

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

**7-OKSOKUMARİN SUBSTİTUE METALLİ METALSİZ  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**Ahmet ARIBAL  
(Kimya Öğretmeni)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI  
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

**İSTANBUL 2007**

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

**7-OKSOKUMARİN SUBSTİTÜE METALLİ METALSİZ  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**Ahmet ARIBAL**  
**(Kimya Öğretmeni)**  
**(141102620030019)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİMDALI**  
**ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Mustafa BULUT**

**İSTANBUL 2007**

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

**KABUL VE ONAY BELGESİ**

**7-OKSOKUMARİN SUBSTİTÜE METALLİ METALSİZ**  
**FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

Ahmet ARIBAL'ın "7-oksokumarin Sübstitüe Metalli Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi " isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.06.2007 tarih ve 2007/14-51 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Tezin Savunulduğu Tarih :

**ONAY**

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....tarih ve .....sayılı kararı ile .....'un .....  
Anabilim Dalı.....Programında Y.Lisans (MSc.) / Doktora (Dr, PhD.)  
derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma orjinal 7-oksokumarin süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasını içerir.

Çalışmalarım süresince benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, bana güvenen ve yardımları ile destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilimdalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki değerli hocalarım Doç .Dr. Ümit SALAN'a, Yard. Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU'na, Dr. Metin ÖZER'e, Öğr. Gör. Dr. Zafer ODABAŞ'a, Araş. Gör. Cihan GÜNDÜZ'e, Araş. Gör. Selçuk ALTUN'a ve laboratuvar arkadaşlarıma;

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip olan sevgili AİLEM'e ve EŞİM'e sonsuz teşekkürler.

**Haziran, 2007**

**Ahmet ARIBAL**

# İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	IX
YENİLİK BEYANI .....	XI
SEMBOL LİSTESİ .....	XII
KISALTMALAR .....	XIII
ŞEKİL LİSTESİ .....	XIV
TABLO LİSTESİ .....	XVI
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER .....	4
II.1. KUMARİNLERİN ADLANDIRILMASI .....	4
II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI .....	5
II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler .....	5
a) Mono-Sübstitüe Kumarinler .....	5
b) Di-Sübstitüe Kumarinler .....	5
c) Tri-Sübstitüe Kumarinler .....	6
II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler .....	6
II.2.3. Hem Benzen Hem de Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler .....	7
II.2.4. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler .....	8
a) Furano Kumarinler .....	8
b) Pirano Kumarinler .....	8
c) Benzokumarinler .....	9
II.2.5. Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kodansasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler .....	9

II.2.6.Dimerkumarinler.....	10
<b>II.3. KUMARİN SENTEZ METODLARI.....</b>	<b>11</b>
II.3.1. Perkin Kumarin Sentezi .....	11
II.3.2. Pechmann Kumarin Sentezi.....	12
II.3.3. Knoevenagel Kumarin Sentezi.....	14
II.3.4. Houben-Hoesch Kumarin Sentezi.....	15
II.3.5. Reformatsky Kumarin Sentezi.....	15
II.3.6. Benzokumarinlerin Sentezi .....	16
II.3.7. Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile 3-Ariloksikumarin Sentezi ...	17
II.3.8 DCC ve DMSO Kullanarak 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi.....	18
II.3.9 Piridin Hidroklorür Kullanarak 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi.....	18
II.3.10. Wittig Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi.....	19
<b>II.4. KUMARİNLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI .....</b>	<b>20</b>
II.4.1. Kumarinlerin Bazla Muamelesi.....	20
II.4.3. Kumarinlerin Alkilasyonu.....	21
II.4.4. Kumarin Taç Eterlerin Sentezi.....	21
<b>II.5. KUMARİNLERİN ANALİZİ.....</b>	<b>22</b>
<b>II.6. KUMARİNLERİN YAPI TAYİNİ.....</b>	<b>23</b>
II.6.1. UV Spektroskopisi.....	23
II.6.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	23
II.6.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	23
a) <sup>13</sup> C-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi .....	23
b) <sup>1</sup> H-NMR Spektroskopisi .....	24
II.6.4. Kütle Spektroskopisi.....	25
<b>II.7. KUMARİNLERİN BİYOLOJİK VE FİZYOLOJİK AKTİVİTELERİ.....</b>	<b>25</b>
<b>II.8. FTALOSİYANİNLER.....</b>	<b>27</b>
II.8.1. Ftalosiyanınların Yapısı.....	27
II.8.2. Ftalosiyanınların Genel Özellikleri.....	29
II.8.3. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	30
II.8.4. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	32
<b>II.9. FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>33</b>
II.9.1. 0-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Eldesi.....	34
II.9.2. Ftalonitril'den Ftalosiyanın Eldesi.....	34
II.9.3. 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyanın Eldesi.....	36
II.9.4. 1,3-Diiminoizoindolin'den Disüstitüe Ftalosiyanın eldesi.....	37
II.9.5. Bis-diiminoizoindolin'den Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanın Eldesi.....	37
II.9.6. Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Eldesi.....	38
II.9.7. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Eldesi.....	39
II.9.8. Metal İçeren Ftalosiyanın Eldesi.....	39
<b>II.10. YENİ TÜRDE FTALOSİYANİNLER.....</b>	<b>40</b>
<b>II.11. FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRILMASI.....</b>	<b>42</b>
II.11.1. Süstitüe Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemlerinin Sorunları.....	44
<b>II.12. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>45</b>

II.12.1. UV-Vis Spektroskopisi.....	45
II.12.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	46
II.12.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektroskopisi.....	47

## **BÖLÜM III. DENEYSEL BÖLÜM**

III.1. DENEYSEL BÖLÜM.....	48
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	49
III.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi (1).....	49
III.2.2. 4-Nitroftalamid Sentezi (2).....	50
III.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi (3).....	51
III.2.4. 7-hidroksi-4-klorometilkumarin Sentezi (4).....	52
III.2.5. 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin Sentezi (5).....	53
III.2.6. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Sentezi (6).....	54
III.2.7. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi(7).....	55
III.2.8. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın Sentezi(8).....	57
III.2.9. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi(9).....	59

## **BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....61**

IV.1. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin(6).....	62
IV.2. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın(7).....	62
IV.3. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın(8).....	63
IV.4. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın(9).....	63

## **KAYNAKLAR.....65**

## **ÖZGEÇMİŞ**

## ÖZET

### 7-OKSOKUMARİN SÜBSTİÜTE METALLİ METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Kumarin ve türevleri antikanserojenik, antifungal, antikoagulan ve etkin fluoressan verme gibi birçok özellikleri olan, yararlı farmakolojik aktivite gösteren doğal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar.

Sentetik makrohalkalı bileşik olan ftalosiyanimler boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, lazer teknolojisinde, yarı iletkenlik ve nonlineer optik özellikler gösterdiği için teknolojinin birçok alanında bunların yanı sıra fotodinamik kanser tedavisi ve kimyasal sensör gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Ftalosiyanimler genellikle mavi, yeşil renkli, yüksek ısıya, ışığa dayanıklı kimyasal olarak kararlı fakat çözünürlüğü çok az olan bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyanimin sentezinde çözünürlüğü yüksek ürünler elde etmek önem kazanmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, yeni 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyanimler ve ftalosiyanimin metal kompleksleri sentezlendi.

İlk aşamada, etil-4-kloroasetoasetat ve rezorsinol kullanılarak Pechmann Reaksiyonu ile 7-hidroksi-4-klorometilkumarin sentezlendi. Elde edilen bileşik hidroliz edilerek 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin elde edildi. 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin, 4-nitroftalonitril ile 7-(3,4-Disiyano-fenoksi)-4-hidroksimetilkumarin bileşiği sentezlendi.

İkinci aşamada bu bileşik hekzanol içinde lityum metali ile ısıtılmasıyla kumarin türevi metallsiz ftalosiyenin ve  $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$  ile solventsiz ortamda ısıtılması yoluyla kumarin türevi çinko metalli ftalosiyenin elde edildi. Elde edilen ftalosiyenin türevleri çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı.

7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi metallsiz ftalosiyenin hekzilbromür ile alkillenerek nonpolar çözücülerde çözünürlüğü arttırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV/VIS, FT-IR, spektrumlarıyla aydınlatıldı.

**Haziran, 2007**

**Ahmet ARIBAL**

## **SUMMARY**

### **THE SYNTHESIS OF 7-OXOCOUMARIN SUBSTITUED METALLO AND METAL-FREE PHTHALOCYANINE**

Coumarin and derivatives which are an important class of natural compounds having pharmaceutical activities, have many properties such as anticarcinogenicity, antifungal, anticoagulant and dispersed fluorescent.

Phthalocyanines having a great technological potential in areas related to intrinsic semiconductors, nonlinear optics and laser technology are synthetic macrocyclic compounds used as press ink as a dye and pigment, and surface colorant for metal and plastic as well as chemical sensor and photodynamic reagents for cancer therapy .

Generally, phthalocyanines are compounds which are blue, green colour, thermally and chemically stable but less soluble. For that reason, the synthesis of high soluble phthalocyanines are extremely important.

In this study, 7-hydroxy-4-hydroxymethylcoumarin derivatives of metal-free and metallophthalocyanines were synthesized.

In the first part of study , 7-hydroxy-4-chloromethylcoumarin was synthesized using ethyl-4-chloroacetate and resorcinol according to the Pechmann Reaction. 7-hydroxy-4-hydroxymethylcoumarin was obtained by hydrolysis of 7-hydroxy-4-chloromethylcoumarin. 7-(3,4-dicyanophenoxy)-4-hydroxymethylcoumarin which was synthesized by the reaction of 4-nitrothalonitrile and 7-hydroxy-4-hydroxymethylcoumarin .

In the second part of this study coumarin derivative of metal-free and Zinc phthalocyanine were obtained from 7-(3,4-dicyanophenoxy)-4-hydroxymethylcoumarin in hexanol with lithium metal and by heating the 7-(3,4-dicyanophenoxy)-4-hydroxymethylcoumarin in solvent-free media respectively. The phthalocyanine derivatives were purified by washing with several solvents.

The solubility in nonpolar organic solvents of 7-(3,4-dicyanophenoxy)-4-hydroxymethylcoumarin derivative of metal-free phthalocyanine was increased by alkylation with hexylbromide.

The structure of compounds were characterized by UV/VIS and FT-IR spectra.

**June 2007**

**Ahmet ARIBAL**

# **YENİLİK BEYANI**

## **7-OKSOKUMARİN SÜBSTİÜTE METALLİ METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (**6**), 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyanın (**7**), 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi çinko(II) ftalosiyanın (**8**), 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyanın (**9**) bileşikleri ilk olarak bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup orjinal bileşiklerdir.

Bu bileşiklerin yapıları UV/VIS, IR , yöntemleriyle aydınlatıldı.

**Haziran 2007**

**Mustafa BULUT**

**Ahmet ARIBAL**

## SEMBOL LİSTESİ

$^{\circ}\text{A}$	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\Delta$	: Isı
$\gamma (\text{cm}^{-1})$	: Frekans
$\delta (\text{ppm})$	: Kimyasal kayma
$\lambda (\text{nm})$	: Dalga boyu
<b>Ac</b>	: Asetil grubu
<b>Ar</b>	: Aril grubu
<b>Et</b>	: Etil grubu
<b>M</b>	: Metal
<b>Me</b>	: Metil grubu
<b>Ph</b>	: Fenil grubu
<b>Pr</b>	: Propil grubu
<b>R</b>	: Alkil grubu
<b>RX</b>	: Alkil halojenür
<b>Ts</b>	: Tosil grubu

## KISALTMALAR

<b>Ac<sub>2</sub>O</b>	: Asetik anhidrit
<b>AMC</b>	: 7-Amino-4-metilkumarin
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: <sup>13</sup> C- Nükleer Magnetik Rezonans
<b>DBN</b>	: 1,5-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
<b>DBU</b>	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
<b>DCC</b>	: Disiklohekzilkarbodimid
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	: Trietilamin
<b>EtOH</b>	: Etil alkol
<b>FT-IR</b>	: Kızılötesi Spektroskopisi
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: <sup>1</sup> H-Nükleer Magnetik Rezonans
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz ftalosiyenin
<b>HPLC</b>	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
<b>MeOH</b>	: Metil alkol
<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>TLC</b>	: İnce Tabaka Kromatografisi
<b>TBDMSCI</b>	: ter-Bütildimetilsilyklorür
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>TMS</b>	: Tetrametilsilan
<b>UV / VIS</b>	: Ultraviyole / Görünür Alan Spektroskopisi

# ŞEKİL LİSTESİ

## SAYFA NO

Şekil I.1 $\alpha$ -Piron, $\gamma$ -Piron , Kumarin ve Kromon Bileşikleri .....	1
Şekil I.2 Ftalosiyanın Genel Yapısı .....	3
Şekil II.1 Mono-Süstitüe Kumarinler .....	5
Şekil II.2 Di-Süstitüe Kumarinler .....	5
Şekil II.3 Tri-Süstitüe Kumarinler.....	6
Şekil II.4 4-hidroksikumarin ile 2-hidroksikumarin Arasındaki Tuatomeri Dengesi..	6
Şekil II.5 Piron Halkasında Hidroksil Grubu Taşıyan Kumarinler .....	7
Şekil II.6 4-metilumbelliferon ve 7-amino-4-metil Kumarin.....	7
Şekil II.7 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler.....	7
Şekil II.8 Furanokumarinler .....	8
Şekil II.9 Piranokumarinler .....	9
Şekil II.10 Benzokumarinler .....	9
Şekil II.11 Piron Halkasına Halkalı Yapıların Bağlanmasıyla Meydana Gelen Kum .....	10
Şekil II.12 Dimer Kumarinlerden Demetildafnoretin ve Dikumarol .....	10
Şekil II.13 Perkin Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi.....	11
Şekil II.14 Pechmann Reaksiyonuyla 7-hidroksi-4-metilumarin Sentezi .....	12
Şekil II.15 7-hidroksi-4-metilkumarin Pechmann Kumarin Sentez Mekanizması....	13
Şekil II.16 Knoevenagel Kumarin Sentezi .....	14
Şekil II.17 Kumarin-3-Karboksilik Asitlerin Knoevenagel Reaksiyonuyla Eldesi....	14
Şekil II.18 Houben-Hoesch Yöntemiyle 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi.....	15
Şekil II.19 3,4-Dialkil Süstitüeli Kumarin Sentezi.....	15
Şekil II.20 5:6-Benzokumarin, 6:7-Benzokumarin ve 7:8-Benzokumarin Sentezleri.....	16
Şekil II.21 Perkin-Oglialoro Reaksiyonuyla 3-Ariloksikumarin Sentezi.....	17
Şekil II.22 DCC-DMSO Kullanarak 3-Fenilkumarin Sentezi.....	18
Şekil II.23 Piridin Hidroklorür Kullanarak 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi .....	18
Şekil II.24 Wittig Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi.....	19
Şekil II.25 Kumarinin Bazla Muamelesi.....	20
Şekil II.26 Umbelliferon'un Baz İle Muamelesi Sonucunda Lakton Halkasının Açılması.....	20
Şekil II.27 7-Hidroksikumarin'nin Alkilasyonu .....	21

<b>Şekil II.28</b> DMF İçinde Kumarinin Taç Eter Türevlerinin Sentezi.....	21
<b>Şekil II.29</b> Asetonitril İçinde Kumarin Taç Eterlerin Sentezi.....	22
<b>Şekil II.30</b> <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopisi İçin Kumarin Karbon Atomlarının Numaralandırılması.....	23
<b>Şekil II.31</b> Kumarin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	24
<b>Şekil II.32</b> Metalli Ftalosiyanın (2) Mealsiz Ftalosiyanın (2) .....	27
<b>Şekil II.33</b> Ftalosiyanınların Porfirin ile Olan İlişkisi.....	28
<b>Şekil II.34</b> Ftalosiyanın Molekülünde Numaralandırma.....	32
<b>Şekil II.35</b> Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri.....	33
<b>Şekil II.36</b> o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Eldesi.....	34
<b>Şekil II.37</b> Ftalonitril'den Ftalosiyanın Eldesi.....	35
<b>Şekil II.38</b> 1,3 Diiminoizindolin'den Ftalosiyanın Eldesi.....	36
<b>Şekil II.39</b> 2,16 ve 2,17-Difenilftalosiyanın Sentezi.....	37
<b>Şekil II.40</b> Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanın Sentezi.....	38
<b>Şekil II.41</b> Ftalokanhidrit'ten Ftalosiyanın Sentezi.....	38
<b>Şekil II.42</b> Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi.....	39
<b>Şekil II.43</b> Kumarin Türevi Ftalosiyanın Sentezi.....	40
<b>Şekil II.44</b> 7-(3,4-Disiyanofeniltiyo)-4-metilkumarin Türevi Çinko(II) Metalli Ftalosiyanın Lacton Halkasının Açılması ve Alkilleme Reaksiyonu...41	41
<b>Şekil II.45</b> Soğuk Derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçinde Saflaştırılmayan Bazı Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	43
<b>Şekil II.46</b> H <sub>2</sub> Pc ve MPc' nin Genel UV Spektrumları.....	44
<b>Şekil III.1</b> 4-Nitroftalimid Sentezi (1).....	49
<b>Şekil III.2</b> 4-Nitroftalamid Sentezi (2).....	50
<b>Şekil III.3</b> 4-Nitroftalonitril Sentezi (3).....	51
<b>Şekil III.4</b> 7-hidroksi-4-klorometilkumarin Sentezi (4).....	52
<b>Şekil III.5</b> 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin Sentezi (5).....	53
<b>Şekil III.6</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Sentezi (6).....	54
<b>Şekil III.7</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Bileşğinin Sentezi(7).....	55
<b>Şekil III.8</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın Bileşğinin Sentezi(8).....	57
<b>Şekil III.9</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın Bileşğinin Sentezi.....	60

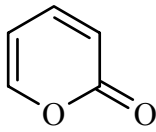
## TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
<b>Tablo II.1</b> Kumarin İçin <sup>13</sup> C-NMR'da Gözlenen Kimyasal Kaymalar.....	23
<b>Tablo III.1</b> 4-Nitroftalimid (1) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	49
<b>Tablo III.2</b> 4-Nitroftalamid (2) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	50
<b>Tablo III.3</b> 4-Nitroftalonitril (3) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	51
<b>Tablo III.4</b> 7-hidroksi-4-klorometilkumarin (4) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	52
<b>Tablo III.5</b> 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin(5) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	53
<b>Tablo III.6</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin(6) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	54
<b>Tablo III.7</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın (7) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	56
<b>Tablo III.8</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın (8) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	58
<b>Tablo III.9</b> 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın (9) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.....	60

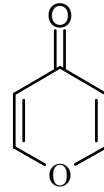
# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE AMAÇ

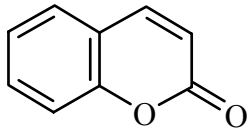
Kumarinler, piron halkasının benzen halkası ile kondansasyonu sonucu oluşan benzopiranlar grubuna ait bileşiklerdir. Heterosiklik halkadaki karbonil grubuna göre iki tür benzopiran tanımlanır. Bir  $\gamma$ -piron halkasının benzen halkasına kondanse olmasıyla oluşan bileşikler **Kromon** ; bir  $\alpha$ -piron halkasının benzen halkasına kondanse olmasıyla oluşan bileşiklere ise **Kumarin** adı verilir.



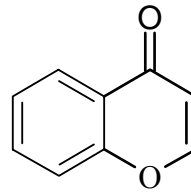
$\alpha$ -piron



$\gamma$ -piron



Kumarin



Kromon

Şekil I.1  $\alpha$ -Piron,  $\gamma$ -Piron , Kumarin ve Kromon Bileşikleri

Kumarin Vogel tarafından, 1822'de, Tonka baklası (Semen Tonca) adı verilen droktan izole edilmiştir. Drog Güney Amerika'da yetişen Fabaceae familyasından *Dipteryx odorata* (*Coumarouna odorata*) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarıdır[1]. Kumarin, tonka baklası, lavanta, tatlı yonca otu ve meyan kökü gibi çeşitli bitkilerde; çilek, kiraz, kayısı ve tarçın gibi yiyeceklerde bulunur[2].

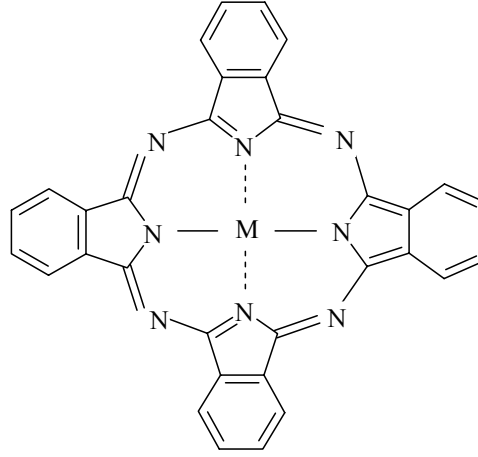
Kumarinlerin ilk kimyasal sentezi 1868 yılında Perkin Reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Kumarin ve türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Kumarin ve türevleri gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç alanlarında, böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, floresans yayımında, lazer boyalarında, optoelektronik materyal alanında ...vs. çok geniş bir alanda kullanılırlar. Bu nedenle kumarin ve türevlerinin sentezi çok ilgi çeker [3,4].

Kumarinler absorpsiyon spektrumu ile iyi tanımlanırlar ve ultraviyole ışıkla uyarılınca karakteristik bir floresans gösterirler. Ayrıca geniş bir fizyolojik aktiviteye sahiptirler[5].

Sentetik makrohalkalı bir bileşik olan ftalosiyanın (Pc), ftalamid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid'in hazırlanması sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. İlk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından bildirilmiştir. Ftalosiyanın bakır kompleksi (CuPc), 1927'de Diesbach ve Von der Weid tarafından, piridin içinde CuCN ve o-dibromobenzen'in reaksiyonundan elde edilmiştir. Diesbach ve Von der Weid, ayrıca bu bileşiğin sıra dışı kararlılığını gözlemiştir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların yapıları, Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışmadan sonra 1934'de yayımlanmıştır. Robertson tarafından X-ray dağılım analizleri yapılmıştır. Aynı zamanlarda Periyodik tablodaki hemen hemen tüm metal iyonları kullanılarak pek çok metalli ftalosiyanınlar hazırlanmıştır[6].



M= 2H, Metalsiz Ftalosiyenin

M= Metal, Metalli Ftalosiyenin

**Şekil I.2** Ftalosiyenin Genel Yapısı

Bu çalışmamızda yeni 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyeninler ve ftalosiyenin metal komplekslerinin sentezlenmesi planlandı.

İlk aşamada, etil-4-kloroasetoasetat ve rezorsinol kullanılarak Pechmann Reaksiyonu ile 7-hidroksi-4-klorometilkumarin sentezlendi. Bu bileşiğin hidroliz edilmesi ile 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarn elde edildi. Bu bileşikler ilgili literatüre göre sentezlendi[7].Saflaştırılarak elde edilen 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin, 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin sentezlendi ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Bu bileşik hekzanol içinde lityum metali ile ısıtılmasıyla kumarin türevi metalsiz ftalosiyenin ve  $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$  ile solventsiz ortamda ısıtılması yoluyla kumarin türevi çinko metalli ftalosiyenin elde edildi. Elde edilen ftalosiyenin türevleri çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı.

7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyenin hekzilbromür ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilen bileşik kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV/VIS, FT-IR, spektrumlarıyla aydınlatılmaya çalışıldı.

# BÖLÜM II

## GENEL BİLGİLER

### II.1. KUMARİNLERİN ADLANDIRILMASI

Kumarin ailesi üyelerinin yüzlerce çeşit bitki ve mikroorganizmalardan izole edilmiş olması, bu bileşiklerin adlandırılmasında problemlere neden olur. Birçok kumarin izole edildiği bitkinin Latince ismiyle veya bitkinin yetiştiği yere ait isimle adlandırılır. Bu durum aynı bileşiğin çeşitli isimlere sahip olmasıyla sonuçlanır. Örneğin, 7-hidroksikumarin ; umbelliferone (Umbelliferae bitkisinden elde edildiği için), skimmetin ve hydrangin olarak da bilinir[5].

Kumarin bileşiklerinin adlandırılması çoğunlukla problemlidir. Ana bileşik olan kumarin aşağıda verilen çeşitli şekillerde bilinir:

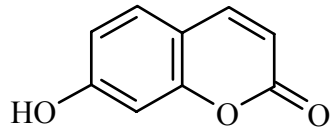
- 2-oxo-1,2-benzo-piran
- 5,6-benzo- $\alpha$ -piron
- 5,6-benzo-2-piron
- 1,2-benzopiron
- 2H-1-benzopiran-2-on
- cis-o-kumarik asit lakton
- 2H-benzo[b]piran-2-on
- kumarinik anhidrit
- 2H-kromen-2-on

## II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

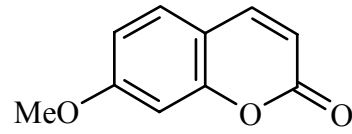
### II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler

Kumarinlerin benzen halkasına değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di-, tri- sübstitüe kumarinler meydana gelir[1].

#### a) Mono-Sübstitüe Kumarinler



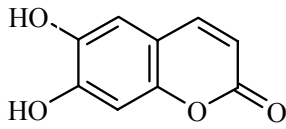
7-Hidroksi kumarin  
(Umbelliferon)



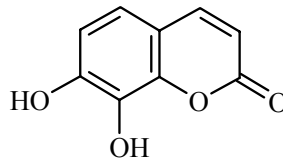
7-Metoksikumarin  
(Herniarin)

Şekil II.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler

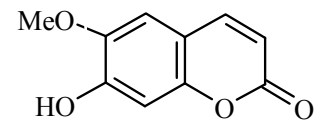
#### b) Di-Sübstitüe Kumarinler



6,7-Dihidroksikumarin  
(Eskületin )



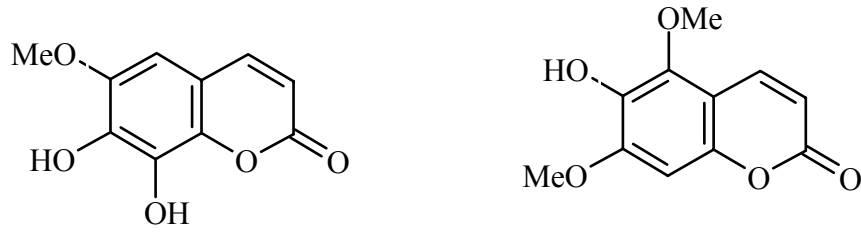
7,8-Dihidroksikumarin  
(Dafnetin)



7-Hidroksi-6-  
metoksikumarin  
(Skopoletin)

Şekil II.2 Di-Sübstitüe Kumarinler

### c) Tri-Süstitüe Kumarinler



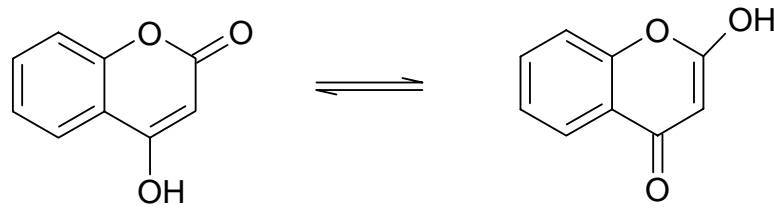
7,8-Dihidroksi-6-metoksikumarin (Fraksetin) 6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

Şekil II.3 Tri-Süstitüe Kumarinler

## II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Süstitüent taşıyan Kumarinler

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

4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık olarak rastlanmaktadır[5]. 4-hidroksikumarin ile 2-hidroksikumarin arasında bir tuatomeri dengesi vardır[9].



