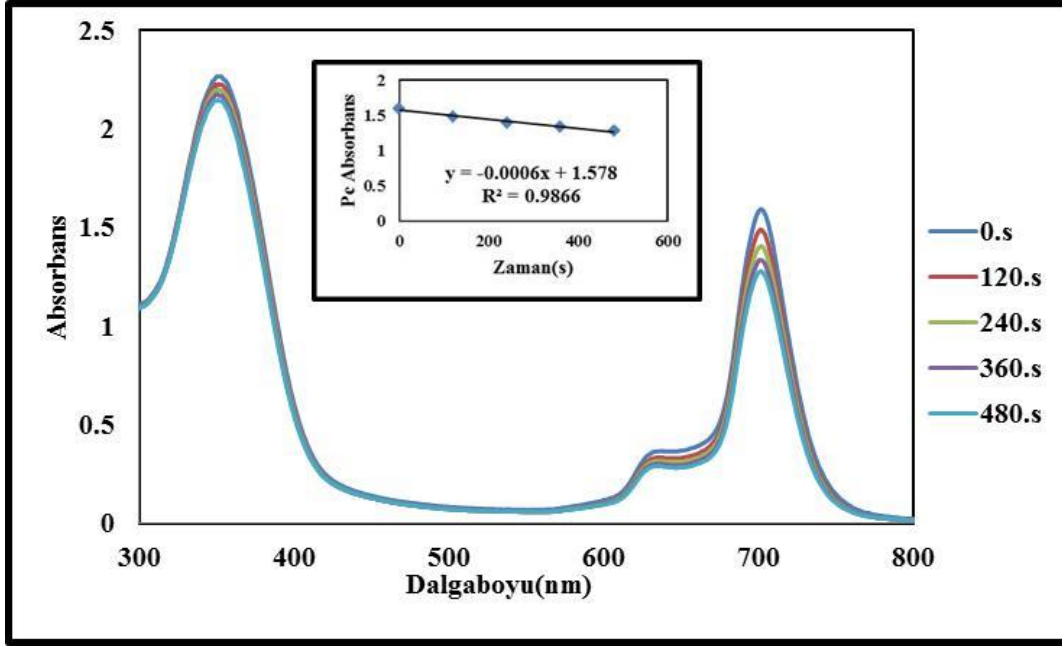


Şekil 3.61. (37) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

Sonogashira çapraz kenetleme ürünü kumarin sübstitüenti bulunduran ftalosiyanın fotobozunma ölçüm grafikleri



Şekil 3.62. (38) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)



Şekil 3.63. (39) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Visible spektrumu değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1×10^{-5} M)

Floresans kuantum verimi (Φ_F) ve ömürleri

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanin bileşiklerinin (16, 17, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 32, 34, 36, 38) floresans spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri ve ömürleri tespit edilmiştir.

$$\Phi_F = \Phi_{F(std)} \frac{F \cdot A_{std}}{F_{std} \cdot A}$$

Φ_F : Floresans kuantum verimi.

$\Phi_{F(std)}$: Standart bileşimin floresans kuantum verimi (**0.20**)

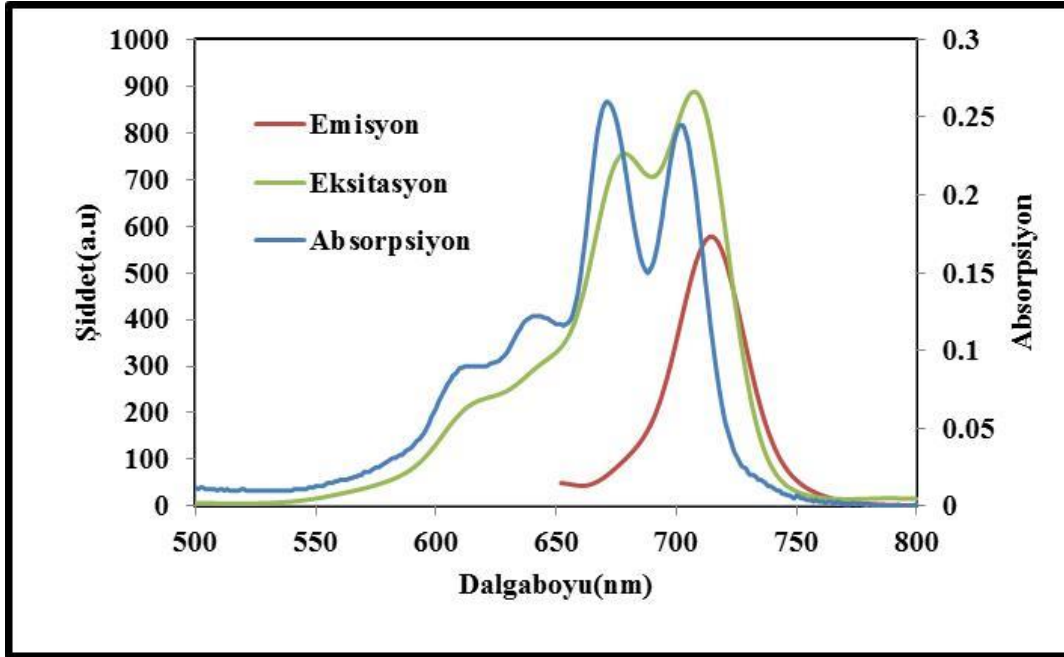
F_{std} : Standart bileşimin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

A : Numunenin absorpsiyonu.

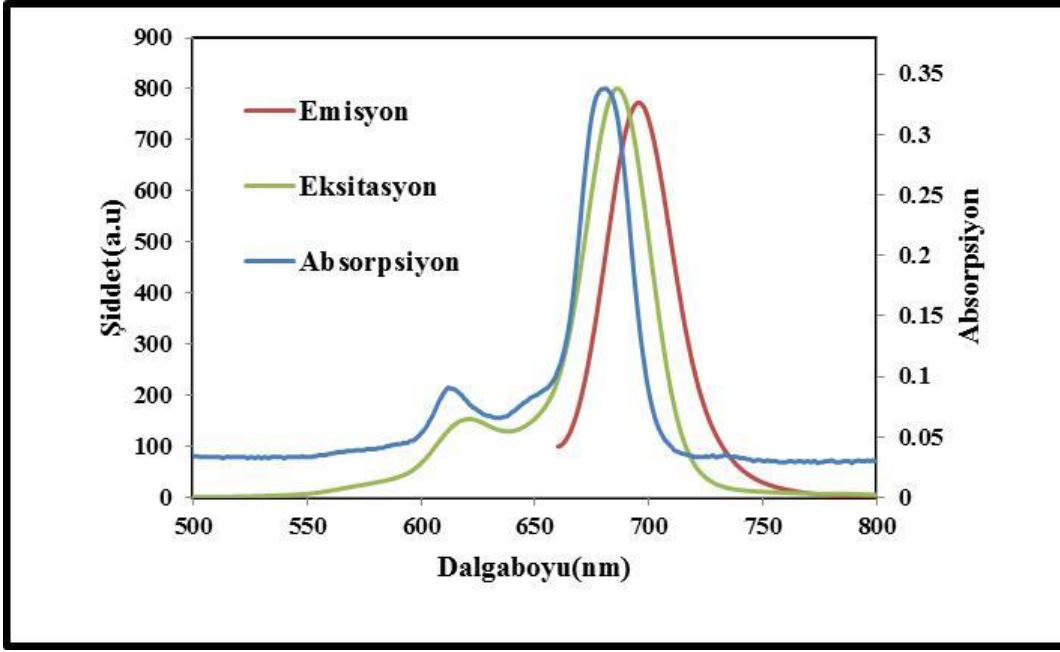
A_{std} : Standart bileşimin absorpsiyonu.

Şekil 3.64. Floresans kuantum verim hesap formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları

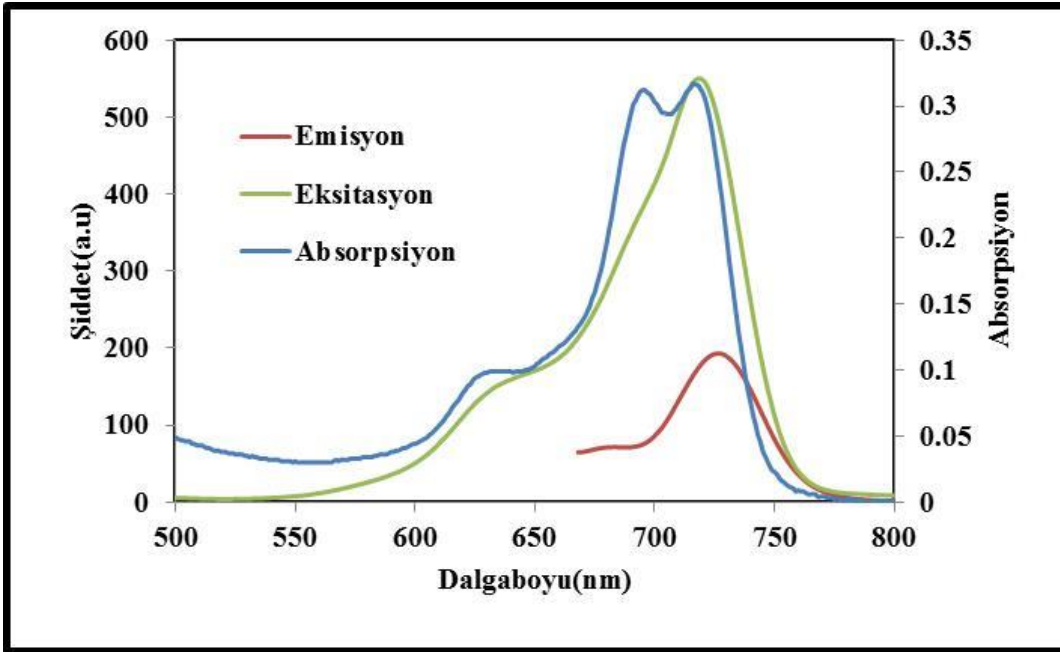
Hidroksi sübstitüenti bulunduran ftalosiyanın floresans grafikleri



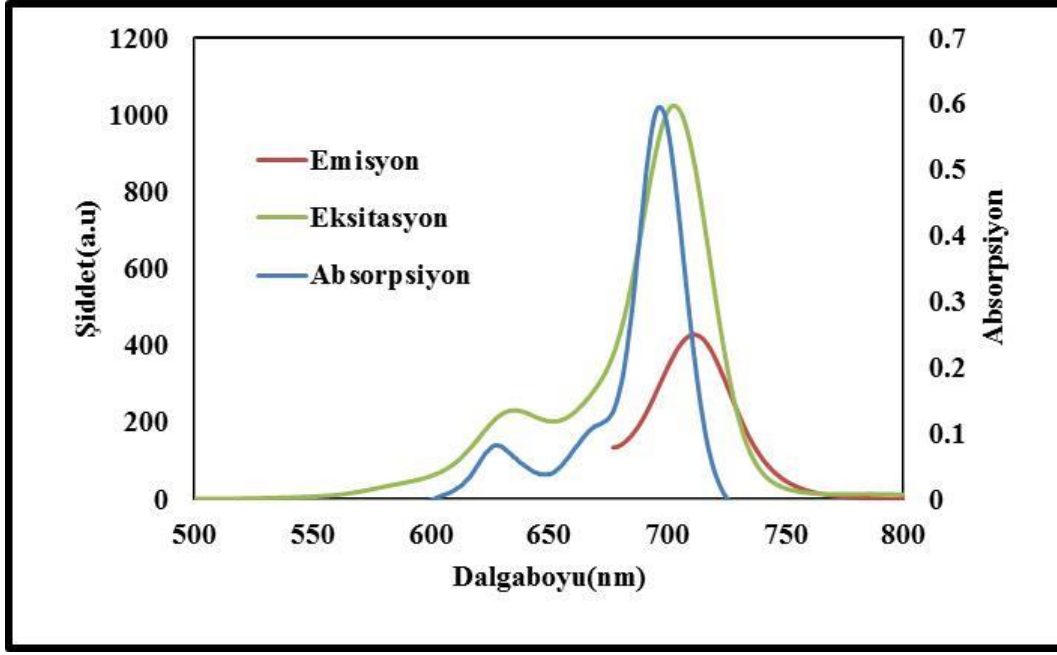
Şekil 3.65. (16) bileşiminin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 642 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)



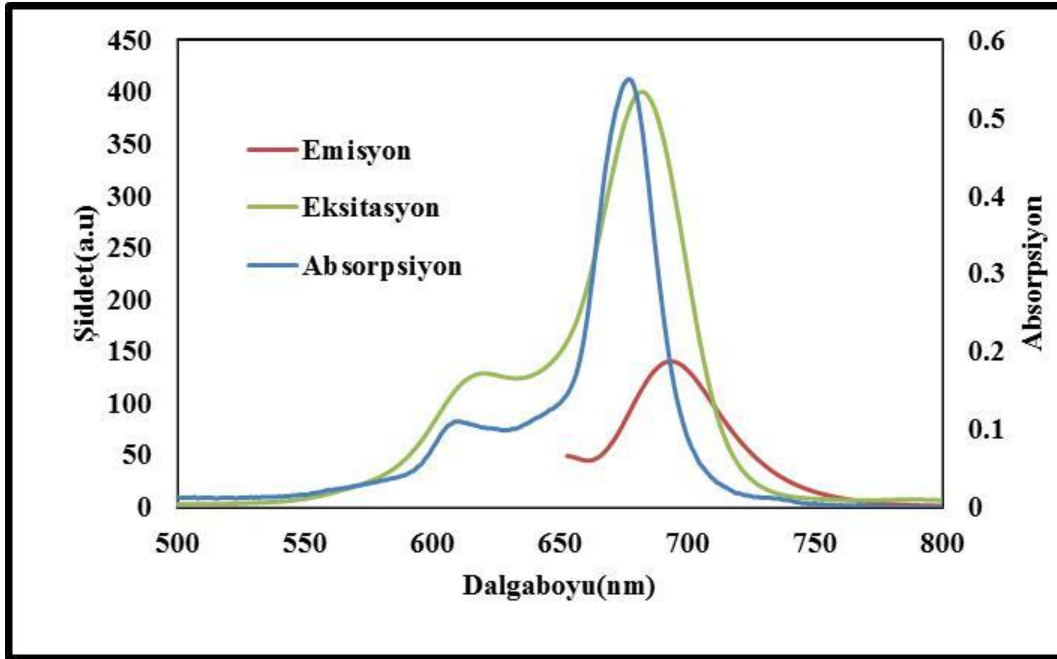
Şekil 3.66. (17) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 650 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)



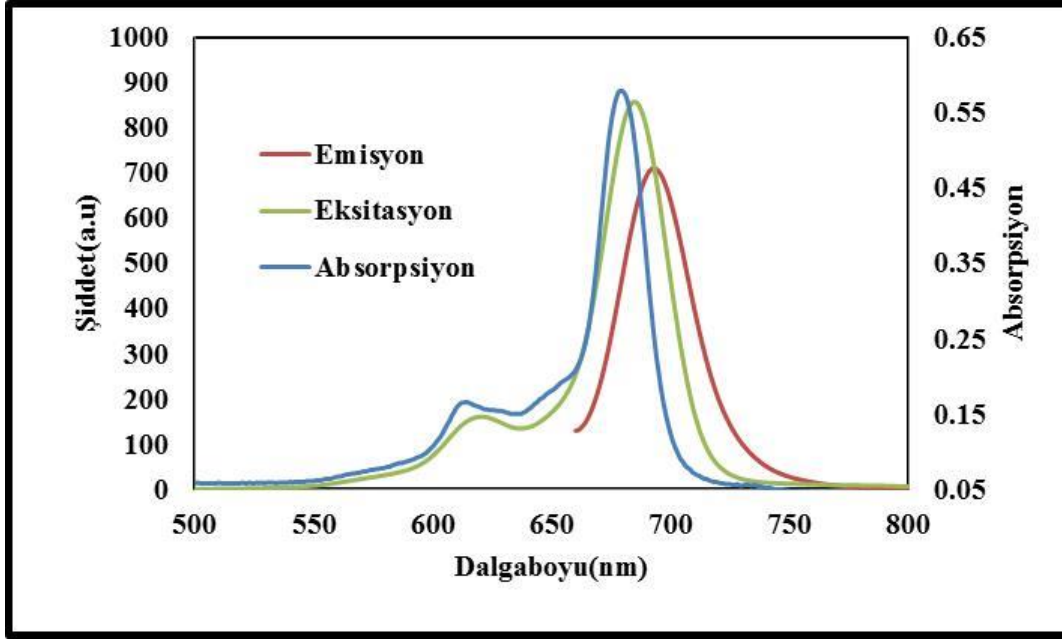
Şekil 3.67. (19) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 658 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)



