



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YENİ 7-OKSİ-4,8-DİMETİL-3-PENTİLKUMARİN İÇEREN  
METALLİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**FÜSUN TOPKAN**

**YÜKSEK LİSANSTEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Programı

**DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

**EŞ-DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Mustafa BULUT

**İSTANBUL, 2020**



**MARMARA UNIVERSITY  
INSTITUTE FOR GRADUATE  
STUDIES IN PURE AND APPLIED  
SCIENCES**



**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION  
OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL 7-OXY-4,8-  
DIMETHYL-3-PENTYLCOUMARIN-CONTAINING  
METALLO PHTHALOCYANINE COMPLEXES**

---

---

**FÜSUN TOPKAN**

**MASTER THESIS**  
Department of Chemistry  
Inorganic Chemistry Program

**THESIS SUPERVISOR**  
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

**THESIS CO-SUPERVISOR**  
Prof. Dr. Mustafa BULUT

**ISTANBUL, 2020**

---

---

# TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımnda değerli önerileriyle yol gösteren tez danışmanım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Bahattin YALÇIN'a;

Çalışmalarım sırasında engin bilgisini, deneyimlerini ve sonsuz sabrını benden esirgemeyen, başarılarını takdir edip, örnek aldığım eşdanışmanım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a;

Yapmış olduğum çalışmanın Elektriksel özellikleri kapsamında, yapmış olduğu değerli ölçümleri ve yorumlarıyla, çalışmamın değerini arttıran değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ'a;

Fakülteadaki tüm saygıdeğer hocalarıma;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca ve tez yazımım sırasında destek ve yardımlarını hiç eksik etmeyen Doktora öğrencisi Mücahit ÖZDEMİR ve laboratuvarda birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma;

Tez çalışmamı FEN-C-YLP-130319-0071 numaralı projeye destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine;

Bu yola çıkmadan önce başlayan desteğini ve güvenini her daim hissettiren, canım oğlum Arda AKIN'a;

Tüm hayatım boyunca her zaman bana inanan, maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım babama, canım anneme ve canım kardeşime teşekkürü borç bilir, sevgi ve saygılarımı sunarım.

**EKİM,2020**

**FÜSUN TOPKAN**

# İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Kumarin.....	1
1.1.1.Kumarinlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	1
1.1.2.Kumarinlerin Sınıflandırılması.....	2
1.1.3.Kumarin Bileşiklerinin Sentez Metodları.....	4
Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi.....	4
Pechman Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi.....	5
Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi.....	7
II.2.KUMARİNLERİN SPEKSTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ.....	8
II.2.1.UV-Vis Spektroskopisi.....	8
II.2.2.FT-IR Spektroskopisi.....	9

II.2.3. <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopisi.....	9
II.2.4. Kütle Spektroskopisi.....	10
II.2.5.KUMARİNLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ.....	11
III.FTALOSİYANİNLER.....	12
III.1.Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	13
III.2.Ftalosiyanınların Uygulama Alanları.....	13
III.3.Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri.....	15
III.4.Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	18
III.5.Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	19
III.5.1.Ftalosiyanınların UV-vis Spektrumları.....	19
III.5.2.Ftalosiyanınların IR Spektrumları.....	21
III.5.3.Ftalosiyanınların Kütle Spektrumları.....	21
III.5.4.Ftalosiyanınların <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	22
MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
BÖLÜM IV.1.Deneysel Çalışmalar.....	24
IV.1.1.4-Nitroftalimid sentezi (1).....	25
IV.1.2.4-Nitroftalamid sentezi (2).....	26
IV.1.3.4-Nitroftalonitril sentezi (3).....	27
IV.1.4. 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin sentezi (4).....	28
IV.1.5 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin sentezi (5) .....	33
IV.1.6.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi (6).....	38

IV.1.7.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) sentezi (7).....	44
IV.1.8.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) sentezi (8).....	49
IV.1.9.Filmlerin dc Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Hazırlanması.....	54
IV.1.10.Filmlerin dc İletkenlik Ölçümleri.....	54
IV.1.11.Teorik Hesaplamalar.....	54
BULGULAR VE SONUÇ.....	55
V.1.Deneysel sonuçlar.....	55
V.1.1.Sentezlenen metalli kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon özelliklerinin incelenmesi.....	55
DC İletkenlik Sonuçları.....	57
Teorik hesaplamalar.....	60
Tartışma.....	67
SONUÇLAR.....	70
KAYNAKÇA.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	81

# ÖZET

## YENİ 7-OKSİ-4,8-DİMETİL-3-PENTİLKUMARİN İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aromatik makrosiklik bileşiklerden olan ftalosiyaninler,  $18\pi$ -konjuge elektron sistemine sahip olup, kolay dizayn, kimyasal kararlılık, yükseltgenme indirgenme özelliği ve yoğun mavi yeşil renklerinden dolayı üzerinde çok fazla araştırma yapılmış bileşik grubudur. Ftalosiyanin bileşikleri, iyi düzeyde elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler.

Kumarinler ise, doğal bitkilerin sekonder metabolitleri olarak bulunan ve aynı zamanda sentezlenebilen kimyasal bileşiklerdir. Bazı önemli kumarin bileşikleri farmakoloji ve tıp gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Kumarinler anti-koagulan, antikanser, antiviral, anti-fungal, anti-oksidan ve anti-bakteriyal, antihelmintik özelliklere sahip farmakofor bileşiklerdir.

Bu tez çalışmasında üç tip (Zn, Co, Cu) metal içeren 7-hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin süstitüe ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşikler saflaştırılmış, yapıları aydınlatılmış, elektriksel iletkenlik özellikleri ve yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları incelenmiştir.

**FÜSUN TOPKAN**

# **SUMMARY**

## **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL 7-OXY-4,8-DIMETHYL-3-PENTYLCOUMARIN CONTAINING METALLO PHTHALOCYANINE COMPLEXES**

Phthalocyanines, one of the aromatic macrocyclic compounds, have  $18\pi$ -conjugated electron system and they are a group of compounds on which much research has been carried out due to their easy design, chemical stability, oxidation-reduction feature and intense blue green color. Phthalocyanine compounds can be used in various applications due to their good electrical conductivity properties.

Coumarins are chemical compounds that are found as secondary metabolites of natural plants and they can be synthesized at the same time. Some important coumarin compounds are used in applications such as pharmacology and medicine. Coumarins are pharmacophore compounds with anti-coagulant, anticancer, antiviral, anti-fungal, anti-oxidant and anti-bacterial, anthelmintic properties.

In this thesis, three types of metal phthalocyanine compounds (Zn, Co, Cu) were substituted with 7-hydroxy-4,8-dimethyl-3-pentylcoumarin groups.

The synthesized novel compounds were purified, their structures were characterized, their electrical conductivity properties and density functional theory calculations were examined.

**FÜSUN TOPKAN**

## SEMBOLLER

<b><math>\Phi</math></b>	=Fi
<b><math>\tau</math></b>	=To
<b><math>\alpha</math></b>	=Alfa
<b><math>\Delta</math></b>	=Delta
<b><math>\beta</math></b>	=Beta
<b><math>\gamma</math></b>	=Gama
<b><math>\lambda</math></b>	=Lamda
<b><math>\varepsilon</math></b>	=Epsilon
<b><math>\delta</math></b>	=Kimyasal kayma
<b><math>o</math></b>	=Orto
<b><math>p</math></b>	=Para
<b><math>s</math></b>	=Singlet
<b><math>d</math></b>	=Dublet
<b><math>dd</math></b>	=Dubletindubleti
<b><math>t</math></b>	=Triplet
<b><math>m</math></b>	= Multiplet
<b><math>\pi</math></b>	=Pi bağı moleküler orbitali
<b><math>n</math></b>	=Bağ yapmamış moleküler orbitali
<b><math>nm</math></b>	=Nanometre
<b><math>cm</math></b>	=Santimetre
<b><math>mL</math></b>	=Mililitre
<b><math>g</math></b>	=Gram
<b><math>mg</math></b>	=Miligram
<b><math>mmol</math></b>	=Milimol
<b><math>\%T</math></b>	=Geçirgenlik
<b><math>M</math></b>	=Metal
<b><math>^{\circ}C</math></b>	=Santigrat derece

## KISALTMALAR

<b>DMF</b>	= <i>N,N</i> -dimetilformamid
<b>DMSO</b>	= Dimetilsülfoksit
<b>DMAE</b>	= <i>N,N</i> -dimetilaminoetanol
<b>DBU</b>	= 1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
<b>DPBF</b>	= 1,3-Difenilizobenzofuran
<b>DCM</b>	= Diklorometan
<b>THF</b>	= Tetrahidrofuran
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	= Kloroform-d
<b>BQ</b>	= p-benzokinon
<b>Ac<sub>2</sub>O</b>	= Asetik anhidrit
<b>NaOAc</b>	= Sodyum asetat
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	= Trietilamin
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	= Sülfürik Asit
<b>Ph<sub>3</sub>P</b>	= Trifenilfosfin
<b>DHB</b>	= 2,5-Dihidroksibenzoik asit
<b>DIT</b>	= Dithranol (1,8,9-Anthracenetriol)
<b>Zn</b>	= Çinko
<b>InCl</b>	= İndiyum klorür
<b>Pc</b>	= Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
<b>Ps</b>	= Fotouyarıcı (Photosensitizer)
<b>PDT</b>	= Fotodinamik Terapi (Photodynamic Therapy)
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	= Proton Nükleer Manyetik Rezonans
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	= Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
<b>UV-Vis</b>	= Ultravioleto-Visible (Morötesi Görünür bölge)
<b>FT-IR</b>	= Fourier Transform Infrared
<b>MALDI-TOF</b>	= Matriks Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight
<b>EI</b>	= Elektron iyonlaşma
<b>HOMO</b>	= En yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
<b>LUMO</b>	= En düşük dolu moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<b>HPLC</b>	= Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

# ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil I.1. $\alpha$ -Piron ve kumarin yapıları.....	1
Şekil I.2. Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması.....	5
Şekil I.3. Pechmann reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması .....	6
Şekil I.4. Knoevenagel reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması.....	7
Şekil II.1. Kumarin halkasındaki molekül içi yük transferinin artırılması için farklı grupların etkisi.....	8
Şekil II.2. Kumarin bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	8
Şekil II.3. 7-Hidroksikumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	9
Şekil II.4. Kumarin bileşiğinin Proton (A) ve Karbon (B) NMR spektrumu.....	10
Şekil II.5. Kumarin bileşiğinin kütle spektrumu.....	11
Şekil III.1. Metalli (sol) ve metallsiz (sağ) ftalosiyanın bileşiklerinin 2D kimyasal yapıları.....	12
Şekil III.2. Ftalosiyanın bileşiğinin farklı yöntemlerle sentezi.....	16
Şekil III.3. Metalli ftalosiyanın (MPc) bileşiğinin sentezi.....	17
Şekil III.4. Ftalosiyanın bileşiğinin sentezinde kullanılan nükleofilik katalizörler.....	18
Şekil III.5. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	20
Şekil IV.1. 4-Nitroftalimid(1) bileşiğinin sentezi.....	25
Şekil IV.2. 4-Nitroftalamid(2) bileşiğinin sentezi.....	25
Şekil IV.3. 4-Nitroftalonitril(3) bileşiğinin sentezi.....	27
Şekil IV.4. 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin sentezi.....	28

<b>Şekil IV.5.</b> 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	29
<b>Şekil IV.6.</b> 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	30
<b>Şekil IV.7.</b> 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	31
<b>Şekil IV.8.</b> 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	32
<b>Şekil IV.9.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin sentezi.....	33
<b>Şekil IV.10.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	34
<b>Şekil IV.11.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	35
<b>Şekil IV.12.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	36
<b>Şekil IV.13.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	37
<b>Şekil IV.14.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin sentezi.....	38
<b>Şekil IV.15.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin FT-IR sepkrumu.....	39
<b>Şekil IV.16.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin CHCA matriksindeki kütle sepkrumu.....	40
<b>Şekil IV.17.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	41
<b>Şekil IV.18.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	42