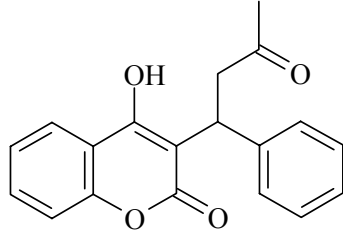
4-Hidroksikumarin

2-Hidroksikumarin

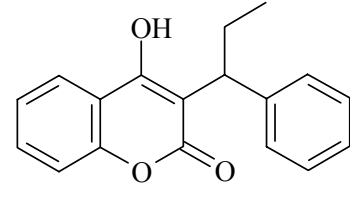
Şekil II.4 4-Hidroksikumarin ile 2-hidroksikumarin Arasındaki Tuatomeri Dengesi

Sentetik bileşik Warfarin 4-hidroksi grubu içerir[5]. Warfarin kan sulandırıcı(antikuagulan) olarak insanlarda düşük dozlarda kullanılır[8].

4-Hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin Fenprokumon'un antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e neden olan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteaza engel olduğu bulunmuştur.



Warfarin



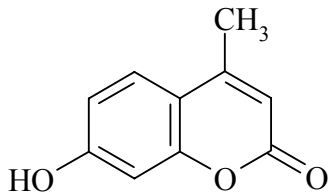
Fenpropakoumone

Şekil II.5 Piron Halkasında Hidroksil Grubu Taşıyan Kumarinler

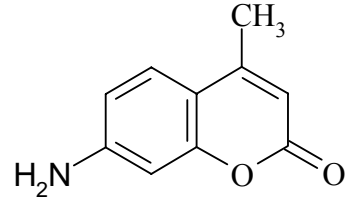
### II.2.3. Hem Benzen Hem de Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler

Kumarinlerin bu grup üyeleri fluofor olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

4-Metilumbelliferonlar su kaynaklarında bakteriyel kirlenmenin tespiti için yapılan testlerde fluoresans sinyal oluşturmada kullanılır[5]. 7-amino-4-metilkumarin'in (AMC) peptid türevleri, preteaz aktivitenin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır[5].

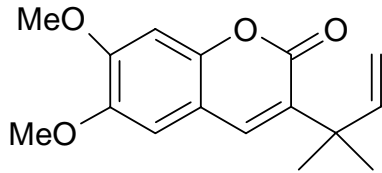


4-Metilumbelliferon

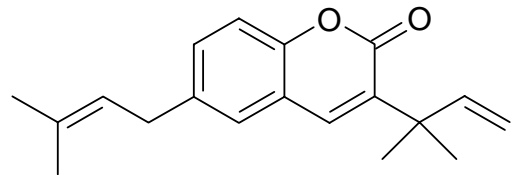


7-Amino-4-metilkumarin

Şekil II.6 4-metilumbelliferon ve 7-amino-4-metilkumarin



Rataakultin



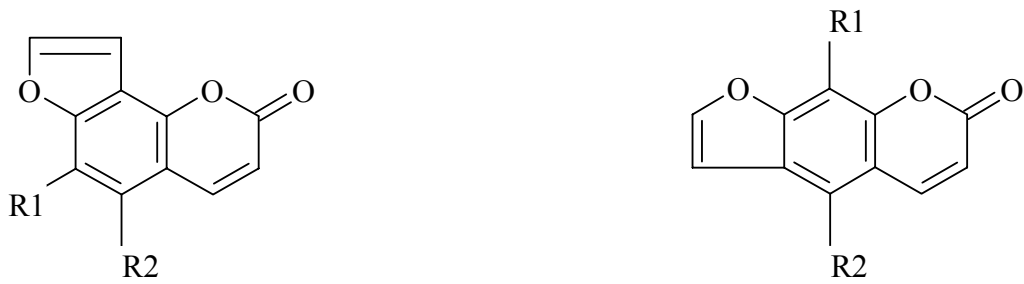
Gravelliferon

Şekil II.7 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Bazı Kumarinler

## II.2.4. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

### a) Furanokumarinler

Bu bileşikler kumarine beş üyeli furan halkasının bağlanmasıyla oluşur. Bu grubun üyeleri lineer furanokumarin olan psoralen veya onun daha kararlı açılal izomeri anjelinin'dir[5].

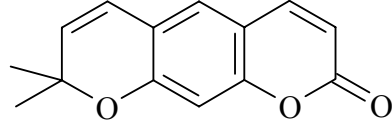


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Psoralen	H	H	Anjelinin	H	H
Ksantotoksin	H	OCH <sub>3</sub>	İzobergaptin	H	OCH <sub>3</sub>
Bergaptin	OCH <sub>3</sub>	H	Pimpinellin	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Bergaptol	OH	H			
İzopimpinellin	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>			

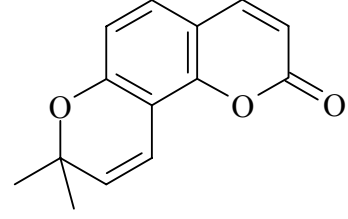
Şekil II.8 Furanokumarinler

### b) Pironokumarinler

Kumarinin benzen halkasına bir piron halkasının kondanse olmasıyla pironokumarinler meydana gelir. Bu grubun üyeleri, furanokumarinlerin analoglarıdır ve altı üyeli bir halka içerirler. Furanokumarinler gibi lineer ve açılal çeşitleri mevcuttur[5].



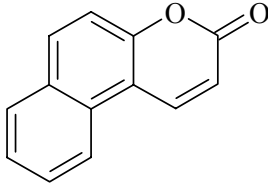
Ksantiletin



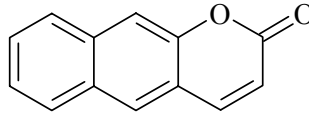
Seselin

Şekil II.9 Piranokumarinler

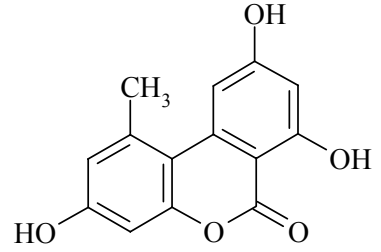
### c) Benzokumarinler



5,6-Benzokumarin



6,7-Benzokumarin



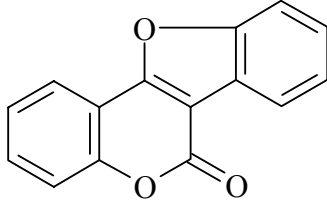
Aeternariyol

Şekil II.10 Benzokumarinler

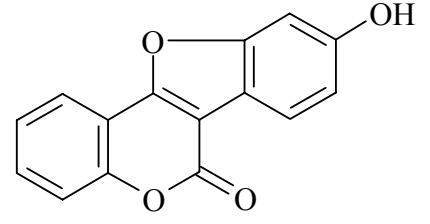
## II.2.5. Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

Kumarinin piron halkasının 3. ve 4. pozisyonundaki karbon atomlarına beş veya altı üyeli halkalı yapıların kondansasyonu sonucu meydana gelen kumarin türevleridir.

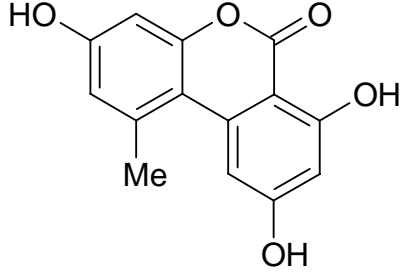
Kumestanlar (kumarokumarinler) alfalfa ve ladino yoncasında doğal olarak bulunurlar. Bu grubun önemli bir üyesi olan kumestrol östrojenik aktivite gösterir[5].



Kumestan



Kumestrol

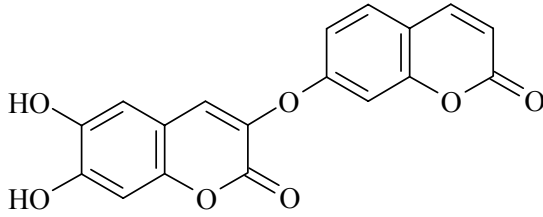


Aeterniyol

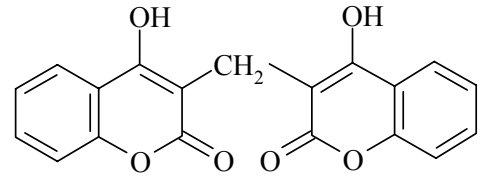
Şekil II.11 Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondansasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

## II.2.6. Dimerkumarinler

Demetildafnoretin ve dikumarol gibi biskumarinler iki kumarin biriminin birbirine bağlanmasıyla oluşur[5].



Demetildafnoretin



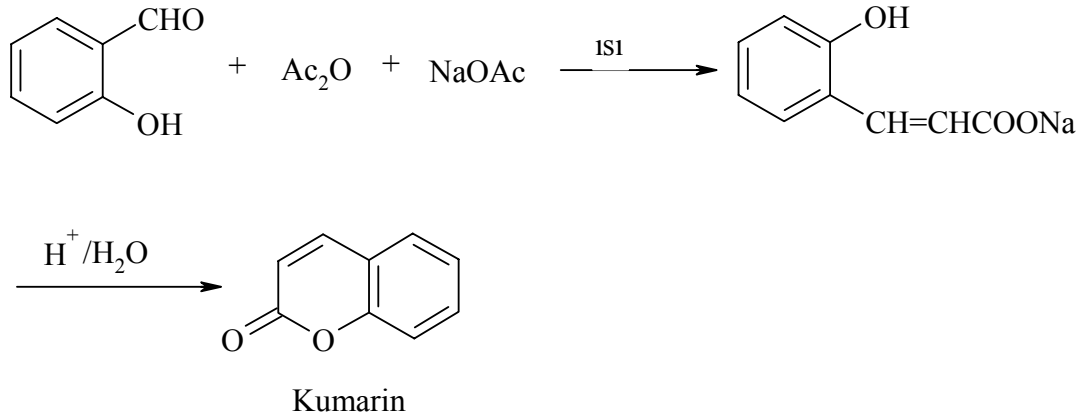
Dikumarol

Şekil II.12 Dimerkumarinlerden Demetildafnoretin ve Dikumarol

## II.3. KUMARİN SENTEZ METODLARI

### II.3.1. Perkin Kumarin Sentezi

Kumarin sentezi için klasik reaksiyon, o-hidroksibenzaldehit ile sodyum asetat ve asetik anhidrit'in 180 °C'de ısıtılmasını içeren Perkin reaksiyonudur[5].



Şekil II.13 Perkin Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi

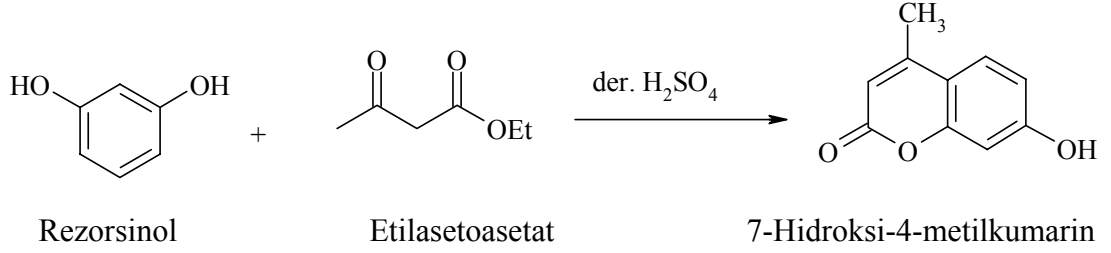
Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldığında kendiliğinden lakton halkasına dönüşen bir ara ürün olan orto-hidroksisinnamik asit türevinin oluşumuyla gerçekleşir[9].

1868'de kumarin sentezi için ilk olarak kullanılan bu reaksiyona kadar, birçok doğal kumarin kimyasal olarak sentezlendi. Veriminin düşük olmasına rağmen Perkin reaksiyonu, metoksi veya hidroksil gruplu basit kumarinlerin sentezinde hala kullanılmaktadır[5].

Kumarinin kimyasal sentezinde piron halkasının oluşumu en önemli adımdır. Çeşitli metodlar bu yapıya fonksiyonel gruplar yerleştirmeyi amaçlamıştır. Bunun için bir yaklaşım da piron halkası oluşmadan önce kumarinin istenilen süstitüentini içeren bir fenolü hazırlamaktır. Diğer bir alternatif yaklaşım ise ilk olarak süstitüent taşımayan kumarin çekirdeğini sentezlemek ve ardından istenilen bileşiği elde etmek için C- veya O- alkilasyon gerçekleştirilir[5].

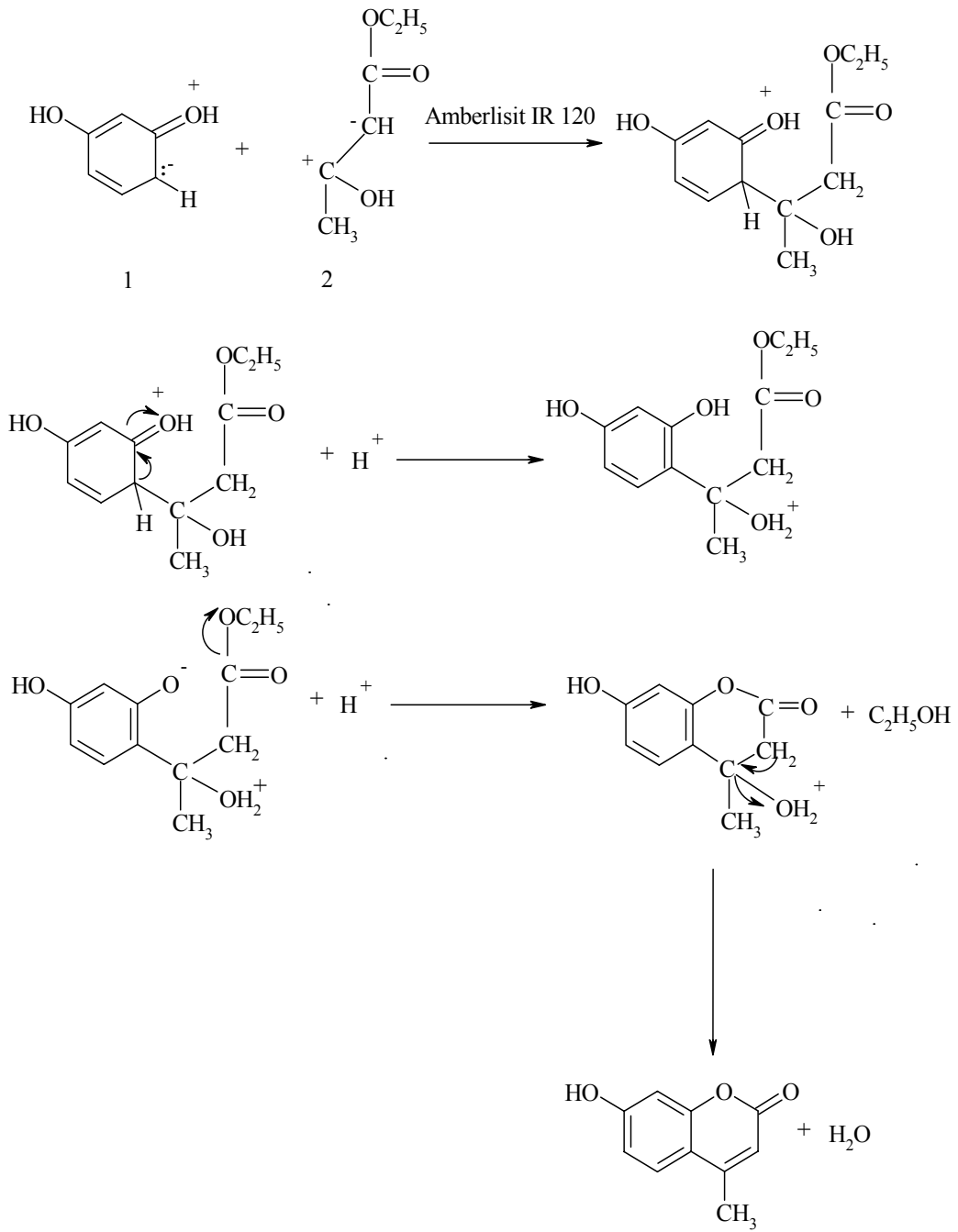
### II.3.2. Pechmann Kumarin Sentezi

Pechmann reaksiyonu kumarinlerin sentezi için kullanılan en kolay metodlardan biridir. Genel olarak metot fenoller ile  $\beta$ -ketoesterlerin kondenzasyonundan oluşur ve iyi verimle 4-sübstitüe kumarinleri verir. Pechmann reaksiyonunda sülfürik asit, alüminyum klorür, fosfor pentaoksit ve trifloroasetik asit gibi katalizörler kullanılır[4].



Şekil II.14 Pechmann Reaksiyonuyla 7-Hidroksi-4-metilkumarin Sentezi

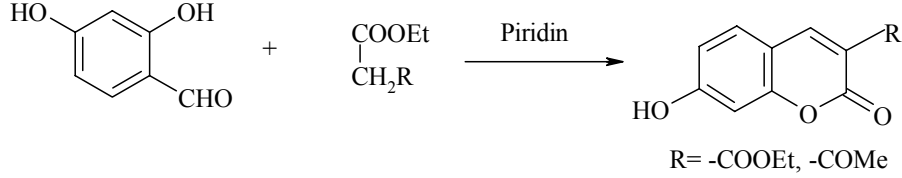
Pechmann reaksiyonu ile kumarinlerin sentezinde katalizör olarak der.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılmasının; yan ürünlerin oluşması, uzun reaksiyon süresi gerektirmesi ve korozyon oluşumu gibi dezavantajları vardır. Pechmann reaksiyonunda Nafion H, zeolite H-BEA, Amberlyst 15 ve diğer katı asitler kullanılarak bu dezavantajların önüne geçilebilir[10]. Nafion Resin/Silika[10]  $\text{InCl}_3$  Katalizörü[4] Kloroalüminat Katalizörü[11] Wells-Dawson Katalizörü[12], microdalga[13], metal kloridler veya fosfor oksikloridler, [bmim]PF<sub>6</sub> yada [bmim]BF<sub>4</sub> gibi nötr iyonik sıvılar[14,15] Pechmann reaksiyonunda kullanılarak yüksek verimle sübstitüe olmuş kumarinler sentezlenebilir.



Şekil II.15 7-Hidroksi-4-metilkumarin'in Pechmann Kumarin Sentez Mekanizması

### II.3.3. Knoevenagel Kumarin Sentezi

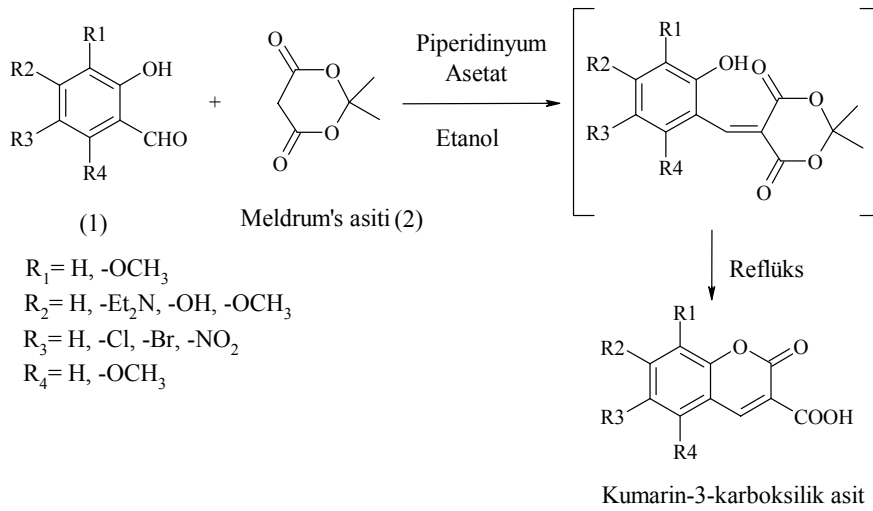
Piperidin, piridin ve diğer organik bazlar varlığında o-hidroksialdehitlerden etil malonat, etilasetoasetat, etilsiyanoasetat ile kondenzasyonla birçok kumarin türevi sentezlenmektedir[9].



Şekil II.16 Knoevenagel Kumarin Sentezi

Kumarin-3- karboksilik asitler, o-hidroksiarilaldehitlerin malonik asit, malonik ester veya siyanoasetik ester ile Knoevenagel kondenzasyonu ile geleneksel olarak hazırlanır. Bir çalışmada (16), kumarin-3-karboksilik asitlerin, Knoevenagel kondenzasyonu ile 2-hidroksibenzaldehitler ve Meldrum's asitinden hazırlanabileceği bulunmuştur[16].

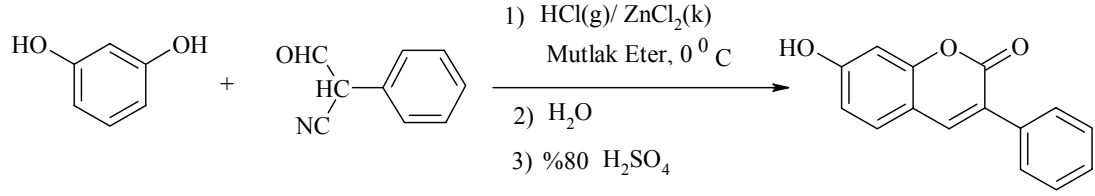
2-Hidroksibenzaldehitler (1) ve Meldrum's asitinin (2) eşit molar oranında oda sıcaklığında, katalitik miktardaki piperidinyum asetat varlığında reaksiyona sokulur ve sonra etanolde reflüks edilir. Süzme ve etanolla yıkamadan sonra kumarin-3-karboksilik asitler yüksek verim ve saflıkta elde edilir[16].



Şekil II.17 Kumarin-3-Karboksilik Asitlerin Knoevenagel Reaksiyonuyla Eldesi

### II.3.4. Houben-Hoesch Kumarin Sentezi

$\alpha$ -Formilfenilasetonitrilin rezorsinol ile hidroklorik asit ve çinkoklorür varlığında kondense edilmesiyle 7-hidroksi-3-fenil kumarin meydana gelir[9].



Rezorsinol

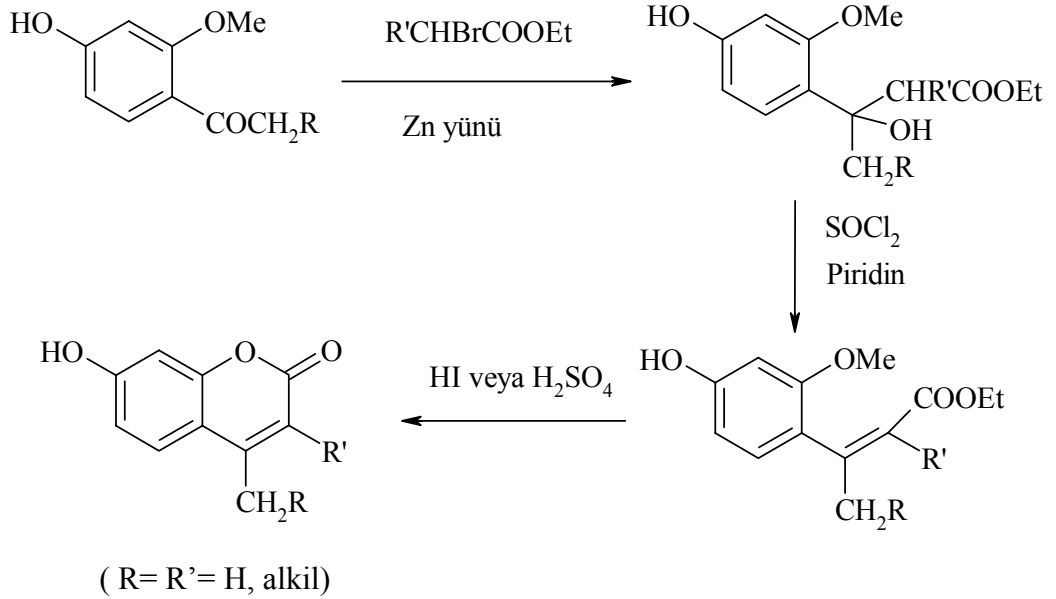
$\alpha$ -Formilfenilasetonitril

7-Hidroksi-3-fenilkumarin

Şekil II.18 Houben-Hoesch Yöntemiyle 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi

### II.3.5. Reformatsky Kumarin Sentezi

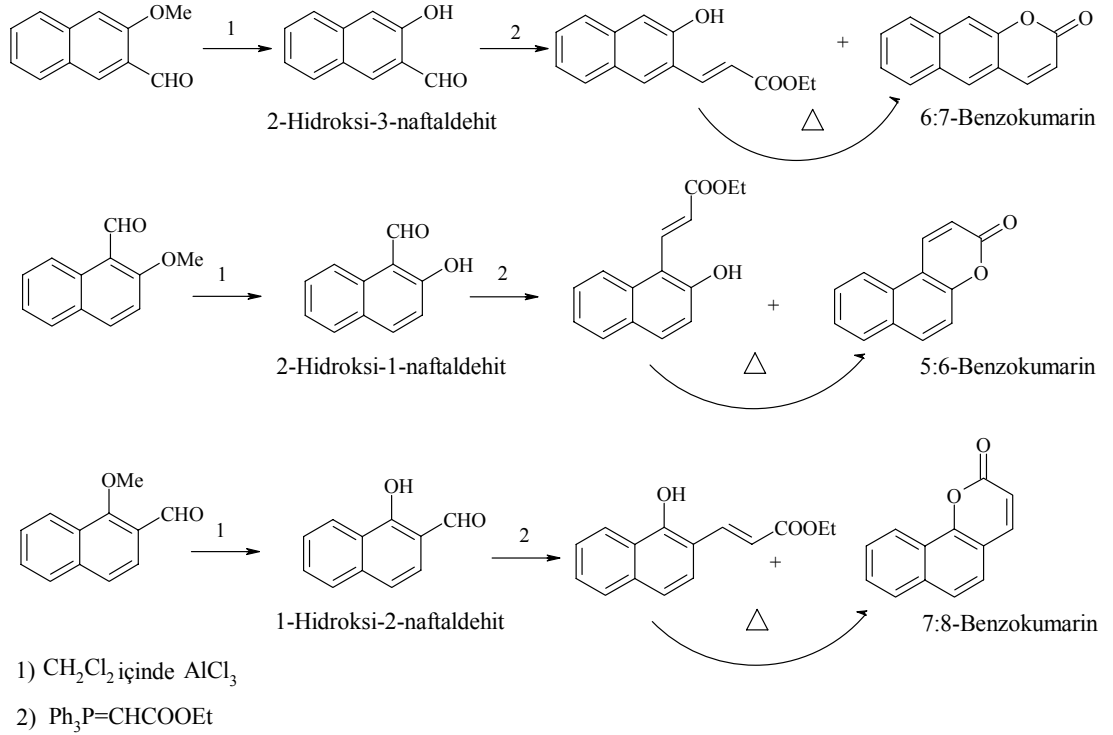
3,4-Dialkil süstitüeli kumarinlerin sentezlenebilmesi için uygun bir metod geliştirilmiştir. Reformatsky reaksiyon şartları altında o-hidroksiaril alkil ketonlar kumarin türevlerine dönüşürler[9].



Şekil II.19 3,4-Dialkil Süstitüeli Kumarin Sentezi

### II.3.6. Benzokumarinlerin Sentezi

Üç olası benzokumarinin sentezi aşağıda gösterilmiştir. Metoksinaftaldehitler  $\text{AlCl}_3$  ile demetillenir. Hidroksialdehitler karbetoksimetilentrifenilfosforan ile yoğunlaştırılır. Elde edilen benzokumarinler ve açık halkalı trans doymamış esterlerden oluşan karışım kromatografi ile ayrılır. Açık halkalı esterler çok iyi verimle benzokumarinlere dönüştürülür[17].