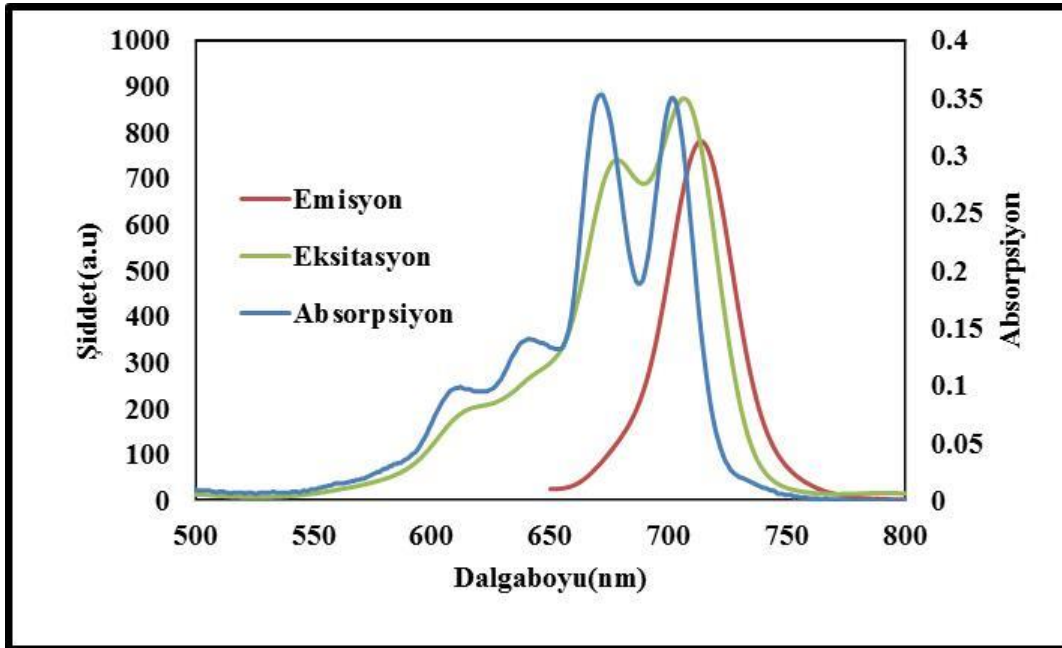
Şekil 3.68. (20) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 667 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)



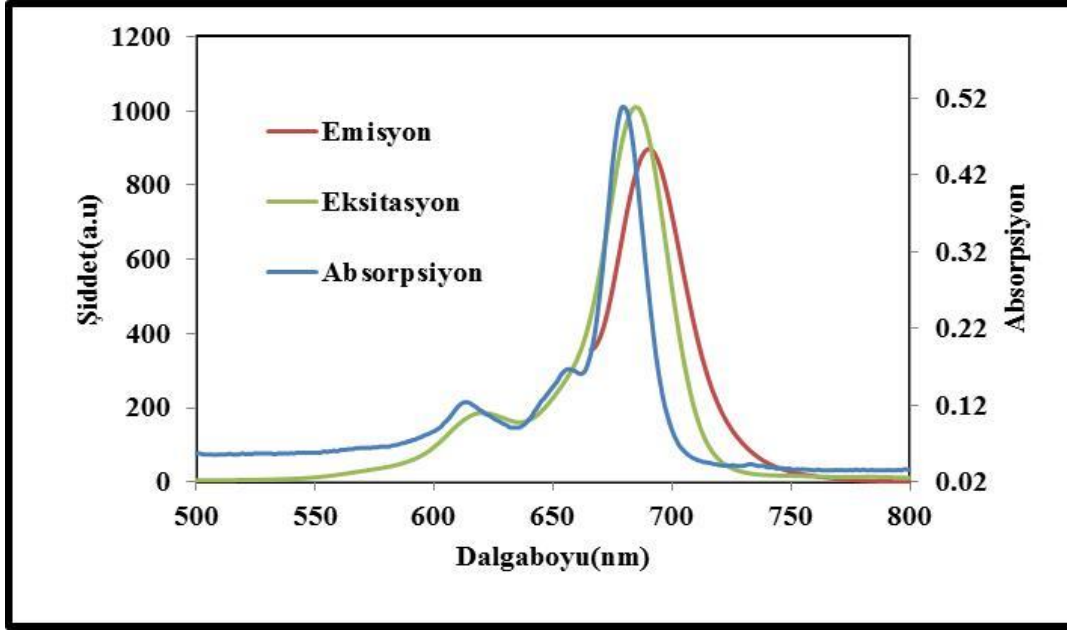
Şekil 3.69. (22) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 643 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)



Şekil 3.70. (23) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 650 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)

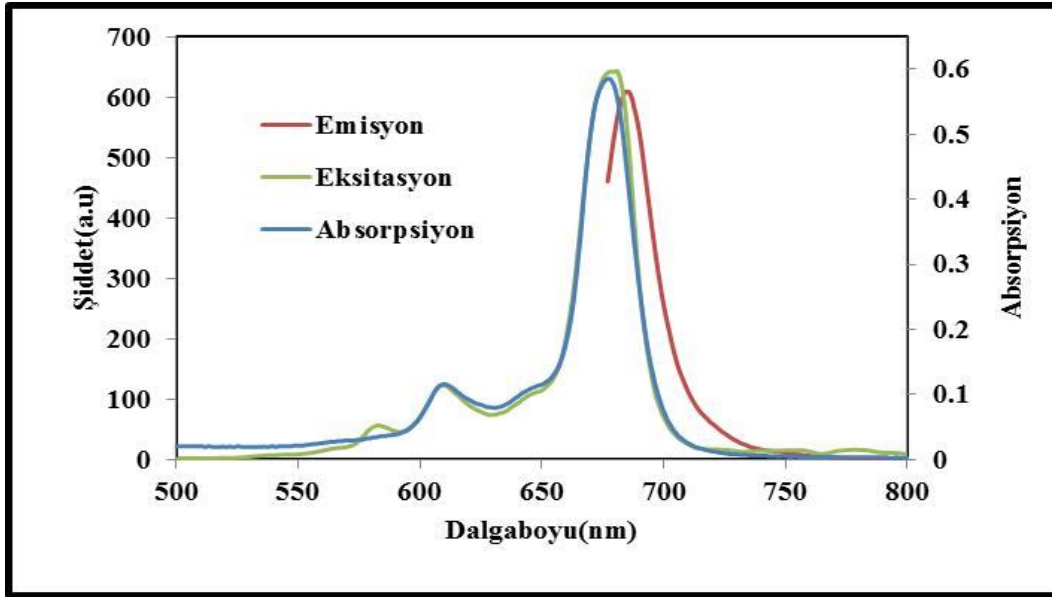


Şekil 3.71. (25) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 640 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)

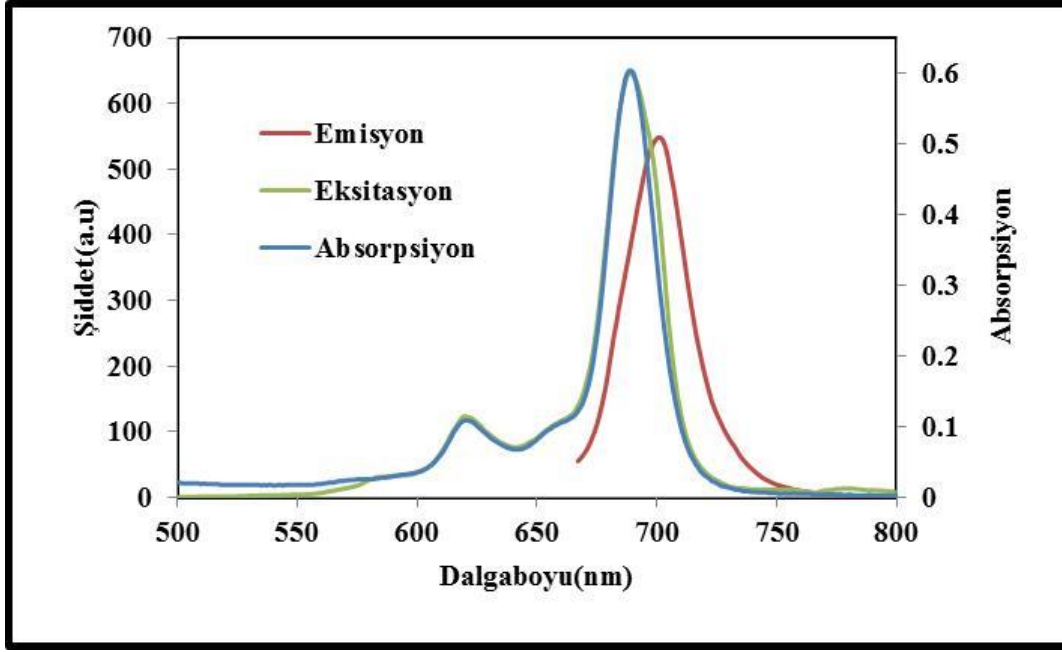


Şekil 3.72. (26) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 656 nm) (Çözücü: DMSO, Derişim: 5×10^{-6} M)

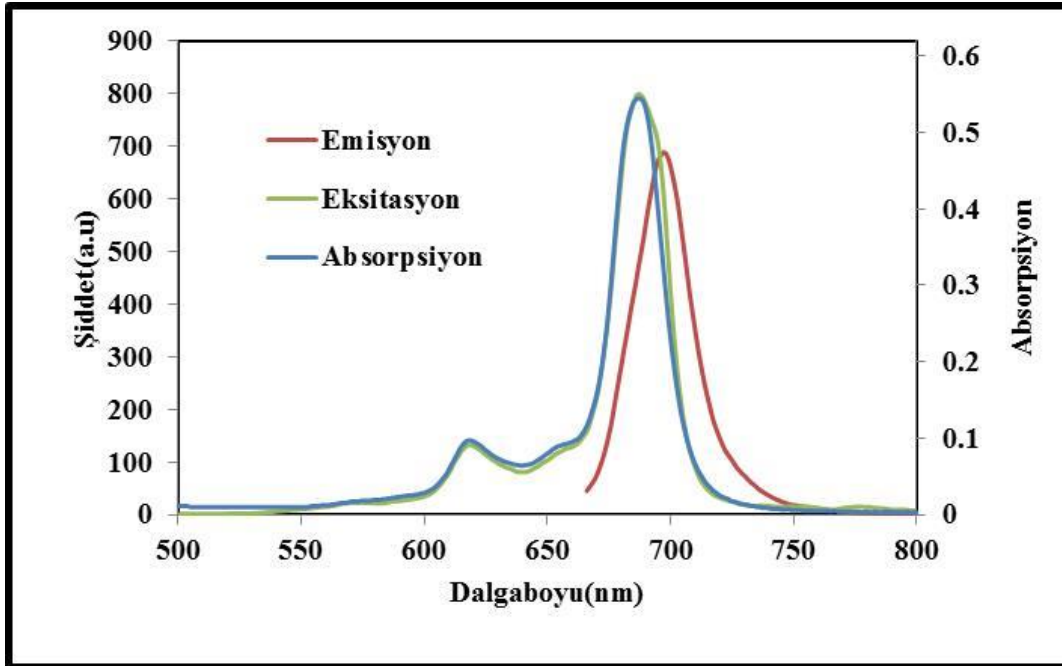
Kumarinlerin floresans ölçümleri



Şekil 3.73. (32) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 644 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)



Şekil 3.74. (34) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 656 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)



Şekil 3.75. (38) bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 649 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: 5×10^{-6} M)

3.1.2. Verilerin Değerlendirilmesi

Bu doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin DMF (kumarin grubu taşıyan ve iyot grubu taşıyanlar için) ve DMSO (hidroksil grubu taşıyanlar için) içerisinde singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi, floresans kuantum verimi ve floresans ömrü hesapları formüller ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu sentezlenen bileşiklerin fotosensitizer olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Hidroksil grubu taşıyan ftalosiyaninlerde; Metalsiz ftalosiyaninler (**16,19, 22, 25**) gerek standart olarak alınan süstitüe olmamış çinko ftalosiyanine gerekse çinko ve indiyum metalli türevlerine göre singlet oksijen açısından oldukça düşük değerler göstermiştir. Buda özellikle metal atomlarının PDT için önemli olduğuna ışık tutmaktadır. Çinko ftalosiyaninlerden periferel (**17**) ve nonperiferel (**20**) türevleri standart olarak alınan süstitüye olmamış ftalosiyanine göre daha yüksek singlet oksijen verimi göstermişlerdir (**17** için 0.789, **20** için 0.858). Diğer taraftan indiyum metalli türevleri ise en yüksek singlet oksijen kuantum verimini göstermişlerdir (**18** için 0.885, **21** için 0.953, **24** için 0.787, **27** için 0.914). Bu indiyum metalinin floresans göstermemesine ve dolayısıyla uyarılan elektronların sistemler arası geçişle singlet oksijen üretmesiyle ilgilidir.

Fotobozunmanın hesaplanmasındaki temel amaç ilaç olarak uygulanabilecek bir fotoduyarlaştırıcının vücut içerisinde optimum ne kadar sürede stabil kalabileceğini belirlemektir. Yani bir fotoduyarlaştırıcı ne kanser hücrelerine ulaşmadan bozunmalı ne de gereğinden fazla vücutta kalıp toksik etki göstermelidir. Bu durum ışığında fotobozunma kuantum verimlerinde istenilen 10^{-3} - 10^{-5} değerlerine uygun değerler çıkmıştır (bakınız Tablo 3.1).

İyot grubu taşıyan ftalosiyaninlere baktığımızda yine standart süstitüe olmamış çinko ftalosiyaine göre biraz daha fazla singlet oksijen kuantum verimine sahip oldukları yapılan hesaplarla belirlenmiştir. Fotobozunma sonuçları da istenilen değerler arasındadır.

Kumarin grubu bulunduran ftalosiyaninlere gelince, hidroksil grubu bulunduran ftalosiyaninler gibi bu bileşiklerinden yüksek singlet oksijen ürettikleri belirlenmiştir (**32** için 0.778, **33** için 0.857, **34** için 0.805, **35** için 0.871, **38** için 0.71 ve **39** için 0.752).

Özellikle kumarin grubu içeren ftalosiyaninlerin bu denli iyi singlet oksijen vermeleri bu bileşiklerin aynı zamanda biyolojik aktiviteye sahip bir bileşik sınıfı üyelerinden olmasıyla daha büyük önem kazanmaktadır. Fotobozunma kuantum verimleri istenilen 10^{-3} - 10^{-5} değer aralığındadır (bakınız Tablo 3.2). Kumarinler genelde floresans özellikleriyle bilinen bir organik bileşik sınıfıdır. Bu özellikleri PDT için önemli olabilir. Özellikle kana verilen fotoduyarlaştırıcının vücutta takibinin(imaging) yapılabilmesi, fotoduyarlaştırıcının kanserli bölgede birikip birikmeyeceğinin belirlenmesinde kullanılabilir. Ancak ölçümlerde floresans gösteren çinko türevlerinde floresans kuantum verimleri çok fazla yüksek çıkmamıştır. Bunun nedeni hem kumarin üzerinde floresans sağlayan sübstituentlerin fazla bulunmaması hemde ftalosiyanine bağlanma pozisyonu olan 7. pozisyonun kumarinlerin floresans özellik göstermesinde en önemli etken olan -OH grubunun kapatılmasıyla bu özelliklerinin azalmasına sebep olmuş olabilir.