<b>Şekil IV.19.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko(II) (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu.....	43
<b>Şekil IV.20.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin sentezi.....	44
<b>Şekil IV.21.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	45
<b>Şekil IV.22.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin CHCA matriksindeki kütle spektrumu.....	46
<b>Şekil IV.23.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	47
<b>Şekil IV.24.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu.....	48
<b>Şekil IV.25.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (8) bileşiğinin sentezi.....	49
<b>Şekil IV.26.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	50
<b>Şekil IV.27.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (8) bileşiğinin CHCA matriksindeki kütle spektrumu.....	51
<b>Şekil IV.28.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (8) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	52
<b>Şekil IV.29.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (8) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu.....	53
<b>Şekil V.1.</b> (6) bileşiğinin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.....	56
<b>Şekil V.2.</b> (7) bileşiğinin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.....	56

<b>Şekil V.3.</b> (8) bileşiğinin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.....	57
<b>Şekil V.4.</b> (6) ZnPc filmin 293 K, 418 K ve 498 K sıcaklıklarında vakum ortamında ve karanlıktaki I-V grafikleri.....	58
<b>Şekil V.5.</b> (7) CoPc, (8) CuPc, ve (6) ZnPc numaralı bileşiklerin filmlerinin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (293 K – 523 K) değişimi.....	59
<b>Şekil V.6.</b> (6) numaralı bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.....	63
<b>Şekil V.7.</b> (7) numaralı bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.....	63
<b>Şekil V.8.</b> (8) numaralı bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.....	64
<b>Şekil V.9.</b> (6) bileşiğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.....	64
<b>Şekil V.10.</b> (7) bileşiğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.....	65
<b>Şekil V.11.</b> (8) bileşiğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.....	65
<b>Şekil V.12.</b> (6-8) bileşiklerinin elektron yoğunluk yüzeyleri gösterimi.....	66
<b>Şekil V.13.</b> (6-8) bileşiklerinin kıyaslamalı FT-IR spektrumları.....	68
<b>Şekil V.14.</b> (6-8) bileşiklerinin kloroform içerisinde alınmış UV-vis spektrumları.....	68
<b>Şekil V.15.</b> (6-8) bileşiklerinin kıyaslamalı kütle spektrumları.....	69

# TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

- Tablo 3.1.** (7) CoPc, (8) CuPc, ve (6) ZnPc numaralı bileşiklerin filmlerin Aktivasyon Enerjileri ( $E_A$ ).....59
- Tablo 3.2.** Periferel ftalosiyanın bileşiklerinin (6-8) optimize edilmiş geometrisinin ön ve yan görünümü.....61
- Tablo 3.3.** Gaz fazında B3LYP/GEN [C,H,O,N atomları için 6-31g(d,p) ve Zn, Co, Cu metalleri için LANL2DZ] teori seviyesi ile ftalosiyanınların (6-8) hesaplanan termokimyasal değerleri.....62
- Tablo 3.4.** Gaz fazında B3LYP/GEN [C,H,O,N atomları için 6-31g(d,p) ve Zn, Co, Cu metalleri için LANL2DZ] teori seviyesi ile ftalosiyanınların (6-8) hesaplanan elektrokimyasal değerleri.66

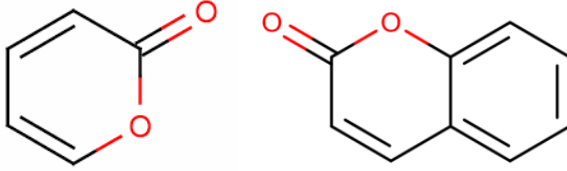
# BÖLÜM I. GİRİŞ

## I.1. KUMARİNLER

### I.1.1. KUMARİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenmiş literatürde yer alan mevcut çalışmalarda olduğu gibi, kumarin bileşiklerinden, “ftalosiyanın” türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. “2H-1- benzopiran-2-on” ismiyle tanımlanan kumarin bileşikleri, doğal polifenolik bileşik grubunun en önemli üyelerinden biridir [1]. Kumarinler, benzen ve  $\alpha$ -piron halkalarının bir araya gelmesiyle meydana geldiğinden, heterohalkalı bir yapıya sahip aromatik bileşiklerdir [2].

Kumarinler, birçok bitki bünyesinde var olup, özellikle tonka çekirdeği (Dipteryxodorata), vanilya otu (Anthoxanthumodoratum), tatlı ağaç otu (Galiumodoratum) gibi bitkilerde yüksek miktarlarda bulunmaktadır.



Şekil I.1.  $\alpha$ -Piron ve kumarin yapıları.

Yapılarındaki hetero halka sistemi ve yoğun  $\pi$ - konjuge bağ sistemi sebebiyle bu bileşikler, önemli boyutta fizyolojik, biyolojik ve fotokimyasal özellik gösterirler. Yapılan çalışmalarda, hetero halkalı organik bileşiklerden, pek çok çeşitli polimer sentezlenmekte olup, makromoleküler ve fonksiyonel özellikleri sebebiyle değişik uygulama alanlarında test edilmektedirler [3]. Bu bağlamda, kumarin bileşikleri, hetero halka yapılarından ötürü, uygun reaksiyonlar veya polimerizasyon metotları kullanılarak polimer türevlerine dönüştürülebilmektedirler. Bu şekilde kumarin bileşikleri, reaktif fonksiyonel polimerler sınıfında fazlasıyla dikkat çeken bir üye konumuna gelmiştir. Kumarin bileşikleri, elektro-optik, organik-inorganik hibrit, sıvı kristal, ışık depolama/enerji transfer materyalleri gibi konstrüktif özellikleri sebebiyle, önemli endüstriyel uygulamalara sahiptir [4-8]. Kumarin kendi başına antikoagülan özellik göstermese de birçok mantar türü tarafından doğal antikoagülan dikumarol haline dönüştürülür. Kumarin, farmasötik endüstrisinde, dikumarol benzeri bir dizi sentetik antikoagülan ilacın sentezinde öncül bir molekül olarak kullanılır.

Bu özelliklerine ek olarak antibakteriyel, antibiyotik, antimitotik, antiviral, antitümör, antifungal ve antioksidant gibi biyokimyasal özellikleri ile de pek çok bilimsel çalışmanın konusu olmaktadır [9-15]. Literatürde bazı kumarin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili birtakım çalışmalara rastlanmaktadır [16-19].

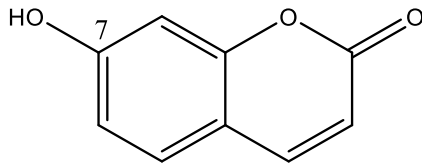
Ancak, literatür bilgimize göre, 7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin içeren, metal ftalosiyanın komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik bir çalışma rapor edilmemiştir. Bu bakımdan mevcut çalışmada, 7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin grubu içeren metal ftalosiyanın bileşiklerinin, sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Marmara Üniversitesi-Fen-Edebiyat Fakültesi, Organik Kimya Laboratuvarı'nda yapmış olduğumuz çalışmalarımızda, öncelikle 7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin bileşiği Pechmann tepkimesi ile sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiğin 4-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimesiyle ara geçiş ürünü olan beta-kumarin-ftalonitril bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik üzerinden, çinko(II), kobalt(II) ve bakır(II) katyonlu ftalosiyanın sentezine geçilmiştir. Oluşan tüm bileşikler, bir takım ayırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldıktan sonra, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MALDI-TOF kütle spektroskopisi analizleri ile yapıları aydınlatılmış, elektriksel özellikleri (AC-DC karakterizasyonu) araştırılmıştır.

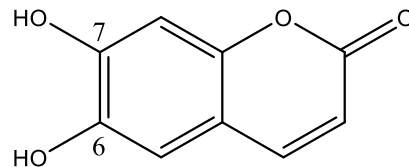
### I.1.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

Kumarinler 5 sınıfa ayrılarak incelenebilirler [20]:

1) BASİT KUMARİNLER: İskeletinde, benzo  $\alpha$ -piron halkası taşırlar ve bu iskelete bağlı -OH, alkol ve diğer süstitüentler yer alır. Bunlar serbest veya heterozigot halinde bulunabilir. Örnek;

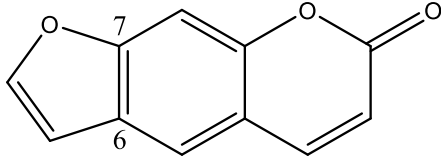


UMBELLIFERON  
(7-hidroksikumarin)

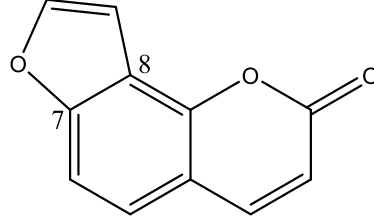


ESKULETOL  
(6,7-Dihidroksikumarin)

2) FURANOKUMARİNLER: Bu gruptaki kumarinlerde, benzen halkasına bağlı bir furan halkası yer alır. Furan halkasının bağlanma şekline göre ya linear ya da angular tipi furanokumarin olarak adlandırılırlar.

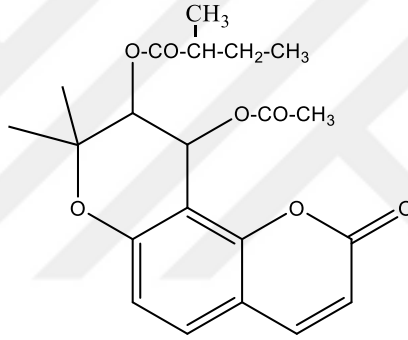


PSORALEN  
(Linear)



ANGELISIN  
(Angular)

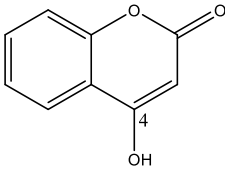
3) PİRANOKUMARİN: Doğada pıranokumarinlere az rastlanır. Benzen halkasına 6 üyeli bir pıran halkası ya 6-7 (linear) veya 7-8 (angular) C'lar üzerinden bağlanır.



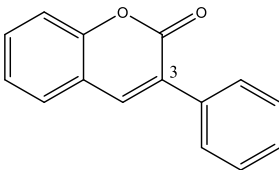
VISNADIN

4) PİRON HALKASINA SÜBSTİTÜE TAKILI KUMARİNLER:

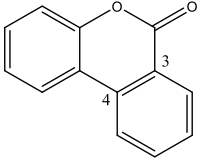
a) 4-Hidroksi kumarinler



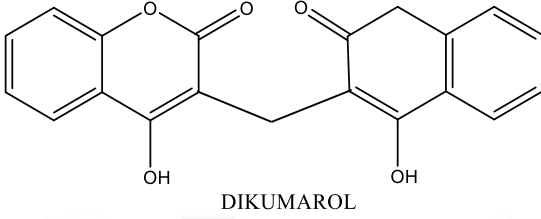
b) 3-Fenil kumarinler



c) 3,4-Benzo kumarinler



5) BİSKUMARİN: 2 mol kumarinin kondansasyonuyladır.