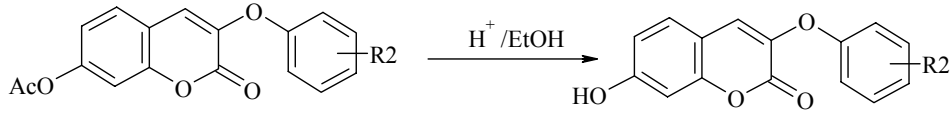
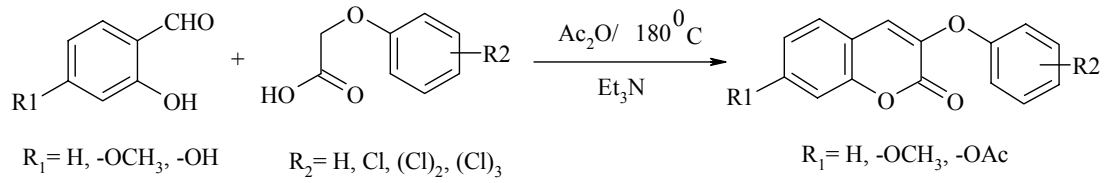


Şekil II.20 5:6-Benzokumarin, 6:7-Benzokumarin ve 7:8-Benzokumarin Sentezleri

### II.3.7. Perkin-Oglialoro Reaksiyonu ile 3-Ariloksikumarin Sentezi

Modifiye Perkin-Oglialoro reaksiyonuyla 3-ariloksi kumarinlerin sentezi, asetik anhidrit ve trietilamin varlığında, ariloksiasetik asitler ile uygun süstitüeli salisilaldehitlerin kondenzasyonu şeklinde yapılır. Reaksiyonlar, 2,4-dihidroksibenzaldehit kullanılmasıyla 7-asetoksikumarinleri verir. 7-Asetoksikumarinler hidroliz edilerek 7-hidroksikumarinler elde edilir[18].

Baz olarak trietilamin kullanılmasıyla elde edilen 3-süstitüeli kumarinlerin verimleri genellikle baz olarak ariloksiasetik asitlerin sodyum tuzlarının kullanıldığı klasik Perkin reaksiyonunda elde edilenden daha iyidir. Ancak, sinnamik tipi kumarinler içeren çeşitli iyon ürünlerin oluşması nedeniyle çok yüksek değildir[18].

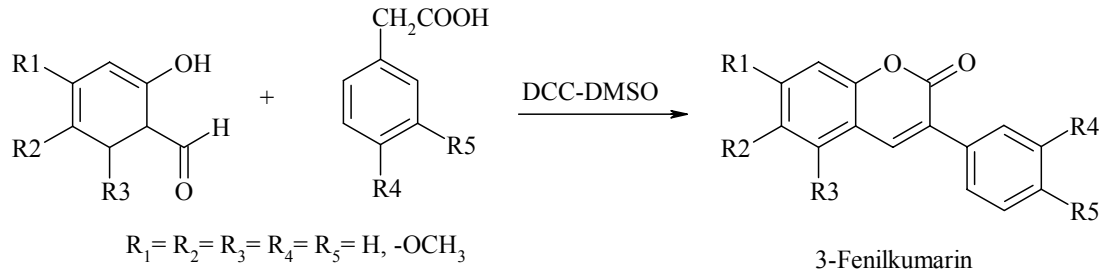


Şekil II.21 Perkin-Oglialoro Reaksiyonuyla 3-Ariloksikumarin Sentezi

### II.3.8. DCC ve DMSO Kullanarak 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

3-Fenilkumarinler çeşitli metodlarla sentezlenmiştir. Ancak, Perkin reaksiyonuyla fenilasetik asit ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyonu iyi verimle sonuçlanmaz[19].

Bu yöntemde, 3-fenilkumarinleri sentezlemek için 2-hidroksibenzaldehit veya türevleri ile fenilasetik asit veya onun metoksi türevleri arasındaki reaksiyonda DMSO içinde DCC (disiklohekzilkarbodimid) kullanılmıştır. Reaksiyon farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Reaksiyon karışımının 24-28 sa., 100-110<sup>0</sup>C'ye ısıtılmasının iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur[19].

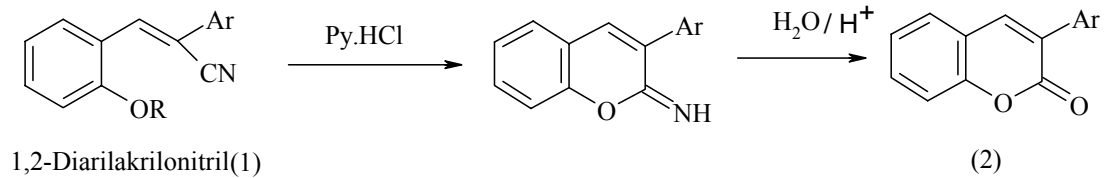


Şekil II.22 DCC-DMSO Kullanarak 3-Fenilkumarin Sentezi

### II.3.9 Piridin Hidroklorür Kullanarak 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi

2-Aril grubunda o-alkoksi süstitüent taşıyan 1,2-diarilakrilonitriller (1) piridin hidroklorür ile kaynatılarak uygun 3-arilkumarinleri (2) verir.

Bu metoda çeşitli fenolik gruplar taşıyan 3-aril ve 3-piridil kumarinlerin sentezinde başvurulmuştur[20].

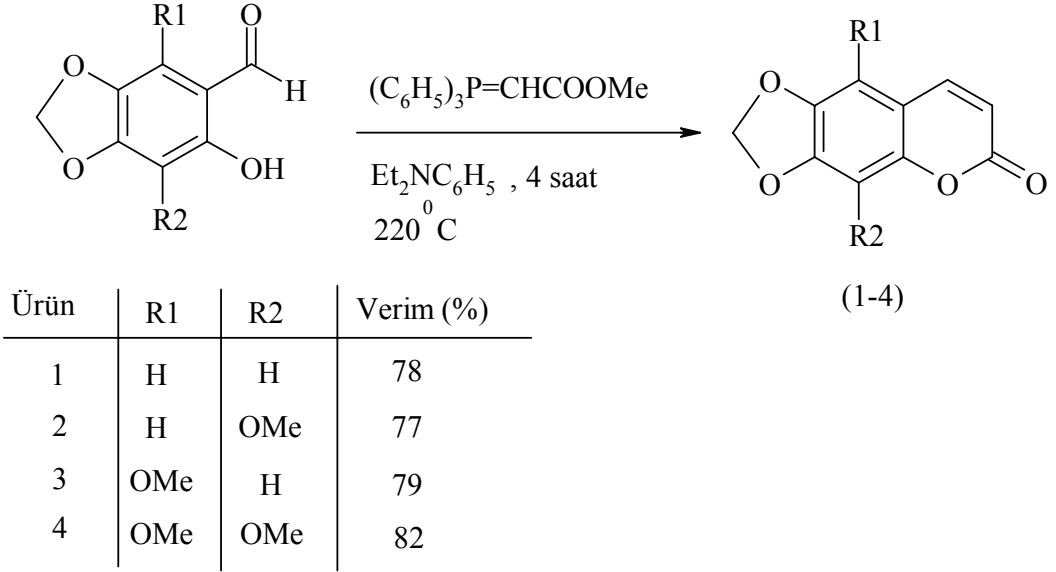


Ar= fenil, 4-hidroksifenil, 3,4-dihidroksifenil, 4-nitrofenil, 3-piridil

Şekil II.23 Piridin Hidroklorür Kullanarak 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi

### II.3.10. Wittig Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Wittig reaksiyonu kullanılarak, o-hidroksibenzaldehitler, N,N-dietilanilin içinde metoksikarbonilmetilentrifenilfosforan ile uygun kumarinlere dönüştürülmüştür. Bu yöntemle, 6,7-metilendioksikumarin (ayapin, 1), 8-metoksiayapin (2), 5-metoksiayapin (3) ve 5,8-dimetoksiayapin (4) yüksek verimlerde sentezlenmiştir[21].

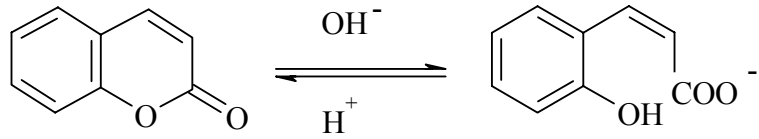


Şekil II.24 Wittig Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

## II.4. KUMARİNLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI

### II.4.1. Kumarinlerin Bazla Muamelesi

Kumarin halkasının alkali metal bazlarla muamele edilmesi ile lakton halkası açılarak cis-kumarinik asit anyonu oluşur. Bu reaksiyonun mekanizması karboksil karbon atomuna hidroksilin saldırısıyla (hız belirleme basamağı) siklik o-karbonil bağının hızlıca bölünmesinden oluşur[21].

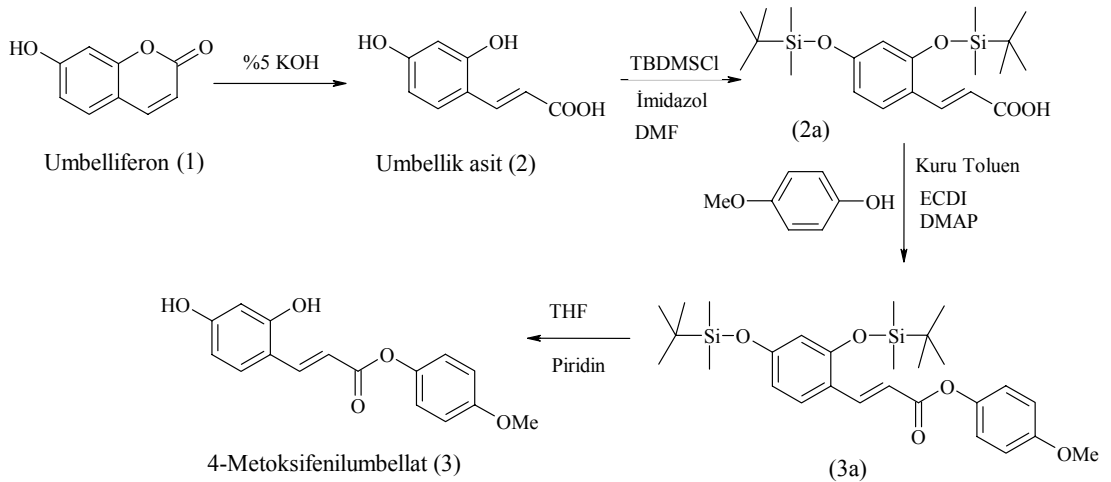


cis-kumarinik asit anyonu

Şekil II.25 Kumarinin Bazla Muamelesi

Kumarinlerin alkali ile verdiği reaksiyonlar alkalinin şiddetine bağlı olarak lakton halkasının açılması ile sonuçlanır[5].

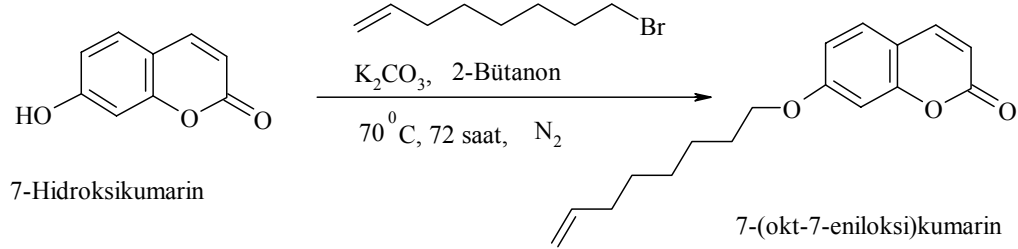
Ticari olarak elde edilen umbelliferon (1), lakton halkasının açılması için potasyum hidroksit'in %5 alkollü çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bu reaksiyon umbellik asit (2,4-dihidroksi trans sinamik asit) (2) oluşumuyla sonuçlanmış ve bu bileşik TBDMSCI (ter-bütildimetilsilyklorür) tarafından korunduğunda 2a'yı vermiştir. Korunmuş umbellik asit (2a), 4-metoksifenol ile 3a'yı verir. 3a'nın koruyucu grupları kaldırıldığında 3'ü verir[9].



Şekil II.26 Umbelliferon'un Baz İle Muamelesi Sonucunda Lakton Halkasının Açılması

## II.4.2. Kumarinlerin Alkilasyonu

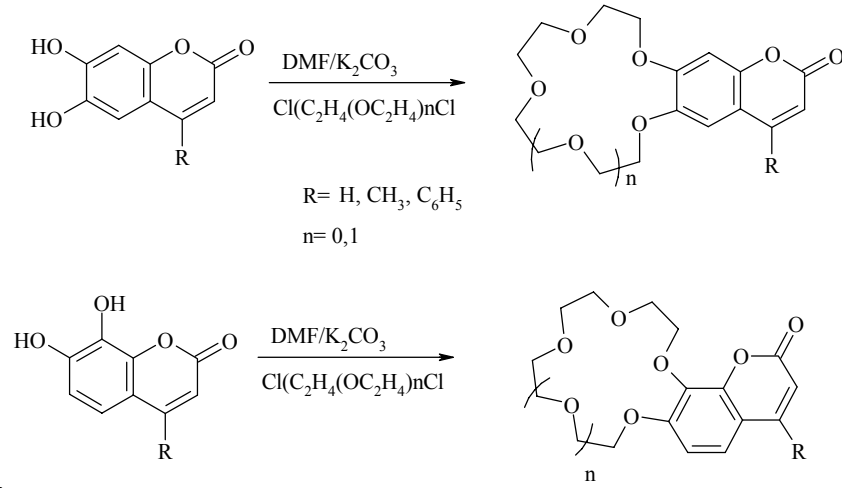
7-Hidroksikumarin, potasyum karbonat ve bromookten karışımının 2- bütanon içinde, azot atmosferinde 72 saat ısıtılmasıyla; 7-hidroksikumarin, 7 pozisyonundan alkilasyona (%92 verimle) uğramıştır[22].



Şekil II.27 7-Hidroksikumarin'in Alkilasyonu

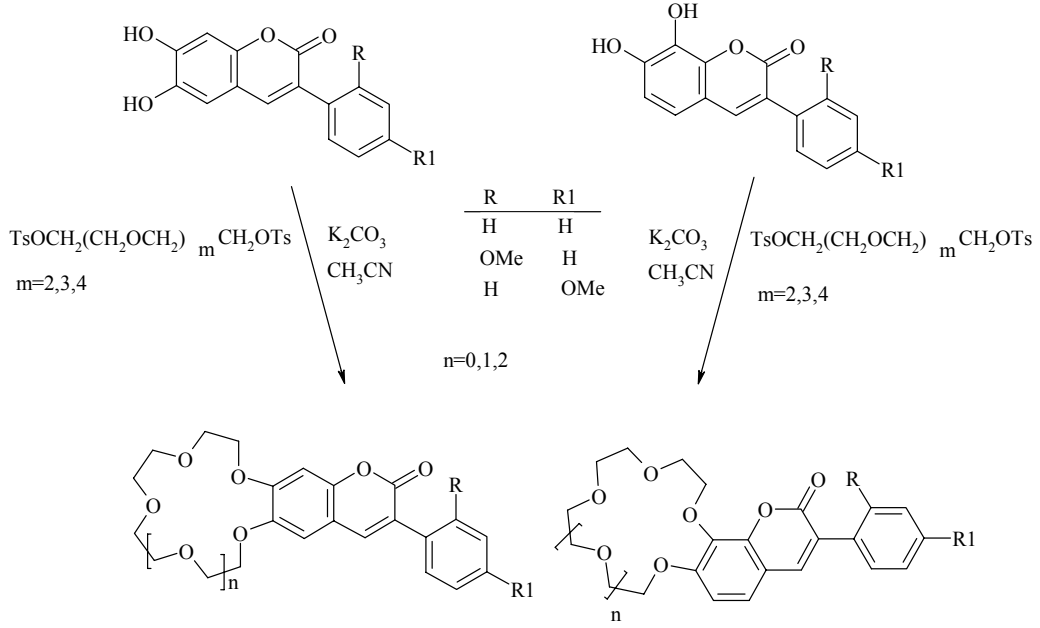
## II.4.3. Kumarin Taç Eterlerin Sentezi

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/\text{su}$  içinde kumarin taç eterler, ortohidroksi-dihidroksikumarinler (6,7-dihidroksikumarin, 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin, 6,7-dihidroksi-4-fenilkumarin, 7,8-dihidroksikumarin, 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin, 7,8-dihidroksi-4-fenilkumarin) ile polietilen glikolün diklorürlerinin kondenzasyonu ile elde



Şekil II.28 DMF İçinde Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi

Kumarin taç eter türevlerinin sentezi için kullanılan diğer bir yöntem ise şöyledir: Kumarin orto-dihidroksi türevlerinin asetonitril içinde çözülmesi, elde edilen bu çözeltilerin polietilenglikolditosilat ve potasyum karbonat ile 70-85°C'de, 35 saat, azot atmosferinde muamele edilmesidir[24].



**Şekil II.29** Asetonitril İçinde Kumarin Taç Eterlerin Sentezi

## II.5. KUMARİNLERİN ANALİZİ

Endüstri, ilaç ve çevre alanında kumarin ve türevlerinin doğası araştırmacıları kumarin ve türevlerinin analiz metodlarını araştırmaya yöneltmiştir. Metodlar analitik teknikleri kapsayarak çok gelişmiştir[5].

Kumarinlerin tanınmasında, ince tabaka kromatografisi kısa sürede sonuç alınması nedeniyle çok sık kullanılan bir yöntemdir. İnce tabaka kromatografisi (TLC) genellikle kolondan alınan örneğin anlaşılabilmesi için kolon kromatografisi ile birlikte kullanılır. TLC yönteminde adsorban olarak silikajel, solvent sistemi olarak da toluen:etil format:formik asit (5:4:1), benzen:etil asetat (9:1), benzen:metanol (9:1) ve benzen:aseton (9:1) karışımları kullanılmaktadır. Ayırım sonucu elde edilen lekeler UV ışığı altında incelenmektedir[1].

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) moleküllerin fiziksel ve/veya kimyasal farklılıklarından faydalanarak ayrılmalarına yarayan bir metottur. HPLC ile ayırma, analitin polaritesinin derecesiyle ve analitin iki faz arasında bölünmesiyle sağlanır. In vivo ve in vitro metabolik çalışmalarında, bitki ekstratları ve tat vericilerle çalışmalarda, kumarinin analizi için HPLC'ye başvurulur. Ayırma, metanol veya asetonitril gibi farklı mobil fazlar ile C<sub>18</sub> ve C<sub>8</sub> gibi çeşitli sabit fazlar üzerinde elde edilir[5].

Gaz kromatografisi (GC) uçucu organik ve inorganik bileşikler ile termal kararlılığın izin verdiği bir tekniktir. Ayırmalarda erimiş silika kapillerleri üzerinde Helyum taşıyıcı gazı kullanılır. Farklı metodlar için, son sıcaklık 300<sup>0</sup>C olana kadar sıcaklık dereceleri 8<sup>0</sup>C/dk veya 10<sup>0</sup>C/dk şeklinde değiştirilir. Gaz kromatografisi, tütün ve sebzelerdeki kumarinler üzerine odaklanmıştır[5].

## II.6. KUMARİNLERİN YAPI TAYİNİ

### II.6.1. UV Spektroskopisi

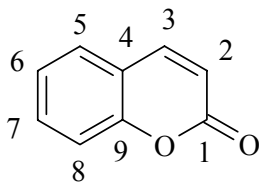
Kumarinler, UV spektrofotometrisinde 270 ve 310 nm civarında maksimum gösterirler. Ancak, kumarin üzerindeki farklı süstitüentler değişik absorpsiyon maksimumları verirler[1].

### II.6.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi

Spektrumlarında pirondaki karbonil gerilmesine ait 1700-1750 cm<sup>-1</sup>'de görülen band kumarinler için karakteristiktir[4]. Kumarinlerde C-H gerilme frekansları 3000cm<sup>-1</sup> bölgesinin solunda çıkar. C=C iskelet titreşimleri ise, 1600-1660 cm<sup>-1</sup> bölgesinde üç güçlü absorpsiyon bandı olarak kendini gösterir[9].

### II.6.3. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

#### a) <sup>13</sup>C-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi



Şekil II.30 <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopisi İçin Kumarin Karbon Atomlarının Numaralandırılması

Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) için aşağıdaki kimyasal kaymalar gözlenmiştir[25]:

Tablo II.1 Kumarin İçin <sup>13</sup>C-NMR'da Gözlenen Kimyasal Kaymalar

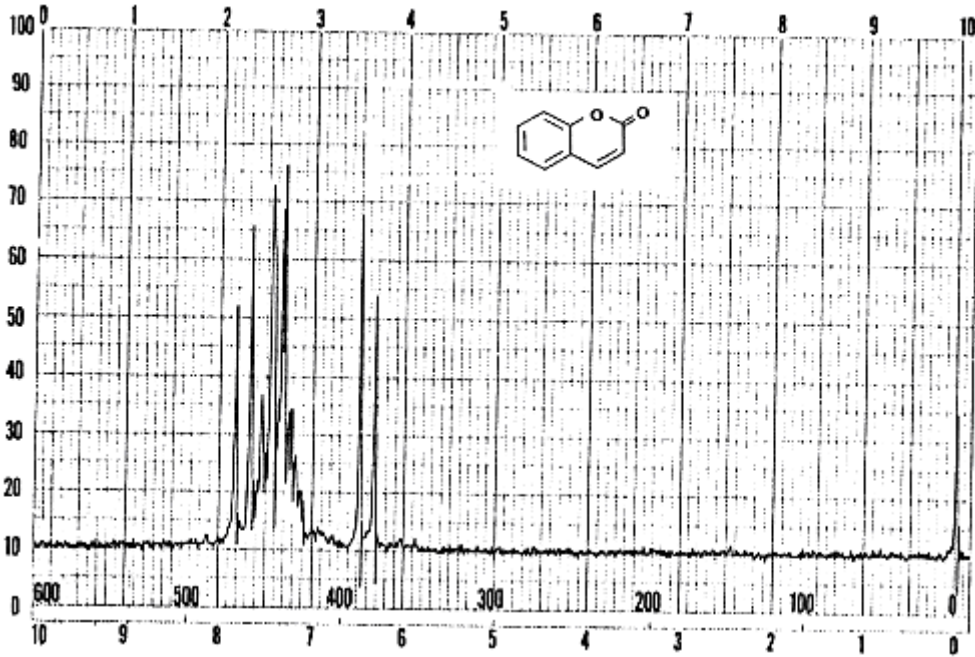
Karbon No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<sup>13</sup> C-NMR (δ, ppm)	160.4	116.4	143.4	118.7	127.9	124.3	131.7	116.5	153.8

## b) $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopisi

Doğal kumarinlerin önemli bir kısmında C-3 ya da C-4'de bir süstitüent bulunur. 6,1-6,4 ppm ve 7,5-8,3 ppm'de görülen iki dublet piron halkasındaki C3-H ve C4-H 'deki 2H'e aittir[4]. C-4'de bir metil grubunun bulunması durumunda H-3,  $\approx 6,15$  ppm'de rezonans olur. C-4'de bir aril bulunması durumunda  $\approx 6,0$  ppm'de ,bir metoksi bulunmasında ise  $\approx 5,55$  ppm'de rezonans olur[9].

C-3'de bir alkil grup varsa ve C-5 süstitüent değilse H-4,  $\approx 7,65$  ppm'de görülür. Fakat C-5'de bir oksijen süstitüent grup varsa  $\approx 7,95$  ppm'de görünür. C-3'de aril grubu varsa ve C-5 süstitüent değilse H-4,  $\approx 7,5$  ppm'de görünür.

Doğal kumarinlerin pek çoğu C-7'de oksijen atomu bulundurur. Bu ise, elektron delokalizasyon ile C-3'deki H-atomunun elektron yoğunluğunu artırır. Böylece C-3'e bağlı H atomunun rezonansı  $\approx 0,17$  ppm daha yüksek bir alana kayar[9]. Aşağıda kumarin'e ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu verilmiştir[26]:



Şekil II.31 Kumarin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

## II.6.4. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi, kumarinlerin molekül ağırlıklarının ve bölünme ürünlerinin tesbit edilmesinde kullanılmaktadır. Son 20 yılda pek çok doğal kumarinin elektron çarpışmasından oluşan parçalanma ürünleri belirlenmiş ve bunlar, kumarinin yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır[9].

Kütle spektrumlarında, önce piron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan parçalanma ürünleri ve bunlara ait sinyallerin m/e değerlerinden ve moleküler iyondan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir[1].

## II.7. KUMARİNLERİN BİYOLOJİK VE FİZYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Kumarinin kendisi sedatif ve antiinflamatuvar etkiye sahip bir bileşiktir. Hoş kokusu nedeniyle eskiden gıda sanayiinde kullanılmıştır. Besinlere koku verici olarak ilave edilmesi sonucu özellikle karaciğerde kronik toksisitenin görülmesiyle bu alandaki kullanımından vazgeçilmiştir. Kumarin bugün daha ziyade, haricen kullanılan iyodoform ve hint yağı gibi maddelerin hoşla gitmeyen kokularını maskeleyerek amacıyla kullanılmaktadır. Parfümeri sanayiinde hem koku verici olarak hem de esansların kokusunun değişmesini önleyici fikzator olarak kullanılır. Kumarin sigara imalinde tütüne karıştırılarak kokulu tütünlerin, özellikle pipo tütünlerinin hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Bunların dışında bazı insektisitlere koku verici olarak da kumarin kullanılmaktadır.

Ayrıca yapılan çalışmalarla, kumarinin böceklerde larvaların gelişmesini ve Myobacterium tuberculosis ve Escherichia coli gibi bakterilerde de üremeyi inhibe ettiği tespit edilmiştir. Bitkilerde  $\beta$ -amilaz, invertaz gibi enzimleri inhibe, indoloasetik asit oksidaz ve peroksidazı stimüle ettiği saptanarak, bitkilerin gelişiminde de rol oynadığı bilinmektedir.

Basit kumarinlerden umbelliferon antibakteriyel, Herniarin antiinflamatuvar etkilidir. Eskuletin P vitamini aktivitesi gösterir. Skopoletin ise spazmolitik etkisi vardır. Haricen kan çekici etkisinden dolayı Dafnetin romatizmada kullanılmaktadır. Fraksetin diüretik etkili bir bileşiktir.

Furanokumarinler ise, deriyle temasta deriyi ışığa duyarlı hale getirmekte ve alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Klinik çalışmalarla furanokumarinlerin oral ya da topik olarak uygulanması sonucu, deride pigment oluşumunun arttığı tespit

edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı az dozlarda vitiligo (derideki pigment yetersizliği)'da yararlanılmıştır. Bergapten derinin bronzlaşmasında kullanılan güneş yağlarının bileşimine girmektedir. Ayrıca uzun dalga boyunda UV ışıkta ksantotoksin ile psoriazis (sedef hastalığı)'in radyoterapisinde başarılı sonuçlar alınmıştır.

4-Hidroksikumarin türevi olan ve Streptomyces türlerinden elde edilen Novobiosin ve Kumermisin antibiyotik etkili bileşiklerdir. 3-Fenilkumarinler ise östrojenik aktiviteye sahiptir. Ayrıca monomer ve özellikle dimer kumarinlerde antikoagulan etki de tespit edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu bitkilerden Mammein, Geipavarin, Mikromelin gibi antikanserojen etkili kumarin türevleri de izole edilmiştir[1].

Kumarinler platelet yığılmasını engelleyici, antibakteriyel, antikanser, steroid  $5\alpha$ -redüktaz'ı engelleyici ve HIV-1 proteaz'ı engelleyici olarak çeşitli biyoaktivitelere sahiptirler[12].