Sonuç olarak yapılan fotofizikokimyasal ölçümlerde sentezlenen 18 ftalosiyaninden özellikle çinko ve indiyum metalli ftalosiyaninlerin PDT’de birer fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Tablo 3.1. Hidroksi grubu taşıyan ftalosiyeninlerin ölçüm değerleri

Bileşik	Q bandı $\lambda_{\max}$,(log ϵ)	Emisyon Dalga Boyu λ_{em}	Φ_F	$\tau_F(\text{ns})$	$\Phi_d(\times 10^{-5})$	Φ_A
16	671(4.62), 702(4.55)	714	0.150	2.259	4.26	0.083
17	680 (4.87)	695	0.181	2.245	1.72	0.789
18	693(4.96)	-	-	-	21.47	0.885
19	693 (4.76), 716 (4.71)	727	0.058	0.669	5.79	0.132
20	697 (5.08)	711	0.105	1.688	3.46	0.858
21	712(5.05)	-	-	-	17.35	0.953
22	678 (5.05)	694	0.038	0.413	6.55	0.075
23	679 (5.02)	693	0.103	1.117	3.56	0.606
24	692(4.98)	-	-	-	17.40	0.787
25	671 (4.79), 701 (4.78)	714	0.136	1.989	2.75	0.097
26	680 (4.94)	690	0.131	1.846	9.40	0.609
27	693(5.00)	-	-	-	17.50	0.914
Std ZnPc⁸⁵	672(5.14)	682	0.17	1.03	2.3	0.56
StdInClPc⁸⁶	686	700	0.018	0.05	3.43	0.61

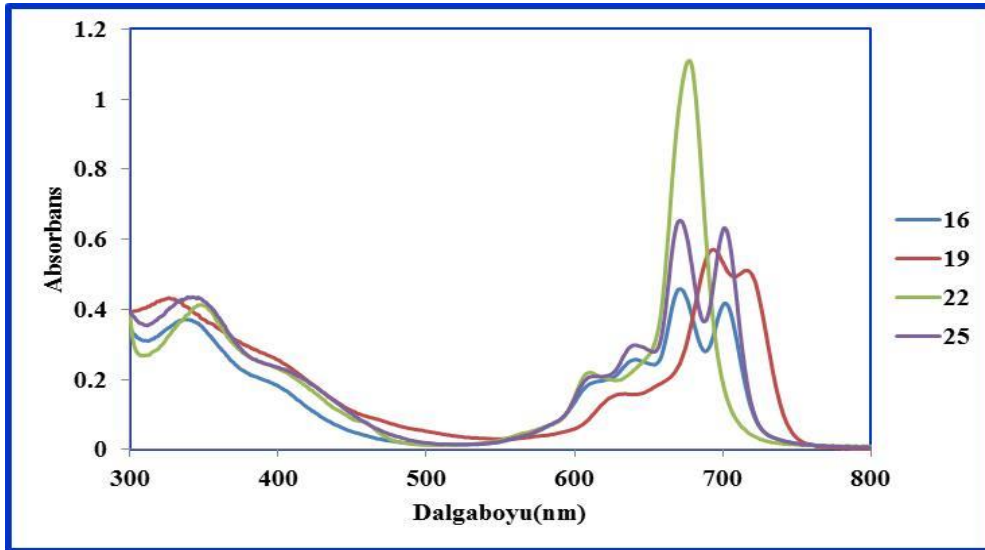
Tablo 3.2. İyot ve kumarin grubu taşıyan ftalosiyanınların ölçüm değerleri

Bileşik	Q bandı $\lambda_{\max}$,(logϵ)	Emisyon Dalga Boyu λ_{em}	Φ_F	$\tau_F(\text{ns})$	$\Phi_d(\times 10^{-5})$	Φ_A
32	677(5.05)	685	0.088	0.13	22.6	0.778
33	687(5.05)	-	-	-	18.6	0.857
34	689(5.06)	701	0.125	0.21	30.95	0.805
35	706(5.03)	-	-	-	30.27	0.871
36	677(5.23)	690	0.065	1.25	2.308	0.633
37	688(5.20)	-	-	-	89.9	0.672
38	687(5.03)	697	0.177	0.32	3.92	0.710
39	702(5.21)	-	-	-	13.95	0.752
StdZnPc⁸⁷	670(5.37)	676	0.17	1.03	2.3	0.56
StdInOAc Pc⁸⁷	683(4.93)	693	0.019	1.66	54	0.75

3.2. Tartışma

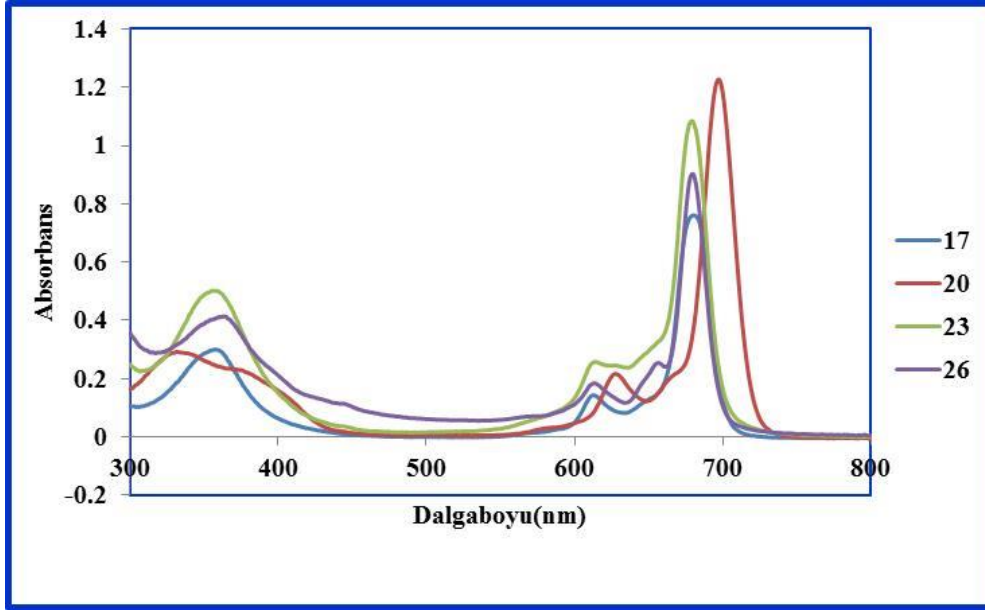
Bu tez çalışmasında öncelikle ftalosiyanin öncül bileşikleri olan ftalonitriller daha sonrada bu bileşiklerden polar solventlerde çözünürlüğe sahip 2 farklı grup ftalosiyaninler sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Ayrıca çalışmayı değerli kılacağı düşünülen ve Nobel ödüllü sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonu kullanılarak ftalosiyanin iskeletine $-C\equiv C-$ bağıyla bağlanmış kumarin süstitüe çinko ve indiyum ftalosiyaninler elde edilmiştir.

Elde edilen ftalonitrillerin FT-IR spektrumunda 2230 cm^{-1} 'de keskin $-CN$ pik görülmesi ^1H-NMR spektrumlarının önerilen yapılara uygun pikler çıkması bu nitrillerin sentezlendiğini, yine bu ftalonitril bileşiklerinden elde edilen ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumunda ftalosiyaninlere özgü Q bandının görünmesi, FT-IR spektrumunda öncül ftalonitrillerin $-CN$ pikinin kaybolması ve kütle spektrumlarında elde edilen pikler tüm bileşiklerin yapılarının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında metal ve süstitüsyon yeri etkisi aşağıdaki bir seri grafikte açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen sonogashira ürünlerinin başlangıç tetrayodoftalosiyaninlerden farkıda yine UV-vis spektrumlarıyla belirtilmiştir.



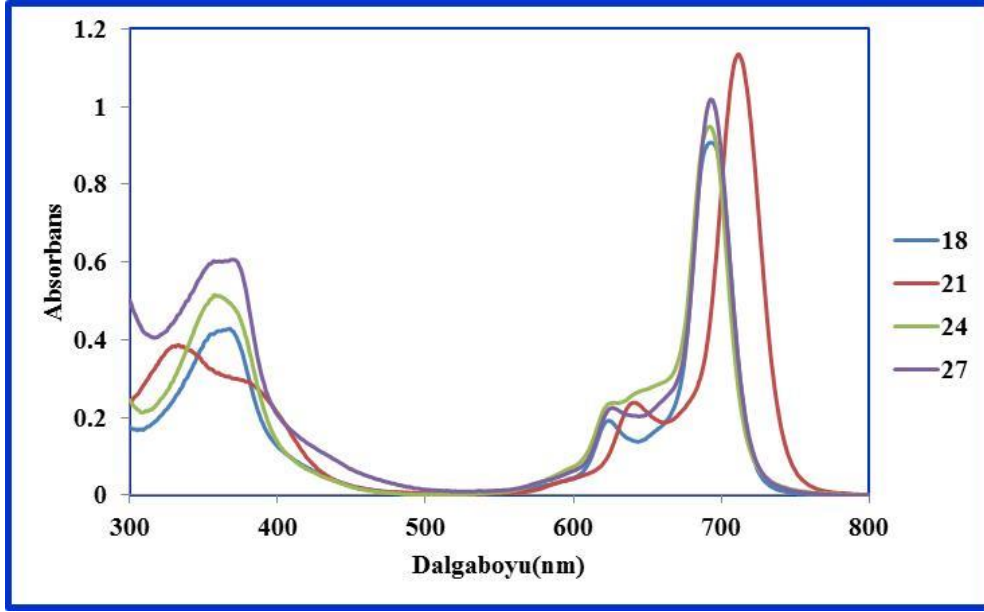
Şekil 3.76. (16), (19), (22) ve (25) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

(22) bileşiğinin DMSO içerisinde neden 2 Q bandı yerine tek Q bandı verdiği deneysel kısımda açıklanmıştır. (16), (22) ve (25) bileşiklerine bakıldığında 3 ftalosiyaninde periferel pozisyonundan süstitüe edilmiştir. Buda UV-vis spektrumlarının aşağı yukarı benzer çıkmasını açıklamaktadır. Ancak nonperiferalden süstitüe edilmiş (19) bileşiği analog bileşiği (16) bileşiğinden 14 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



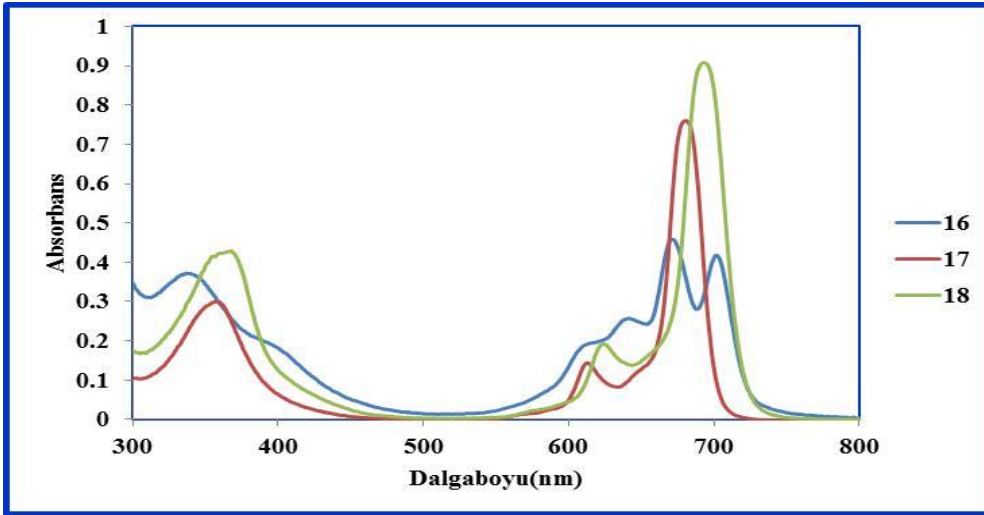
Şekil 3.77. (17), (20), (23) ve (26) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

(17), (23) ve (26) bileşiklerine bakıldığında 3 ftalosiyaninde periferel pozisyonundan süstitüe edilmiştir. Buda UV-vis spektrumlarının aşağı yukarı benzer çıkmasını açıklamaktadır. Ancak nonperiferalden süstitüe edilmiş (20) bileşiği analog bileşiği (16) bileşiğinden 17 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



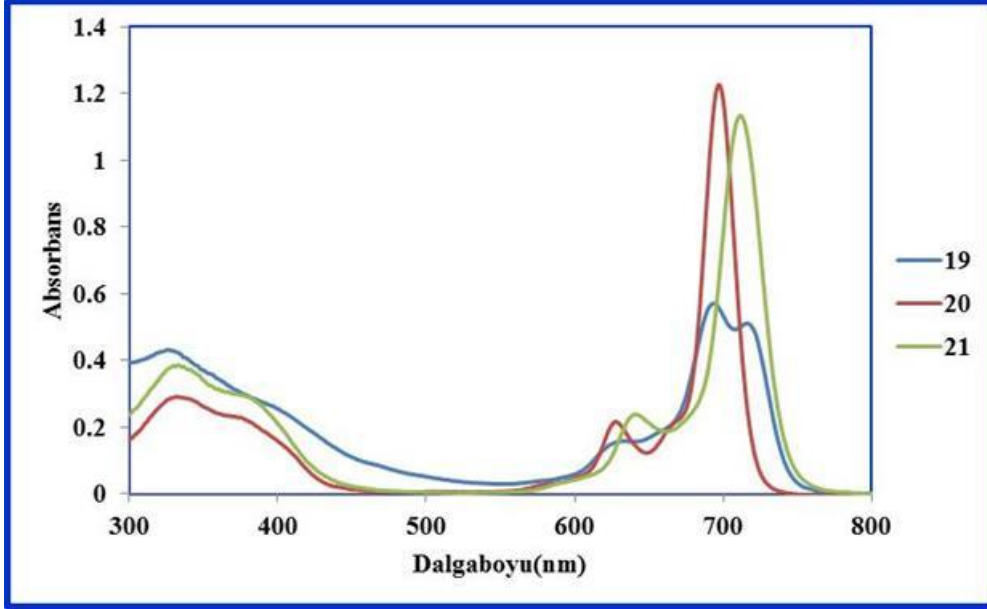
Şekil 3.78. (18), (21), (24) ve (27) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

(18), (24) ve (27) bileşiklerine bakıldığında 3 ftalosiyaninde periferale pozisyondan süstitüe edilmiştir. Buda UV-vis spektrumlarının aşağı yukarı benzer çıkmasını açıklamaktadır. Ancak nonperiferalden süstitüe edilmiş (21) bileşiği (18) bileşiğinden 19 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



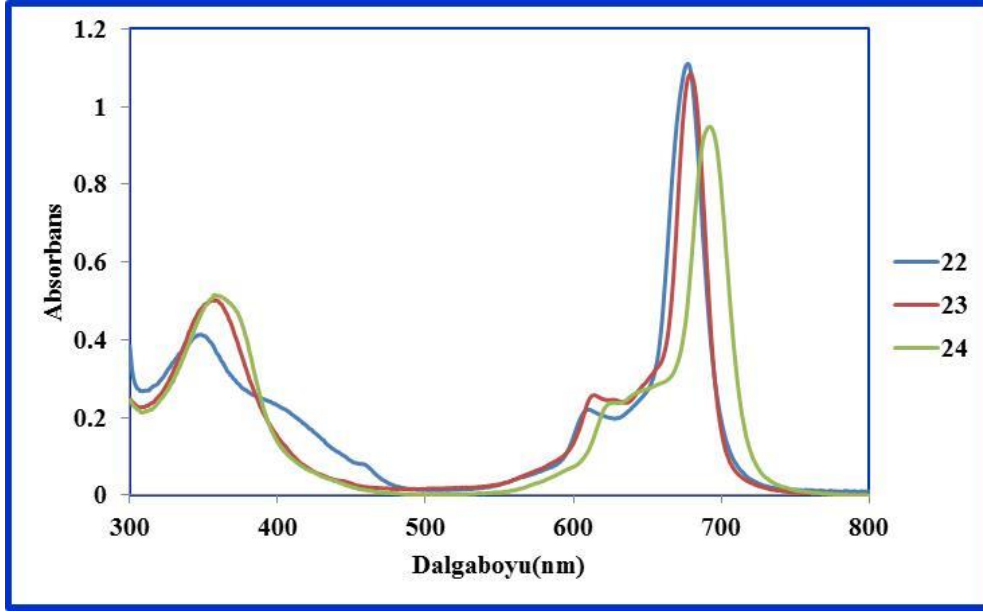
Şekil 3.79. (16), (17) ve (18) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı, sübstitüenti aynı olan (16), (17) ve (18) bileşiklerinin UV-vis spektrumlarına bakıldığında (18) bileşiği (17) bileşiğinden 13 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.