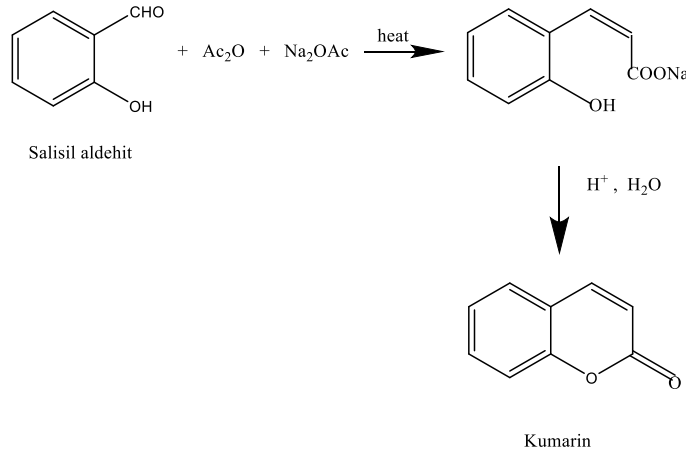


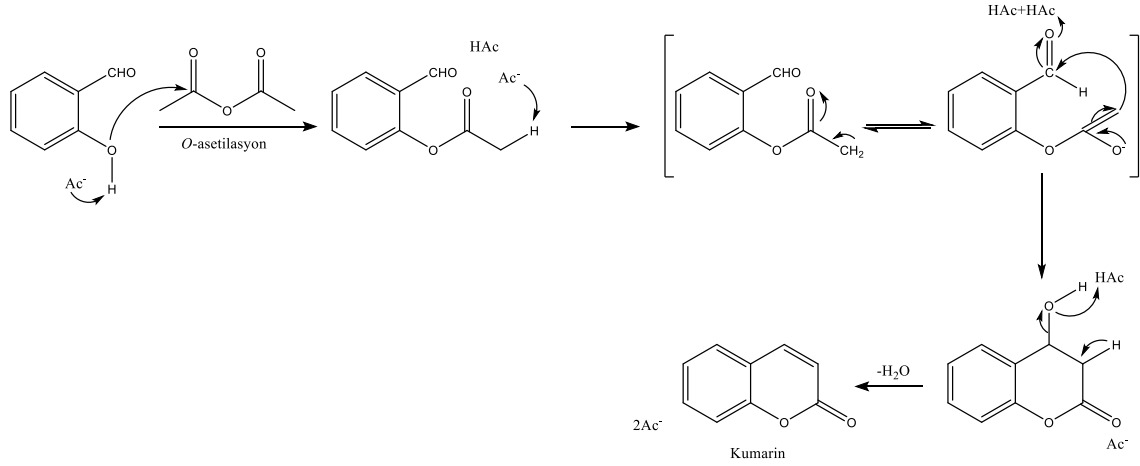
Kumarin bileşikleri yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri verebilirler. İndirgenme sırasında hidrojenasyon, metal-amonyak, sodyum amalgam ve sodyum borhidrür kullanılır. Yükseltgenmede ise nitrik asit, potasyum permanganat, ozon ve hidrojen peroksit gibi çeşitli yükseltgeme ajanları kullanılır.

### I.1.3. Kumarin Bileşiklerinin Sentez Metodları

a) Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Kumarinin ilk sentezi 1868 yılında William Henry Perkin tarafından, susuz sodyum asetat ve asetik anhidritin, salisilaldehit ile ısıtılmasıyla oluşturulmuştur. Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldıktan sonra, kendiliğinden lakton halkasına dönüşebilen bir ara ürün o-hidroksisinnamikasit türevinin oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Bu yöntemin bazı kısıtlamaları vardır ve ürün verimi düşüktür [21].

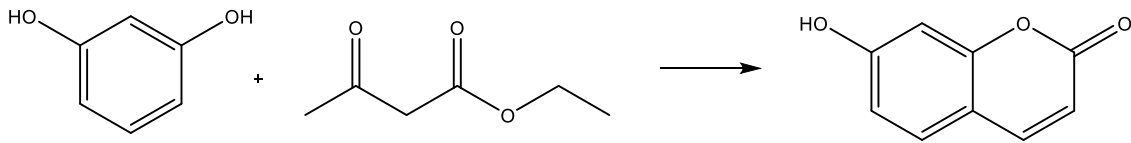


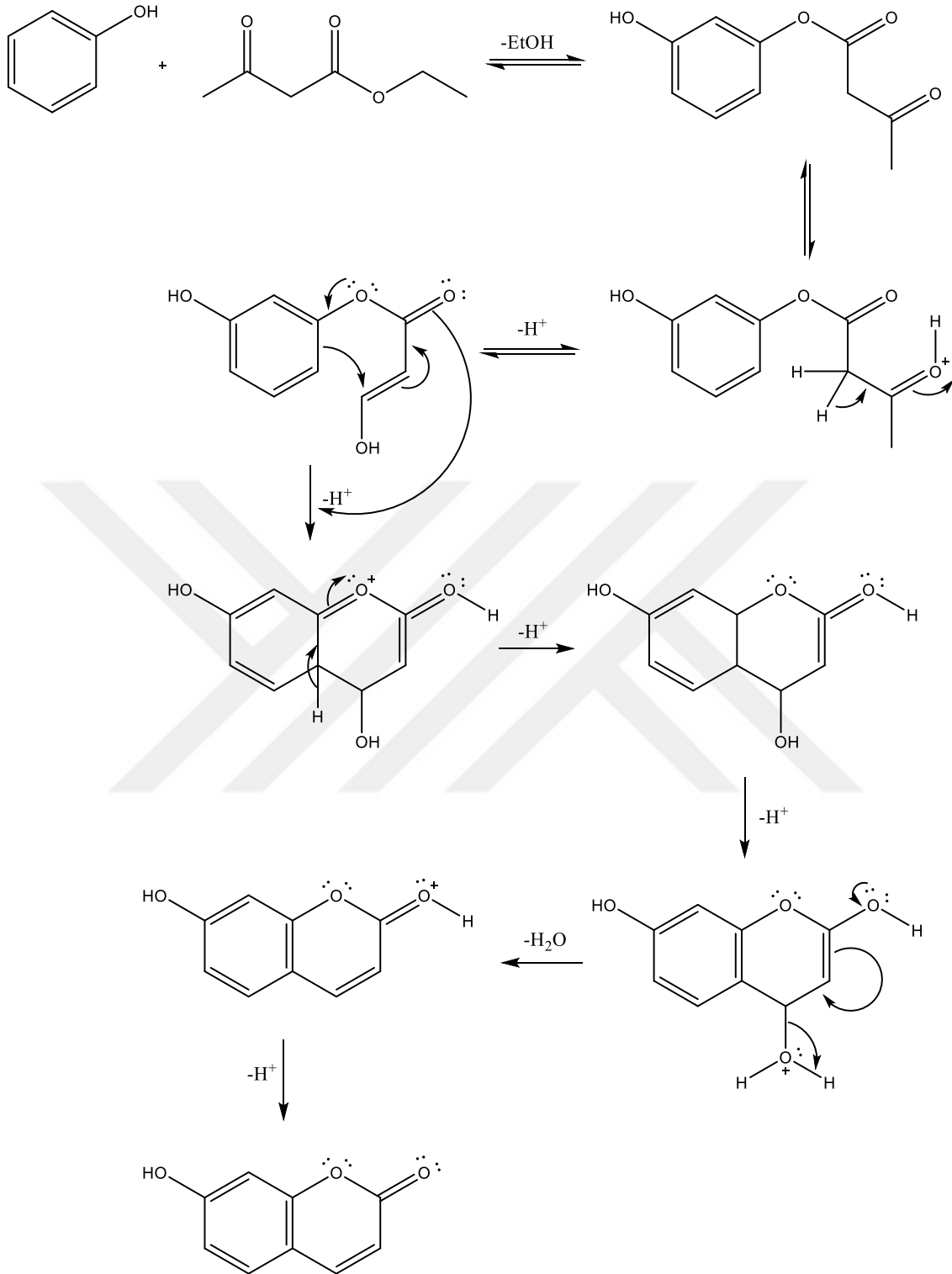


**Şekil I.2.** Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması.

### b) Pechmann Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Pechmann metodu ile kumarin bileşikleri, fenol veya substitüe fenol bileşiklerinin kuvvetli asit ortamında  $\beta$ -keto esterler ile tepkimeleri sonucunda elde edilir [22-27]. Pechmann reaksiyonunda, katalizör olarak sülfirikasitin çok fazla kullanılması çevre kirliliğine sebep olduğundan daha fazla çevre dostu olduğu bilinen; Nafion H [28], Zeolit H-BEA Amberlisit 1515 [29], nafion/silika [30], fosfor pentoksit [31,32], alüminyum klorür [33], polianilin destekli asit katalizör [34], trifloroasetik asit [35], Y zeolit [36], aktif kil ve diğer killer [37], W/ZrO<sub>2</sub> [38], iyonik sıvı [39,40], InCl<sub>3</sub> [41], heteropoliasit [42] gibi alternatif katalizörler kullanılmaktadır. Pechmann kondenzasyonunda piron halkasının oluşumu Micheal katılması ile gerçekleşir.

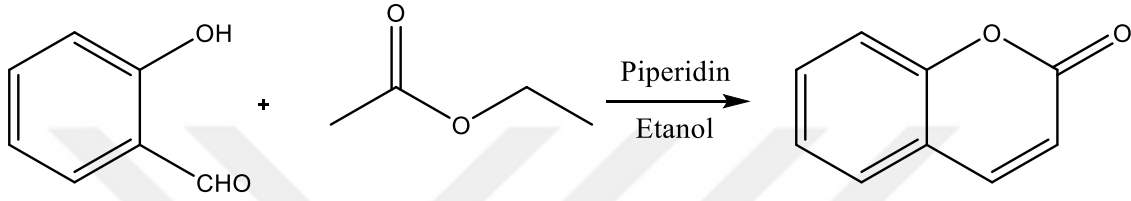




Şekil I.3. Pechmann reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması.

### c) Knoevenagel Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Kumarin bileşikleri, o-hidroksibenzaldehitlerin piridin, piperidin veya organik baz varlığında, etilasetoasetat, etil malonat v.b. ile reaksiyonu sonucu elde edilir [43-47]. Reaksiyon basamağında ilk olarak o-hidroksibenzaldehitin, etilasetoasetat, etil malonat v.b. ile kondenzasyonu sonucu su çıkışı, arkasından da ikinci bir yer değiştirme gerçekleşmesi ile molekül düzenlenir ve halka kapanması reaksiyonu ile piron halkası oluşur [48,49].

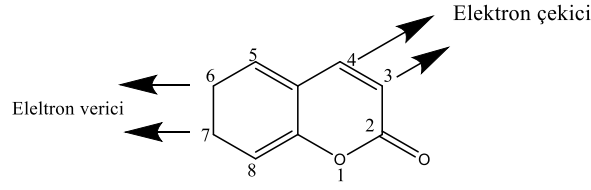


Şekil I.4. Knoevenagel reaksiyonuyla kumarin sentezinin reaksiyonu ve mekanizması.

d) Literatürde kumarin sentezi yöntemi olarak, Reformatsky, Wittig, Allan-Robinson, terminal alkinlerden paladyum katalizli, Houben-Hoesch, Ponndorf ve Raschig gibi metodlar da kullanılmaktadır.

## BÖLÜM II.1. KUMARİNLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Benzen halkasının moleküle elektron vermesi ve piron halkasının elektron çekmesi ile, yapıda oluşan dipol-dipol etkileşimleri neticesinde kumarin bileşiklerinde floresans emisyonu gözlenmektedir. Yapıya bağlanan substitüentlerin özelliklerine ve konumlarına bağlı olarak, bileşiğin floresans özellikleri de değiştirilebilmektedir. 7-konumunda elektron verici grupların bulunduğu türevlerindeki kuvvetli floresansın sebebi, piron halkasındaki karbonil grubunun elektron çekmesi ile molekül içi yük transferi gerçekleşmesi neticesindedir. Yapıdaki molekül içi yük transfer özelliğinin artırılması; 6- veya 7- konumuna elektron verici substitüentlerin, 3- veya 4- konumuna elektron çekici substitüentlerin bağlanması ile olasıdır (Şekil II.1.) [50-52].



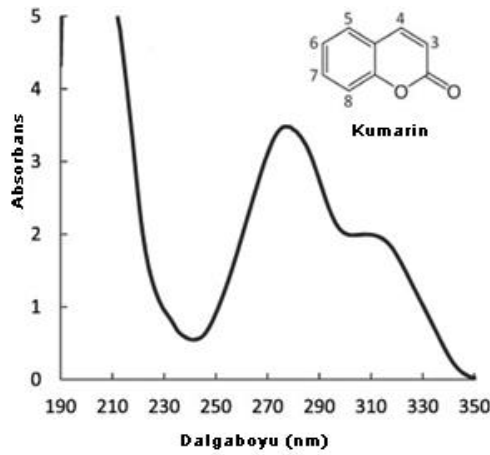
**Şekil II.1.** Kumarin halkasındaki molekül içi yük transferinin artırılması için farklı grupların etkisi

## II.2. KUMARİNLERİN SPEKSTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

### II.2.1. UV-Vis Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Örneğin derişimi, belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya görünür dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller de farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorpsiyon bantlarından oluşmaktadır [53].

Süstitüe olmayan kumarin bileşiği, 250-320 nm aralığında iki adet absorpsiyon bandı verir. İlk absorpsiyon bandı, orta yoğunlukta olup, maksimum 310 nm de gözlemlenir. Yapıda bulunan farklı süstitüentler, dalga boyunda kaymaya neden olmaktadır [54].