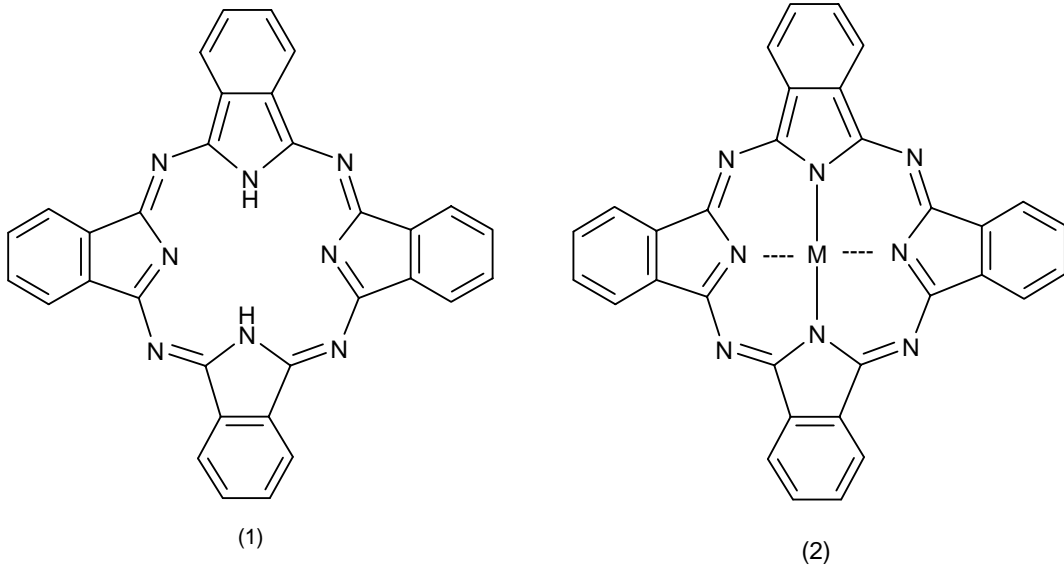
Kumarin veya metabolik ürünleri, kaynar suda haşlanma ve diğer termal yaralanma şekillerinde erken tedavinin dayanak noktası olabilecek potansiyele sahiptirler[5].

Yeni raporlar 4-Hidroksikumarin türevlerinin antikoagulan ve HIV proteaz inhibitörleri olarak biyolojik aktiviteler gösterdiğini anlatır[27].

## II.8. FTALOSİYANİNLER

### II.8.1 FTALOSİYANİNLERİN YAPISI

Ftalosiyaninler, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip olup [28], birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır [29,30].

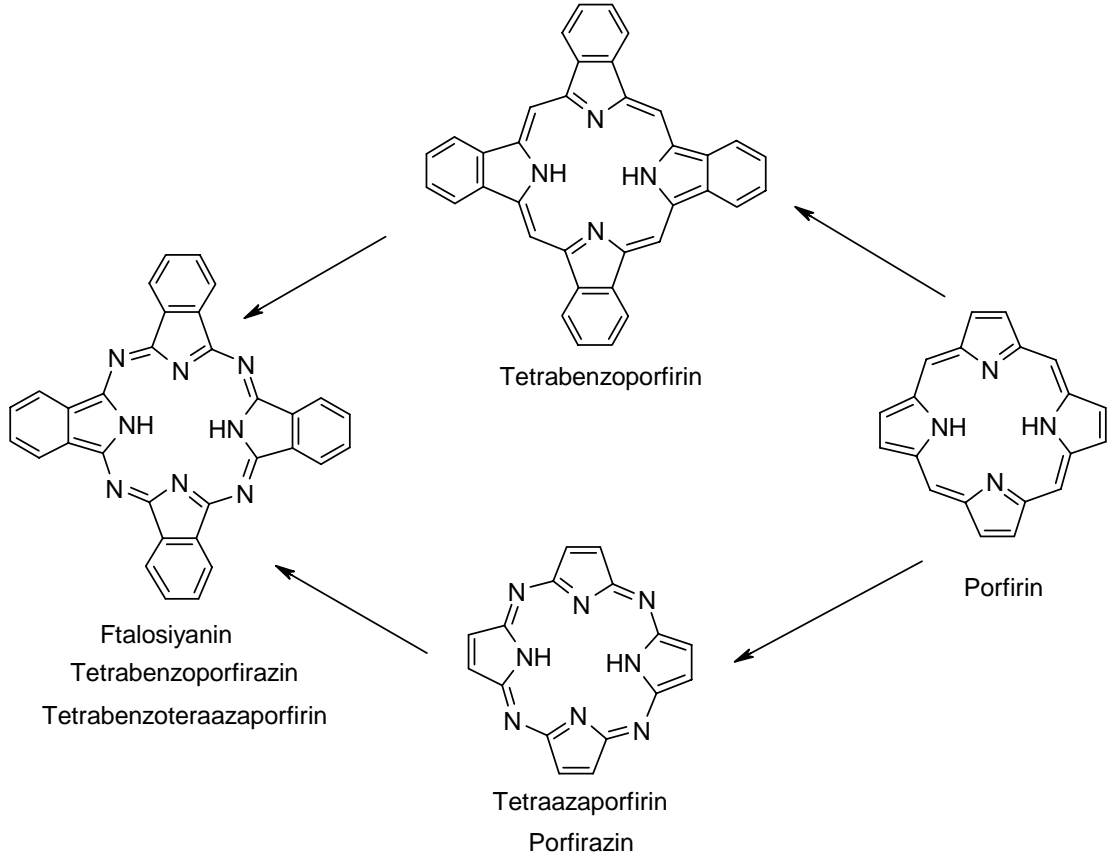


Şekil II.32 1) Metalsiz Ftalosiyanin (H<sub>2</sub>Pc), 2) Metalli Ftalosiyanin (MPc).

Ftalosiyanin bileşikleri doğada kendiliğinden oluşmayan büyük halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [31]. Ftalosiyanin yapısı doğada bulunan porfirin yapısına benzemektedir (Şekil II.33). Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazoporfirin veya tetrabenzoporfirazin olarak adlandırılmaktadır. Sentetik olarak bulunan ftalosiyanin bileşikleri hemoglobin, klorofil A ve vitamin B gibi doğal olarak bulunmamaktadır [32].

Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanin de 18  $\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve

uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır.



Şekil II.33 Ftalosiyeninlerin Porfirin ile Olan İlişkisi.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar [33]. Bugüne kadar 70' ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyenin ligandı ile koordine olabilir [29]. Metalli ftalosiyeninler, örneğin Cu, Ni, Pt, v.s. içeren ftalosiyeninler düzlemsel yapılardır [34]. Kare düzlem ftalosiyenininin koordinasyon sayısı dördtür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Lantanit ve aktanitler ile beraber, sandviç yapı bir kompleks; iki ftalosiyenin ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur [29]

## II.8.2 FTALOSİYANİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

- Makrosiklik halkadaki 18 $\pi$  elektronundan dolayı oluşan  $\Pi$  sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Ftalosiyaninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir.
- Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir[35].
- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500  $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük kısmı 900  $^{\circ}\text{C}$  den önce dekompoze olmaz, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidanların (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.
- Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden, veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır[35].
- 70 değişik metal ile çeşitli metalo ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonu türünün, fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.
- Makrosiklik yapı üzerine çeşitli süstitüentler ekleyerek ftalosiyaninlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür.
- Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bundan dolayı metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla düşüktür.
- Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani “elektrovalent ftalosiyaninler” genellikle alkali ve toprak alkali metallerini

içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanimler elde edilir. İkinci tip “kovalent ftalosiyanim” kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500<sup>0</sup>C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanim molekülü arasındaki bağın çok sağlam olmasıdır[35].

- Ftalosiyanimlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanim molekülünün oyuk çapı 1.35 <sup>0</sup> A civarındadır
- Ftalosiyanimlerin uygulamalarda kullanılabilmesi için çözünürlük çok önemlidir. Ftalosiyanimler hem büyük hem de düzlemsel olduğu için moleküller kolayca kümelenirler. Bu nedenle ftalosiyanimler su veya organik solventlerde zayıf çözünürler[36]. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır. Ftalosiyanim iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar ilavesiyle çözünürlük artırılabilir[37].

## **II.8.3 FTALOSİYANİMLERİN KULLANIM ALANLARI**

21. asırda özellikle kimyadaki araştırmalar yoğun olarak yüksek teknolojiye kullanılabilen malzemeler üzerinde yapılmaktadır. Bugün nanoteknoloji olarak adlandırılan çalışmalar elektronikten sağlığa kadar bütün teknolojileri kapsayan bir alanı içine almaktadır. Bunun için özel malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin nanoteknolojiye ve/veya biyoteknolojiye kullanılabilir özellikleri taşıması gerekmektedir. Diğer taraftan gösterge panoları, reklam panoları v.s. gibi alanlarda kullanılmak üzere elektronikte etki gösteren özel maddeler yapılmaktadır. Bu suretle bir maddeden üç hatta dört farklı renk elde edilmesi ve bunun reklam panolarında, diğer değişik tip panolarda kullanılması mümkün olmaktadır. Keza kanser tedavisinde fotodinamik terapi olarak adlandırılan tedavide kullanılmak üzere yeni maddeler sentezlenmektedir.

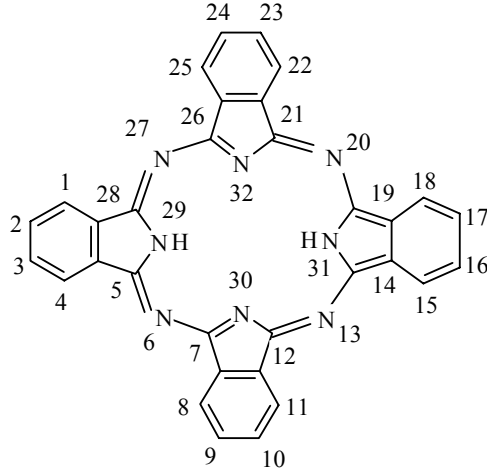
Ftalosiyanın bileşikleri özel yapıları, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı biyolojik ve kimyasal bakımdan yararlı bileşiklerdir [38,39]. Genel olarak ftalosiyanın bileşikleri;

- Mürekkeplerde (Tükenmez kalem)
- Tekstil Boyalarında
- Langmuir- Blodgett filmlerde [40]
- Fotokopi makinelerinde [41] ve lazer yazıcılarında [32]
- Fotoiletken ajan olarak
- Kimyasal sensörlerde
- Gaz sensörlerinde
- Elektrokromik görüntüleme aletlerinde
- Fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) [39]
- Çeşitli sağlık uygulamalarında [38]
- Bilgisayar optik okuma-yazma disklerinde
- Bilgi depolama sistemlerinde
- Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında [42]
- Yakıt pillerinde elektro katalizör olarak
- Fotovoltatik hücrelerde [43]
- Benzinin oktan oranının artırılmasında
- Petrol Ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında [44]
- Gaz difüzyon elektrotlarında [45]
- Spektrofotometrik analizlerde
- Merkaptanın oksidasyonunda
- Reaksiyon katalizlemede
- CO<sub>2</sub> ' nin formik aside indirgenmesinde [46]
- Kromatografik ayırmada
- Nükleer kimyada
- İletken ve yarı iletken polimerlerde
- Non-lineer optikte
- Elektrofotografide [43]
- Infrared absorplayıcı olarak [38]
- Moleküler metallerde [47]
- Biyosensörlerde [45] kullanılmaktadır.

## II.8.4. FTALOSİYANİNLERİN ADLANDIRILMASI

Metalsiz ftalosiyanimler “serbest baz ftalosiyanim”, dihidrojen ftalosiyanim” ( $H_2Pc$ ) veya yalnız “ftalosiyanim” ( $Pc$ ) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyanimlerde bulunan katyon ftalosiyaniminden önce kullanılarak kısaltma yapılır. (“ $ZnPc$ ” gibi)

Ftalosiyanim halkasının kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil II.34’de gösterilmiştir.



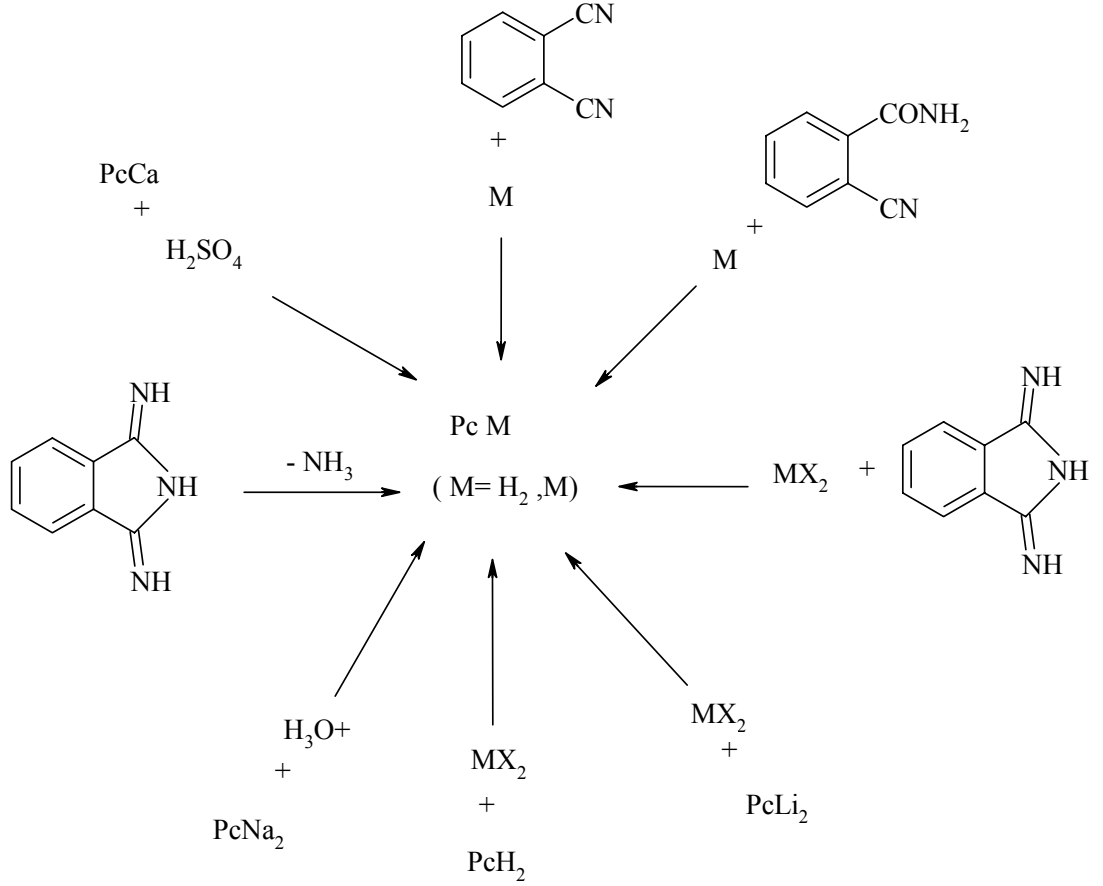
Şekil II.34 Ftalosiyanim Molekülünde Numaralandırma

Makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(nonperipheral) konumlar olarak adlandırılır.

t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe bir  $Pc$ ’yi ifade eder. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil  $Pc$  “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılmaktadır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler  $Pc$  kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüe ftalosiyanimlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla  $O_p$  ve  $O_{np}$  kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanimatonikel (II),  $NiPc-onp-C_6$  olarak kısaltılabilir ve  $C_6$  her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin,  $-C_6H_{13}$ ).

## II.9. FTALOSİYANİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

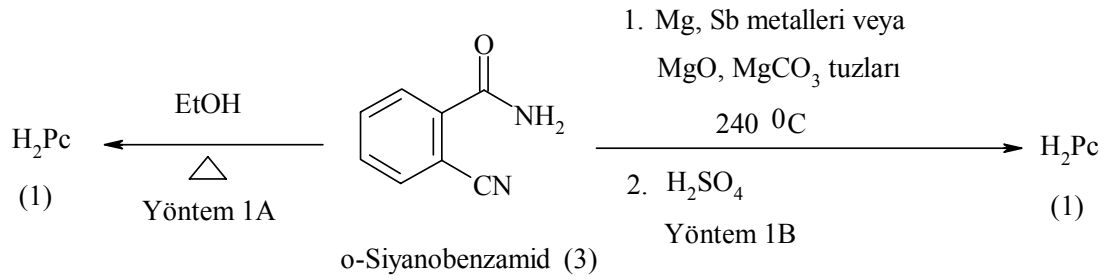
Metalsiz ftalosiyanimler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyanimlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyanimlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil II.35’da görülmektedir[35]:



Şekil II.35 Ftalosiyanim Sentez Yöntemleri

### II.9.1. o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Eldesi

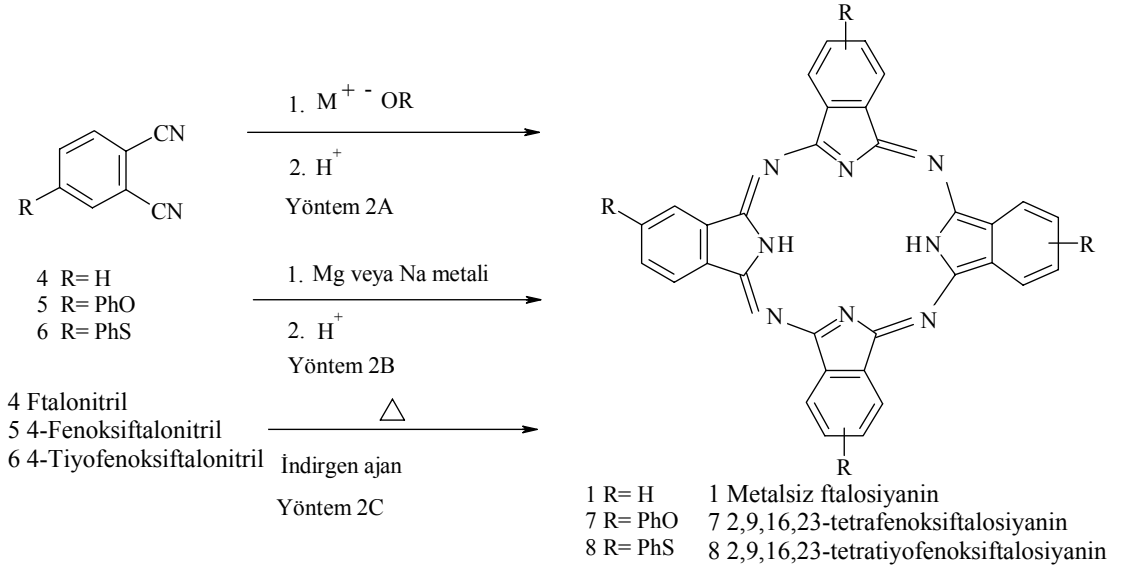
Metalsiz ftalosiyanınin (1) ilk sentezi o-siyanobenzamid'in (3) etanolde reflüksü ile mavi renkli metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ , 1)'in düşük verimde eldesiyle gerçekleşmiştir (Şekil II.36, Yöntem 1A). Linstead'ın grubu, Mg veya Sb metalleri, Mg'nin oksit veya karbonatını o-siyanobenzamid ile  $230\text{ }^{\circ}C$  üzerine ısıtarak metalli ftalosiyanın elde etmiştir. Oluşan metalli ftalosiyanınin soğuk derişik  $H_2SO_4$  ile muamelesiyle metal uzaklaştırılarak, metalsiz ftalosiyanın (1) % 40 verimle elde edilmiştir (Şekil II.36, Yöntem 1B)[48].



Şekil II.36 o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Sentezi

### II.9.2. Ftalonitril'den Ftalosiyanın Eldesi

Ftalonitril (4) ile sodyum veya lityum metallerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde  $135-140\text{ }^{\circ}C$ 'de reaksiyonu disodyum ftalosiyanın verir. Bu bileşikten derişik  $H_2SO_4$  ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyanın (1) elde edilir (Şekil II.37, Yöntem 2A). Yöntem 2A'nın diğer bir şeklinde, ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde  $NH_3$  gazı ile muamelesiyle, asit muamelesi olmadan %90 verimle metalsiz ftalosiyanın (1) elde edilir. Süstitüe ftalonitriller (5,6) kullanılarak süstitüe ftalosiyanınler (7,8) hazırlanmıştır. Yöntem 2A'nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) veya DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metalsiz ftalosiyanın (1) yüksek verimlerde elde edilmiştir[48].



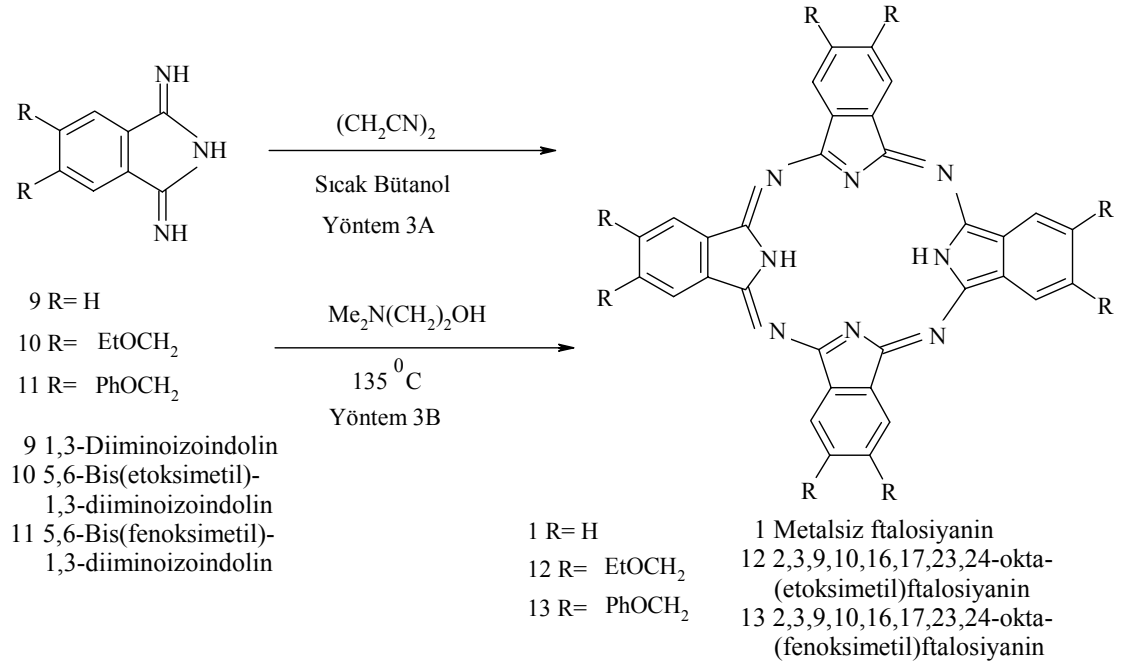
**Şekil II.37** Ftalonitril'den Ftalosiyenin Sentezi

Ftalonitril (4)'in  $200^{\circ}C$  üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen metalli ftalosiyenin (2) derişik  $H_2SO_4$  ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (1)'e geçilmiştir (Şekil II.37, Yöntem 2B).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil ile süstitüe ftalonitriller (5,6) sızdırmaz tüpte  $180^{\circ}C$ 'de reaksiyona sokulduğunda metalsiz süstitüe ftalosiyeninler (7 ve 8), % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir (Şekil II.37, Yöntem 2C). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler[48].

### II.9.3. 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyenin Eldesi

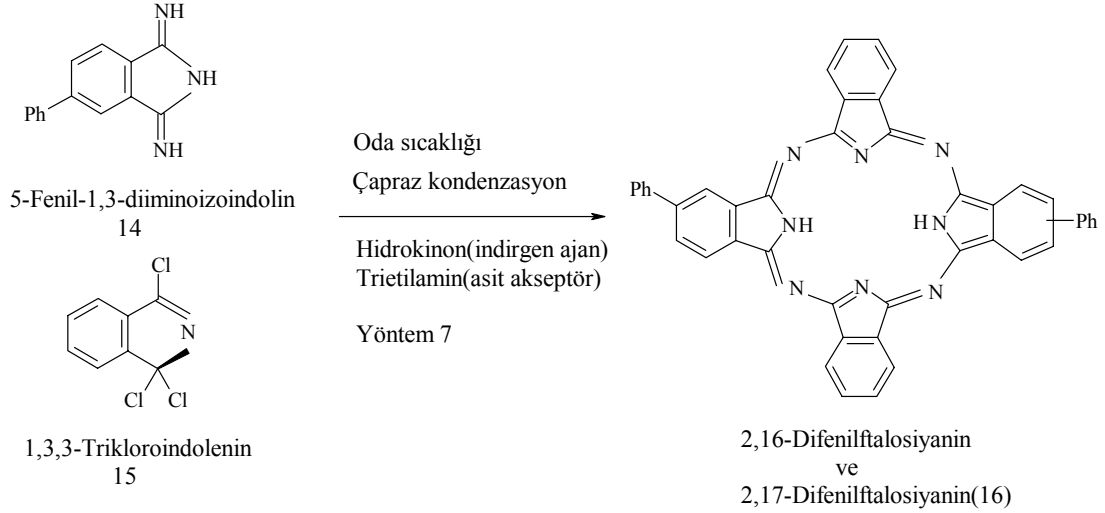
Oda sıcaklığında, metanolde ki ftalonitril çözeltisi içine sodyum metoksit varlığında, NH<sub>3</sub> gazı gönderilerek 1,3-diiminoizoindolin (9) elde edilmiştir. Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içinde NiCl<sub>2</sub> ile 1,3- diiminoizoindolin'in muamelesinden %96 verimle Ni metalli ftalosiyenin (2) eldesini göstermiştir. 1,3-Diiminoizoindolin, süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında sırasıyla % 34 ve % 45 verimlerinde metalsiz ftalosiyenin (1) üretilmiştir(Şekil II.38, Yöntem 3A). 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde 1,3-diiminoizoindolin'in reflüksü ile metalsiz ftalosiyenin (1) % 85 verimle elde edilmiştir (Şekil II.38, Yöntem 3B). Aynı metod kullanılarak okta-süstitüe ftalosiyenin eldeside mümkündür. Örneğin, 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoizoindolin'den (11) yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyenin (13) % 80 verimle elde edilmiştir[48].



Şekil II.38 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyenin Sentezi

## II.9.4. 1,3-Diiminoizoindolin'den Disübstitü Ftalosiyanın Eldesi

5-Fenil-1,3-diiminoizoindolinin (14), hidrokinon gibi bir indirgen ajan ve trietilamin gibi bir asit akseptör varlığında, oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroizoindolin (15) ile çapraz kondenzasyona uğradığı zaman % 7 verimle, oldukça saf 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanın (16) elde edilmiştir (Şekil II.39, Yöntem 7) [48].