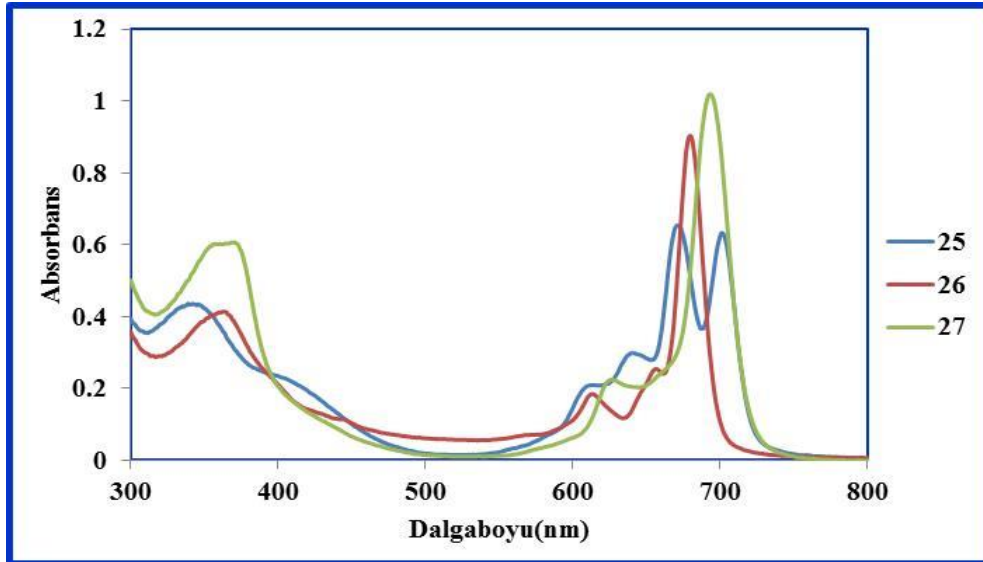
Şekil 3.80. (19), (20) ve (21) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı, sübstitüenti aynı olan (19), (20) ve (21) bileşiklerinin UV-vis spektrumlarına bakıldığında (21) bileşiği (20) bileşiğinden 15 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.



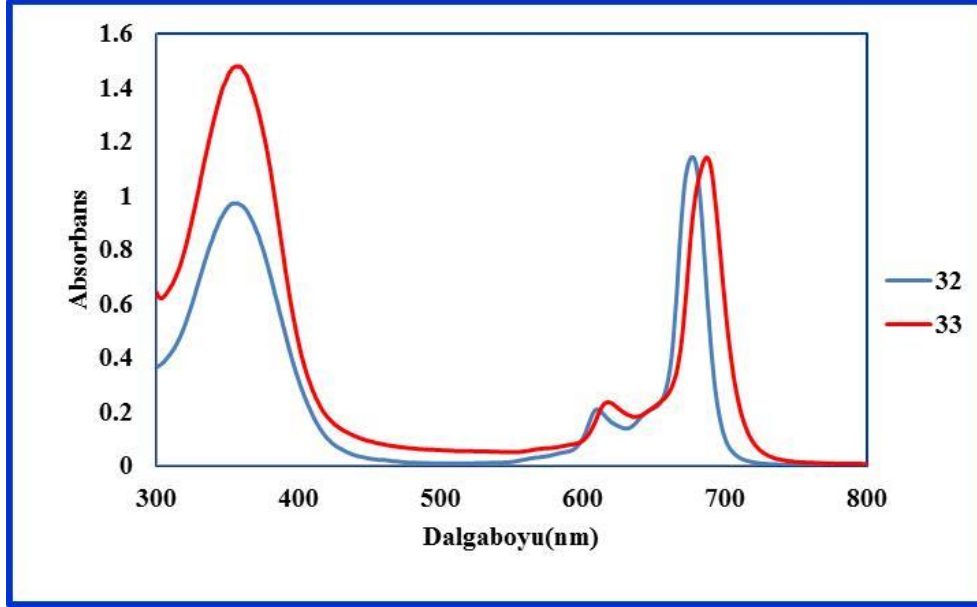
Şekil 3.81. (22), (23) ve (24) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı, süstitüenti aynı olan (22), (23) ve (24) bileşiklerinin UV-vis spektrumlarına bakıldığında (24) bileşiği (23) bileşiğinden 13 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.



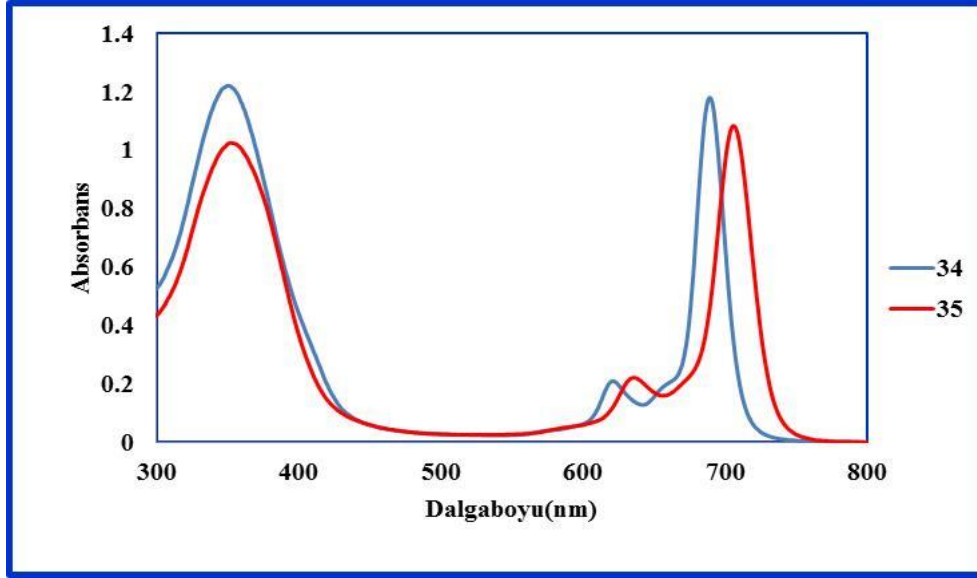
Şekil 3.82. (25), (26) ve (27) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı, süstitüenti aynı olan (25), (26) ve (27) bileşiklerinin UV-vis spektrumlarına bakıldığında (27) bileşiği (26) bileşiğinden 13 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.



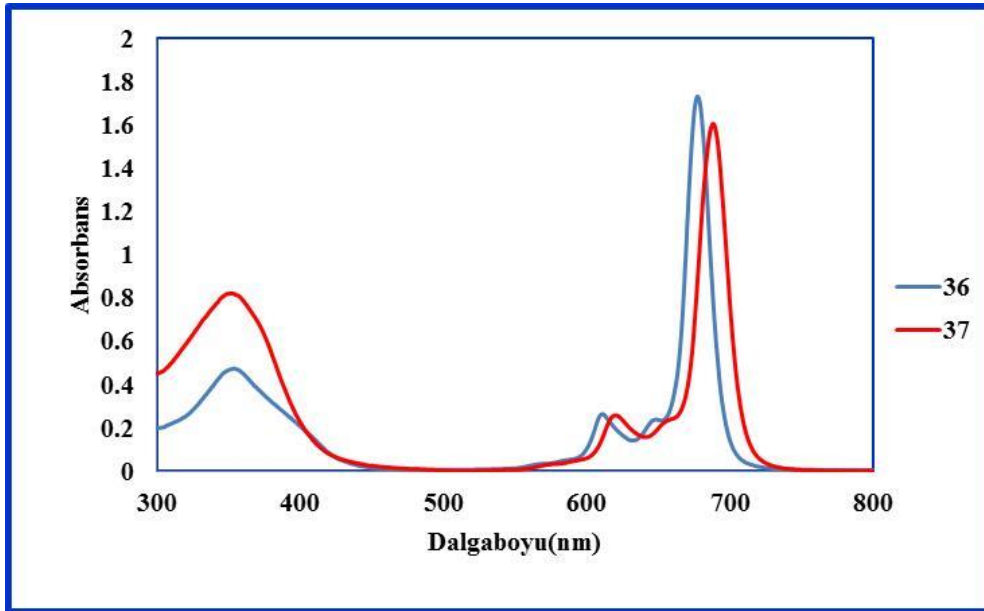
Şekil 3.83. (32) ve (33) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı (Zn ve In) periferel (32) ve (33) bileşiklerine bakıldığında (33) bileşiği (32) bileşiğinden 10 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



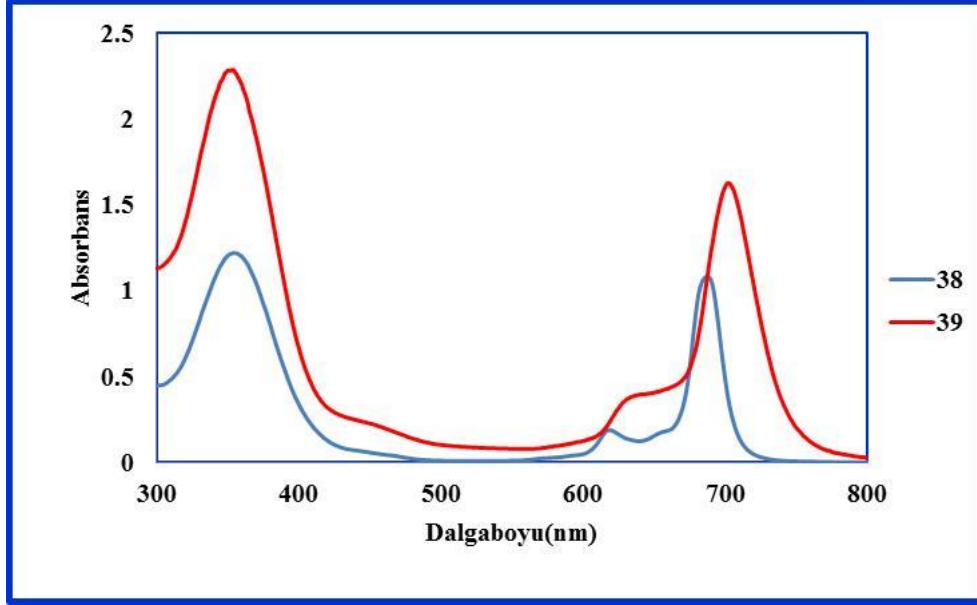
Şekil 3.84. (34) ve (35) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı (Zn ve In) nonperiferal (34) ve (35) bileşiklerine bakıldığında (35) bileşiği (34) bileşiğinden 17 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



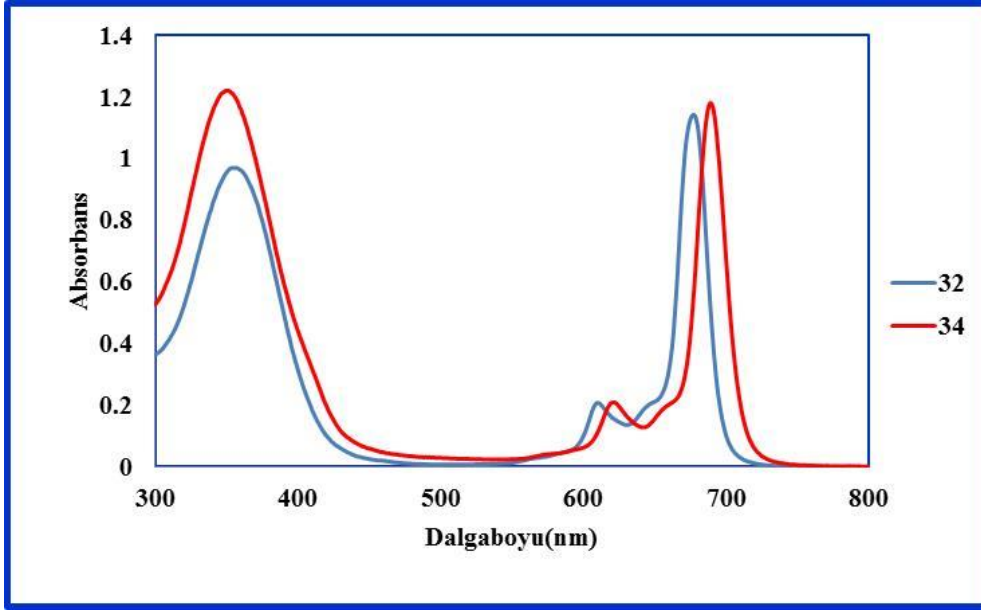
Şekil 3.85. (36) ve (37) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı (Zn ve In) nonperiferal (36) ve (37) bileşiklerine bakıldığında (37) bileşiği (36) bileşiğinden 11 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



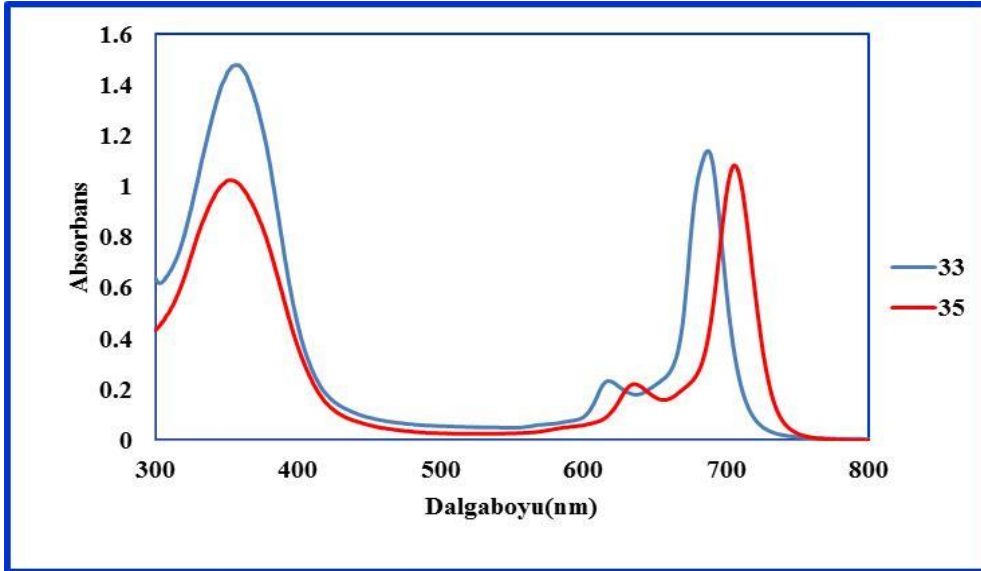
Şekil 3.86. (38) ve (39) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu farklı (Zn ve In) nonperiferal (38) ve (39) bileşiklerine bakıldığında (39) bileşiği (38) bileşiğinden 15 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