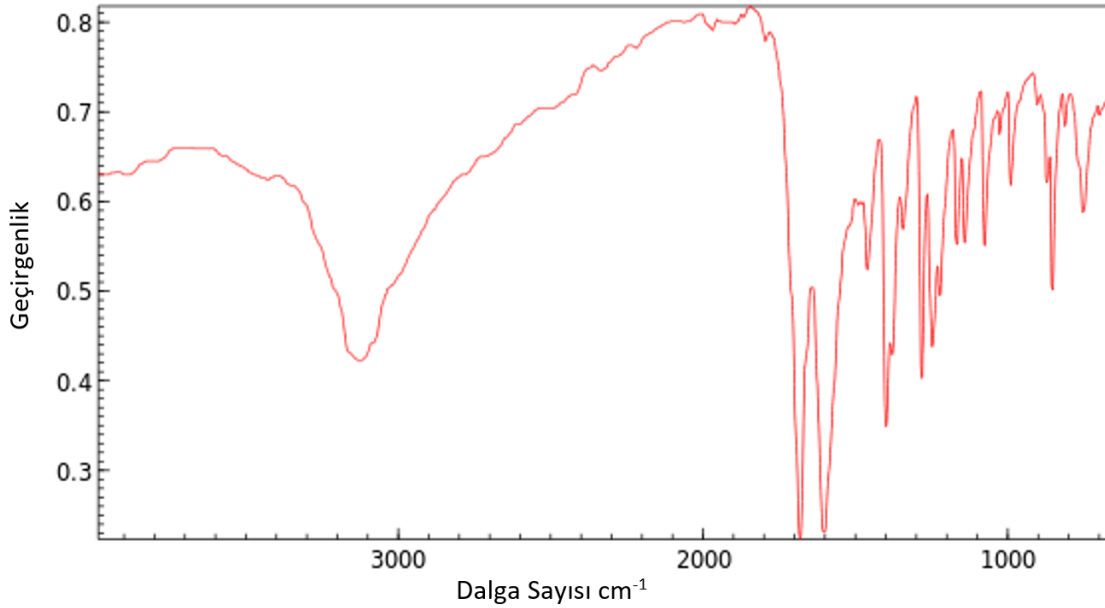


**Şekil II.2.** Kumarin bileşiğinin UV-vis spektrumu.

## II.2.2. FT-IR Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi, ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas olarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. FT-IR spektroskopisinde de elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki yani belli bir frekansdaki ışınımdan yararlanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun  $0.78\mu$  (780 nm) -  $1000\mu$  (1 mm) arası infrared alan olup,  $2.5 - 15\mu$  arası yakın IR,  $15\mu - 1000\mu$  (1 mm) arası ise, uzak IR olarak bilinir[55].

FT-IR spektrumlarında, kumarin bileşiklerinin göstermiş olduğu bazı spesifik pikler vardır. Bu pikler;  $1600-1760\text{ cm}^{-1}$  aralığında ester grubuna ait karbonil gerilemesi,  $1470-1660\text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik/alifatik C=C piki, 7.pozisyonunda (-OH) grubu bulunduran kumarin bileşikleri için  $3000-3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında görünen geniş -OH pikleridir [56].



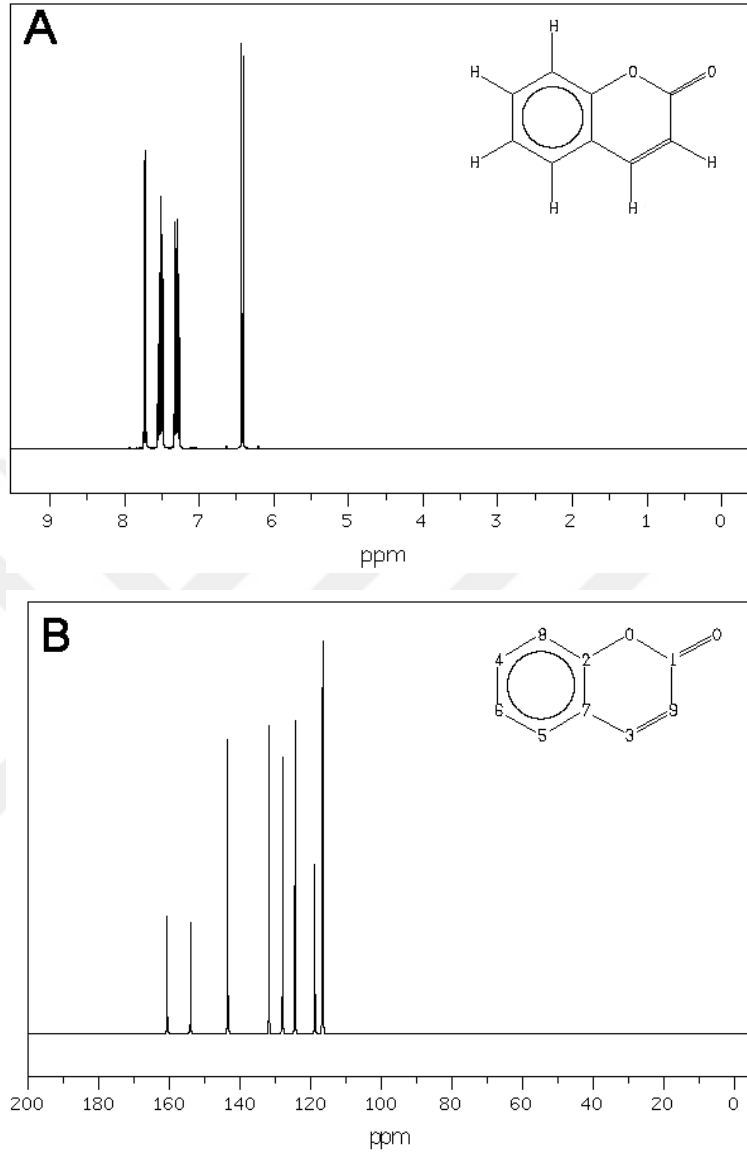
**Şekil II.3.** 7-Hidroksikumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu. Data NIST Chemistry WebBook adresinden alınmıştır.

## II.2.3. $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopisi

$^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR, organik bileşiklerin yapılarının tespit edilmesinde kullanılan spektroskopik methodlardır.

Kumarinlerin önemli bir karakteristik özelliği de lakton halkasında 3. ve 4. pozisyonlardaki protonların düşük alanda rezonans vermesidir. 3. konumda gözlenen

proton piki 6.3-6.5 ppm, 4. konumda gözlenen proton piki ise 7.6-7.8 ppm civarındadır [57].

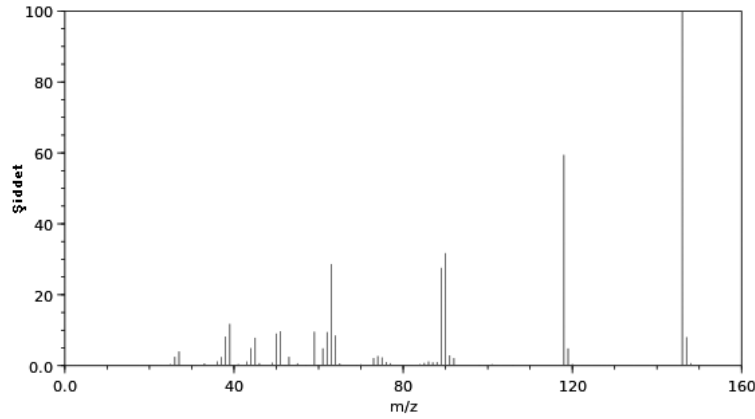


**Şekil II.4.** Kumarin bileşiğinin Proton (A) ve Karbon (B) NMR spektrumu. Data chemicalbook.com adresinden alınmıştır.

#### II.2.4. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi, bir molekülün kimyasal bileşenleri iyonlaştırılarak, meydana gelen iyonların kütle/yük oranlarını hesaplayıp, molekülün tüm yapısı hakkında bilgi vermeye yarayan bir yöntemdir. Elektron iyonlaşma (EI) koşulları altında, kumarin bileşiğinin parçalanarak oluşturduğu m/z oranı 146'dır. Bir piron halkasından –CO

ayrılmasıyla oluşan benzofuran halkasının m/z oranı 118 olur. Bir –CO ayrılmasıyla oluşan C<sub>7</sub>H<sub>6</sub> molekülünün m/z oranı 89 olur [58].



**Şekil II.5.** Kumarin bileşiğinin kütle spektrumu. Data NIST ChemistryWebBook adresinden alınmıştır.

## II.2.5. KUMARİNLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Kumarinler, antibakteriyel, antihelmintik, hipotermal, antikoagülan, antiviral, antibakteriyel, antikanser özellikler gösterirler [59]. Plastik ve parfüm sanayisinde, kauçukta ve boyalarda rahatsız edici kokuları nötralize edici sprelerde kullanılmaktadır.

Kumarin kullanımının fare ve köpeklerde, böbrek ve karaciğerde yüksek konsantrasyonlarda hızlı bir şekilde yayılıp, hepatotoksik(karaciğer hücreleri üzerinde tahribat) etkiye neden olduğu tespit edilmiştir [60].

Kumarin ve bazı benzen halkası içeren hidroksilli kumarin türevleri, antioksidan, antibakteriyel, antikanserojen ve antialerjik özellik göstermektedirler. 4-Hidroksikumarin türevleri düşük toksisitesi oranında, güçlü antikoagülanlar olarak kullanılmaktadırlar (bromadiolene, brodifacoum, flocoumafen, thioflocoumafen). Bu bileşiklerin bazı kemirgen türler üzerinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu, 4-hidroksikumarin türevlerinin HIV (Human Immunodeficiency Virus) proteaz inhibitörü olarak etkili biyolojik aktivite gösterdikleri açıklanmıştır [61].

Doğada bulunan kumarinin meme kanser hücrelerine karşı sitotoksik ajan olarak davrandığı araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Ayrıca, yapılan araştırmalarda arilsülfonamidlerin bir türünün bazı kanser hücrelerini güçlü bir şekilde inhibe ettikleri bildirilmiştir [62].

Kumarinler ağızdan alındıklarında 4-hidroksikumarine form değiştirerek toksik

etkiye sebep olmaktadır. Kumarin bugün hint yağı gibi çeşitli maddelerin rahatsız edici kokularını maskelemek için kullanılmaktadır. Parfüm sanayinde esansiyel yağların kokularının değişmesini önleyici olarak kullanılır.

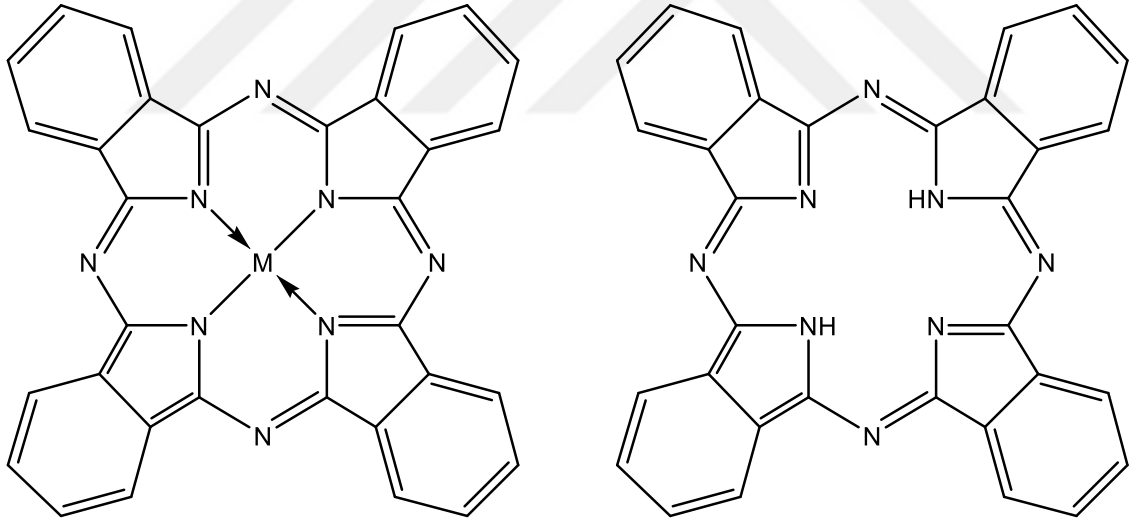
Kumarinler sigara üretiminde tütüne katılarak aromalı tütünlerin, özellikle pipo tütünlerinin üretilmesinde kullanılmaktadırlar. Bunlardan başka, bazı insektisitlere koku verici olarak da katılmaktadırlar.