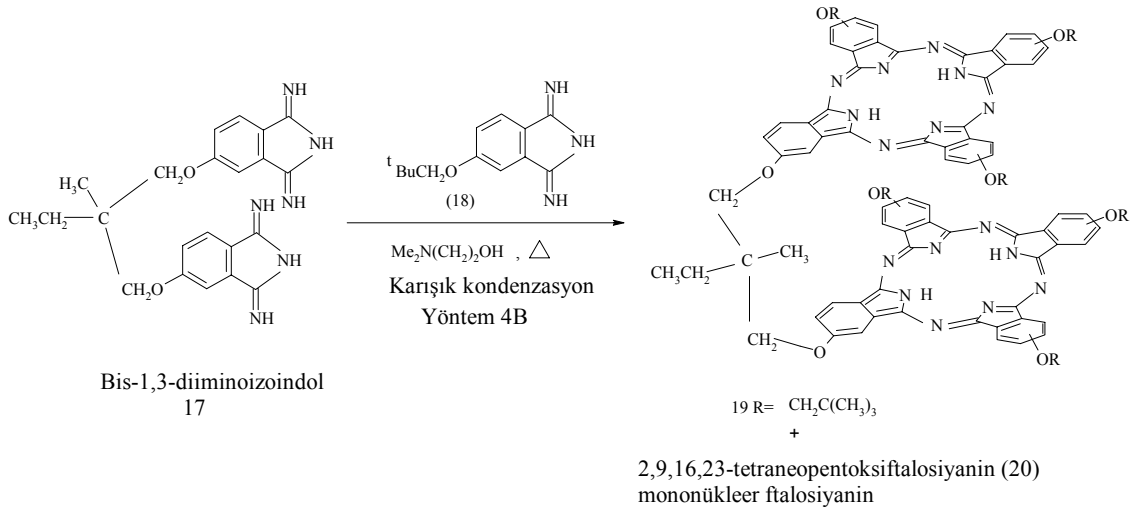
Şekil II.39 2,16- ve 2,17-Difenilftalosiyanın Sentezi

**Çapraz Kondenzasyon:** İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.

**Karışık Kondenzasyon:** İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

## II.9.5. Bis-diiminoizoindolin'den Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanın Eldesi

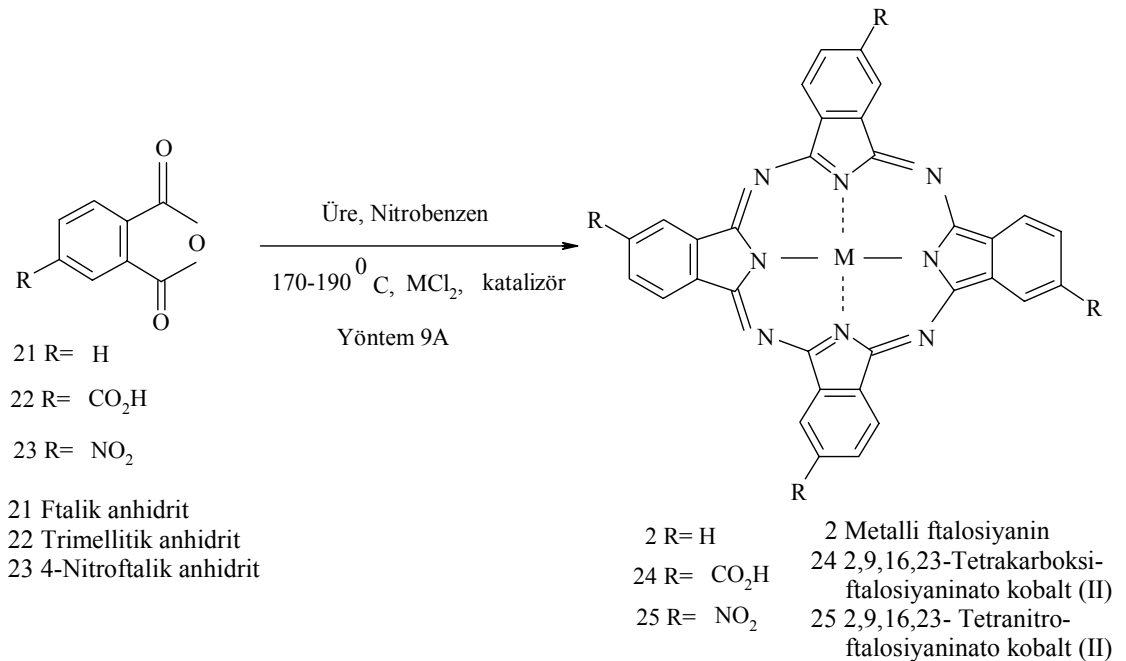
Bir bis-diiminoizoindolinin başka bir diiminoizoindolin bileşiğiyle reaksiyonu mümkündür. Bu durumda binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar oluşur. Örneğin, bis-1,3-diiminoizoindolin (17) ile aşırı miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoizoindolin (18)'in muamelesi metalsiz binükleer ftalosiyanın (19)'i %10 verimle vermiştir (Şekil II.40, Yöntem 4B) [48].



Şekil II.40 Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanin Sentezi

## II.9.6. Ftalikanhidrit'ten Ftalosiyanin Eldesi

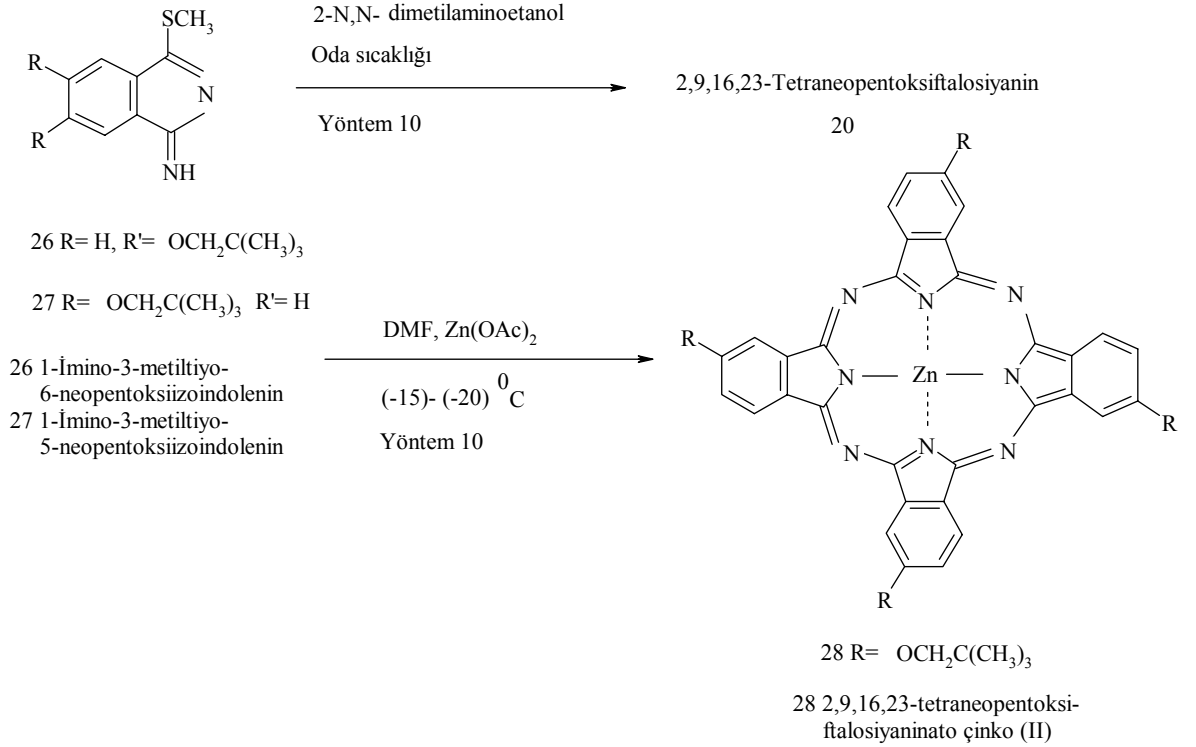
Ftalik anhidrit (21) veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi ilgili bileşikleri kullanarak metali ftalosiyaninler hazırlanabilir. Trimellitik anhidrit (22) veya 4-nitroftalikanhidrit'in (23)  $170-190^\circ\text{C}$ 'de üre,  $\text{CoCl}_2$  ve amonyum molibdat katalizörü ile nitrobenzen içinde muamelesi sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksifalosiyaninato Co(II) (24) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato Co(II) (25) yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil II.41, Yöntem 9A)[48].



Şekil II.41 Ftalikanhidrit'ten Ftalosiyanin Sentezi

## II.9.7. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Eldesi

Son yıllarda, ftalosiyanın oluşumunun  $-20^{\circ}\text{C}$  kadar düşük sıcaklıkta olabileceği gözlenmiştir. 1-İmino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizindolinin (27), oda sıcaklığında, 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde ki reaksiyonundan %5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksi ftalosiyanın (20) izomer karışımı olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinkoasetat ile yapıldığında,  $-15, -20^{\circ}\text{C}$ 'de çinko ftalosiyanın (28) elde edilmiştir (Şekil II.42, Yöntem 10)[48].



Şekil II.42 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi

## II.9.8. Metal İçeren Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

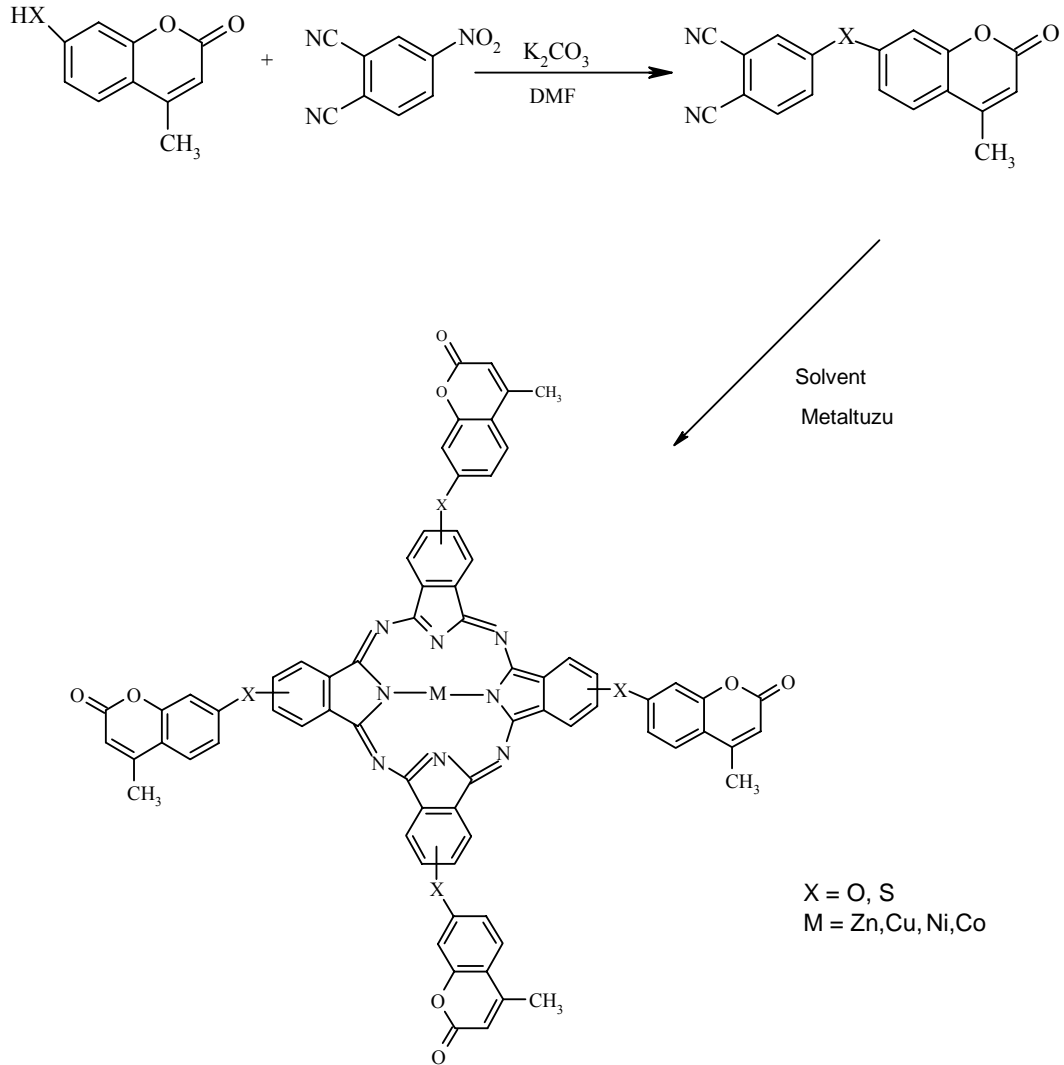
1 ) Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,

2 ) Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,

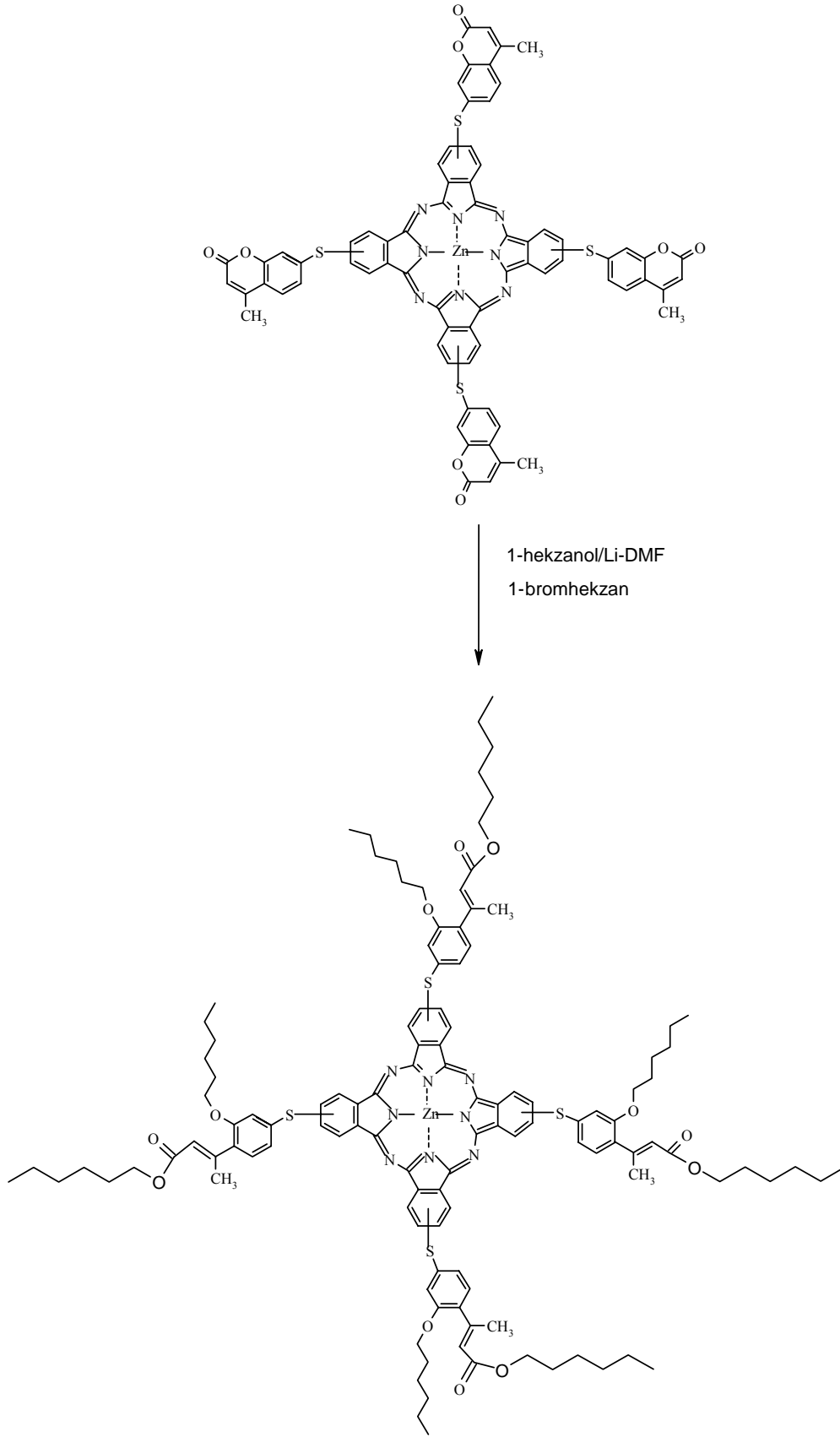
3 ) Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden (Bu sentez yöntemlerinin hepsi yüksek sıcaklıktadır)[35].

## II.10.YENİ TÜRDE FTALOSİYANİNLER

Metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerde karşılaşılan en büyük sorun organik çözücülerde ve sudaki düşük çözünürlüğüdür. Biyolojik aktivite gösteren kumarin gibi gruplarla yapılan sentezlerde hem ftalosiyanimler için yeni kullanım alanları oluşturulmaya çalışılmış hem de ftalosiyanimlerin çözünürlüğünün artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla ftalosiyanim çekirdeğinin dört periferal konumuna 7-tio ve 7-okso-4-metilkumarin yerleştirilmiş ve bu ftalosiyanimlerin Zn (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) metal tuzlarıyla kompleksleri hazırlanmıştır. Çözünürlük sorunun önüne geçebilmek amacıyla lacton halkası açılmış ve oluşan hidroksil grupları heksillenmiştir[49].



Şekil II.43 Kumarin Türevi Ftalosiyanim Sentezi



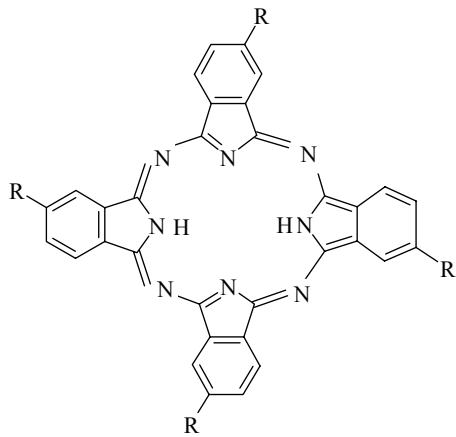
**Şekil II.44** 7-(3,4-Disiyanofeniltiyo)-4-metilkumarin Türevi Çinko (II) Metalli Ftalosiyanın'ın Lacton Halkasının Açılması ve Alkilenmesi Reaksiyonu

## II.11. FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRILMASI

Metalsiz ftalosiyeninler (1) ve metalli ftalosiyeninler (2), 550 °C sıcaklığa kadar ısıtmaya ve kuvvetli asitlere dayanıklıdır. Oldukça çözünmez özellikleri yüzünden her zamanki tekrar kristallendirme ve kromatografik yöntemler saflaştırma için uygulanamaz. Bu yüzden saflaştırma için,

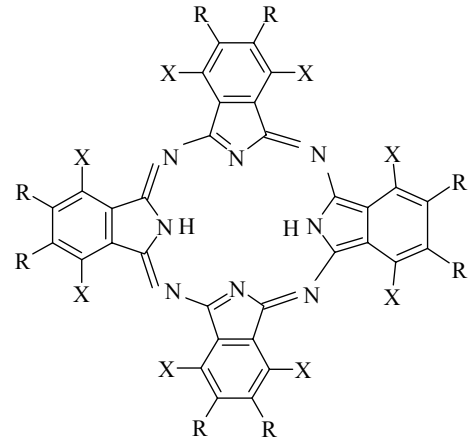
- Süblimasyon uygulanır.
- Derişik  $H_2SO_4$  içinde çözdükten sonra buz üzerinde çöktürme yapılır.
- Biraz çözünebilen metalli ftalosiyeninler için ekstraksiyon ve tekrar kristallendirme yapılabilir.

Süstitüe ftalosiyeninler için, artan moleköl ağırlığı ve süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimleri nedeniyle saflaştırma için süblimasyon başarısızdır. Bu nedenle, 2,9,16,23-tetra-t-bütülfталosiyenin (29) süblimleşme eğilimi gösterirken , oktasüstitüe ftalosiyeninler (12 ve 13) süblimleşmezler. 29'da ki büyük ter-bütül grupları agregasyonu önler ve süblimasyon eğilimi yüksektir. 29'un süblimleşme yeteneğine rağmen organik çözücüde çözünebilme özelliğinden yararlanarak alümina üzerinde kromatografi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Bazı süstitüe ftalosiyeninler derişik  $H_2SO_4$  'de, soğukta çözüdüğü zaman bozunurlar. Örneğın, tetra-t-bütülfталosiyenin (29), 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksifталosiyenin (30) ve 2,3-naftalosiyenin (31) derişik  $H_2SO_4$ 'de bozunurlar. Diğeryandan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktafenilftalosiyenin (32)'in fenil grupları derişik  $H_2SO_4$ 'de sülfonasyona uğrarken, tetra-2,3-trifenilenoporfirazinato Cu(II) (33) derişik  $H_2SO_4$ 'de çözünmez. Bu nedenle derişik  $H_2SO_4$ 'de çözüme ve tekrar çöktürme süstitüe ftalosiyenin saflaştırılması için çok az kullanılır. Şekil II.48'de soğuk derişik  $H_2SO_4$  içinde saflaştırılamayan bazı süstitüe ftalosiyeninler gösterilmiştir[48].



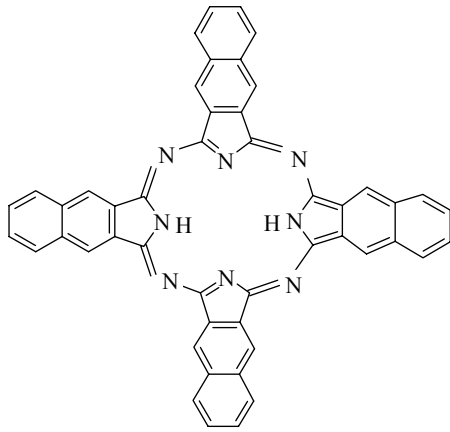
29 R= C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

34 R= OH

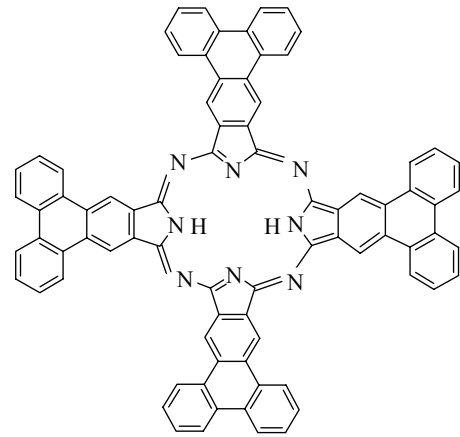


30 R= H, X= OMe

32 R= Ph, X= H



31



33

**Şekil II.45** Soğuk Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçinde Safılaştırılmayan Bazı Sübstitüe Ftalosiyanimler

Süblimasyon, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde çözmeye ve çöktürme yöntemleriyle safılaştırılmayan 31 ve 33 gibi çözünmeyen ftalosiyanimler için su ve organik çözücülerle basit yıkama işlemleri uygulanır. Sübstitüe ftalosiyanimlerin çoğu organik çözücü ile ekstraksiyon, yeniden kristalizasyon, alümina /silika /jel veya jel geçirgenlik kromatografisi gibi organik bileşiklere uygulanan metotlarla safılaştırılır[48].

Süstitüe ftalosiyeninler şu yöntemlerle saflaştırılabilir[48]:

- a) Derişik  $H_2SO_4$  içinde çözme ve sonra soğuk su veya buzda çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyeninler için derişik  $H_2SO_4$  'de çözme ve sonra sulu bazda çöktürme,
- c) Alümina üzerinde kolon kromatografisi ve çözücü buharlaştırması yada yeniden kristallendirme,
- d) Normal, flaş yada vakum yöntemlerini kullanarak silikajel üzerinde kolon kromatografisinden sonra buharlaştırma yada yeniden kristallendirme,
- e) Jel geçirgen kromatografisi,
- f) Safsızlıkları uzaklaştırıp saflaştırılmış artık elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkama,
- g) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve çözücünün buharlaşması yada ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyenini yeniden kristallendirme,
- h) Süblimasyon yöntemleri,
- i) TLC, HPLC ve diğere yöntemler.

### **II.11.1. Süstitüe Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemlerinin Sorunları**

Yöntem b için, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünür hale gelebilir hem de yeniden çökebilir. Kromatografik yöntemler c ve d'de çözünür süstitüe ftalosiyeninler mükemmel şekilde ayrılabilir. Bütün ftalosiyeninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden kolondan çıkan bantlar yada TLC'deki tek nokta saf ftalosiyenin, süstitüe olmayan ftalosiyenin ve diğere ftalosiyeninleri birlikte gösterir. Kolon kromatografisinde saf bir bant veya TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğere spektroskopik verilerle saflık incelemesi desteklenmelidir. Yöntem e, jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller büyüklüklerine göre ayrılır. Bu yöntemle uzun konformasyondaki binükler ftalosiyeninler, mononükler ftalosiyeninlerden ayrılabilir; ancak katlanmış konformasyondaki binükler ftalosiyeninler ayrılamaz. Çözünmeyen ftalosiyeninler solventlerle yıkanarak (yöntem f) çözünen safsızlıklardan ayrılabilir; ancak diğere çözünmeyen safsızlıklar kalır. DMF, kinolin, DMSO, metanol ve diğere az kullanılan çözücüler ftalosiyenini bir miktar çözerse, silikajel yada alümina

içinden hızlı bir süzme ile polimerik ve diğer çözünmeyen safsızlıklar ayrılabilir. Yöntem g ile ftalosiyeninler ve safsızlık bulunduran ftalosiyeninlerin karışımı elde edilir. Bu yüzden yöntem g ve kromatografik yöntemler c-e birlikte kullanılır[48].

## II.12. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

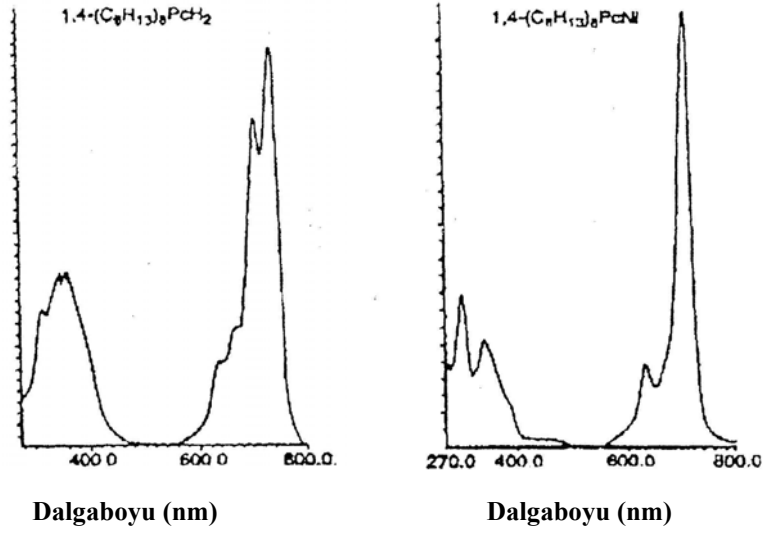
### II.12.1 UV-Vis Spektroskopisi

Porfirin makro halkası gibi ftalosiyeninler de 18  $\pi$ -elektron yapısıyla Hückel kuralına uyarlar. Ftalosiyeninler  $\pi$ -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bu pikler  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow n^*$  geçişleri sonucu oluşmaktadır. Bunlar;

- Q bantları 720–500 nm
- B veya soret bantları 420–285 nm'dir.

B ve Q bantları ftalosiyeninler için karakteristiktir [50]. Ftalosiyeninlerin saflık ve derinliği, spektrumun kırmızıya kayan bölgesinin sonlarına doğru gözlenen Q bandından (izole bandı) kaynaklanmaktadır [29]. Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında önemli bilgiler verirler. Metalli ftalosiyeninler tek bir pik verirken, metalsiz ftalosiyeninlerde bu pik moleküler simetriden dolayı ikiye yarılr. Bu işlem basitçe ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. İkinci bir absorpsiyon piki (B bandı) görünür bölgenin maviye kayan kısmında gözlenmektedir.

Bazı moleküllerin spektrumunda görülen ilave bantlar metal-ligand veya ligand-metal arasındaki yük transferinden dolayı oluşmaktadır [29]. Şekil II.46' da 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilPcNi ve 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilPcH<sub>2</sub> bileşiklerinin kloroformda çözünerek elde edilmiş UV spektrumları gösterilmektedir.



Şekil II.46 H<sub>2</sub>Pc ve MPc' nin Genel UV Spektrumları.

Ftalosiyanın bileşiğinin çevresindeki süstitüentler Q bandında kaymalara neden olabilir. 2,3-naftalofalosiyanin veya 2,3-antrasenftalosiyanin sistemli ftalosiyaninler kırmızıya kaymaya neden olabileceği gibi 1,4 pozisyonunda ya alkoksi veya alkil gruplarının [29] ya da elektron veren grupların ( -tiyo, -oksi, vs...) bulunması [42,51] önemli oranda kırmızıya kaymaya neden olabilir.

Bu geçişler metal iyonun büyüklüğüne, çözücü cinsine, çözücü derişimine, süstitüentlere, elektronik konfigürasyonuna v.s. göre farklılık göstermektedir [29].