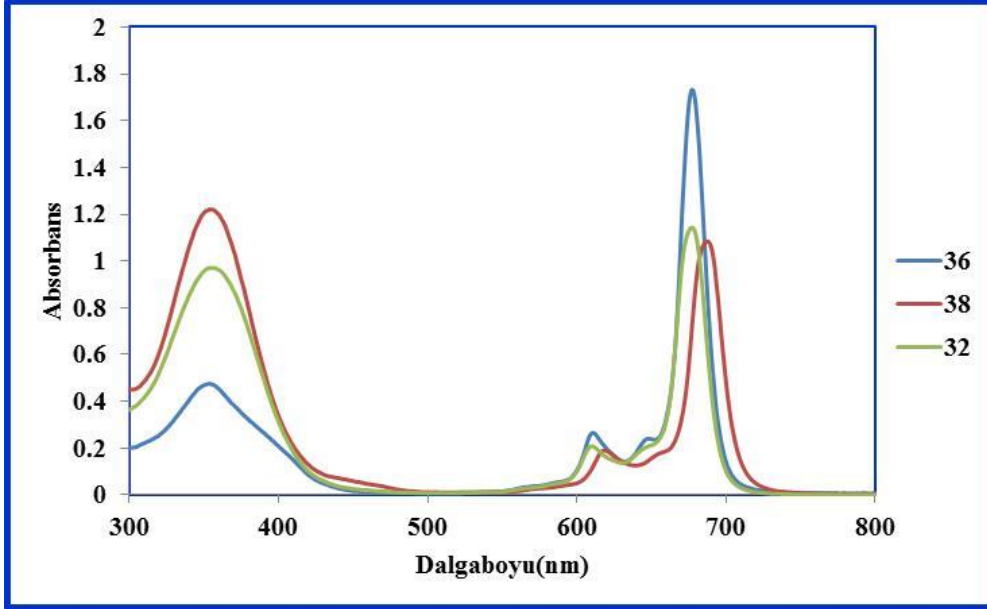
Şekil 3.87. (32) ve (34) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu aynı (Zn) olan periferel (32) ve nonperiferel (34) bileşiklerine bakıldığında (34) bileşiği (32) bileşiğinden 12 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



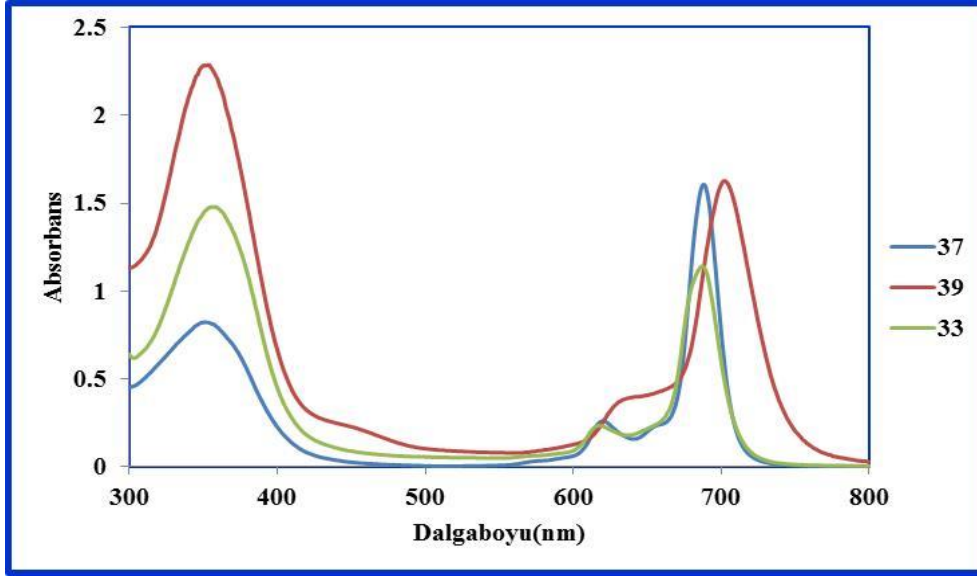
Şekil 3.88. (33) ve (35) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Merkezindeki metal atomu aynı (In) olan periferel (33) ve nonperiferel (35) bileşiklerine bakıldığında (35) bileşiği (33) bileşiğinden 19 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon vermektedir.



Şekil 3.89. (32), (36) ve (38) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyondaki DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Sonogashira çapraz kenetleme ürünü (38) bileşiği başlangıç bileşiği olan tetraiyodo çinko bileşiğine (36) ve benzeri periferel tetra çinko ftalosiyanın bileşiğine (32) göre 10 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.



Şekil 3.90. (33), (37) ve (39) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO çözeltisi içerisindeki UV-visible spektrumları

Sonogashira çapraz kenetleme ürünü (39) bileşiği başlangıç bileşiği olan tetraiyodo çinko bileşiğine (37) göre 14 nm ve benzeri periferel tetra çinko ftalosiyanın bileşiğine (33) göre 15 nm daha kırmızı bölgede absorpsiyon göstermektedir.

Yapılan UV-vis spektrum analizlerinde nonperiferel ftalosiyanınların (19, 20, 21, 34, 35) aynı süstitüenti bulunduran periferel türevlerine göre daha kırmızı bölgede gelmesinin sebebi süstitüent, n ftalosiyanın merkezine olan yakınlığı ve elektronların ftalosiyanın çekirdeğine daha kolay geçebilmesidir. Yani nonperiferel türevlerde HOMO-LUMO enerji geçiş aralığı daha düşüktür. Buda batokromik kaymaya sebep olmaktadır [88].

Ayrıca benzer bir durum farklı metallerde de ortaya çıkmaktadır. İndiyum metalli ftalosiyanınların (18, 21, 24, 27, 33, 35, 37, 39) aynı süstitüenti bulunduran çinko ftalosiyanın türevlerine göre batokromik kayma gösterir. [89]

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın türevlerinden (16, 19 ve 25) literatüre uygun bir şekilde yarılmış Q bandı vermektedir. Bunun sebebi ftalosiyanın merkezinde bulunan $-NH$ grubunun bileşiğin simetrisinde bir bozunma yaparak HOMO'daki elektronların 2 farklı LUMO orbitaline çıkabilmesini sağlamasıdır. Ancak (22) bileşiği tıpkı metalli ftalosiyanınlar gibi yarılmamış bir Q bandı vermiştir. Bunun sebebi ise metallsiz ftalosiyanınların merkezindeki $-NH$ protonlarının kuvvetli bazik çözücülerde

deprotonasyona uğrayarak kopabilmesiyle ilgilidir [80]. Bu protonlar DMSO gibi bazik bir çözücünde koparak bileşiğin simetrisini D_{2h} 'tan D_{4h} 'a getirir. Buda metalli ftalosiyanın simetrisine karşılık gelir ve UV-vis spektrumunda tek bir bant gözlenir. Aynı bileşiğin THF gibi nötre yakın bir çözücündeki spektrumunda yarılmış Q bandı vermesi bu durumu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen gerek hidroksi grubu gerek iyot grubu gerekse de kumarin grubu içeren ftalosiyanın türevlerine baktığımızda nonperiferal türevlerin periferal türevlere göre daha yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olduğu keza indiyum metalli ftalosiyanın türevlerinin de (18, 21, 24, 27, 33, 35, 37, 39) aynı sübstitüentli çinko ftalosiyanın türevlerine göre daha yüksek singlet oksijen kuantum verimi verdikleri hesaplanmıştır. Bunun sebebi indiyum metalinin ağır atom etkisinden dolayıdır. Ağır atom etkisi; İndiyum, galyum gibi metal atomlarında uyarılan elektronların emisyon yaparak enerjilerini kaybetmeyerek tam tersine sistemler arası geçiş yaparak singlet oksijen üretme eğiliminde olmalarıdır.

4. SONUÇLAR

Bu doktora tez çalışmasında 1 adet alkinkumarin, 6 adet farklı orjinal ftalonitril ve 2 farklı grup içeren polar aprotik solventlerde çözünürlüğü yüksek 18 adet ftalosiyanın sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve fotofizikokimyasal özellikleri incelenmiştir.

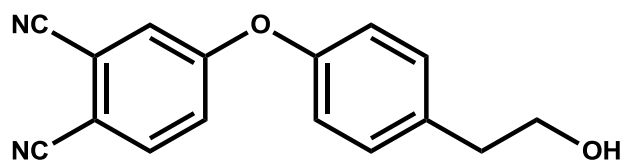
Biyolojik öneme sahip kumarinlerin ftalosiyanınlarla kovalent bağlarla bağlanmış hem sentetik hem de fotofizikokimyasal ölçümler açısından önemlidir. Çünkü kumarinlerin floresans özellikleri, hedef bileşiğin vücut sıvısında takibini sağlamaktadır. Buda son yıllarda bir fotoduyarlastırıcıda aranan önemli özelliklerden biridir. Son yıllarda yapılan kumarin-ftalosiyanın çalışmalarına farklılık olarak bu çalışmada Sonogashira çapraz kenetleme reaksiyonu ile ftalosiyanın çekirdeği ile ligant arasındaki bağlantı oksijen köprüsü yerine alkin köprüsü ile sağlanmıştır. Bu da konjugasyonu biraz daha uzatmıştır. Ayrıca fotofizikokimyasal sonuçların kıyası açısından da aynı kumarin türevinin periferal ve nonperiferal kompleksleri de sentezlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çalışmada en dikkat çeken sonuç sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin çoğu oldukça yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olmasıdır. Bu ise çalışmanın ilk aşamada başarıya ulaştığının kanıtıdır.

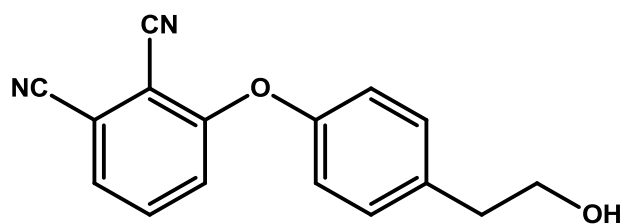
Ölçümler yapılırken hidroksi grubu taşıyan ftalosiyanin türevlerinde DMSO kullanılmasının nedeni, suya polaritesi en yakın çözücülerden olması ve toksisitesinin az olmasıdır. Kumarin grubu taşıyan ftalosiyaninlerde ise DMSO bazı bileşiklerde agregasyona sebep olduğundan DMSO'ya en yakın çözücü olan DMF kullanılmıştır.

Bir fotoduyarlaştırıcının PDT'de kullanılabilmesi için sadece fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerin yapılması yeterli değildir. Yapılan ölçümler sonucunda iyi singlet oksijen üreten fotoduyarlaştırıcıların in vitro ve in vivo hücre çalışmalarında yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda hidroksi grubu taşıyan ftalosiyaninlerin çinko türevlerinin(17, 20, 23, 26) in vitro hücre çalışmaları şuanda yapılmış bulunmakta ve bir sonraki aşamada in vivo çalışmalarıda gerçekleştirilmeyi beklemektedir.

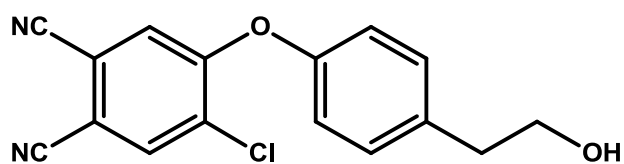
Sentezlenen Yeni Bileşiklerin Kimyasal Yapıları



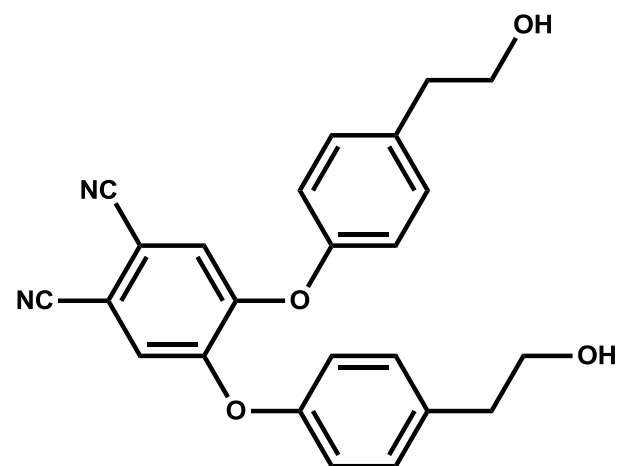
4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (12)



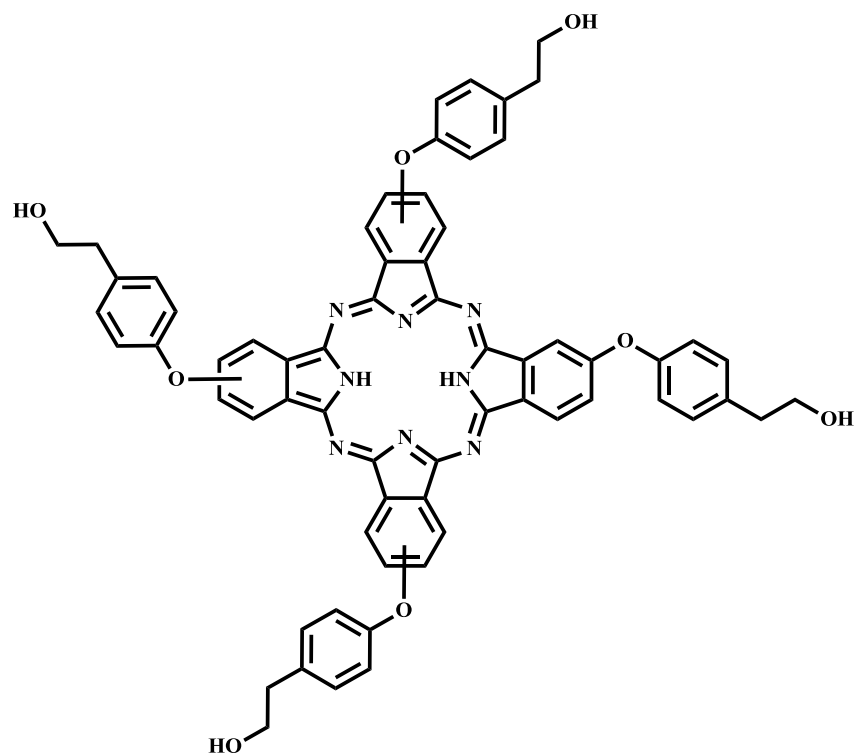
3-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (13)