Yapılan araştırmalarda, kumarinin bazı böcek türlerinde larvaların gelişmesini, *Mycobacterium tuberculosis* ve *Escherichia coli* gibi bazı bakterilerde de üremeyi inhibe ettiği ortaya çıkmıştır [63].

### BÖLÜM III. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyaninler (Pc), 18  $\pi$  elektron düzenine sahip, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren, mavi-yeşil renkli, makro yapıda sentetik bileşiklerdir.

Ftalosiyaninler yapı olarak porfirinlere benzerler fakat tamamen sentetik ürünlerdir.



**Şekil III.1.** Metalli (sol) ve metalsiz (sağ) ftalosiyanin bileşiklerinin 2D kimyasal yapıları.

İlk kez 1907'de o-siyanobenzamid'in sentezi sırasında tesadüfen keşfedildiğinden beri ftalosiyanin, metalli ve metalsiz türevleri ile yaygın olarak çalışılmaktadır.

Londra'da bulunan kuzey metropolitan gaz şirketinde "Braun ve "Tcherniac" o-siyanobenzamidi ısıttıktan sonra mavi bir bileşik elde etmişlerdir. Bulunan bu madde

büyük ihtimalle ftalosiyanindi. 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde “Diesbach ve Von Der Weid” o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonundan, benzeni nitrillemişler ve bu reaksiyonun sonucunda da mavi renkli bir bileşik meydana gelmişti, bu da yüksek ihtimalle bakır ftalosiyanindi [64].

Ftalosiyanın bileşikleri adına alınan ilk patent 1929 yılında British Patent, Scottish Dyes şirketinden Dandridge, Drescher ve Thomas’a aittir. Ayrıca 1929’un başlarında Londra Üniversitesinde Prof.Linstead ve ekip arkadaşlarının ftalosiyanın bileşiğinin karakterizasyonu ile ilgili yaptığı çalışmalar 1933-1934 yılları arasında yayınlanmıştır. Ftalosiyanın bileşiğine merkezi metal atomunun bağlanması ile metal atomunun oluşturduğu koordine kovalent bağ ve çeşitli sübstitüentlerle oluşturulan aromatiklik, ftalosiyanın yüksek bir kararlılığa sahip olmasını sağlamaktadır. Ftalosiyaninler asit, baz, nem, ısı, ışık ve her çeşit solvante karşı kararlıdır. Çoğunlukla 500 °C’nin üzerinde piroliz ile dekompoze olurlar. Ftalosiyaninler kararlı bileşiklerdir ancak çözünürlükleri azdır.

Bakır ftalosiyanınin diğer metalli ftalosiyanın bileşiklerine göre daha göze çarpıcı şekilde yoğun mavilikte olması sebebiyle “blue pigment” olarak adlandırılmış ve 1935 de The New York Times’da yüzyılın keşfi mavi pigment (“blue pigment”) olarak yayınlanmıştır. 1985 yılından beri ftalosiyanın pigment ve boyar maddelerinin üretimi sürmekte ve her geçen gün artmaktadır [65].

### III.1. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

Ftalosiyanın bileşiklerinde “Pc” kısaltması kullanılmaktadır. Metal içeren ftalosiyanınler “MPc” şeklinde ifade edilir. Kullanılan metaller periyodik tablo standartlarına göre kısaltılır. Örneğin; CuPc bakır ftalosiyanın anlamına gelir. Metalsiz ftalosiyanın dihidrojenPc, H<sub>2</sub>Pc ya da basitçe Pc olarak adlandırılır [66].

### III.2. Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanınler çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda son derece ilginç ve nitelikli özellikler gösterirler. Ftalosiyanınlerin uygulama alanları aşağıdaki şekilde maddelenebilir:

- Metal ftalosianinler (MPc) özellikle Co ve Fe Pc’ler elektrokatalizör olarak,

- Çok yoğun bir şekilde, koyu mavi renge sahip olduklarından mürekkep yani boyar madde olarak,
- Yüksek enerji içeren yoğunluklu pillerin geliştirilmesinde yardımcı bileşen görevinde,
- Kanserli hücrelerin fotodinamik terapisinde (PDT), vücuda enjekte edildikten sonra, kanserli hücreler vasıtasıyla seçici olarak adsorbe edilen ftalosiyanimler, lazer etkisi altında toksin formunda kanserli hücrelerle etkileşime geçerek onları yok etmektedirler. Beckman Laser Enstitüsü gibi birtakım merkezler bu araştırma ve çalışmaları yürütmektedirler. PDT de fotouyarıcı görevinde kullanılmalarının sebebi, optik spektrumun yakın kırmızı bölgesinde yüksek absorpsiyon (~700 nm) vermeleridir,
- $\pi$ -elektron sistemleri sayesinde düşük enerjili görünür bölgede çok etkili absorblayıcı olarak,
- Kimyasal reaksiyonların geniş bir bölümünde homojen ve heterojen katalizör olarak,
- İletken polimerlerde sensör olarak,
- Sıvı kristal ekran uygulamalarında,
- Renklendirici olarak,
- Ham petrolden sülfürün geri elde edilmesinde katalizör olarak,
- Elektrokromik cihazlar olarak,
- Yakıt pillerinde ve foto elektrokimyasal pillerde,
- Fotovoltaik güneş pili uygulamalarında,
- Gelişmiş fotokopi makinalarında,
- Şarj aktarımında,
- Lazer yazıcılarda boyar madde olarak,
- Elektroluminesans kayıt cihazlarında,
- Gaz sensörler ve foto uyarıcı gibi özelliklerin değerlendirilmesinde,
- Elektrografide,
- Yazdırılabilir kompakt diskler (CDs), dijital çok yönlü disklerin (DVDs) hazırlanmasında,
- Hidrojene suyun redükte edilmesi için fotokatalizör olarak,
- Yakın-IR cihazlarında taşıyıcı malzeme olarak,
- Işık emisyonunu sağlayan diyotlar olarak,

- Viruslerin foto inaktivasyonunda, mikrop öldürücü ve antibakteriyel ajanların içeriğinde,
- Bitkilerin büyümesine yardımcı bileşen olarak,
- Fotovoltaik aygıt olarak,
- Deodorantlarda,
- Plastik ve metal yüzeyleri renklendirmede,
- Petrolün oktan oranının artırılmasında,
- Tekstil boyalarında,
- Lazer malzemeleri olarak [66-80].

### III.3. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

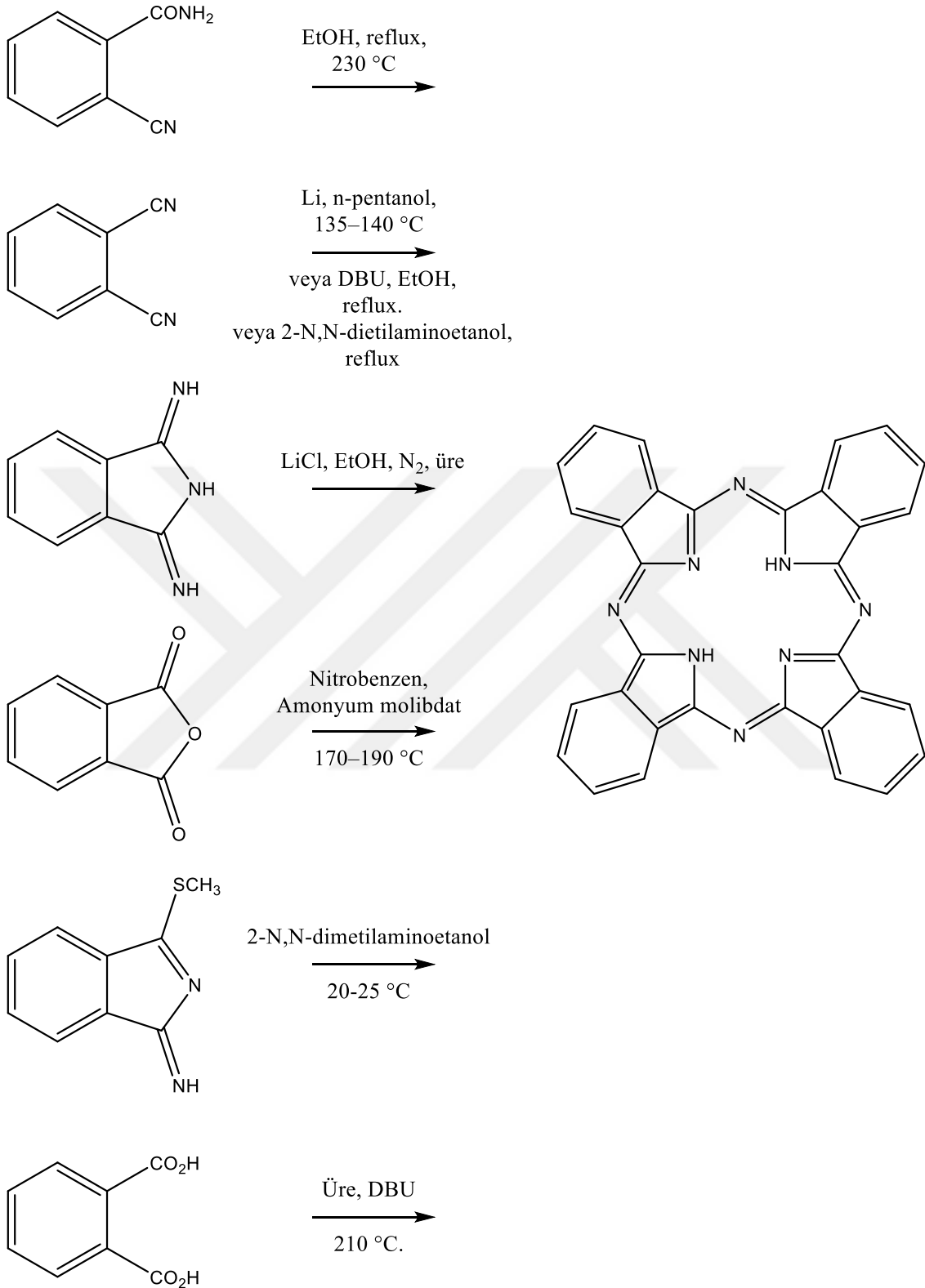
Ftalosiyanin bileşiklerinin zengin koordinasyon kimyası ileri teknolojik uygulamalarda, özgül ürünlere fonksiyonel form vermek isteyen araştırmacılar için cazip olmaktadır. Pek çok farklı metal iyonlarını barındırabilen ftalosiyanin halkası, sınırsız sayıda halkalar ve aksiyel süstitüentler ile sonsuz yeni örnekler verebilme kapasitesine sahiptir [81].

Ftalosiyaninler; ftalikimid, ftalikamid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril izoindoldiimin (izoindolin), diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid ve 2,3-naftalendikarbonitril başlangıç bileşiklerini kullanılarak sentezlenmişlerdir [82,83].

#### a) Metalsiz ftalosiyanin sentezi

Reflüks ortamında geri dönüşümlü etil alkollü o-siyanobenzamidin reaksiyonunu içermektedir. 230 °C üzerindeki sıcaklıkta o-siyanobenzamid ile magnezyum, antimon ya da magnezyum oksit, magnezyum karbonat gibi tuzlar kullanılarak yüksek verimli metali ftalosiyaninler sentezlenebileceği ve sonra bunların derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lu ortamda ve soğukta metalsiz ftalosiyaninlere dönüşebileceği, Linstead ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yine Linstead ve arkadaşları, kaynama noktasına ulaşmış tetralin ya da bir hidrojen donör olan suksinonitril varlığında 1,3-diiminoizoindolinin ısıtılması ile orta verimde bir metalsiz ftalosiyanin elde etmişlerdir.