## II.12.2 Infrared (IR) Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile tanınmasında kullanılır. IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. 4000–1300 cm<sup>-1</sup> arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. –OH, –NH ve –C=O gibi önemli grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. 1300–909 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbiriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu piklerle bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır. 909-650 cm<sup>-1</sup> arasındaki bölgede absorpsiyon pikleri aromatik yapıyı gösterir.

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir fakat sistemin büyüklüğü tüm bantların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalsiz

ftalosiyeninlerin spektrumunda  $3280\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf bir (-NH) piki gözlenirken metalli ftalosiyenlerde bu pik gözükmemektedir.

### II.12.3 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi oldukça yeni (1956) bir spektroskopi dalı olmasına rağmen çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Ftalosiyenin bileşiklerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, bu bileşiklerin 18  $\pi$ -elektron sisteminin etkisiyle geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenmektedir. Düzlemsel yapıdaki 18  $\pi$ -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki (-NH) protonları daha kuvvetli alana kaymaktadır. Yüksek alana kayma, büyük halka sistemindeki protonların bağıl pozisyonuna ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır [29].

## BÖLÜM III

### III.1. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

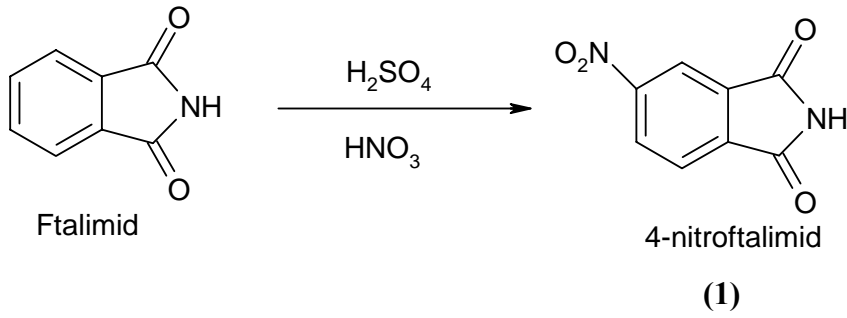
Infrared spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU FTIR-8300 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır. UV spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-1601 UV-VISIBLE Spektrofotometre cihazında DMSO, DMF, THF ve CHCl<sub>3</sub> çözücüleri kullanılarak alınmıştır..

Ftalosiyanın komplekslerinin sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril, 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin, 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlendi ve saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanın kompleksleri çeşitli çözücülerle yıkanarak ve silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

## III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

### III.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

200 ml Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve 50 ml dumanlı nitrik asit ( $HNO_3$ ) karışımı buz banyosunda soğutuldu. 40g (0,272 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık  $10-15\ ^\circ C$ ' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde porsiyonlar halinde ilave edildi ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık  $35\ ^\circ C$ ' ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve sonra 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırma sürdürüldü. Karışım  $0\ ^\circ C$ ' ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün vakum altında süzüldü ve asitliği gidene kadar saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.1).



Şekil III.1 4-Nitroftalimid Sentezi.

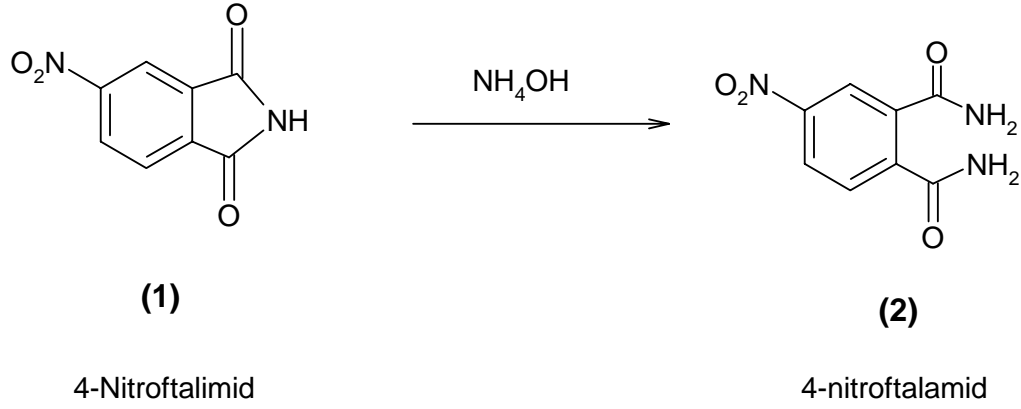
Tablo III.1 4-Nitroftalimid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

<b>Ürün</b>	:	$C_8H_4O_4N_2$
<b>Verim</b>	:	35,00g (%67,27)
<b>Erime Noktası</b>	:	$195\ ^\circ C$
<b>IR (<math>\gamma_{max/cm}^{-1}</math> KBr Tablet)</b>	:	3230 (-NH), 3040-3080 (Ar-CH), 1700-1800 (-C=O), 1534 (-NO <sub>2</sub> )

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır[52].

### III.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

35g (0,182 mol) 4-Nitroftalimid (1), 300 ml %25' lik amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) içinde 24 saat karıştırıldı. 176,5 ml %33' lük amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) ilave edilerek 24 saat daha karıştırılması sağlandı. Oluşan çökelti (2) vakum altında süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde sıcakta kurutuldu (Şekil III.2).



Şekil III.2 4-Nitroftalamid Sentezi.

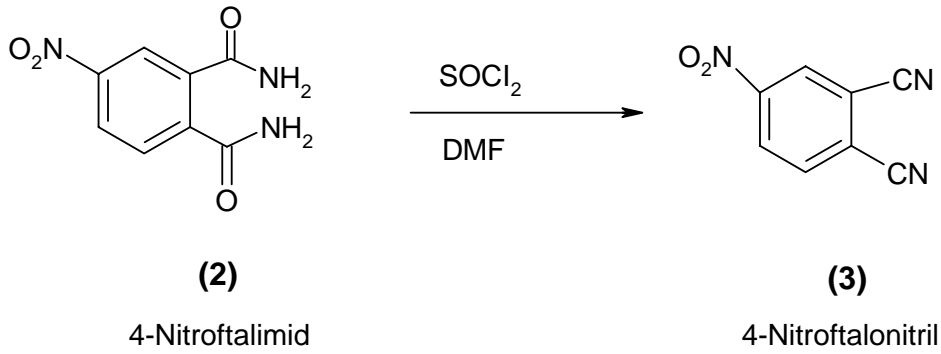
Tablo III.2 4-Nitroftalamid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

<b>Ürün</b>	:	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>
<b>Verim</b>	:	24,40g (%58,27)
<b>Erime Noktası</b>	:	197 °C
<b>IR (γ<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> KBr Tablet)</b>	:	3200–3300 (-NH <sub>2</sub> ), 3050–3090 (Ar-CH), 1750 (-C=O), 1531 (-NO <sub>2</sub> )

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır[52].

### III.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

140 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon gazı altında buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu ve 14,5 ml tyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) tüpü takıldıktan sonra argon gazı kesildi. Bu arada renk sarardı. 24,4g (0,116 mol) 4-Nitroftalamid (2) 0–5 °C arasındaki sıcaklık değerinde argon gazı geçişi devam ederken porsiyonlar halinde ilave edilerek yaklaşık iki saat süreyle karıştırmaya eklendi. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 ml buzlu suya dökülerek çöktürmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün (3) vakum altında süzülde, önce saf suyla, sonra 250 ml %5' lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde 70–80 °C' de kurutuldu (Şekil III.3).



Şekil III.3 4-Nitroftalonitril Sentezi.

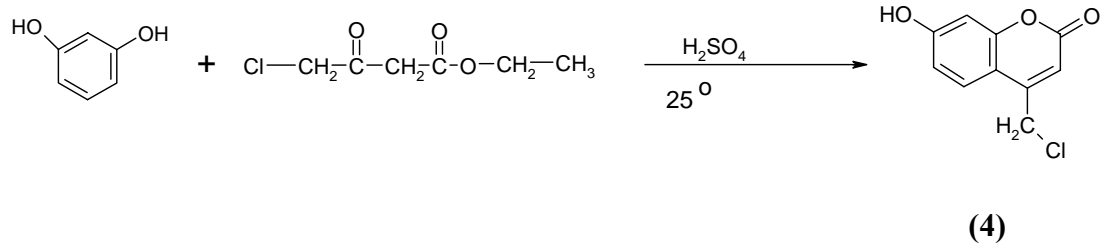
Tablo III.3 4-Nitroftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

<b>Ürün</b>	:	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
<b>Verim</b>	:	17,70g (%80,11)
<b>Erime Noktası</b>	:	141 °C
<b>IR (γ<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> KBr Tablet)</b>	:	3040–3090 (Ar-CH), 2230 (-CN), 1540–1610 (-C=C), 1535 (-NO <sub>2</sub> )

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır[52].

### III.2.4. 7-hidroksi-4-klorometilkumarin Sentezi (4)

5 gr rezorsinol (45,45 mmol) 50 ml derişik sülfirik asit ile 0°C 'de çözüldü ve üzerine 5 ml (36,85 mmol) etil-4-kloroasetoasetat bir saat içinde damla damla ilave edildi. Oluşan karışım 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 500 ml suya dökülerek bir gece bekletildi. Çöken ürün vakum altında süzülüp nötraleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli ürün (4) etilalkolde çözümlenerek ince tabaka kromatografisi uygulandı ve saf ürün elde edildiği görüldü (Şekil III.4).



Rezorsinol + etil-4-kloroasetoasetat → 7-hidroksi-4-klorometilkumarin

Şekil III.4 7-hidroksi-4-klorometilkumarin Sentezi

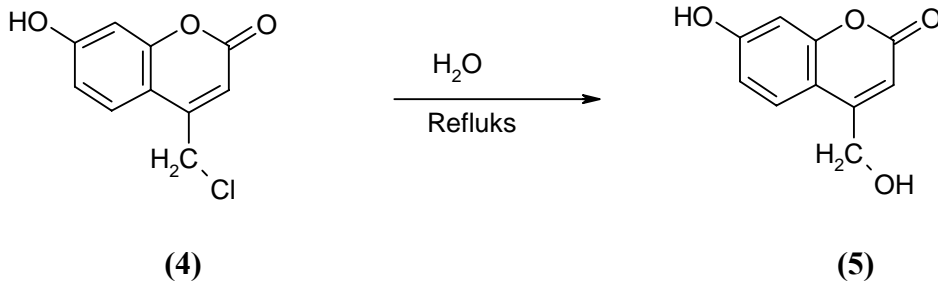
Tablo III.4 7-hidroksi-4-klorometilkumarin Bileşiminin Deneysel Sonuçları

<b>Kapalı Formülü</b>	:	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl
<b>Molekül Ağırlığı</b>	:	210,62
<b>Verim</b>	:	4,7 gr (%61)
<b>Erime Noktası</b>	:	179°C-182°C
<b>IR (γ<sub>max/cm</sub><sup>-1</sup> KBr Tablet)</b>	:	3253(Ar-OH),3090(Ar,C-H),2941 (C-H) 1683 (C=O),1606(C=C) 1562(Ar,C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır[7].

### III.2.5. 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin Sentezi (5)

2,5 gr (11,9 mmol) 7-hidroksi-4-klorometilkumarin (4) ve 1 L su tek boyunlu balonda, refluks sıcaklığında, 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzüldü, elde edilen süzüntü buzdolabında bir gece kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller vakum altında süzülüp desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli ürün (5) etil alkolde çözülerek ince tabaka kromatografisi uygulandı ve saf ürün elde edildiği görüldü. (Şekil III.5)



7-Hidroksi-4-klorometilkumarin

7-Hidroksi-4-hidroksimetilkumarin

Şekil III.5 7-Hidroksi-4-hidroksimetil kumarin Sentezi

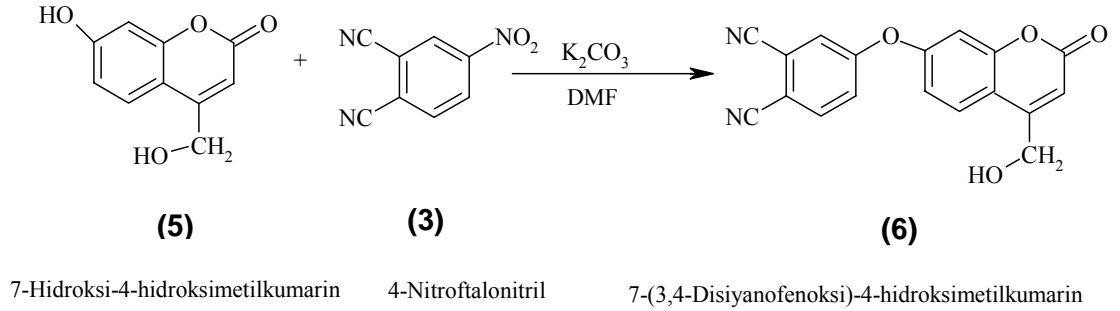
Tablo III.5 7-Hidroksi-4-hidroksimetilkumarin Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

<b>Kapalı Formülü</b>	:	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	:	192,17
<b>Verim</b>	:	1,7 gr (%74)
<b>Erime Noktası</b>	:	225°C -227°C
<b>IR (<math>\gamma_{\max/cm^{-1}}</math> KBr Tablet)</b>	:	1703 (C=O), 1622 (C=C), 3423 (Ar-OH) 3126 (Ar,C-H),2916-2823(C-H), 1566(Ar,C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır[7].

### III.2.6.7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Sentezi(6)

1 gr ( 5,2 mmol) 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin (5) ve 0,901 gr ( 5,2 mmol) 4-nitroftalonitril (3) 10 ml DMF ile 100 ml'lik tek boyunlu balonda çözüldü. Elde edilen karışımın üzerine 1,4352 gr ( 10,4 mmol ) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi ve reaksiyon ortamının vakum altında havası alınarak argon gazı balonu bağlandı böylece inert gaz atmosferi sağlandı. Reaksiyon magnetik karıştırıcı üzerinde 40° C sıcaklıkta başlatıldı. Reaksiyon ortamından alınan numune ile TLC bakıldı ve reaksiyon 48 saat sonunda bitirildi. Elde edilen ürün suya dökülerek ortam nötralleşene kadar seyreltik asit ilavesi yapıldı ve çökelti oluştu. Vakum altında süzülerek alınan çökelti saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon karışımı, kolon kromatografisinde (adsorban özellik gösteren silikajel üzerinden yürütücü faz olarak kloroformun geçirilmesiyle) fraksiyonlarına ayrıldı. Ürün (6) vakum etüvünde kurutuldu ( Şekil III.6).



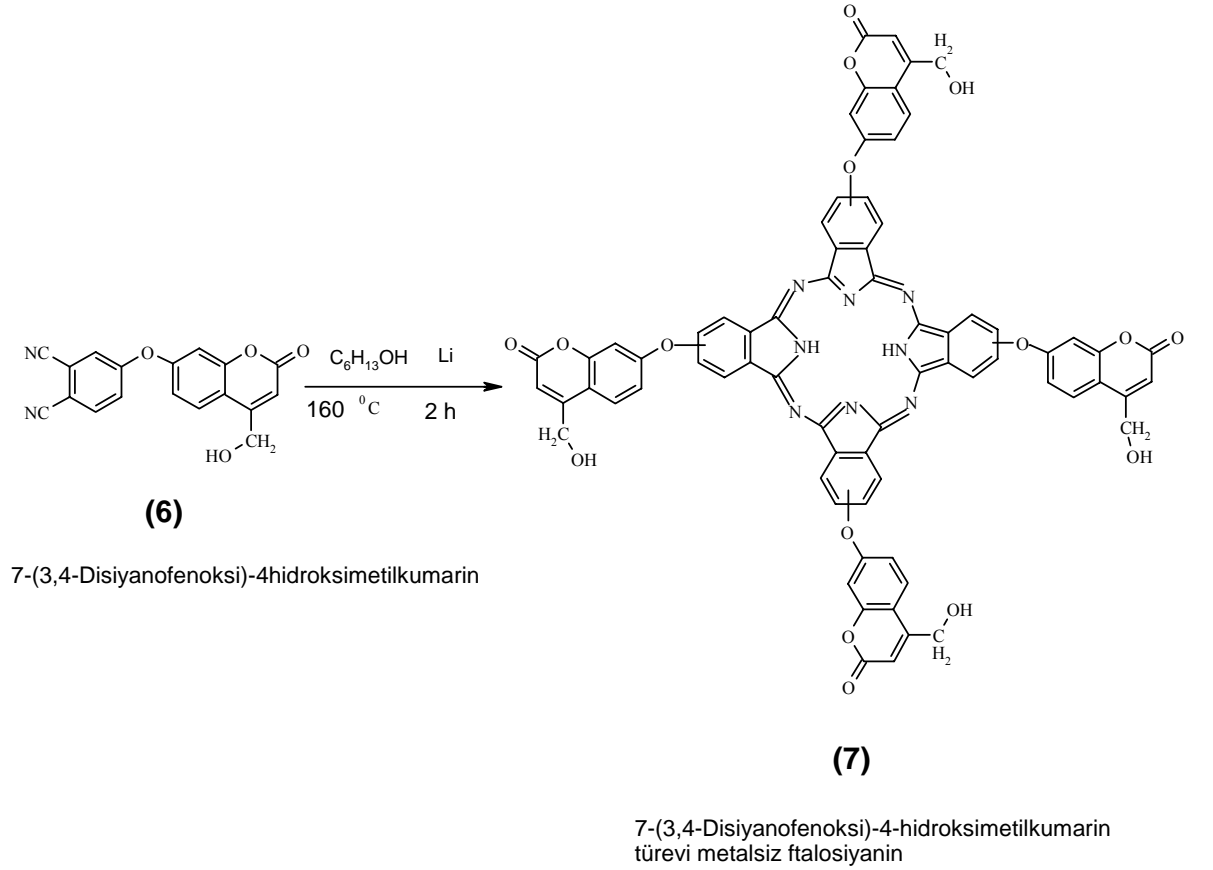
Şekil III.6 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Bileşiği'nin Sentezi.

Tablo III.6 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

<b>Kapalı Formülü</b>	: C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	: 318,29g/mol
<b>Verim</b>	: 1,07 gr %65
<b>Erime Noktası</b>	: 184°C
<b>IR (γ<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> KBr Tablet)</b>	: 3440 (OH), 3067 (Ar,C-H), 2925(C-H) 2231 (C≡N), 1736(C=O), 1673 (C=C) 1595 (Ar,C=C) 1245 ( C-O)

### III.2.7.7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (7)

50 mg (0,157 mmol ) 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (**6**) 10 ml hekzanol ile karıştırıldı. Karışıma 5 mg ( 0,714 mmol) Li metali ilave edildi ve ardından vakum alındı. Reaksiyon karışımı 160° C 'de 2 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım su içine döküldü ve ardından seyreltik HCl ile asitlendirildi. Oluşan çökelti santrifüj ile alındı. Ürün (**7**) çözünürlük farkından yararlanılarak farklı çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. (Şekil III.7)



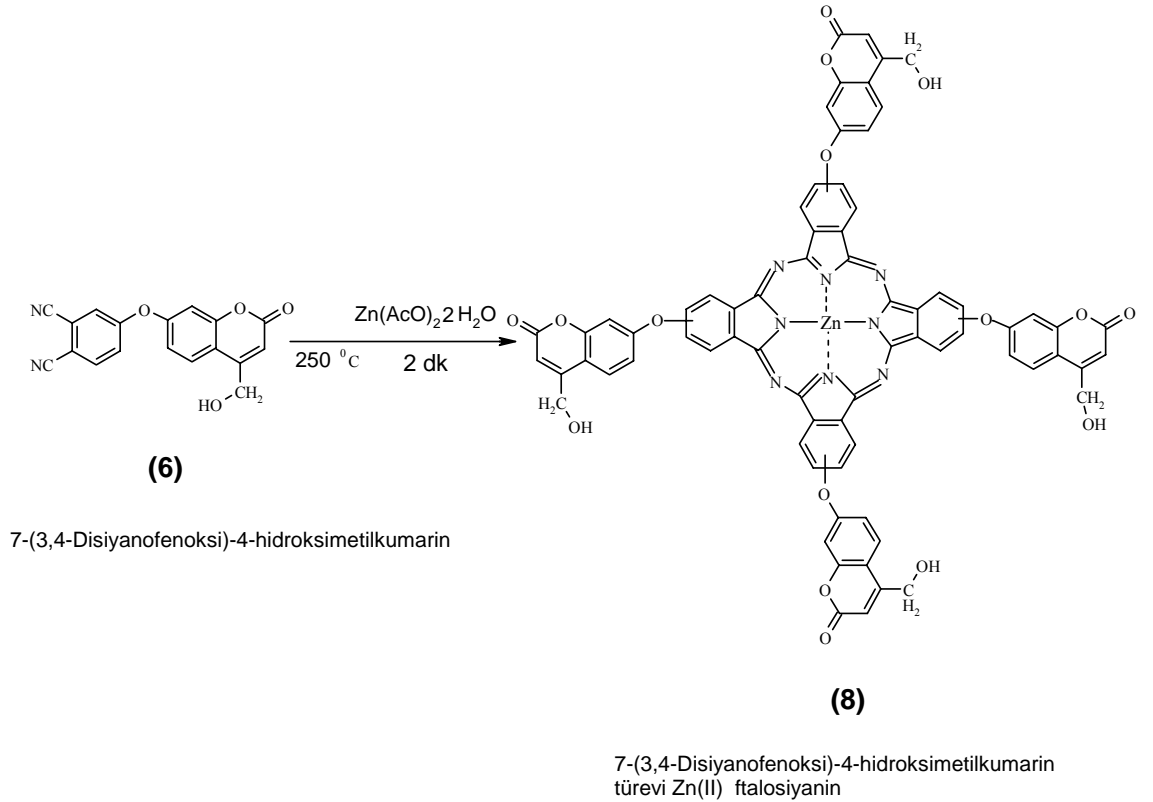
Şekil III.7 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiği'nin Sentezi

**Şekil III.7** 7-(3,4-disiyanojenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Ftalosiyanın Bileşigi'nin Deneysel Sonuçları

<b>Kapalı Formülü</b>	: $C_{72}H_{42}N_8O_{16}$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	: 1275,18 g/mol
<b>Verim</b>	: 6 mg %12
<b>Erime Noktası</b>	: $>300^{\circ}C$
<b>IR (<math>\gamma_{max/cm^{-1}}</math> KBr Tablet)</b>	: 3425 (O-H) 3282 (int N-H) 3058 (Ar,C-H) 2925 (C-H) 1718 (C=O), 1602 (C=C) 1265(C-O)
<b>UV/Vis [<math>\lambda_{max}/nm</math> (Abs), <math>\epsilon</math>, <math>1.2510^{-5}M</math> DMSO]</b>	: $\lambda_{max}=672nm$ (0,476), $\epsilon_{max}=38080$ $\lambda_{max}=638nm$ (0,499), $\epsilon_{max}=39920$ $\lambda_{max}=336nm$ (1,125), $\epsilon_{max}=90000$ $\lambda_{max}=287nm$ (0,932), $\epsilon_{max}=74560$

### III.2.8. 7-(3,4-Disiyanojenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyenin Sentezi (8)

50 mg (0,157 mmol ) 7-(3,4-Disiyanojenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (6) bileşiği 17 mg (0,079 mmol)  $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$  bileşiği ile homojen bir karışım elde edilene kadar havanda karıştırıldı. Elde edilen karışım solventsiz bir ortamda sızdırmaz cam bir tüpte, azot atmosferinde  $250^\circ C$  sıcaklıkta 2 dk reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine bir miktar DMF ilavesinden sonra metanol eklenmesiyle yeşil renkli ftalosiyenin çöktü. Elde edilen ürün (8) , su, metanol, aseton ve asetik asit ile yıkandı kurutuldu. (Şekil III.8)



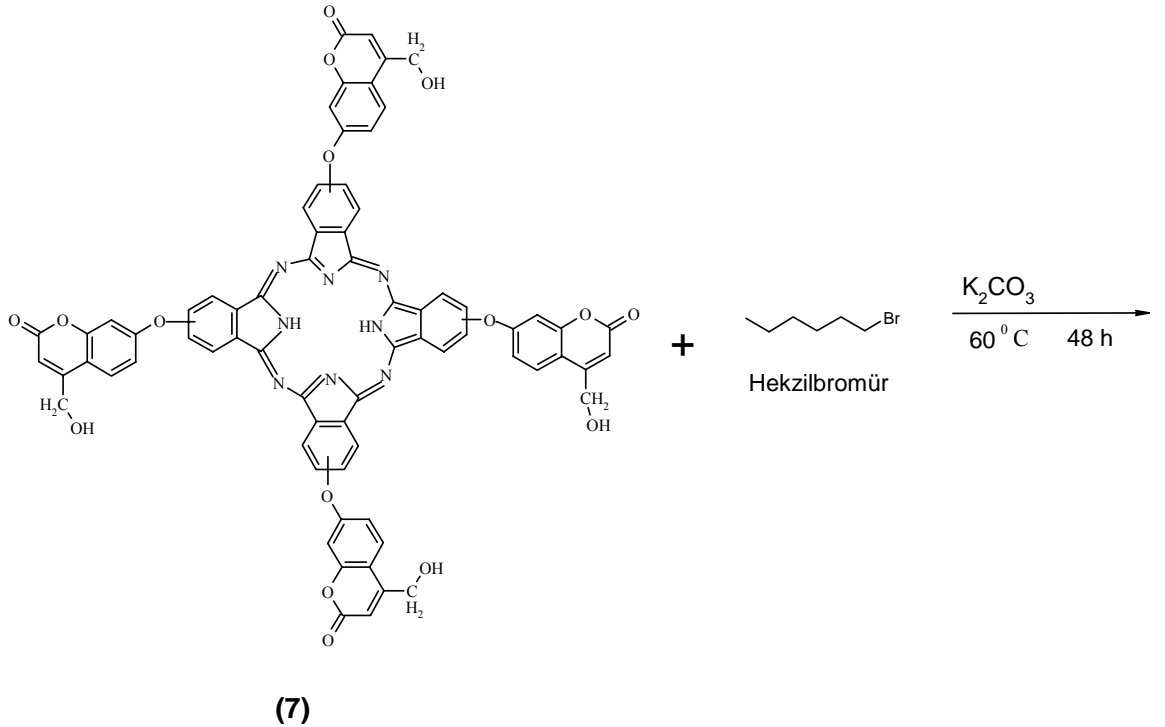
Şekil III.8 7-(3,4-Disiyanojenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Zn(II) Ftalosiyenin Bileşiği'nin Sentezi

**Tablo III.8** 7-(3,4-disiyanoftenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Zn(II) Ftalosiyanın Bileşigi'nin Deneysel Sonuçları