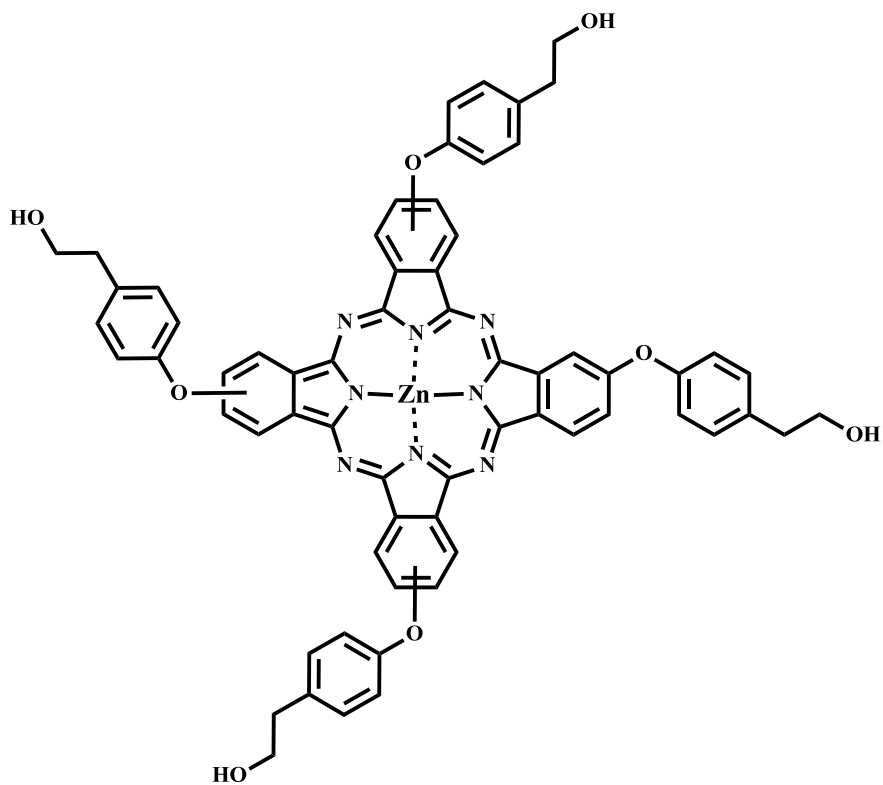
5-kloro-4-[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (14)



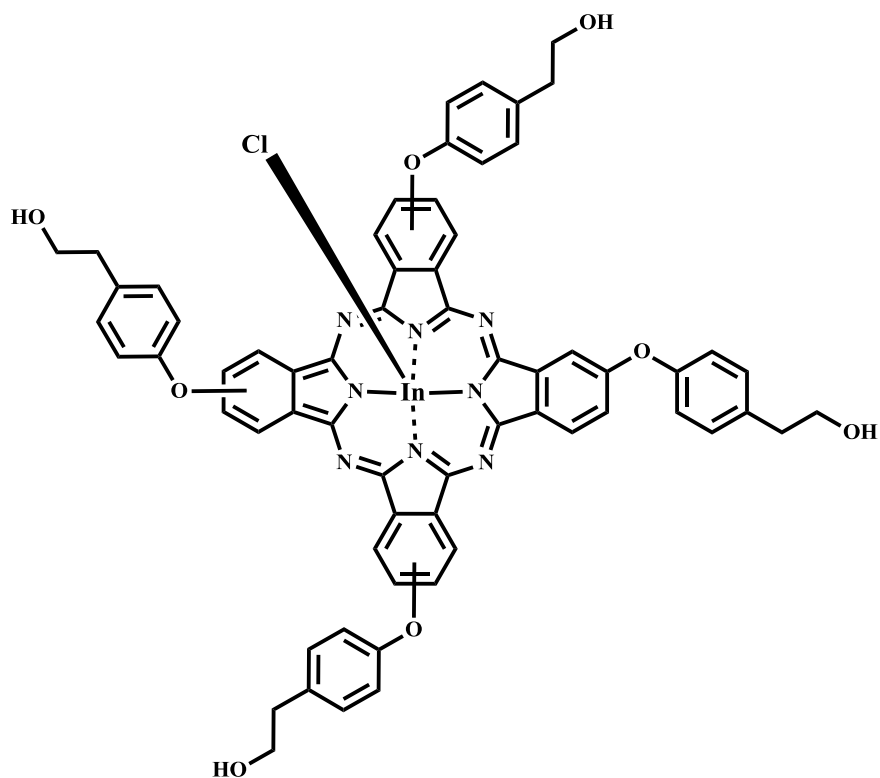
4,5-bis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalonitril (15)



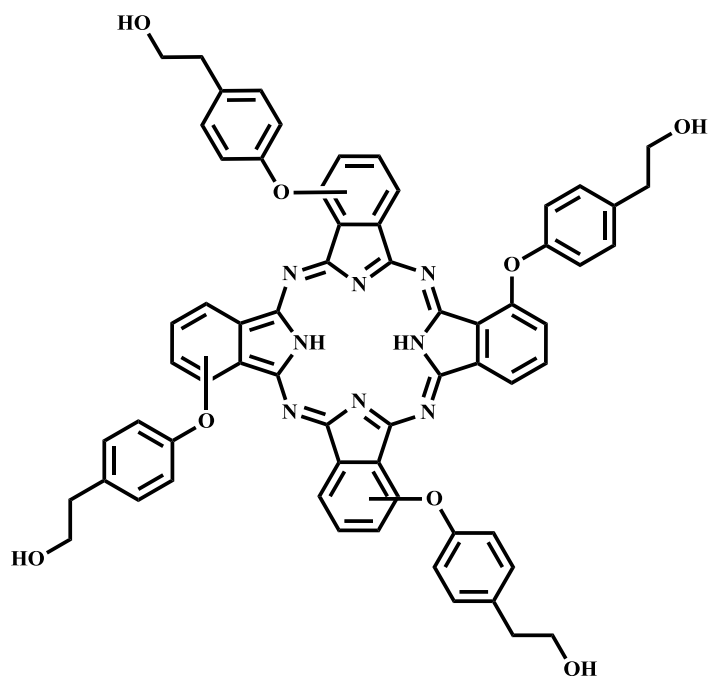
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanin (16)



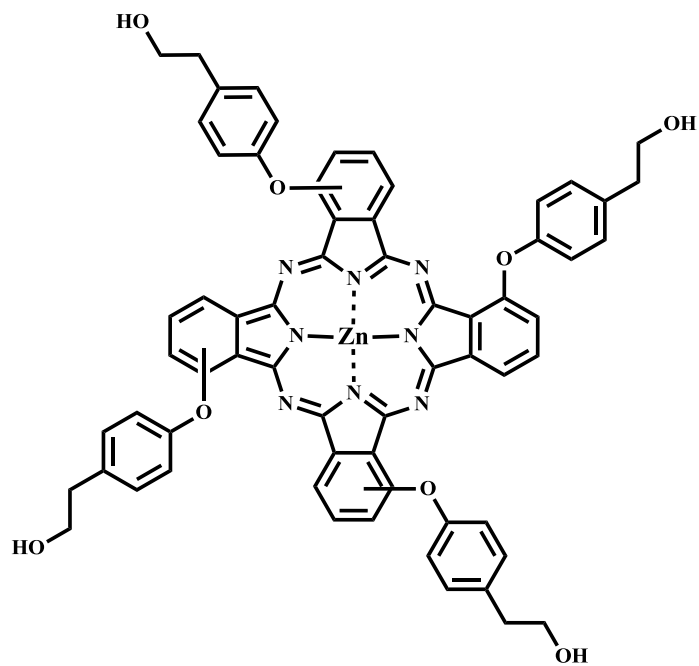
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (17)



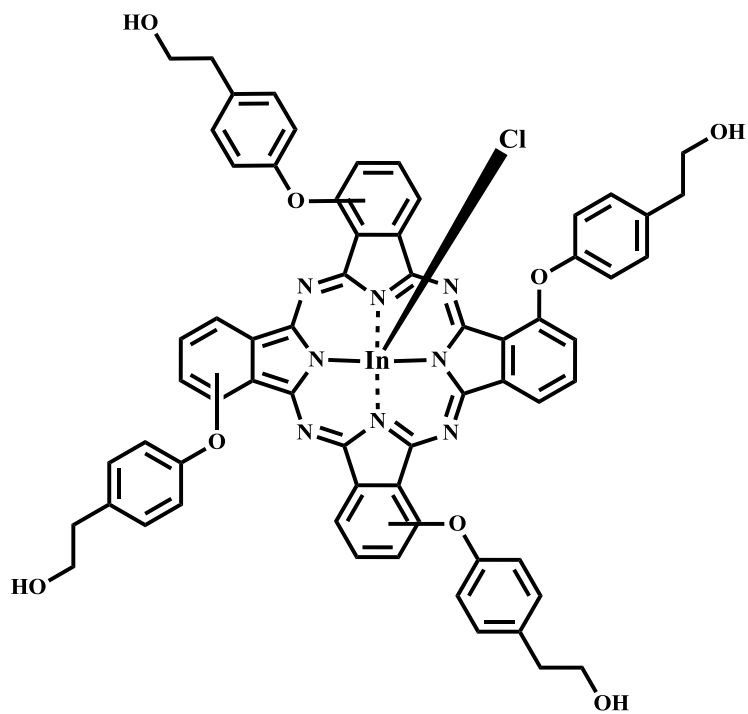
**2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoindiyum(III)
klorür(18)**



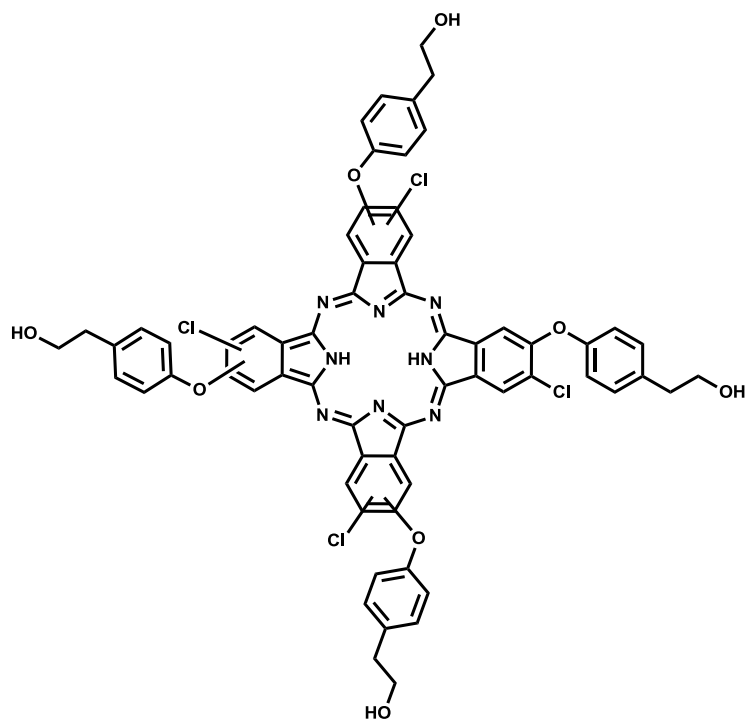
1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyanin (19)



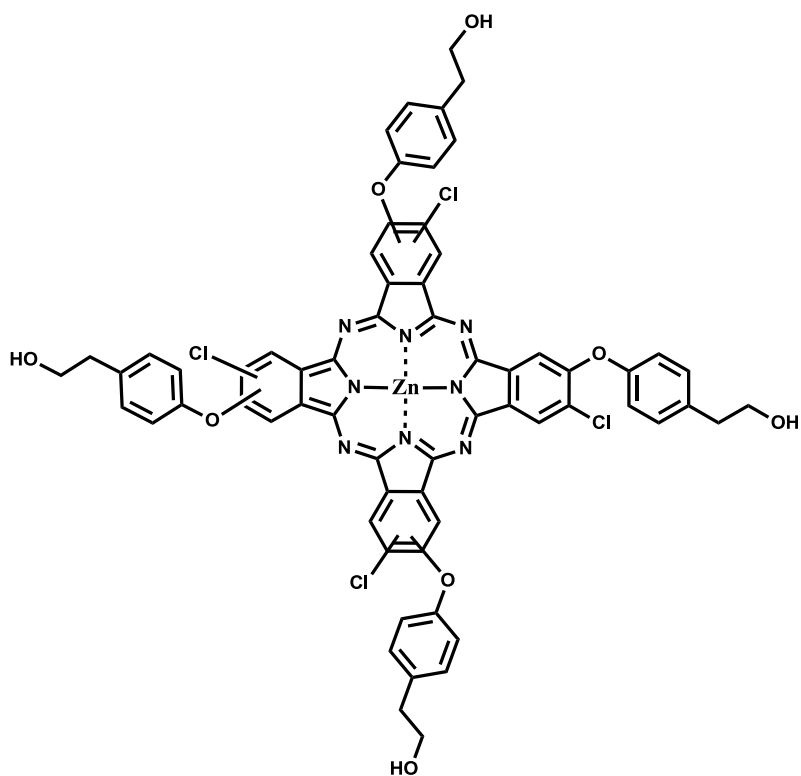
1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (20)



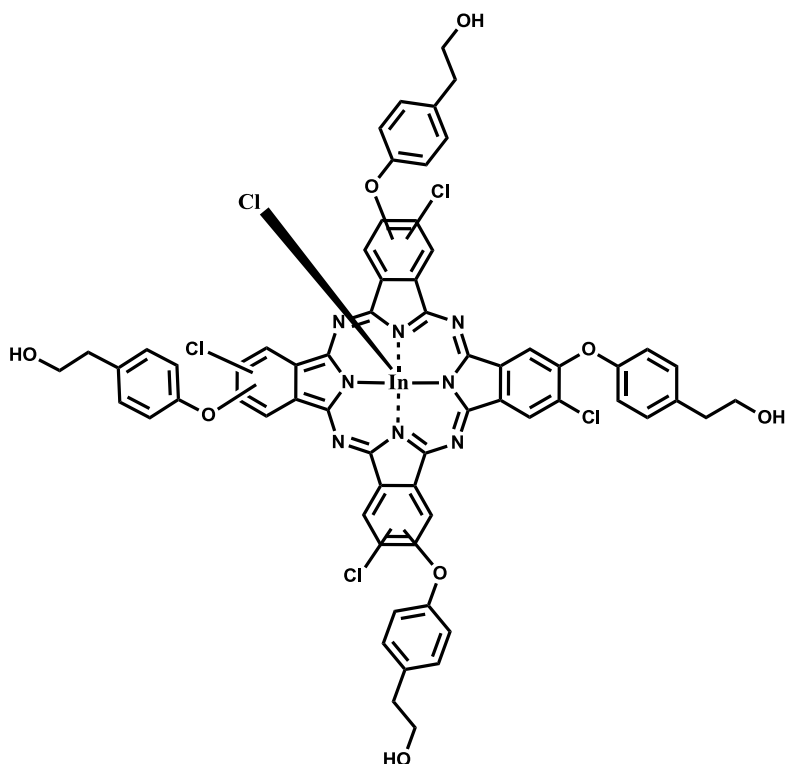
**1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninato
indiyum(III)klorür (21)**



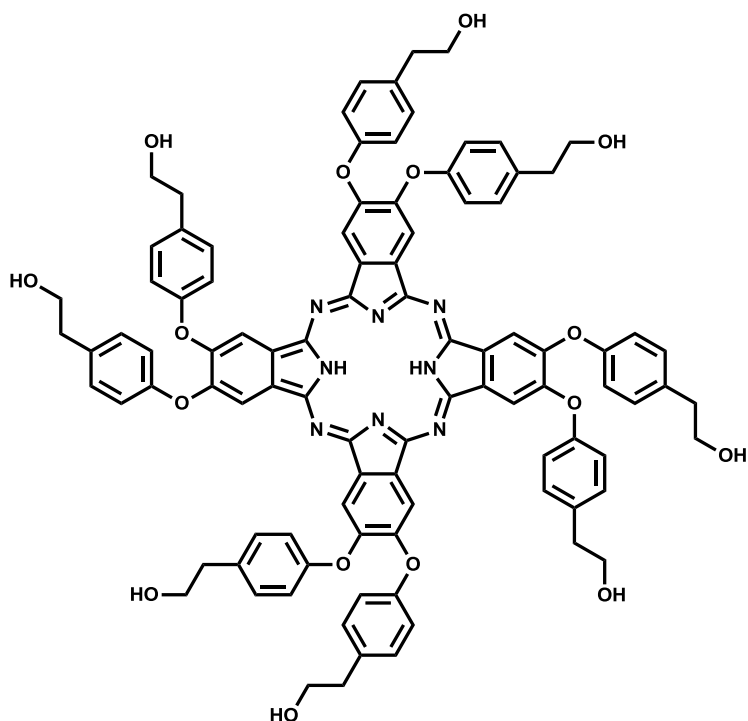
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyenin (22)