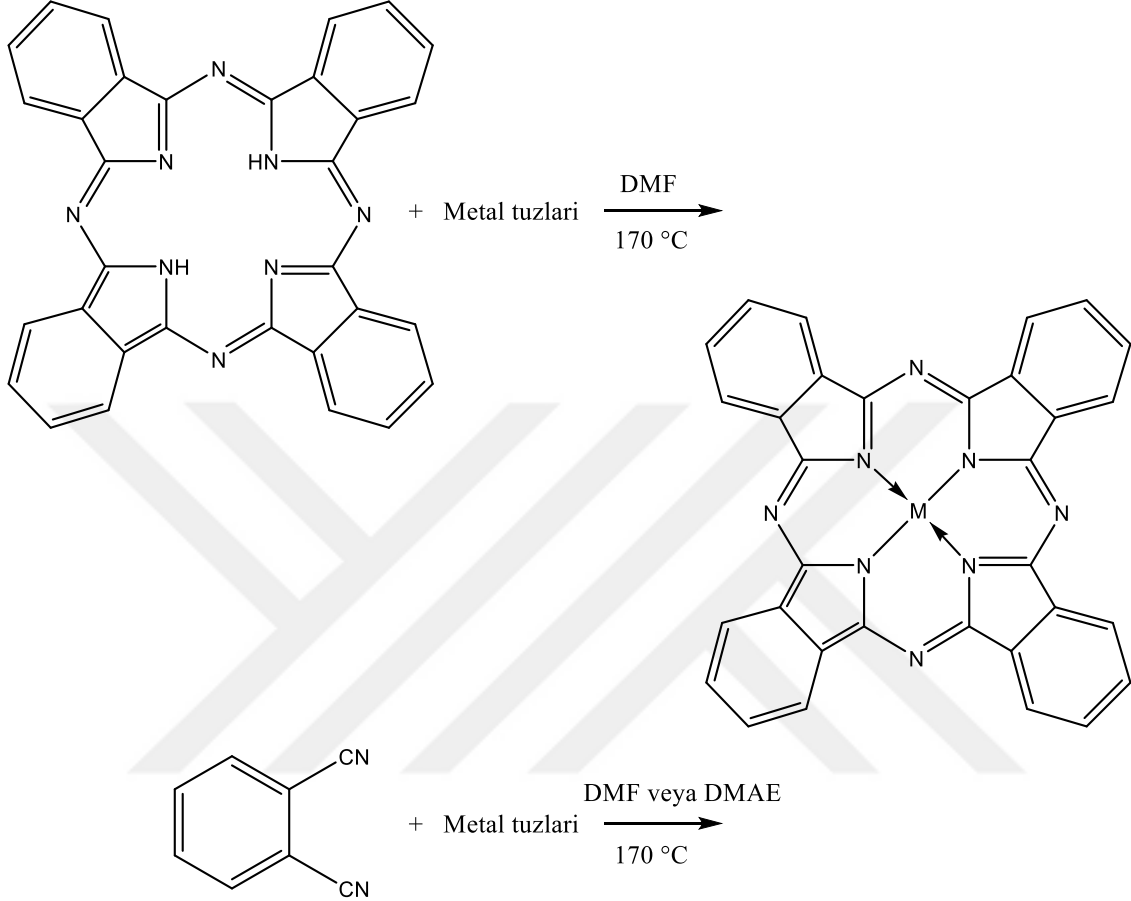
Verimi arttırmak için, izoindolin 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflüks edilmiştir [84].



Şekil III.2. Ftalosiyanin bileşiğinin farklı yöntemlerle sentezi.

b) Metalli Ftalosiyanin sentezi

Ftalosiyanimler ftalik asit ve türevlerinden tek basamaklı bir reaksiyon ile sentezlenirler. Bu esnada çözeltiye çeşitli metal tuzları ilave edilerek metalli ftalosiyanimler oluşturulabilir (MPc) [38].

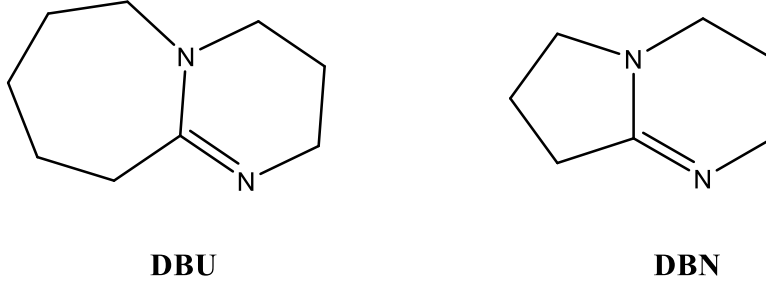


Şekil III.3. Metalli ftalosiyanim (MPc) bileşiğinin sentezi.

Süstitüe ftalosiyanimlerin verimlilikleri benzer olma kriterine bağılı olmadan çeşitlilik göstermektedir. Ancak non-periferal ( $\alpha$  konum, 3-nitroftalonitrilden sentezlenir) veya periferal ( $\beta$  konum, 4-nitroftalonitrilden sentezlenir) pozisyonlardaki farklı süstitüentler ile ftalosiyanimlerin sentezinin birçoğu kromatografik metot yöntemiyle ayrılması mümkün olmayan bileşik karışımları vermektedir. Saf haldeki süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezi süstitüe 1,2-disiyanobenzen veya 1,3-diimino-1*H*-izoidollerin siklotetramerizasyonu ile gerçekleşmiştir. Ayrıca Wöhrle ve arkadaşları nükleofilik olmayan bazı güçlü bazların ortamında [(1,8-diazabisiklo(5.4.0)undek-7-en) (DBU)] veya (1,5-diazabisiklo(4.3.0)non-5-en) (DBN) gibi] çeşitli süstitüe dinitrillerin 1-pentanol icinde yüksek verimde ftalosiyanimleri verdiğini bulmuşlardır.

Bu yöntem normal koşullarda, yüksek verimde saf ftalosiyanimler verdiğinden

kolay ve uygulanabilir. Periferal pozisyonlarda çeşitli alkil tiyo gruplu okta süstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanimler de üretilmiştir. (Şekil III.2) ftalosiyanimler için önerilen sentez yöntemlerini özetlemektedir [63].



Şekil III.4. Ftalosiyanim bileşiminin sentezinde kullanılan nükleofilik katalizörler.

#### III.4. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanimler fiziksel olarak çok kararlı yapıda olup, kuvvetli renklere sahiptirler. Ftalosiyanimlerin renkleri, materyalin kimyasal ve kristal yapısıyla ilişkili olup, süstitüe gruplarına bağlı olarak da farklılık göstermektedir. Koyu maviden metalik yeşile kadar bir renk aralığına sahiptirler. Ftalosiyanimlerin molekül yapılarına göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [85]. En önemli kristal yapıları,  $\alpha$ -formu ve  $\beta$ -formudur. Termodinamik açıdan daha kararlı olan  $\beta$ -formunda metal atomu, oktahedral bir yapıya sahiptir.  $\alpha$ -formu ise daha sık bir biçimde üst üste istiflenmiş ftalosiyanim moleküllerinden oluşmaktadır.

Ftalosiyanimlerin bakır, kobalt, nikel, çinko ve diğer bazı metal türevlerinin X-ışınları ve FT-IR spektrometresi ile yapılan çalışmalarında polimorfizm gösterdikleri tespit edilmiştir. Ftalosiyanimlerin çoğunun erime noktası yoktur, yüksek vakum ortamında ve 500 °C nin üzerinde buharlaşırlar ve süblimleşirler. Bazı aşırı kararlı bakır ftalosiyanimler, inert ortamda 580 °C civarında süblimleşmektedirler. Genellikle ftalosiyanimlerin, suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber  $\alpha$ -formları polar çözücülerde az miktarda çözünmekte ve kolayca  $\beta$ -formuna dönüşebilmektedirler.

Ftalosiyanimler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid ve nitril türevlerinden sentezlenebilmektedirler. Ftalosiyanim oluşabilmesi için karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması gerekmektedir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı

değil ise ftalosiyanın meydana gelmez.

Ftalosiyanın molekülü, dört izoindol çekirdeğinden oluşup, çok gergin bir yapıya sahiptir. Metalsiz ftalosiyanınların sentezindeki ürün verimi, metal ftalosiyaninlere oranla daha düşüktür. Ftalosiyanınların kimyasal özellikleri daha çok merkez atoma bağlıdır. Metalli ftalosiyanınların kararlılığı, merkezdeki oyuk çapı ve metalin atomik çapının uygun olmasıyla ilişkilidir. Ftalosiyanınların oyuk çapı 1.35 Angström olarak tespit edilmiştir. Metallerin atomik çapı, bu değerden önemli farkla büyük ya da küçük olduğu zaman, metal atomları ftalosiyanınlardan ayırdedilirler. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini de elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, ftalosiyanın ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından oluşturulmaktadır.

Ftalosiyanınların kimyasal özelliği periferal pozisyonlardaki süstitüentlerine de bağlıdır. Periferal olarak büyük hacimli süstitüentler ya da makro halkalar ftalosiyanınların çözünürlük, iletkenlik, sıvı kristallik gibi kimyasal özelliklerini de büyük ölçüde etkilemektedirler. Ftalosiyanınlar pek çok reaksiyon için katalizör olarak kullanılabilirler. Metal ftalosiyanın grubunda olan demir ftalosiyanınların önemli özelliği, yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör görevi üstlenmeleridir. Bu durumda ftalosiyanın ortamında benzaldehit, hava ile benzoikasite yükseltgenebilmektedir.

### **III.5. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri**

#### **III.5.1. Ftalosiyanınların UV-vis Spektrumları**

Ftalosiyanınların,  $\pi$  elektronları fazla olduğundan dolayı UV-vis bölgede karakteristik absorpsiyon bandları vermektedirler. Bu bandlar,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine denk gelmektedir. Bu absorpsiyon bandlarının dalga boyları aralıkları aşağıdaki gibidir;

Q bandları: 720-500 nm

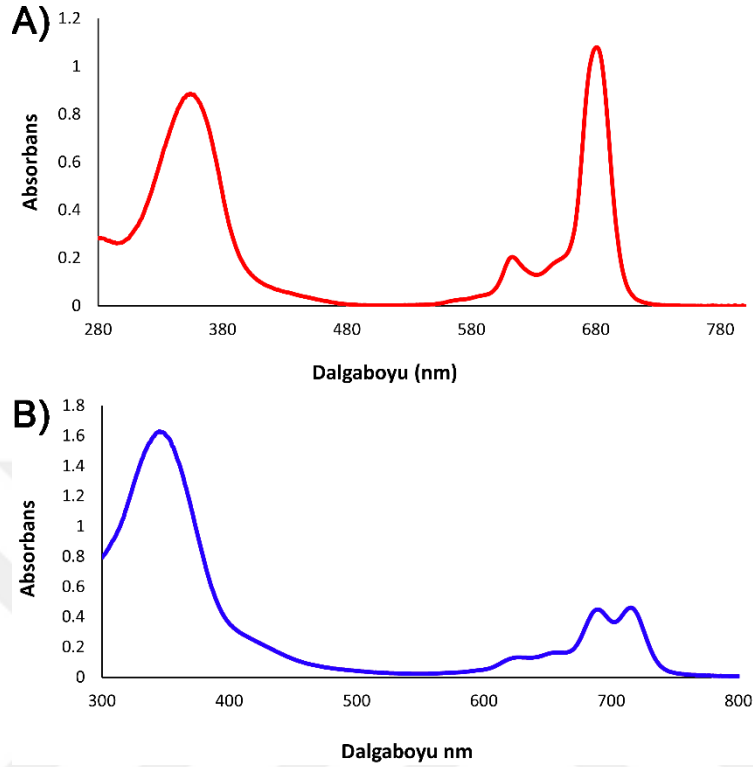
B veya Soret bandları: 420-320 nm

N bandları: 330-285 nm

L bandları: 270-230 nm.

Q ve Soret bandlarındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin dalga boyu çevre koşullarına, süstitüentlerine, metal iyonlarına, yükseltgenme sayısına ve elektronik

konfigürasyonuna bağlıdır.