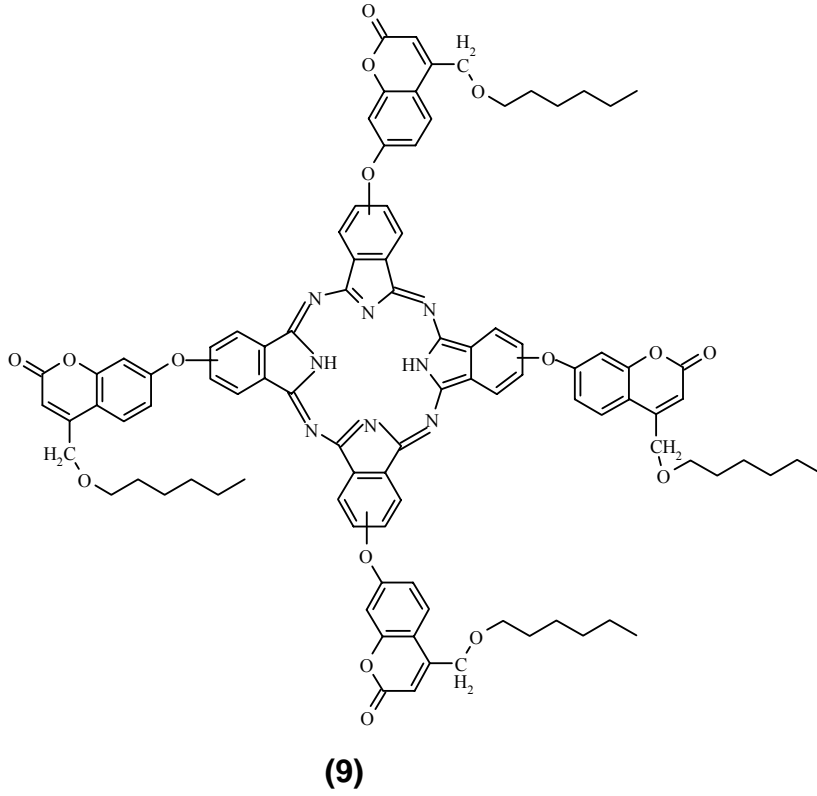
<b>Kapalı Formülü</b>	: C <sub>72</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Zn(II)
<b>Molekül Ağırlığı</b>	: 1338 g/mol
<b>Verim</b>	: 10,05 mg %20
<b>Erime Noktası</b>	: >300°C
<b>IR (<math>\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}</math> KBr Tablet)</b>	: 3425(O-H),3067 (Ar,C-H),2925(C-H) 1717 (C=O),1602(C=C),1272(C-O)
<b>UV/Vis [<math>\lambda_{\max}/\text{nm}</math> (Abs), <math>\epsilon</math>, 1.1910<sup>-5</sup>M DMF]</b>	$\lambda_{\max}$ =680nm (0,595), $\epsilon_{\max}$ =50000 $\lambda_{\max}$ =616nm (0,122), $\epsilon_{\max}$ =10252 $\lambda_{\max}$ =481nm (0,091), $\epsilon_{\max}$ =7647 $\lambda_{\max}$ =325nm (0,481), $\epsilon_{\max}$ =40420

### III.2.9.7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-heksiloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (9)

50 mg (0.039 mmol) 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi ftalosiyenin (7) 20 ml DMF ile karıştırıldı. Karışıma 33 mg (0,2 mmol) heksilbromür ve 50 mg (0,36 mmol)  $K_2CO_3$  ilave edilerek vakum alındı. Reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı üzerinde  $60^\circ C$  'de 48 saat reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün suya dökülerek ortam nötrleşene kadar seyreltik asit ilavesi yapıldı ve çökelti oluştu. Vakum altında süzülerek alınan çökelti saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün (9), çözünürlük farkından yararlanılarak farklı çözücülerle yıkandı. Ürün (9), kolon kromatografisinde (adsorban özellik gösteren silikajel üzerinden yürütücü faz olarak kloroformun geçirilmesiyle) fraksiyonlarına ayrıldı. (Şekil III.9)



7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin  
türevi metalsiz ftalosiyenin



7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hekziloksümetilkumarin  
türevi metallsiz ftalosiyenin

**Şekil III.9** 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksümetilkumarin Türevi Metallsiz Ftalosiyenin Bileşiği'nin Sentezi

**Tablo III.9** 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksümetilkumarin Türevi Metallsiz Ftalosiyenin Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları

<b>Kapalı Formülü</b>	: C <sub>96</sub> H <sub>90</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	: 1611,83 g/mol
<b>Verim</b>	: 45 mg %73
<b>Erime Noktası</b>	: >300°C
<b>IR (γ<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> KBr Tablet)</b>	: 2925-2850 (C-H), 3290 (int N-H) 1718(C=O), 1606 (C=C),1269 (C-O) 3074 (Ar,C-H)
<b>UV/Vis [λ<sub>max</sub>/nm (Abs), ε, 1.2410<sup>-5</sup>M THF]</b>	λ <sub>max</sub> =665nm (0,681), ε <sub>max</sub> =54919 λ <sub>max</sub> =636nm (0,716), ε <sub>max</sub> =57741 λ <sub>max</sub> =335nm (1,490), ε <sub>max</sub> =120161 λ <sub>max</sub> =287nm (1,288), ε <sub>max</sub> =103870

## BÖLÜM IV

### TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada öncelikle ticari olarak bulunabilen ftalimid bileşiğinden başlanarak toplam üç reaksiyon basamağıyla yeni maddelerin sentezinde kullanılan 4-Nitroftalonitril (**3**) bileşiği sentezlendi.

Birinci aşamada hazır olarak temin edilen rezorsinol ve etil-4-kloroasetoasetat kullanılarak 7-hidroksi-4-klorometilkumarin (**4**) sentezlendi. Bu bileşiğin su ile hidroliz edilmesi ile 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin (**5**) elde edildi.

İkinci aşamada 7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin (**5**) ve 4-nitroftalonitril (**3**) bileşikleri reaksiyona sokularak aromatik nükleofilik süstitüsyon ile 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (**6**) sentezlendi.

Üçüncü aşamada 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (**6**) yüksek kaynama noktasına sahip hekzanol içerisinde metalsiz 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi ftalosiyenin (**7,9**); metal tuzları ile solventsiz ortamda 250°C yüksek sıcaklıkta metalli 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi ftalosiyenin (**8**) hazırlandı.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, UV/VIS, spektrumları değerlendirildi.

## IV.1. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (6)

7-hidroksi-4-hidroksimetilkumarin ile 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içinde susuz  $K_2CO_3$  ile olan reaksiyonu sonucu 7-(3,4,-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin sentezlendi. Elde edilen bileşik metanol, etanol, aseton, ile ısıtılarak ve tetrahidrofuran gibi solventlerde kolaylıkla çözünmektedir.

(6)'nın FT-IR spektrumunda (Ek A, Şekil A.3),  $3440\text{cm}^{-1}$ 'de geniş  $-OH$  piki,  $3067\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-CH$  piki,  $2925\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $-CH$  piki,  $2231\text{cm}^{-1}$ 'de keskin  $-CN$  piki,  $1736\text{cm}^{-1}$ 'de  $C=O$  piki,  $1595\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $C=C$  piki,  $1673\text{cm}^{-1}$ 'de  $C=C$  piki,  $1246\text{cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlendi.

Elde edilen bu sonuçlar (6)'nın yapısının doğru olabileceğini gösteriyor.

## IV.2. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın (7)

7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin(6)'in hekzanol içinde, Li metali ile vakum altında,  $160^\circ\text{C}$ 'daki reaksiyonu sonucunda elde edilen Li metalli ftalosiyanınin DMF'de çözülüp seyreltik HCl ile muamele edilmesiyle 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi metalsiz ftalosiyanın (7) elde edildi. Oluşan yeşil renkli ftalosiyanın DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu bileşiğin metanol, etanol, aseton, asetikasit gibi solventlerde çözünmemesi saflaştırma işlemini kolaylaştırdı. Bileşik sıcak su, metanol, etanol, asetikasit ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı.

(7)'in FT-IR spektrumunda (Ek A, Şekil A.4), metalsiz ftalosiyanınlerin karakteristik bandı olan, molekül içi N-H titreşim bandı  $3282\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Başlangıç bileşiğinde (1)  $2231\text{cm}^{-1}$ 'de görülen  $-CN$  pikinin kaybolması hem ortamda başlangıç maddesi olmadığını, hem de ftalosiyanınin oluştuğunu gösterir. OH piki  $3410\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-CH$  piki  $3058\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik- $-CH$  piki  $2925\text{cm}^{-1}$ 'de,  $C=O$  grubu piki  $1718\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $C=C$  titreşimleri  $1603\text{cm}^{-1}$ 'de ve eter piki (Ar-O-Ar)  $1265\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

Ftalosiyanınler  $18\pi$  elektronu konjüge sistemine sahiptirler. UV bölgesinde  $18\pi$  elektronu sisteminin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan  $600-700\text{nm}$ 'de Q Bandı ve

300-350 nm'de B Bandı gösterirler[37]. Q Bandı aralığı aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyeninler tek ve şiddetli bir band verirler. (7)'nin DMSO içinde alınan UV/VIS spektrumu (Ek A, ŞekilA.7) incelendiğinde metallsiz ftalosiyeninlerin tipik çift bandı 672 nm ( $\epsilon=38080$ ) ve 638 nm'de ( $\epsilon=39920$ ) gözlemlendi.

### **IV.3. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Çinko(II) Ftalosiyenin (8)**

7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (6)'in  $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$  bileşiği ile solventsiz bir ortamda azot atmosferinde 250° C sıcaklıktaki reaksiyonu sonucunda 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin türevi Çinko(II) Ftalosiyenin (8) elde edildi. Metallsiz ftalosiyenin (7) ile benzer şekilde saflaştırıldı.

(8)'ün FT-IR spektrumunda (Ek A, Şekil A.5), metallsiz ftalosiyenin (7)'nin 3282  $cm^{-1}$ 'de ki internal N-H titreşimi haricindeki pikler benzerlik göstermektedir. Internal azotlara bağlı hidrojenlerin yerini metal iyonu aldığından N-H titreşimi kaybolmuştur.

(8)'in THF içinde alınan UV/VIS spektrumu (Ek A, Şekil A.8) incelendiğinde, metallsiz ftalosiyenin (7)'in Q Bandı bölgesindeki çift band çinko metalli ftalosiyenin (8)'de 680 nm'de ( $\epsilon=50000$ ) tek band olarak görüldü.

### **IV.4. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Metallsiz Ftalosiyenin (9)**

Metalsiz ftalosiyenin (7)'nin kuru DMF içinde heksilbromür ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile vakum altında reaksiyona sokularak 7-(3,4-Disiyano-fenoksi)-4-heksiloksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin (9) elde edildi. Reaksiyon ürünü başlangıç maddesi(7) 'den farklı olarak bağlanan alkil grupları nedeniyle çözünürlüğünün değiştiği ve kloroform, diklorometan gibi çözücülerde çözündüğü görülmüştür. (9), kolon kromatografisinde (adsorban özellik gösteren silikajel üzerinden yürütücü faz olarak kloroformun geçirilmesiyle) fraksiyonlarına ayrıldı.

(9)'un FT-IR spektrumunda (Ek A, Şekil A.6), metalsiz ftalosiyeninlerin karakteristik bandı olan, molekül içi N-H titreşim bandı 3290 cm<sup>-1</sup>'de görüldü. Başlangıç bileşiğinde (7) 3410 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş -OH pikinin kaybolması ve 2925-2850 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin alifatik C-H pikleri alkil gruplarının bağlandığını gösterir. Bileşiğin (9) spektrumunda bulunan diğer pikler başlangıç bileşiği (7) ile uyum göstermektedir.

(9)'un THF içinde alınan UV/VIS spektrumu (Ek A, Şekil A.9) incelendiğinde, Q Bandı bölgesinde metalsiz ftalosiyenlere özgü çift band 665 nm'de ( $\epsilon=54911$ ) ve 636 nm'de ( $\epsilon=57741$ ) görüldü.

## KAYNAKLAR

- [1] Şener, B.; Mutlugil, A. : “Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities”, *FABAD J. Pharm. Sci.* , 12 (1987) 99-114.
- [2] <http://microscopy.fsu.edu/phytochemicals/pages/coumarin.html>  
(Erişim tarihi: Şubat 2005 )
- [3] Kaholek, M.; Hrdlovic, P. : “Spectral Properties of Coumarin Derivatives Substituted at Position 3”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 283-288.
- [4] Bose, D.S.; Rudradas, A.; Babu, M.H. : “The Indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann Reaction: A Simple and Effective Procedure for the Synthesis of 4-substituted Coumarins”, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 9195-9197.
- [5] O’Kennedy, R.; Thornes, R.D. : “Coumarins Biology, Applications and Made of Action”, John Wiley & Sons Ltd., England, (1997) 1-336.
- [6] Bekaroğlu, Ö. : “Phthalocyanines Containing Macrocycles”, *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 605-622.
- [7] G.Zagotto, O.Gia, F.Baccichetti, E.Uriarte and M.Palumbo “Synthesis and Photobiological Properties of 4-Hydroxymethyl-4'-methylpsoralen Derivatives”, *Photochemistry and Photobiology*, Vol.58 No. 4, (1993) 486-491
- [8] Thimons, M.; Chua, C.A.; Achalabun, M. : “The Pechmann Reaction”, *J. Chem. Ed.*, 75 (1998) 12.
- [9] Atay, Z. : “Benzokumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 22-44.
- [10] Laufer, M.C.; Hausmann, H.; Hölderich, W.F. : “Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann Reaction Using Nafion Resin/Silica Nanocomposites as Catalysts”, *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 315-320.

- [11] Potdar, M.K.; Mohile, S.S.; Salunkhe, M.M. : “Coumarin Synthesis via Pechmann Condensation in Lewis Acidic Chloroalüminate Ionic Liquid”, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 9285-9287.
- [12] Romanelli, G.P.; Bennardi, D.; Ruiz, D.M.; Baronetti, G.; Thomas, H.J.; Autino, J.C. : “A Solvent-free Synthesis of Coumarins Using A Wells-Dawson Heteropolyacid as Catalyst”, *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) baskıda.
- [13] A . de la Hoz, A. Moreno, E. V´azquez, *Synlett* (1999) 608.
- [14] Bose, A. K.; Manhas, M. S.; Pednekar, S.; Ganguly, S. N.; Dang, H.; He, W.; Mandadi, A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46,1901.
- [15] Mahesh K. Potdar, Meghana S. Rasalkar, Swapnil S. Mohile, Manikrao M. Salunkhe Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235 (2005) 249–252
- [16] Song, A.; Wang, X.; Lam, K.S. : “A Convenient Synthesis of Coumarin-3-carboxylic Acids via Knoevenagel Condensation of Meldrum’s Acid with ortho-hydroxyaryl Aldehydes or Ketones”, *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 1755-1758.
- [17] Narasimhan, N.S.; Mali, R.S. : “New Syntheses of Linear and Angular Naphtofurans and Benzocoumarins”, *Tetrahedron*, 31 (1975) 1005-1009.
- [18] Bakhchinian, R.; Terrier, F.; Kirkiacharian, S. : “Synthesis and Relative Binding Affinity to Human Steroid Receptors of Substituted 3-aryloxy coumarins”, *Il Farmaco*, 58 (2003) 1201-1207.
- [19] Hans, N.; Singhi, M.; Grover, S.K. : “A Novel One-step Synthesis of 3-phenyl-, 4-methyl-3-phenyl and 3-phenyl-4-styrylcoumarins Using DCC-DMSO”, *Indian Journal of Chemistry*, 35B (1996) 1159-1162.
- [20] Buu-Hoi, N.P.; Saint-Ruf, G.; Lobert, B. : “Oxygen Heterocycles. Part XIV. Hydroxylated 3-aryl- and 3-pyridyl-coumarins”, *J. Chem. Soc. ( C )*, (1969) 2069-2070.
- [21] Huitink, G.M. : “Studies of 7-Hydroxycoumarins”, *Talanta*, Vol.35, No.12, (1988) 973-976.

- [22] Fang, J.; Whitaker, C.; Weslowski, B. : “Synthesis and Photodimerization in selfassembled Monolayers of 7-(8-trimethoxysilyloctoxy)coumarin”, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2992-2995.
- [23] Erk, Ç.; Göçmen, A.; Bulut, M. : “The Synthesis of Novel Macrocycles, Part V. The Coumarin Crown Ethers and Cation Binding with Fluorescence Spectra”, *Supramolecular Chemistry*, 11 (1999) 49-56.
- [24] Çakır, Ü.; Özer, M.; İçen, M.A.; Uğraş, H.İ.; Bulut, M. : “Synthesis of Some 3-phenyl chromenone Crown Ethers and Equilibrium Studies on Complexation with Ion-Pair Extraction of Sodium and Potassium Dyes”, *Dyes and Pigments*, 60 (2004) 177-185.
- [25] Erdik, E. : “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993) 338.
- [26] Pouchert, C.J. : “The Aldrich Library of NMR Spectra”, Aldrich Chemical Company, Inc., Volume 2, Edition II, (1983) 309.
- [27] Jung, J.; Lee, J.; Park, O. : “Synthesis and Antitumor Activity of 4-hydroxycoumarin derivatives”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14 (2004) 5527-5531.
- [28] Kim, S.-J.; Matsumoto, M.; Shigehara, K.: “Synthesis and Electrical Properties of Poly ( $\mu$ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II)”, *Synthetic Metals*, 107 (1999) 27-33.
- [29] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L.: "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d New York (1998) 717-833.
- [30] Somashekarappa, M.P.; Venugopala Reddy, K.R.; Harish M.N.K.; Keshavayya, J.: “Synthesis, Spectral and Magnetic Susceptibility Studies on Tetrachloro Metal (II) Phthalocyanines”, *Journal of Molecular Structure*, xx (2005) 1-5.
- [31] Sleven, J.; Walrand C.; Binnemans K.: “Synthesis , Spectral and Mesomorphic, Properties of Octa-Alkoxy Substitued Phthalocyanine Ligands and Lantanide Complexes”, *Materials Science and Engineering C*, 18 (2001) 229-238.
- [32] Reddy, R.K.; Keshavayya, J.: “Synthesis of Symmetrically Substitued Octabromophthalocyanine Pigment and Their Characterisation”, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 187-194.

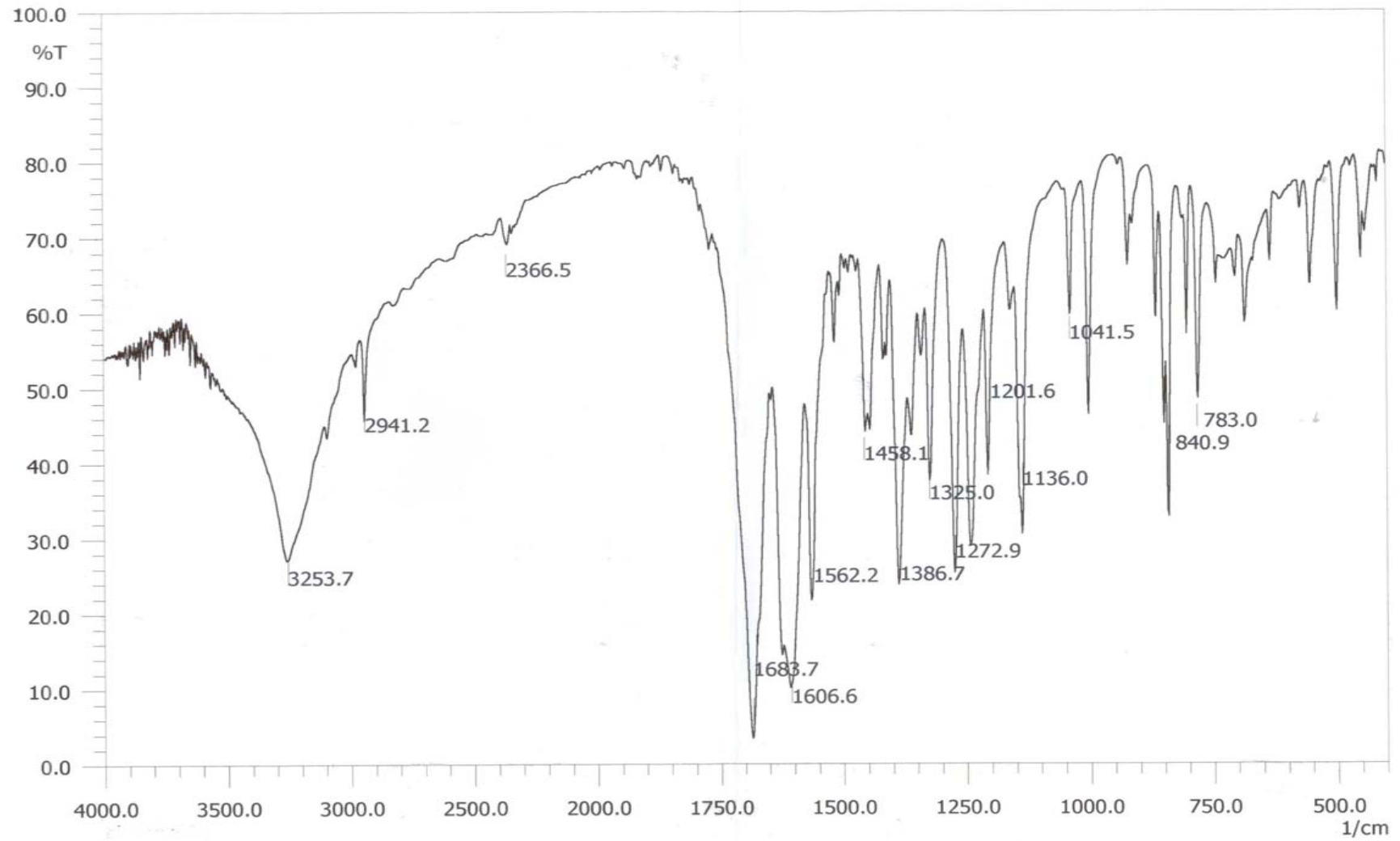
- [33] Çerlek, H.: “ Farklı Sübstitüentler İçeren kurşun ftalosiyanimler”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 107-113.
- [34] Nakşi, M.: “8-kinolinoksi Sübstitüentli Ftalosiyanimlerin Sentezi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2004) 53-61.
- [35] Gürek, A.G. : “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996) 33-77.
- [36] Wei, S.; Huang, D. : “Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifloromethylphenoxy Moiety”, *Dyes and Pigments*, 56 (2003) 1-6.
- [37] Hamuryudan, E.; Merey, S.; Bayır, Z.A. : “Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups”, *Dyes and Pigments*, 59 (2003) 263-268.
- [38] Gerasymchuk, Y.S.; Volkov, S.V.; Chernii, V.Ya.; Tomachynski, L.A.; Radzki, St.: “Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, 380 (2004) 186-190.
- [39] Liu, H.; Liu, Y.; Liu, M.; Chen, C.; Xi, F.: “Synthesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units”, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 7083-7086.
- [40] Tian, M.; Wasa, T.; Sasabe, H.: ”Syntheses of Novel Unsymmetrically Tetrasubstituted Phthalocyaninato Vanadyl and Zinc Complexes with a Nitro or Amino Group”, *Dyes and Pigments*, 52 (2002) 1-8.
- [41] Wei, S.; Huang, D.; Li, L.; Meng, Q.: “Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containig the 3-trifluoromethylphenoxy Moiety”, *Dyes and Pigment*, 56 (2003) 1-6.
- [42] Bayır, A.Z.: “Synthesis and characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 235-242.
- [43] Kalkan, A.; Koca, A.; Bayır, A.Z.: “Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substitüents”, *Polyhedron*, 23 (2004) 3155-3162.

- [44] <http://www.kimyaevi.com/dokgoster.asp?dosya=530000520> (Erişim Tarihi: Haziran 2006).
- [45] Somashekarappa, P.M.; Keshavayya, J.; Sherigara, S.B.: “Synthesis and Spectroscopic Investigations of Iron (III) Complexes with Chlorides and Dianionic, Symmetrically Halogen Substituted Phthalocyanines as Ligands”, *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 883-893.
- [46] Tan, N.; Bekaroğlu, Ö.; Kadirgan, F.: “The Cyclic Voltammetry of Some Metallophthalocyanines with Sulphonated 17-Membered Diazatrioxa macrocycles in Dimethylsulphoxide and in water”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364 (1994) 251-256.
- [47] Gao, L.; Qian, X.: “Synthesis and Photosensitizing Properties of Fluoroalkoxyl Phthalocyanine Metal Complexes”, *Journal of Fluorine Chemistry* 113 (2002) 161-165.
- [48] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. : “Phthalocyanines: Properties and Applications”, Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, (1989) 1-54.
- [49] Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut : “Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents” *Dyes and Pigments* xx (2006) 1-7
- [50] Açar, E.; Şaşmaz, S.; Açar, A.: “Synthesis and Properties of the Phthalocyanines Containing Eugenol (4-Allyl-2-Methoxyphenol)”, *Turk J. Chem.*, 23 (1999) 131-137.
- [51] Cook, M.J.; Dunn, A.J.; Home, S.D.; Thomson, A.J.; Harrison, K.J.: “Novel Two-Fold-Macrocycle-Substituted Phthalocyanines”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1988) 2453.
- [52] Young, J.G.; Onyebuagu, W. : “Synthesis and Caraction of disubstituted Phthalociyanines” *J.Org.Chem.*, Vol 55,(1990), 2155-2159