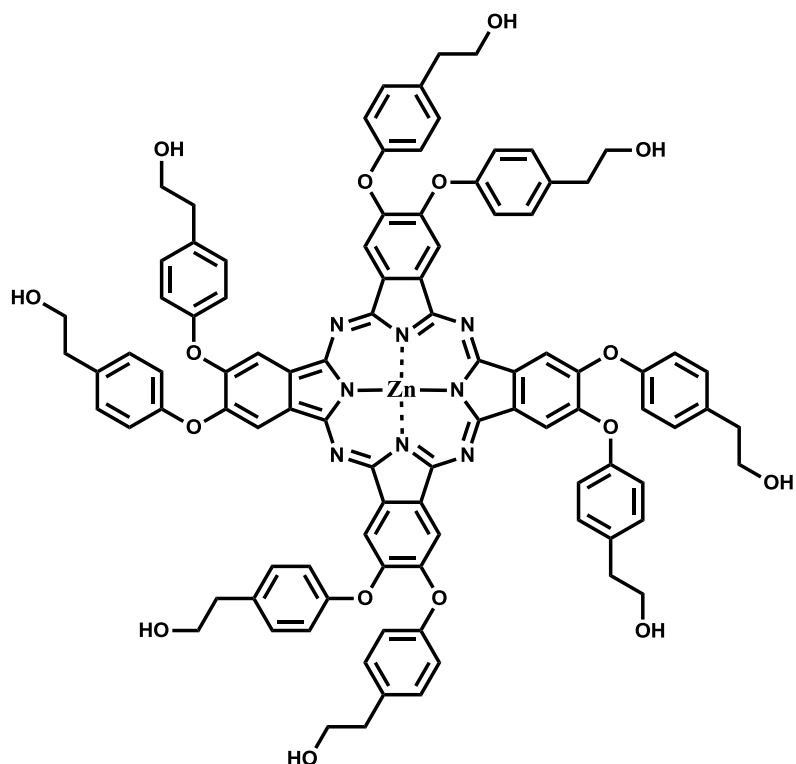
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyeninatoçinko(II) (23)



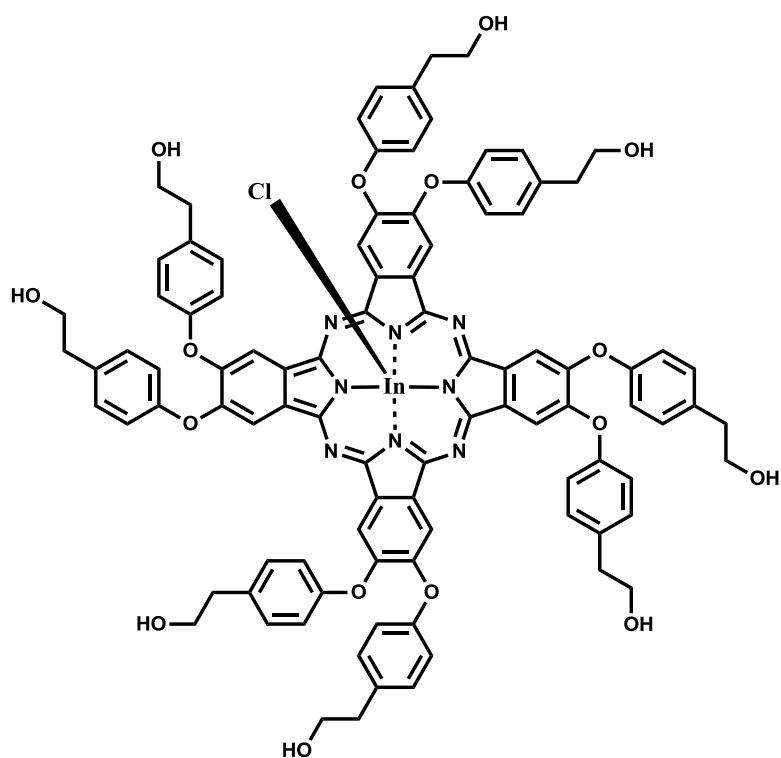
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetra[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaniyumu(III)klorür (24)



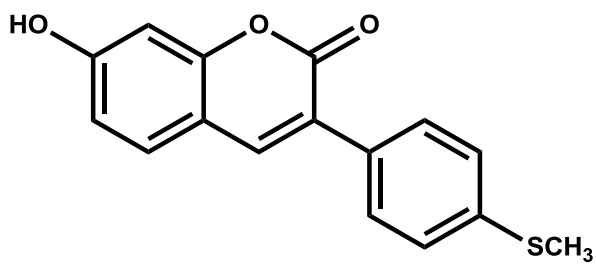
2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaniin (25)



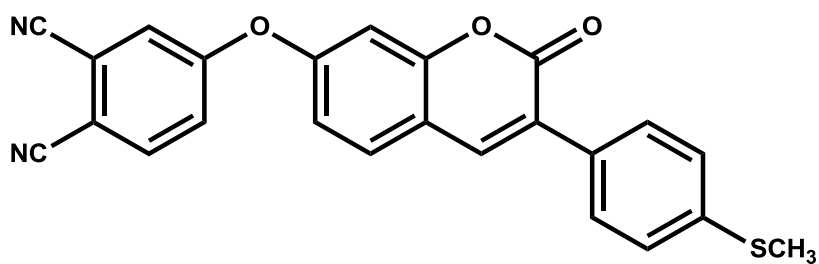
2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (26)



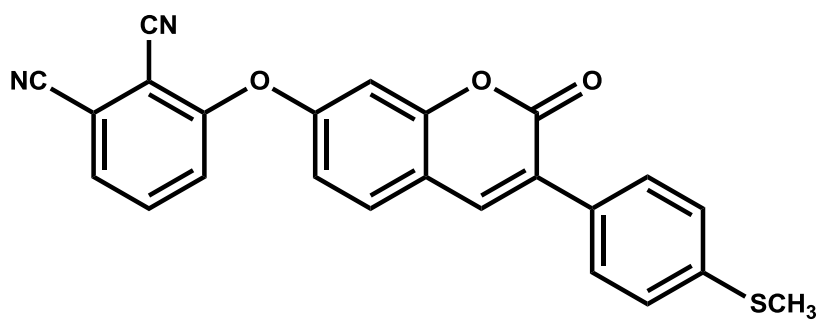
2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(hidroksietil)fenoksi]ftalosiyaninato
indiyum(III)klorür(27)



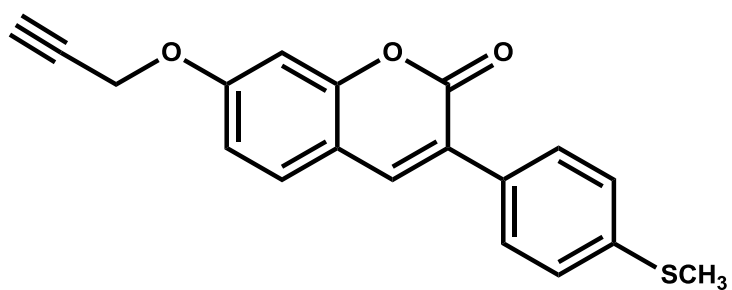
7-hidroksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (28)



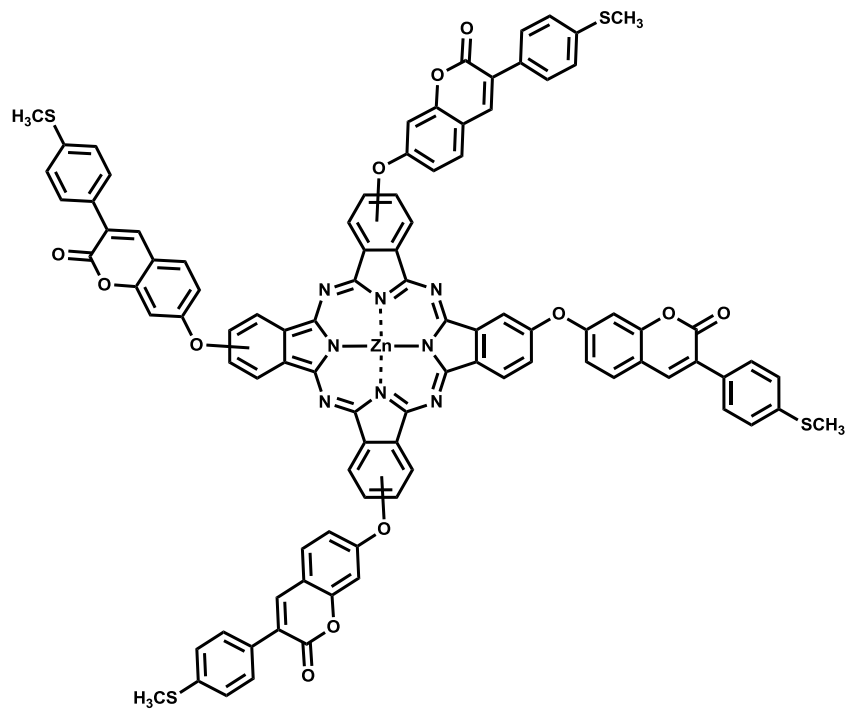
4-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (29)



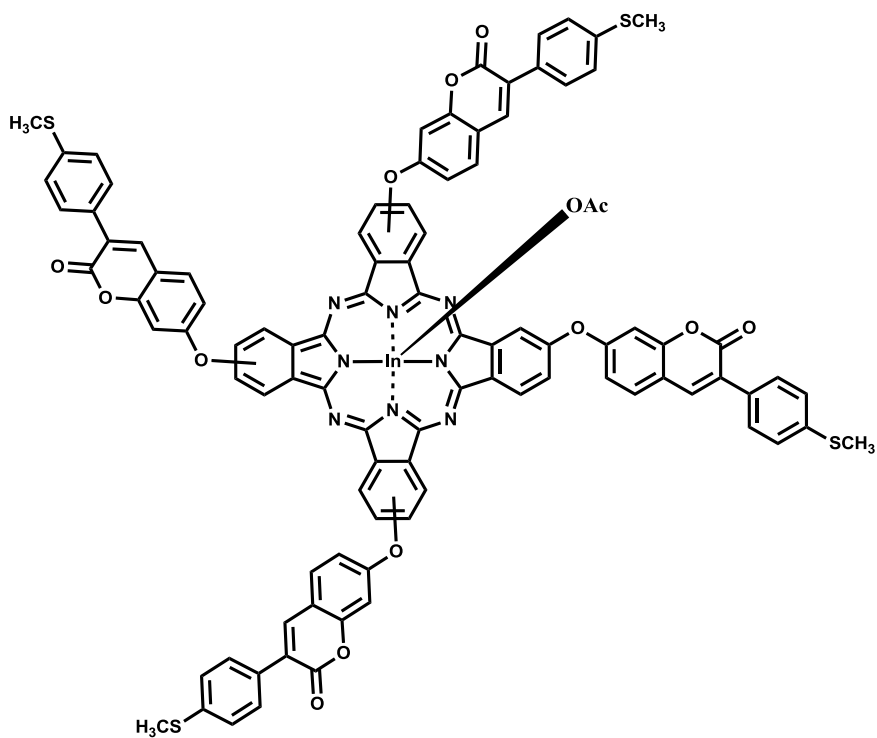
3-[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarin]ftalonitril (30)



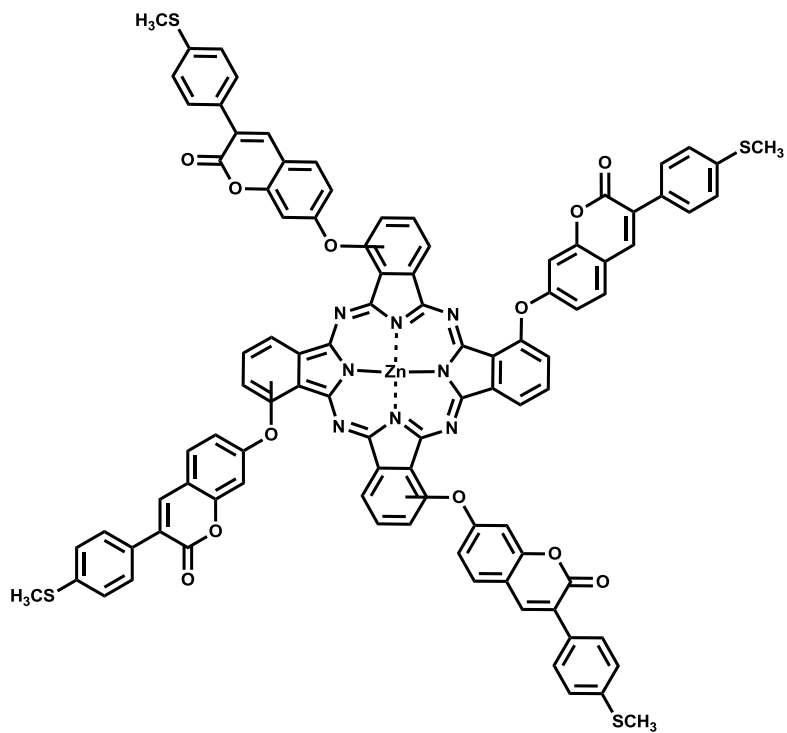
7-propinoksi-3-(*p*-tiyometil)fenilkumarin (31)



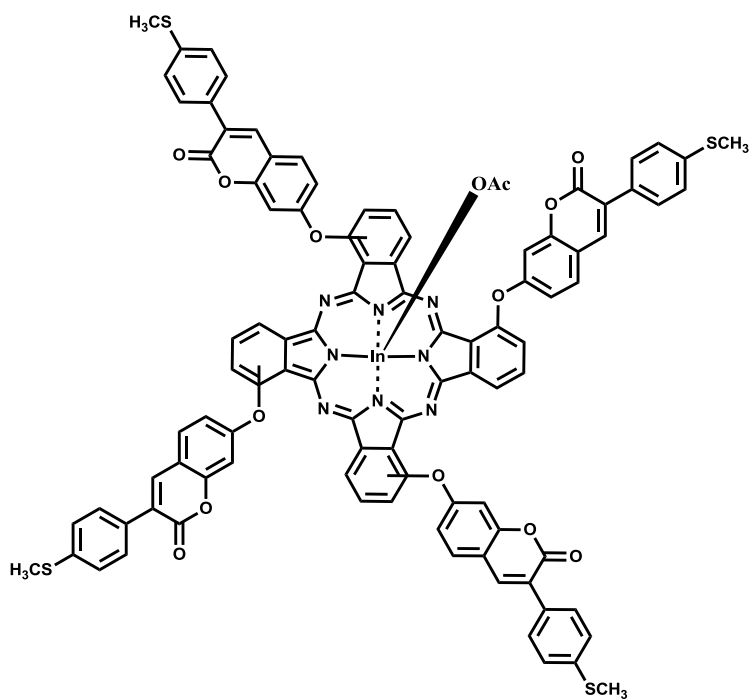
**2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato
çinko(II) (32)**