Şekil III.5. Metalli(A) ve metalsiz(B) ftalosiyenin bileşiğinin UV-vis spektrumu

Q bantlarında görülen  $\pi-\pi^*$  geçişleri, ftalosiyaninlerin metalli mi, metalsiz mi oldukları hakkında bilgi verir. Metal içeren ftalosiyaninler(A) sadece bir tek ve şiddetli bir bant veririrken, metal içermeyen ftalosiyaninler(B) daha düşük şiddette ve birbirine eşit iki bant verirler. Bunun sebebi; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçiş olurken simetri azalması ( $D_{4h}$ ’ dan  $D_{2h}$ ’e geçiş) ve LUMO’da dejenerasyon meydana gelmesi sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıлма oluşmasıdır. Metalli ftalosiyaninlerde Q bandı 655 nm-755 nm de gözlenir ve bu da HOMO→LUMO geçişine karşılık gelir. Q bantları kullanılan çözücülere ve merkezdeki metal iyonuna bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin yapısındaki moleküllerin spektral özellikleri, bileşiğin hangi alanda kullanılacağı konusunda belirleyici unsurdur.

Örneğin; ftalosiyanin molekülünün uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilme özelliği, fotodinamik terapide, fotoalgılayıcı şeklinde kullanımını bakımından bir avantaj sağlarken,

agregasyon özelliği göstermesi dezavantajdır.

### III.5.2. Ftalosiyanın FT-IR Spektrumları

FT-IR spektroskopisi, moleküldeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde, tanınmayan bir bileşiğin, tanınan bir yapı ile karşılaştırma yapılarak tespit edilmesinde kullanılır. FT-IR spektrumlarında 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  alanı, fonksiyonel grup bölgesi olarak tanımlanmaktadır.

–OH, C=O ve –NH ve gibi önemli grupların belirleyici gerilme pikleri bu alanda ortaya çıkmaktadır. 1300-909  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan alan, spektrumun ara bölgesi olup, genellikle –parmak izi bölgesi- olarak adlandırılmaktadır. 909-650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki alandaki absorpsiyon pikleri aromatik yapı hakkında bilgi vermektedir.

Ftalosiyanın FT-IR spektrumlarında çok fazla bant gözlenmesi ve geniş bir makrosiklik sistemin olması sebebiyle, yapıdaki tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyanın FT-IR spektrumları arasındaki fark çok net bilinmemektedir. Ancak metal içermeyen ftalosiyanın FT-IR spektrumunda, yapıda iç kısımda bulunan –NH bağlarının titreşmesiyle oluşan 3280  $\text{cm}^{-1}$  de bir pik görülmektedir.

Yapısında farklı metal atomu bulunan ftalosiyanın FT-IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metal atomu bulunan ftalosiyanın  $\alpha$ - ve  $\beta$ - formları arasındaki farktan daha az olduğu gözlenmektedir.

### III.5.3. Ftalosiyanın Kütle Spektrumları

Ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektrumları yapılabilmektedir. Metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektrumları temel olarak;  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$  moleküler iyonlarını vermektedir. Yapıda bulunan metal,  $\text{M}=\text{Pt}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  ve  $\text{Ni}(\text{II})$  olduğunda, ftalosiyanın halkasının açılıp, metalin ayrılmasının yanı sıra,  $\text{Mn}(\text{II})$  için daha büyük bir parçalanma meydana gelmektedir.  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ 'nin kararlı olmadığı gözlenmektedir. Ancak bazı üç değerlikli metal ( $\text{M}=\text{In}(\text{III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ), komplekslerinin kütle spektrumunda, kararlı moleküler iyonlar tespit edilmektedir.

Bu da bize yüksek değerlikli komplekslerin kararlılıklarının, yapıdaki metal atomuna bağlı olduğu bilgisini vermektedir.

### III.5.4. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

Ftalosiyeninlerin  $^1\text{H}$ -NMR ölçümleri yapılmakta olup, yapı hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir.  $18\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyeninlerin  $^1\text{H}$ NMR spektrumlarında geniş diamanyetik halka kayması gözlenmektedir. Düşük alanda, ftalosiyenin bileşiklerinin aromatik protonlarının pikleri gözlenmektedir. Yine düzlemsel yapıda bulunan  $18\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdek kısmında bulunan (-NH) protonları daha kuvvetli alana doğru kayma göstermektedir. Yüksek alana doğru kaymayı sağlayan güç, büyük halka sistemindeki protonların bağlı pozisyonu ve aralarındaki mesafedir. Ayrıca aromatik çekirdeğe yakın yan zincirlerdeki protonlar, paramanyetik merkezin çekiminden etkilendiği için spektrumda gözlenmemektedir.

$^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi, ftalosiyenin yapılarının karakterize edilmesinde kullanılan metotlardan biridir. Yapı üzerinde yer alan karbon atomlarının tespit edilmesi için kullanılır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin, erime noktalarının tayini, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BUCHI M-565 ERİME/KAYNAMA NOKTASI CİHAZI ile tespit edilmiştir.

UV-Görünür spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE cihazı ile alınmıştır.

FT-IR spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yer alan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü laboratuvarlarında bulunan BRUKER AVANCE III 500 Mhz NMR SPEKTROMETRE cihazı ile ölçülmüştür.

Floresans spektrofotometre spektrumları, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde yer alan VARIAN FLORESANS SPEKTROFOTOMETRE cihazı ve Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan HITACHI F-7000 FLORESANS SPEKTROFOTOMETRE cihazı ile tespit edilmiştir.

Kütle spektrumları, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MADI-TOF SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır.

Ek olarak kumarin sentezi için gerekli olan, 2-metil rezorsinol, etil 2-pentil asetoasetat bileşikleri SigmaAldrich'den, kullanılan çözücüler Merck ve Tekkim'den temin edilmiştir.

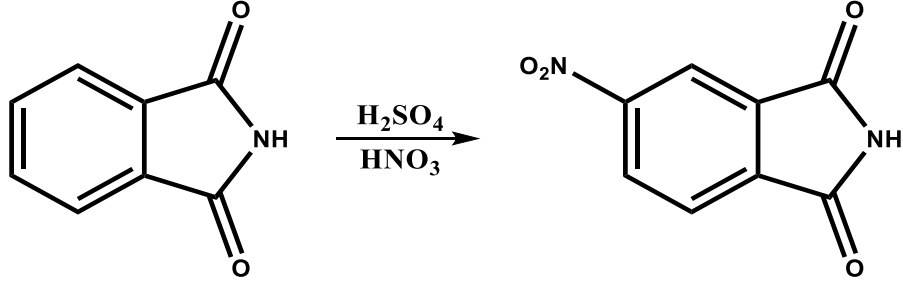
## BÖLÜM IV.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada ftalosiyanın sentezinde kullanılan 4-nitroftalonitril bileşiği, literatür kurallarına uygun bir şekilde Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yer alan, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlenip, daha sonra saflaştırılmıştır.

Pechmann reaksiyonu ile, 2-metilrezorsinol ve etil-2-pentilasetoasetat bileşiklerinden, 7-hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin bileşiği sentezlenmiştir. Oluşan bu bileşik uygun bir çözüde, kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmıştır. Daha sonra molekül yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile incelenmiştir. Daha sonra, oluşan kumarin bileşiğinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile reaksiyonu sonucunda, 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin ligandı elde edilmiştir. Bu ligandın yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile analiz edilmiştir.

Bu ligandın sırasıyla;  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$  metal tuzlarıyla, N,N dimetiletanolamin varlığında ısıtılmasıyla, metal katyonlu ftalosiyanimler elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşikler, kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, yapıları FT-IR, UV-Görünür bölge, Malditof Kütle, Floresans ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle aydınlatılmış ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

#### IV.1.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)

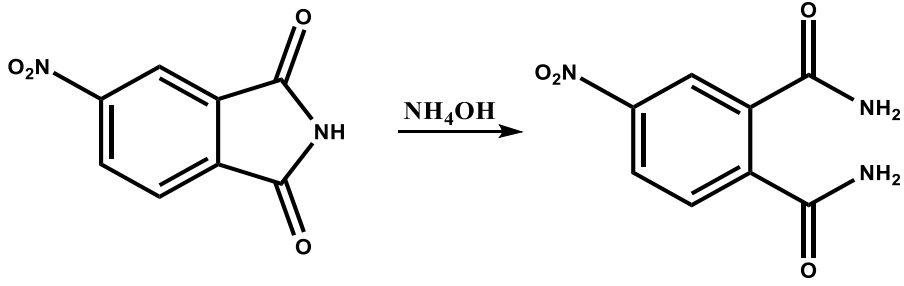


Şekil IV.1. 4-Nitroftalimid(1) bileşiğinin sentezi.

200 mL %98'lik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve 50 mL nitrik asit ( $HNO_3$ ) 500 mL'lik cam balona alındı. 0-5 °C'de tuz-buz banyosuna konulup karıştırıldı. Ortam soğuduktan sonra reaksiyon sıcaklığı artmayacak şekilde 40 g ftalimid (0,271 mol) azar azar ilave edildi ve reaksiyon geri soğutucuda 1 gün boyunca bırakıldı. Reaksiyon bitiminde ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol sağlandı ve reaksiyon sonlandırıldı. Hidroliz yapılarak, buzlu su ile çöktürüldü. Oluşan çökelti süzgeç kağıdında süzülerek bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon verimi %69,14 (36 g) olarak hesaplandı.

IUPAC adı	5-Nitroizindolin-1,3-dion
Kapalı formülü	$C_8H_4N_2O_4$
Molekül ağırlığı	192,13 g/mol
Erime noktası	195-199 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	36 g (% 69,14)
Renk	Beyaz

#### IV.1.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)

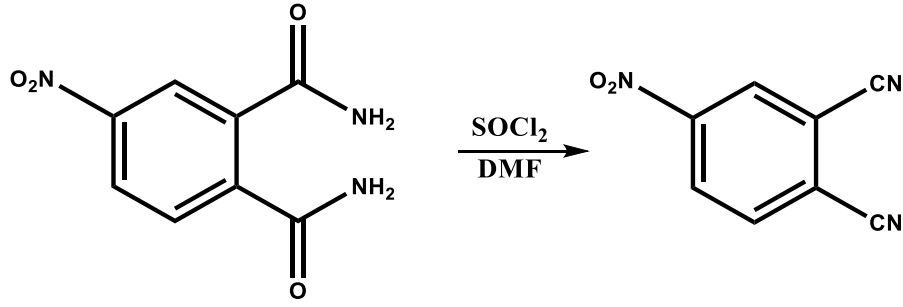


Şekil IV.2. 4-Nitroftalamid(2) bileşiğinin sentezi.

36 g 4-nitroftalimid (0,187 mol) 500 mL reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 310 mL %25'lik amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) ilave edildi. Reaksiyon, geri soğutucu altında 24 °C sıcaklıkta 24 saat bırakıldı. Daha sonra ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edildi ve reaksiyon buzlu su ile çöktürüldü. Çökelek süzgeç kağıdıyla süzüldü ve pH kağıdı maviye dönmeyinceye kadar bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon verimi %44,89 (17,43 g) olarak hesaplandı.

IUPAC adı	4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid
Kapalı formülü	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekül ağırlığı	209,16 g/mol
Erime noktası	195-199 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	17,43 g (% 44,89)
Renk	Beyaz

#### IV.1.3.4-Nitroftalonitril sentezi (3)

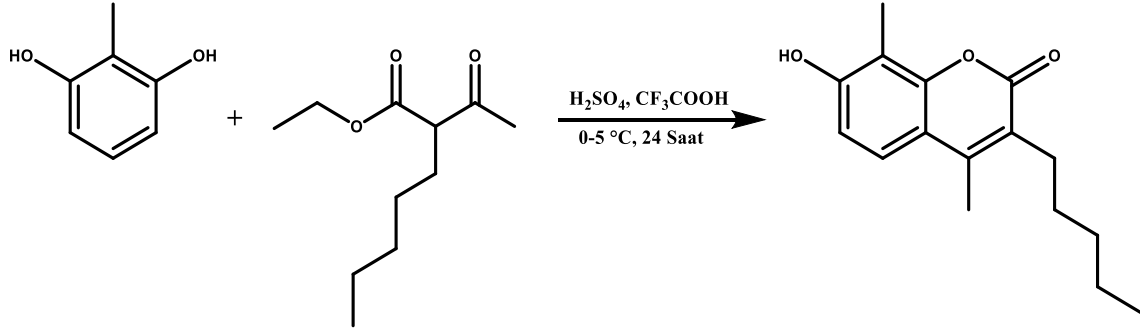


Şekil IV.3. 4-Nitroftalonitril(3) bileşiğinin sentezi.