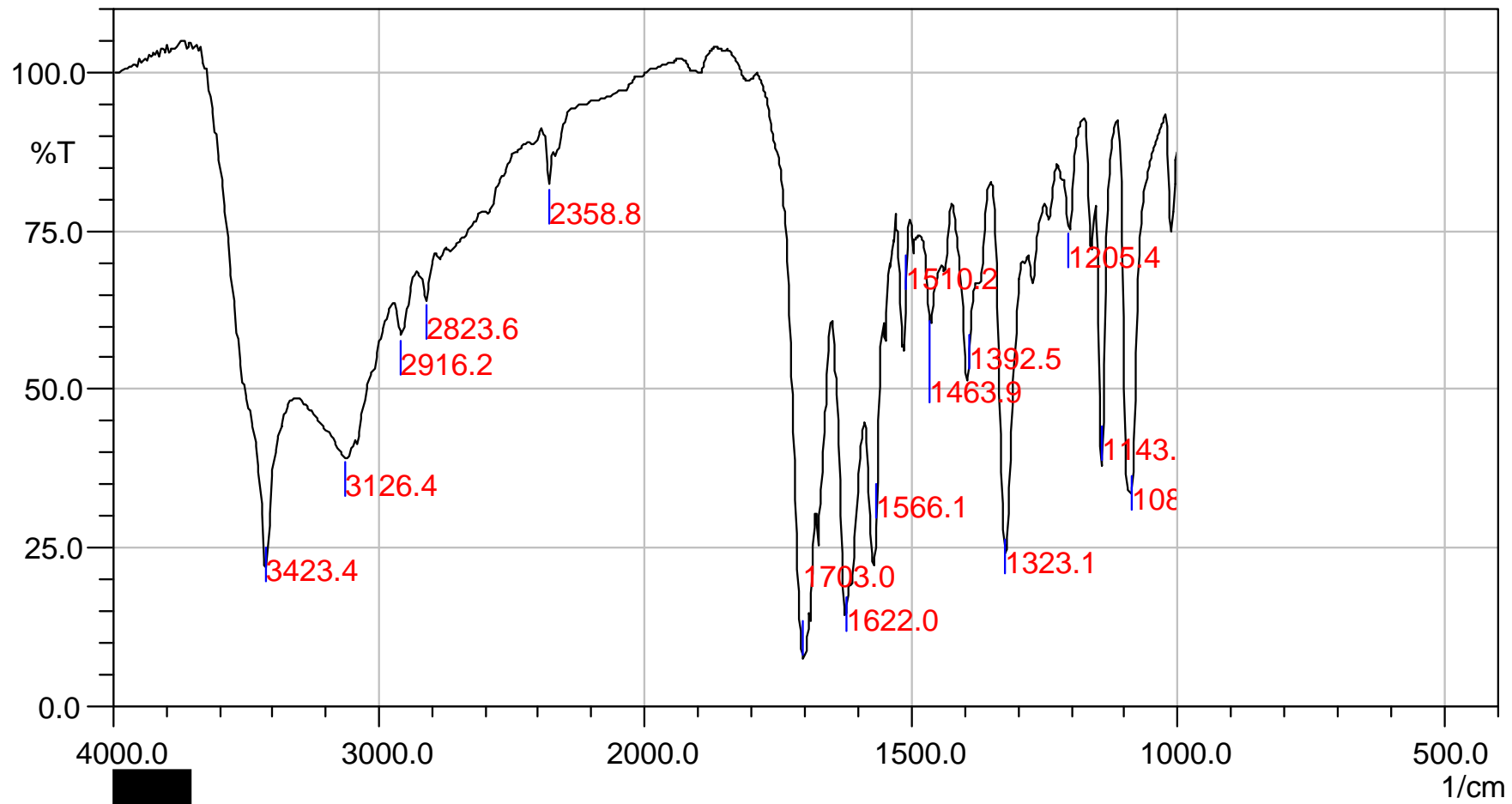
## **EKLER**

### **EK-A:**

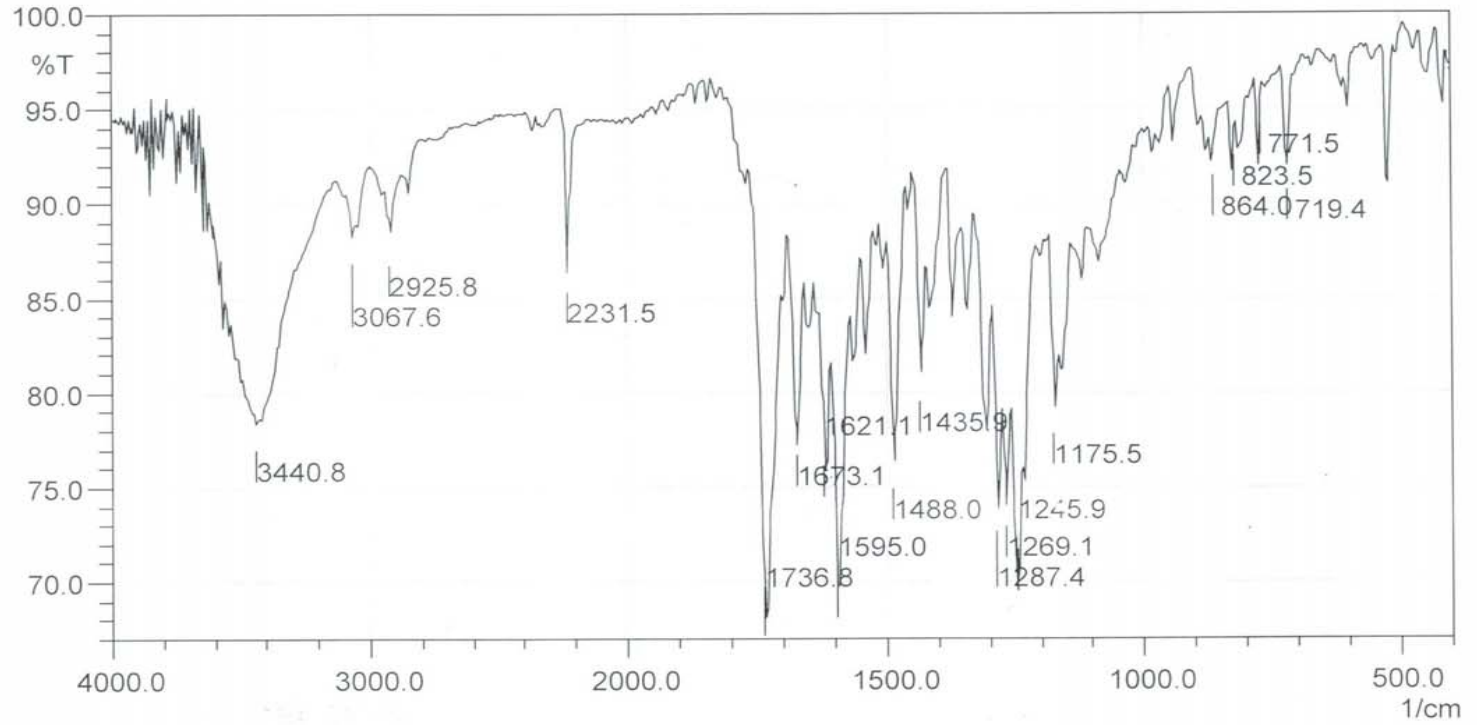
## **SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, UV/VIS, SPEKTRUMLARI**



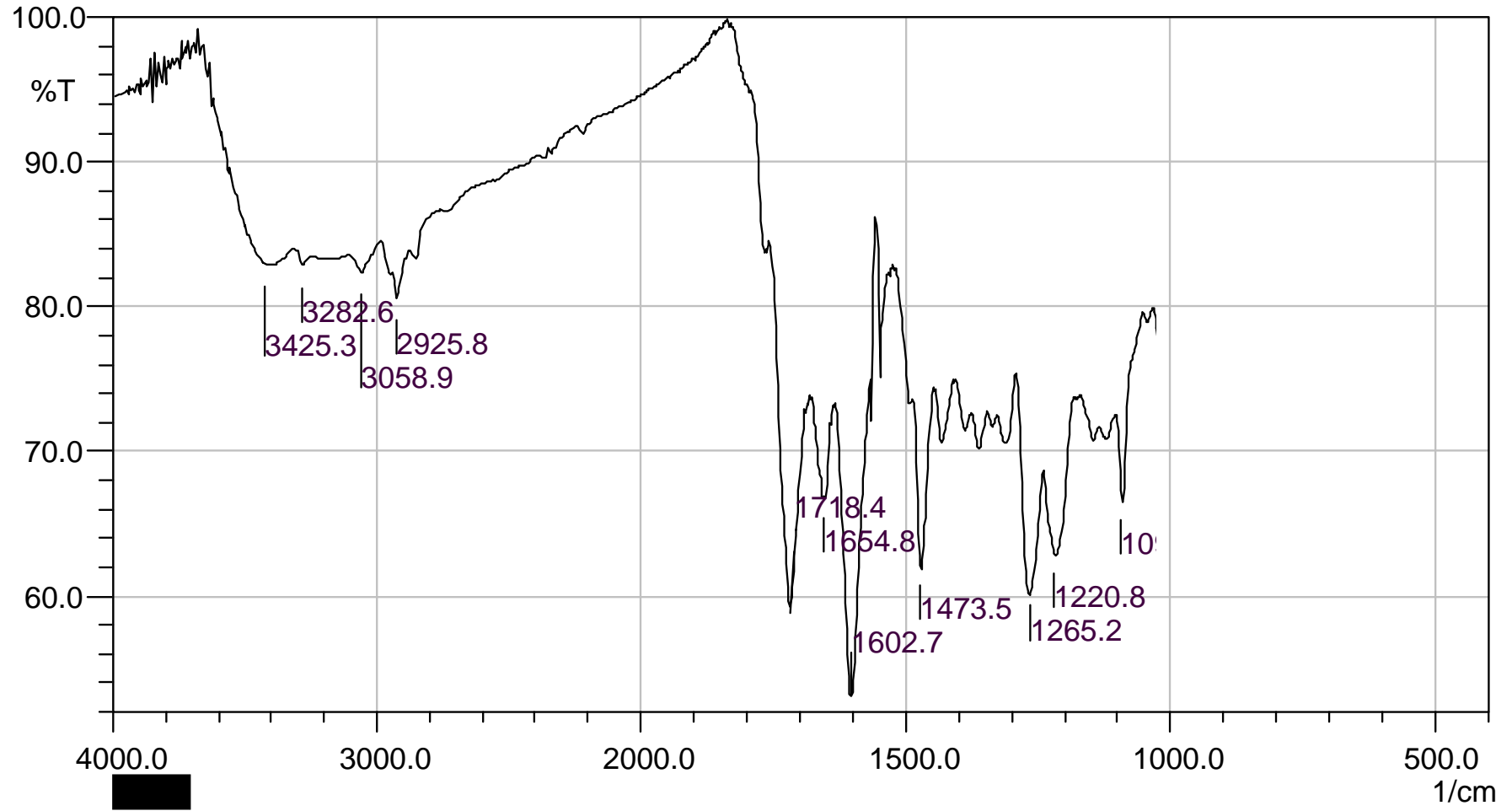
Şekil A.1 7-hidroksi-4-klorometilkumarin (4) FT-IR spektrumu



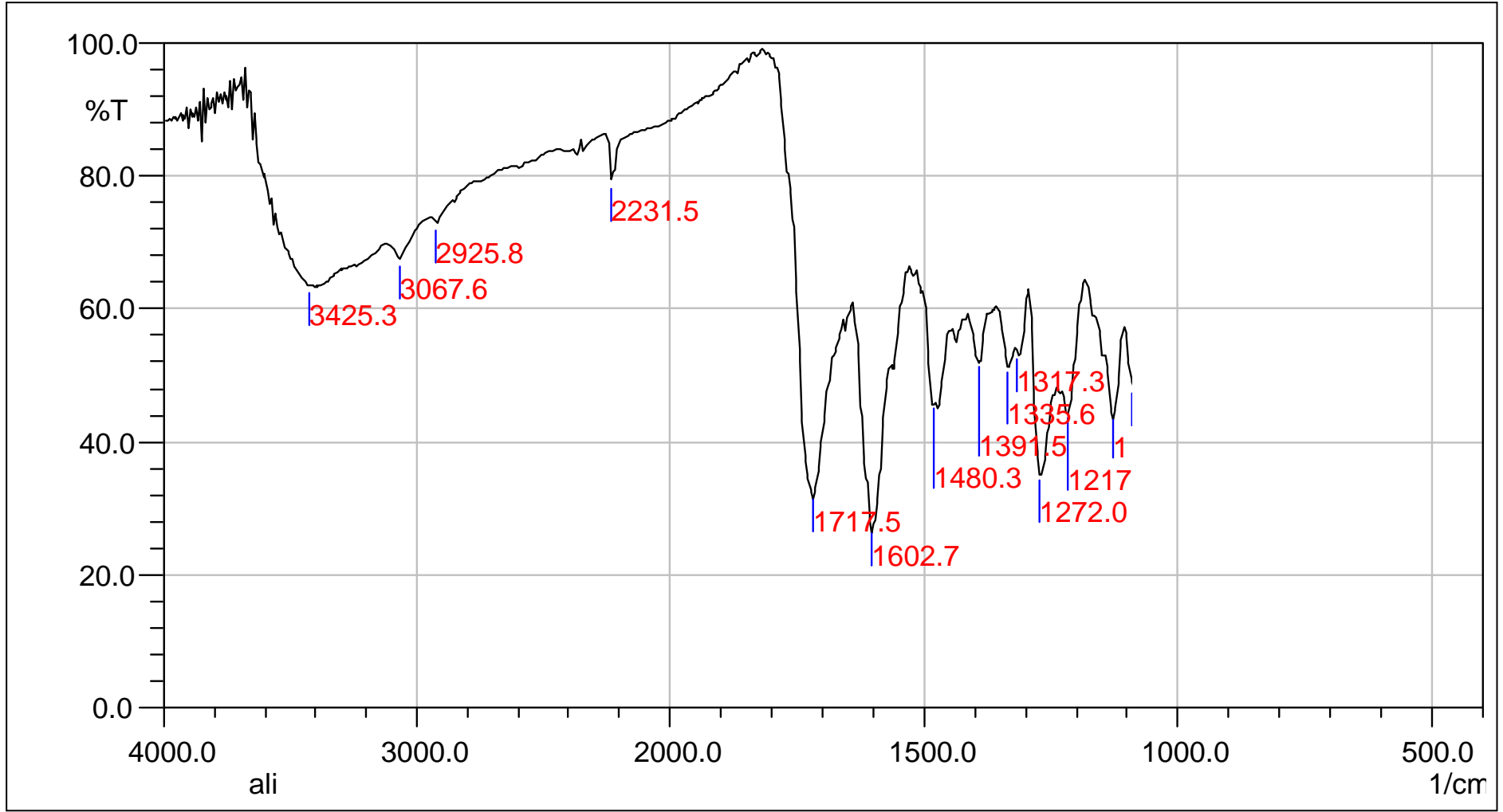
Şekil A.2 7-hidroksi-4-hidroksimetil kumarin (5) FT-IR spektrumu



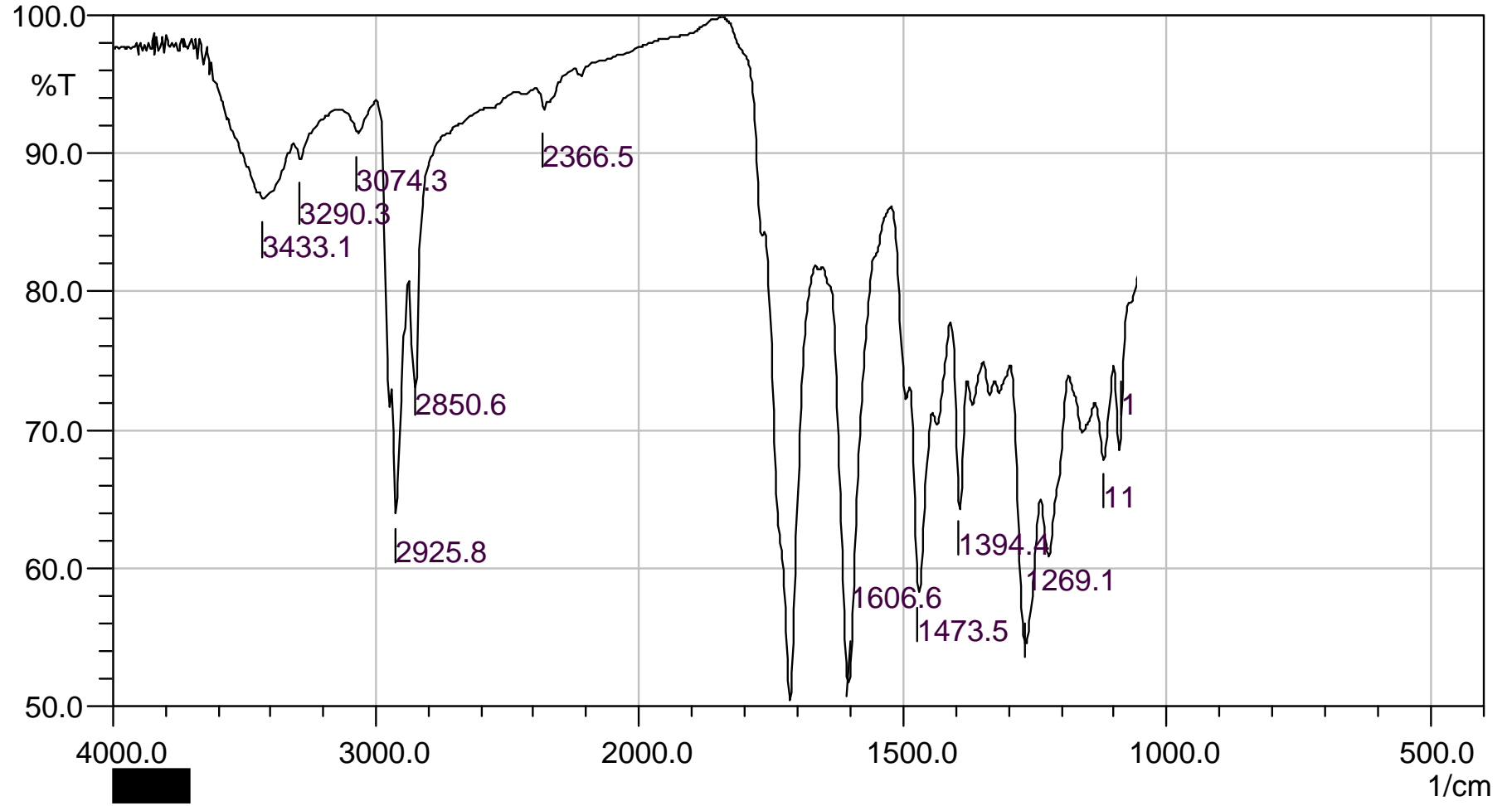
Şekil A.3 7-(3,4-disianofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin (6) FT-IR spektrumu



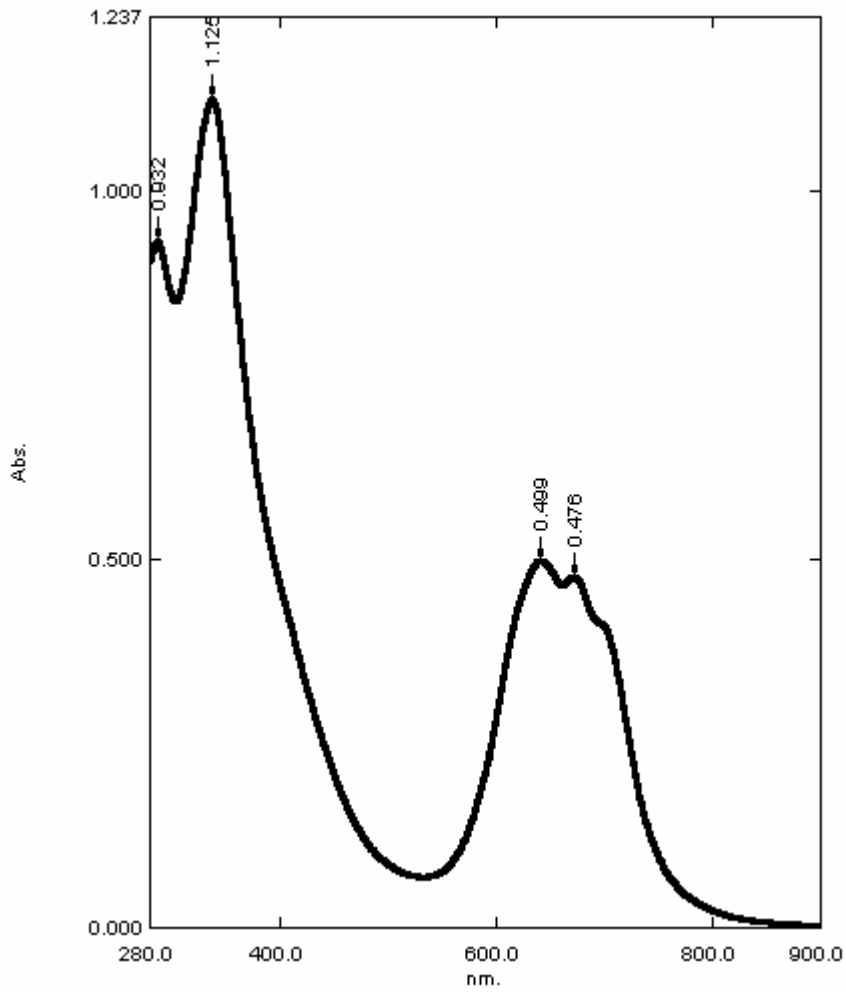
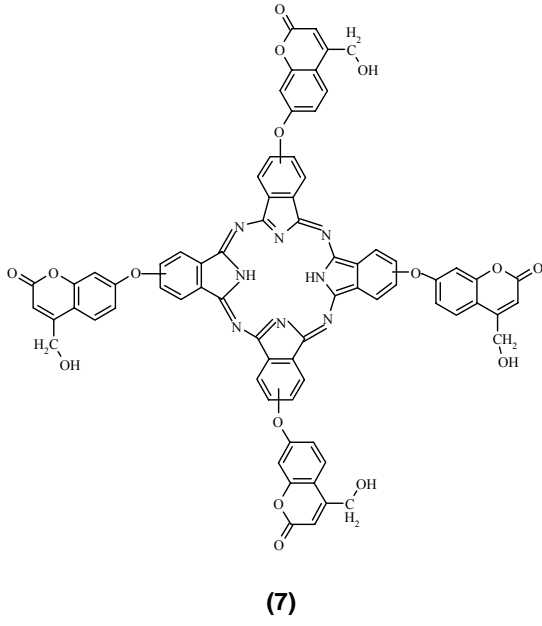
Şekil A.4 7-(3,4-disiyanofofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyenin (7) FT-IR spektrumu



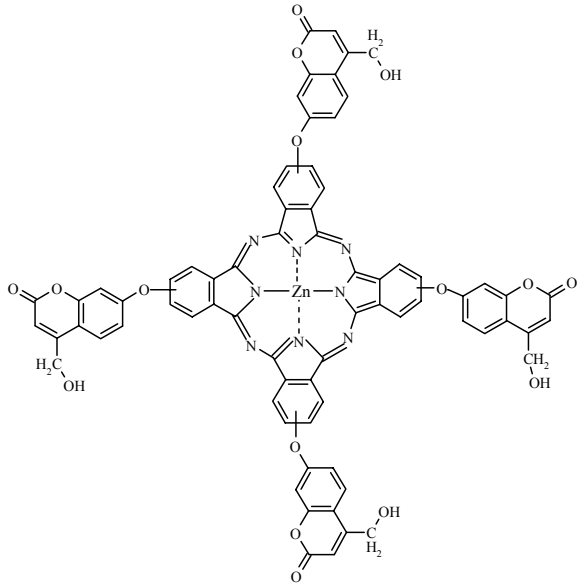
Şekil A.5 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Zn(II) Ftalosiyenin (8) FT-IR spektrumu



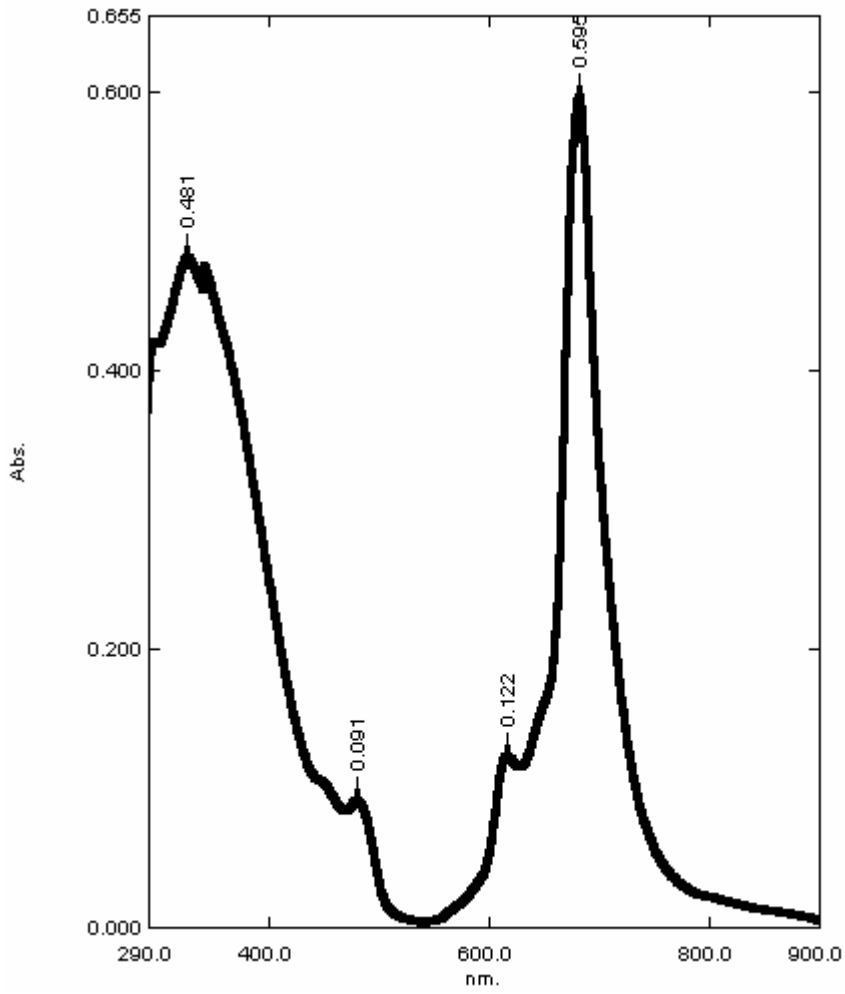
Şekil A.6 7-(3,4-disiyanofofenoksi)-4-hekziloksimetilkumarin Türevi Ftalosiyenin (9) FT-IR spektrumu



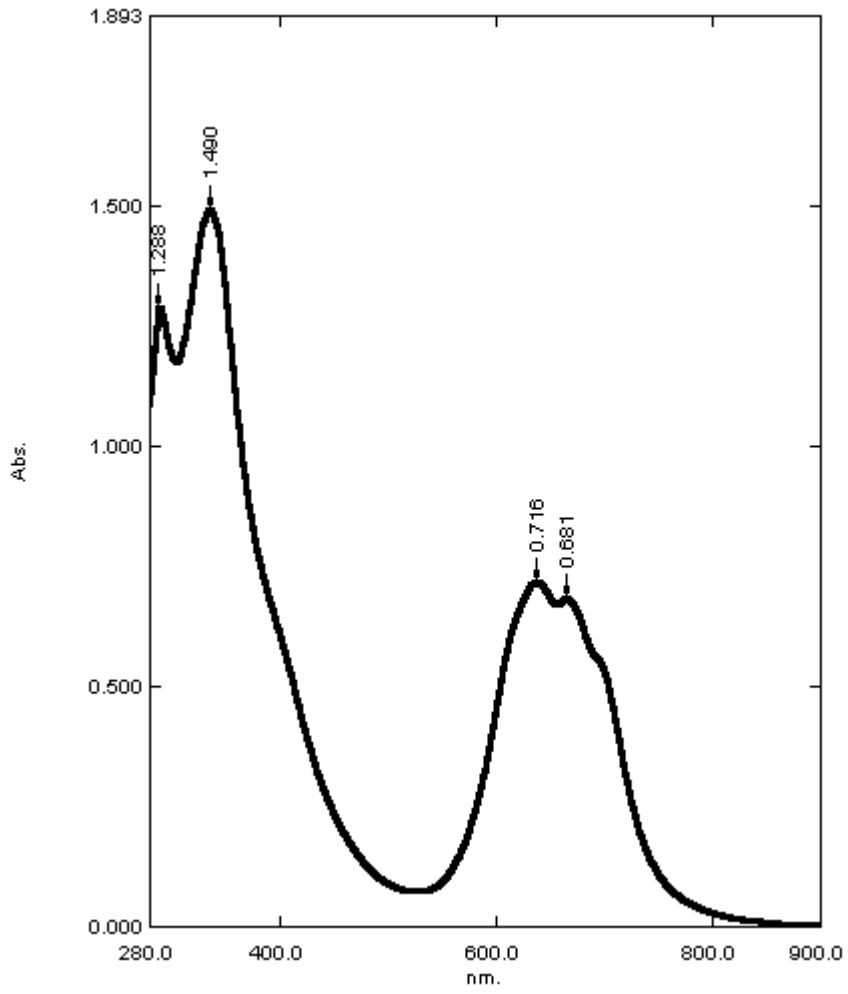
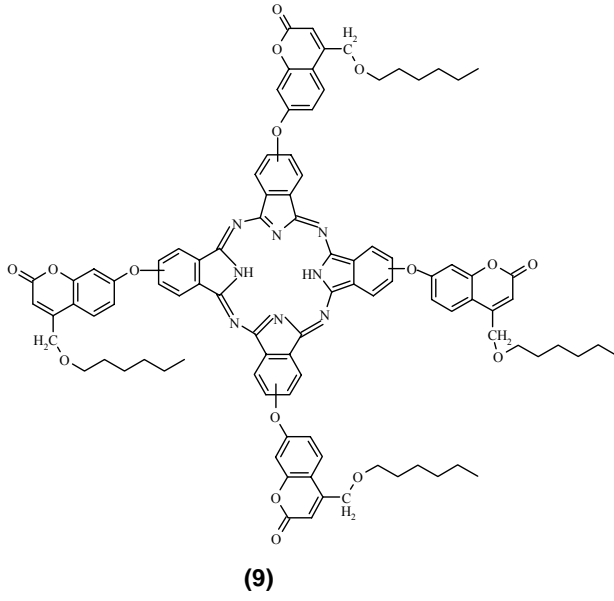
Şekil A.7 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Metalsiz Ftalosiyanın (7) UV/VIS spektrumu



**(8)**



**Şekil A.8** 7-(3,4-disianofenoksi)-4-hidroksimetilkumarin Türevi Zn(II) Ftalosiyenin **(8)** UV/VIS spektrumu



Şekil A.9 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4-hekziloksümetilkumarin Türevi Ftalosiyanın (9) UV/VIS spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ahmet ARIBAL

**Doğum Yeri / Tarih** : İzmir / 08.04.1977

**Medeni Durumu** : Evli

**Eğitim Durumu** :

Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi

Kimya Öğretmenliği Lisans Programı (1994-1998)

Cumhuriyet Lisesi (1991-1994)