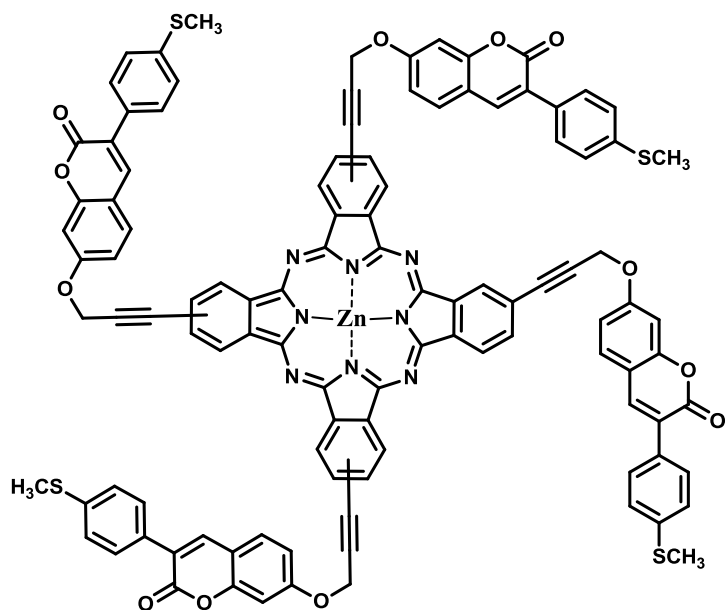
**2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato
indiyum(III)asetat (33)**



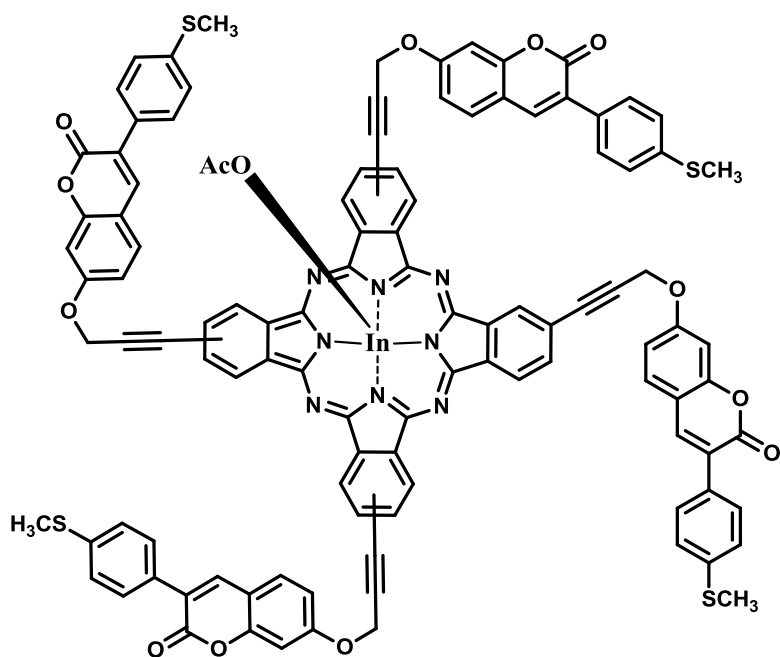
**1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato
çinko(II) (34)**



**1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra[7-oksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]ftalosiyanimato
indiyum(III)asetat (35)**



**2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]
ftalosiyaninatoçinko(II) (38)**



**2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetra[7-propinoksi-3-(*p*-tiyometilfenil)kumarino]
ftalosiyaninatoindiyum(III)asetat (39)**

KAYNAKÇA

- [1] Linstead R.P., (1934), “Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters”, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.
- [2] Kudrevich, S.V., Galpern, M.G., Van Lier J.E. (1994) *Synthesis*, 779-781.
- [3] Gürek, A.G., Durmus, M., Ahsen, V. (2004) *New Journal of Chemistry*, 28, 693.
- [4] Strassert, C.A., Dicelio, L.E., Awruch, J. (2006) *Synthesis*, 5, 799.
- [5] Shishkin, V.N., Kudrik, E.V., Shaposhnikov, G.P. (2005) *Russian Journal of Coordination Chemistry* 31, 516-520.
- [6] Seikel, E., Grau, M., Käsmaier, R., Oelkers, B., Sundermeyer, J. (2011) *Inorganic Chimica Acta*, 374, 119-126.
- [7] Gürek, A.G., (1996), “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 61.
- [8] Erdoğan, A., Akinbulu, I.A., Nyokong, T. (2010) *Polyhedron*, 29,11, 2352-2363.
- [9] Canlıca, M., Booysen, I.N., Nyokong, T. (2011) *Polyhedron*, 30, 522-528.
- [10] Bayrak, R., Akçay, H.T., Beriş, F.S., Şahin, E., Bayrak, H., Demirbaş, Ü. (2014) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 272-280.
- [11] Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V. (2009) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206, 1, 18-26.
- [12] Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. (2015) *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 120-129.
- [13] Osifeko, O.L., Durmuş, M., Nyokong, T. (2015) *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 301, 47-54.
- [14] Esenpınar, A.A., Özkaya, A.R., Bulut, M. (2011) *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 24, 3873-3881.
- [15] Yan, X., Fan, H., Gu, H., Zhang, J., Huang, X., Zhang, R., Zhan, X. (2015) *Dyes and Pigments*, 114, 124-128.

- [16] Adam, N., Uğur, A.L., Altındal, A., Erdoğan, A. (2014) *Polyhedron*, 68, 32-39.
- [17] Bilgiçli, A.T., Yaraşır, M.N., Kandaz, M., Özkaya, A.R. (2010) *Polyhedron*, 29, 12, 2498-2510.
- [18] Atmaca, G.Y., Dizman, C., Eren, T., Erdoğan, A. (2015) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 244-249.
- [19] Owolabi M. Bankole, O.M., Britton, J., Nyokong, T. (2015) *Polyhedron*, 88, 73-80.
- [20] Durmuş, M., Ahsen, V. (2010) *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104, 297-309.
- [21] Bıyıklıoğlu, Z., Baş, H. (2015) *Inorganica Chimica Acta*, 427, 293-298.
- [22] Bıyıklıoğlu, Z. (2013) *Dyes and Pigments*, 99, 59-66.
- [23] Çetindere, S., Coşut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A. (2014) *Dyes and Pigments*, 101, 234-239.
- [24] Viswanath, L.C.K., Shirtcliff, L.D., Krishnan, S., Handa, N.V., Berlin K.D. (2014) *Tetrahedron Letters*, 55, 4199-4202.
- [25] Zhang, X., Chen, Y. (2014) *Inorganic Chemistry Communications*, 39, 79-82.
- [26] Gürol, İ., Durmuş, M., Ahsen, V. (2012) *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 16, 907-916.
- [27] Salan, Ü., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2012) *Dalton Transactions*, 41, 5177-5187.
- [28] Başak, A.S., Özkaya, A.R., Altındal, A., Salih, B., Şengül, A., Bekaroğlu, Ö. (2014) *Dalton Transactions*, 43, 5858-5870.
- [29] Canlıca M., Nyokong, T. (2012) *Polyhedron*, 31, 704-709.
- [30] Tolbin A.Y., Pushkarev, V.E., Nikitin, G.F., Tomilova, L.G. (2009) *Tetrahedron Letters*, 50, 4848-4850.
- [31] Bilgin, A., Yağcı Ç., Mendi A., Yıldız U. (2007) *Polyhedron*, 26, 617-625.
- [32] Kudrika, E.V., Safonova, O., Glatzel, P., Swarbrick, J.C., Alvarez, L.X., Sorokin, A.B., Afanasiev, P. (2012) *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 43-51.

- [33] Liu, Y., O’Flaherty, S.M., Chen, Y., Araki, Y., Bai, J., Doyle, J., Blau, W.J., Ito, O. (2007) *Dyes and Pigments*, 75, 88-92.
- [34] Huang, C., Wang, K., Sun, J., Jiang, J. (2014) *Dyes and Pigments*, 109, 163-168.
- [35] Dumoulin, F., Ali, H., Ahsen, V., Van Lier, J.E. (2011) *Tetrahedron Letters*, 52, 4395-4397.
- [36] Çamur, M., Durmuş, M., Bulut M. (2012) *Polyhedron*, 41, 92-103.
- [37] Sharma, R.K., Gulati, S. (2012) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 291-303.
- [38] Thomas, A.L. (1990) *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton: Florida.
- [39] Yüksel, F., Devrim, A., Ahsen V. (2007) *Polyhedron*, 26, 4551-4556.
- [40] Basova, T., Gürek, A.G, Ahsen, V., Ray, A. (2013) *Optical Materials*, 35, 634-637.
- [41] Arıcan, D., Erdoğan, A., Koca, A. (2014) *Thin Solid Films*, 550, 669-676.
- [42] Shi, J., Luan, L., Fang, W., Zhao, T., Liu, W., CuiState, D. (2014) *Sensors and Actuators B*, 204, 218-223.
- [43] Deng, Z., Lü, Z., Chen, Y., Yin, Y., Zou, Y., Xiao, J., Wanga Y. (2013) *Solid-State Electronics*, 89, 22-25.
- [44] Singh, V. K., Salvatori, P., Amat, A., Agrawal, S., Angelis, F.D., Nazeeruddin, M.K., Krishna, N.V., Giribabu, L. (2013) *Inorganica Chimica Acta*, 407, 289-296.
- [45] Soyer, O. (2013) *Di-Tert-Bütil Grubu İçeren Metalli Ve Metalsiz Kumarin Sübstütüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 47-48.
- [46] Taştemel, A. (2013) *7-Oksi-3-(m-metoksifenil)kumarin İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi Karakterizasyonu Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 39-40.
- [47] Erdoğan, T. (2014) *Periferel ve Nonperiferel 7-Oksi-3-(3,5-diflorofenil)kumarin İçeren Çinko, İndiyum Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.*

Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 47.

[48] Kılavuz, E. (2012) 7-Oksi-3-(4-nitrofenil)-2H-kromen-2-on Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 55-56.

[49] Creaven, B.S., Egan, D.A., Kavanagh, K., McCann, M., Noble, A., Thati, B., Walsh, M. (2006) *Inorgic Chimica Acta*, 359, 3976.

[50] Durmaz, E. (2009) 7-Okso-3-(4-piridil) kumarin Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 77.

[51] Bose, D.S., Rudradas, A.P., Babu, M. H. (2002) *Tetrahedron Letters*, 43, 9195–9197.

[52] Sinhamahapatra, A., Sutradhar, N., Pahari, S., Bajaj, H.C., Panda, A.B. (2011) *Applied Catalysis A: General*, 394, 93-100.

[53] Prousis K.C., Avlonitis, N., Heropoulos, G.A. Calogeropoulou, T. (2014) *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 937-942.

[54] Karami, B., Kiani, M. (2011) *Catalysis Communications*, 14, 62-67.

[55] Pişkin, M. 2H-1-benzopiran-2-ontürevi ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[56] Perel'son , M. E., Sheinker, Yu. N., Syrova, G.P., Turchin, K. F., Soedinenli, K. P. (1970) *NMR spectra of natural coumarin of derivatives*. 6, 1, 6-14.

[57] 202.119.189.236:8087/*Coumarinsjy.doc* (Erişim tarihi: 06.02.2013).

[58] Hongqi Cai L., Chen Z. (2012) *Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors* College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai, China.

[59] Maxtoo N.(1955) *Absorption and fluorescence spectra of coumarins*. B. Dept. of

Chemistry, University of Poona, India Received, 52, 1184-1194.

[60] Çamur, M. (2009) Karboksilik Asit ve/veya 2H-1-benzopiran-2-on türevi bazı ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[61] Olomola, T.O., Mosebi, S., Klein, R., Traut-Johnstone, T., Coates, J., Hewer, R., Kaye, P.T. (2014) Bioorganic Chemistry, 57, 1-4.

[62] Basanagouda M., Jambagi, V.B., Barigheid, N.N., Laxmeshwar, S.S., Narayanachar, V. D. (2014) European Journal of Medicinal Chemistry, 74, 225-233.

[63] Tada, Y., Shikishima, Y., Takaishi, Y., Shibata, H., Higuti, T., Honda, G., Ito, M., Takeda, Y., Kodzhimatov, O.K., Ashurmetov, O., Ohmoto, Y. (2002) Phytochemistry, 59 649-654.

[64] Veselinovic', J.B., Veselinovic', A.M., Vitnik, Z.J., Vitnik, V.D., Nikolic', G.M. (2014) Chemico-Biological Interactions, 214, 49-56.

[65] El-Wahaba, H.A., El-Fattahb, M.A, El-Khalikc, N.A., Nassara, H.S., Abdelalla, M.M. (2014) Progress in Organic Coatings, 77, 1506-1511.

[66] Talebnia, F., Nourmohammadian, F., Bastani, S. (2014) Progress in Organic Coatings, 77, 1351-1359.

[67] Kaya, E.N., Yüksel, F., Özpınar, G.A., Bulut, M., Durmuş, M. (2014) Sensors and Actuators B, 194, 377-388.

[68] Cao, L., Jia, C., Huang, Y., Zhang, Q., Wang, N., Xue, Y., Du, D. (2014) Tetrahedron Letters, 55, 4062-4066.

[69] Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. (1975) Tetrahedron Letters, 16,4467-4470.

[70] Chinchilla, R., Najera, C. (2011) Chemical Society Reviews, 40, 5084-5121.

[71] Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. (1975) Tetrahedron Letters, 16, 4467-4470.

[72] Chinchilla, R., Najera, C. (2007) Chemical Reviews 107, 874-922.

- [73] Bohm, V. P. W., Herrmann, W. A. (2000) European Journal of Organic Chemistry, 200, 3679-3681.
- [74] Mery, D., Heuze, K., Astruc, D. (2003) Chemical Communications, 15, 1934-1935.
- [75] Tope, W.D., Shaffer. J.J. (2003) Photodynamic Therapy. Dermatology'de. Ed. Bologna JL, Jorizzo JL, Rapini RP., Elsevier, 2127-2141, Philadelphia.
- [76] Hönigsmann, H., Szeimies, R. M., Knobler, R. (2008) 7. Baskı Mc Graw Hill, 2249-2262.
- [77] Calzavara, P. G., (1999) Journal of the European Academy of Dermatology Venereology, 2(Suppl 2), 71.
- [78] Chan, W., Zuk, M., Ben-Hur, E. (1998) Phthalocyanines, in Photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers (Moser, J.G., ed.), Harward Academic Publishers.
- [79] Çakır, D., Göl, C., Çakır, V., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin H. (2015) Journal of Luminescence, 159, 79-87.
- [80] Young J.G., Onyebuagu W. (1990) Journal Organic Chemistry, 55, 2155
- [81] George R.D., Snow A.W. (1995) Journal of Heterocyclic Chemistry, 32, 495
- [82] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada. (1993) Synthesis, 2, 194-196.
- [83] Çamur, M., Bulut, M. (2010) Journal of Organometallic Chemistry, 695, 45-52.
- [84] Zhang, X.F., Xu, H.J. (1993) Journal of Chemical Society Faraday Transection, 89, 3347-3351.
- [85] Esenpınar. A.A., Durmuş. M., Bulut. M. (2011) Polyhedron, 30, 2067-2074.
- [86] Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2011) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 223, 37-49.
- [87] Gürel, E., Pişkin, M., Altun, S., Odabaş Z., Durmuş, M. (2015) Dalton Transections, 44, 6202-6211.
- [88] Erdoğan, T., Bulut, M., Çamur, M. (2015) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 300, 6-14

[89] Kaya, E.N., Bulut, M., Durmuş, M. (2014) Journal of Organometallic Chemistry, 774, 94-100

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Baybars KÖKSOY

Doğum Yeri: Beyoğlu/İstanbul

Doğum Tarihi 15.10.1982

İletişim: baybarsky@gmail.com

Eğitim Bilgileri:

- Hayrullah Kefoğlu Lisesi (1996-1999)
- Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi (2001-2005)
Kimya Bölümü (Lisans)
- Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi (2005-2008)
Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)
- Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2009-2015)
Organik Kimya (Doktora)

Akademik Bilgileri:

- Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi (2005-2010)
- 6 tanesi yüksek lisanstan 3 tanesi doktoradan olmak üzere 9 adet bilimsel makale
- Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca 1 tanesi Kocaeli Üniversitesinde 1 tanesi Marmara Üniversitesinde olmak üzere 2 adet Bapko projesi, 1 tane Tübitak hızlı destek (1002) projesi