75 mL kuru *N,N*-dimetilformamid (DMF) 250 mL'lik bir balona alındı ve tuz-buz banyosunda 0-5 °C'ye kadar soğutuldu. Üzerine damla damla, sıcaklığı yükseltmeyecek şekilde 25 mL tanyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) ilave edildi. Bu karışım belli bir süre kendi başına döndükten sonra üzerine 17,43 g 4-nitroftalamid (0,083 mol) ilave edildi. Karışım 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı. Reaksiyon buzlu su ile çöktürüldü ve çökelti vakumda süzgeç kağıdıyla süzülüp bol suyla yıkandı. Suyla yıkama işleminden sonra çökelti 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Reaksiyon verimi % 78,20 (11,23 g) olarak hesaplandı.

IUPAC adı	4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril
Kapalı formülü	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molekül ağırlığı	173,02 g/mol
Erime noktası	140 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	11,23 g (% 78,20)
Renk	Beyaz

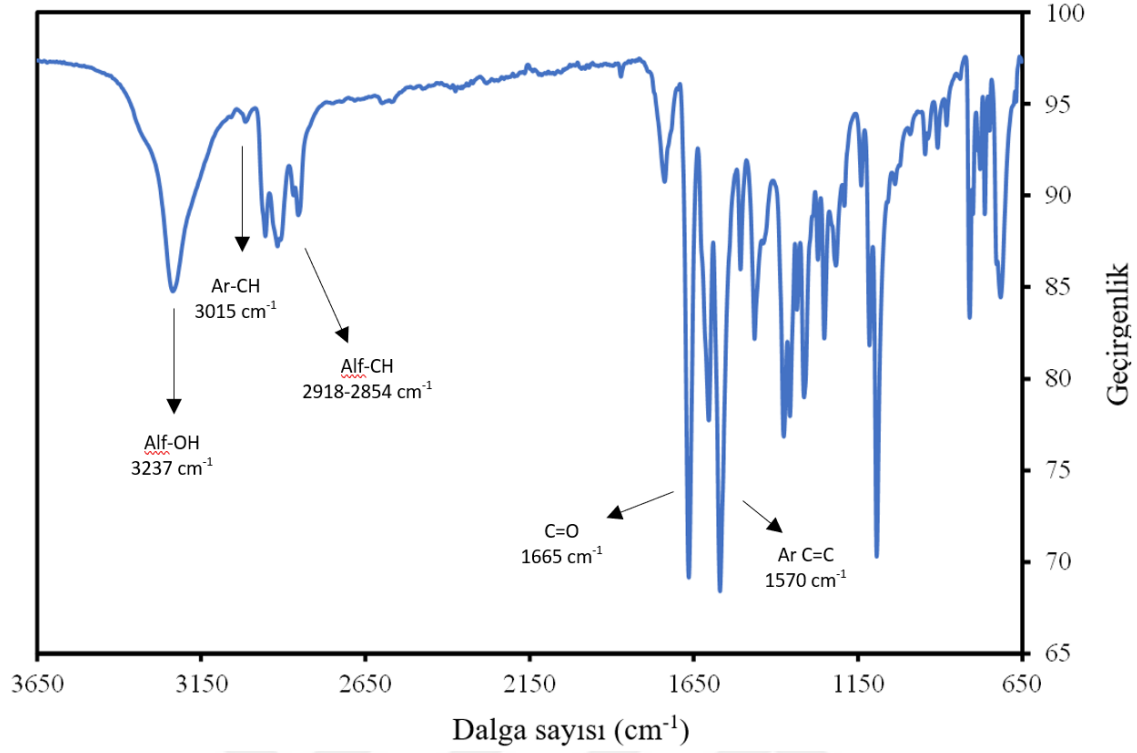
#### IV.1.4. 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin sentezi (4)



Şekil IV.4. 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin sentezi.

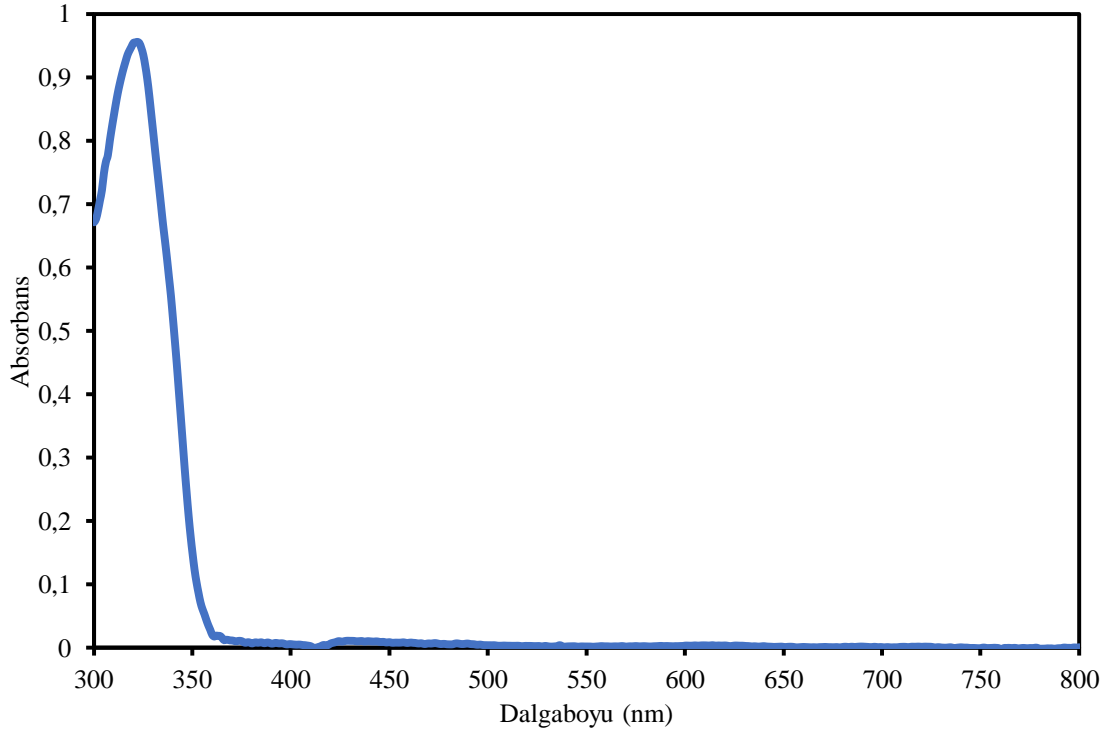
Pechmann reaksiyonu ile sentez yapılacağı için, reaksiyon ortamı buz banyosuyla  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildi. Daha sonra 2,0 g (16,09 mmol) 2-metilrezorsinol(124,14 g/mol) ve 3,22 g (16,09 mmol) etil 2-pentil-asetoasetat(200,27 g/mol) 50 mL'lik bir cam balona alındı. Üzerine önce 15 mL %98'lik derişik  $H_2SO_4$ , ardından 5 mL  $CF_3COOH$  karıştırılarak, damla damla ilave edildi. Reaksiyon ortamının vakum ile havası alındıktan sonra, önce  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de daha sonra da oda sıcaklığında 24 saat magnet ile karıştırılmaya bırakıldı. 24 saat sonra reaksiyonun sonlandığını anlamak üzere ince tabaka kromatografisi yapıldı. Reaksiyonun sonlandığı anlaşıldığında, oluşan bileşiğe buzlu su ile hidroliz yapılarak, çöktürüldü. Çöken kısım santrifüj ile ayrılarak, asitliği gidene kadar önce bol suyla, ardından metanol ve etanol ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Madde iyice kuruduktan sonra az miktarda etil asetat çözücüsünde çözüldü ve kristallendirmeye bırakıldı. Birkaç saat sonra kumarin beyaz-krem renkte kristallendi ve etil asetat içinde çözünen kirlilikler dekantasyon yöntemiyle ayrıldı. Reaksiyon verimi %50,5 (2,02 g) olarak hesaplandı.

Kapalı formülü	$C_{16}H_{20}O_3$
Molekül ağırlığı	260 g/mol
Erime noktası	$250\text{ }^\circ\text{C}$
Oluşan ürünün verimi (%)	2,02 g (% 50,5)
Renk	Beyaz-krem



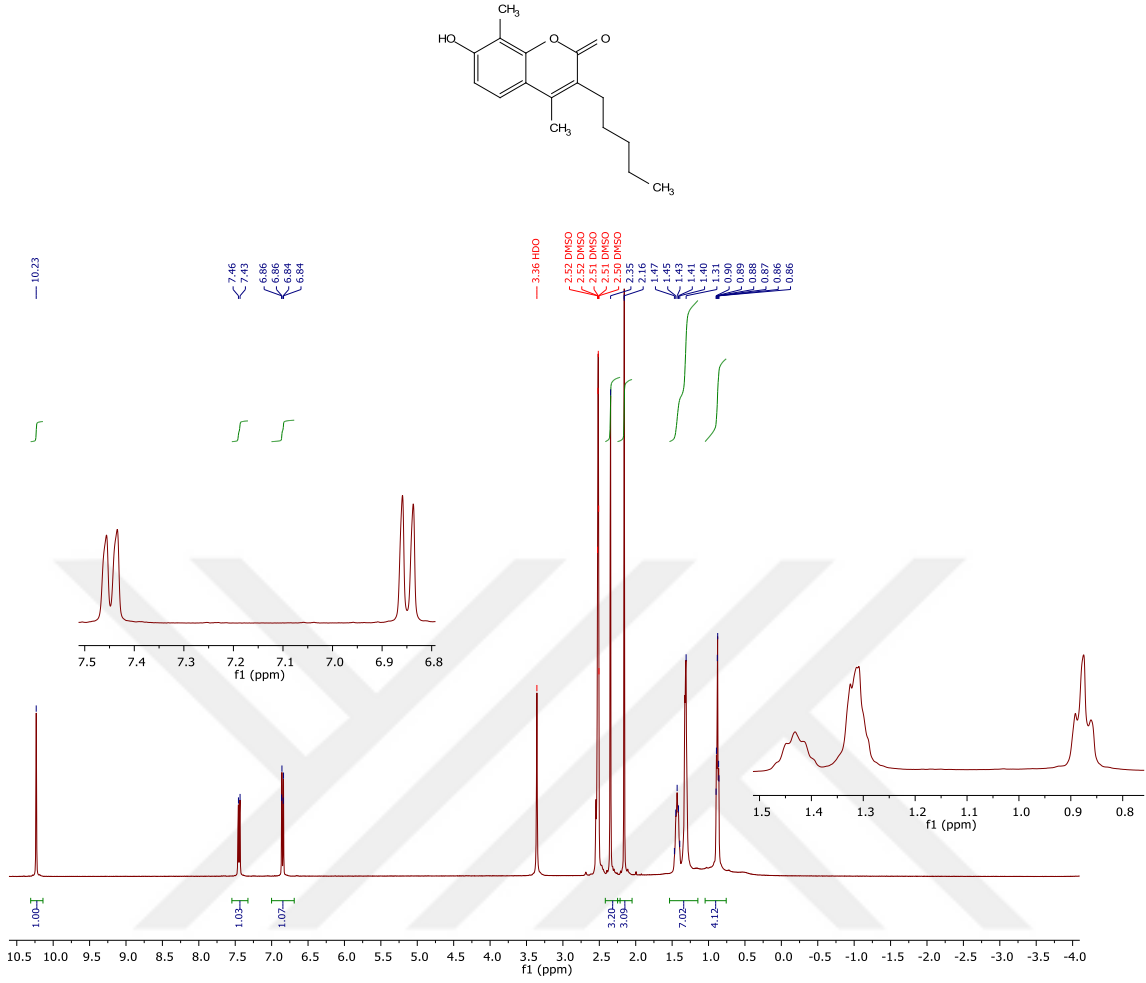
**Şekil IV.5.** 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**4**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3227 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-OH, 3015 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-CH, 2918-2854 cm<sup>-1</sup>'de alifatik-CH, 1665 cm<sup>-1</sup>'de lakton-C=O, 1570 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-C=C pikleridir. 1665 cm<sup>-1</sup>'deki lakton -C=O piki ve 3227 cm<sup>-1</sup>'deki aromatik-OH piklerinin görülmesi 7-hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**4**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



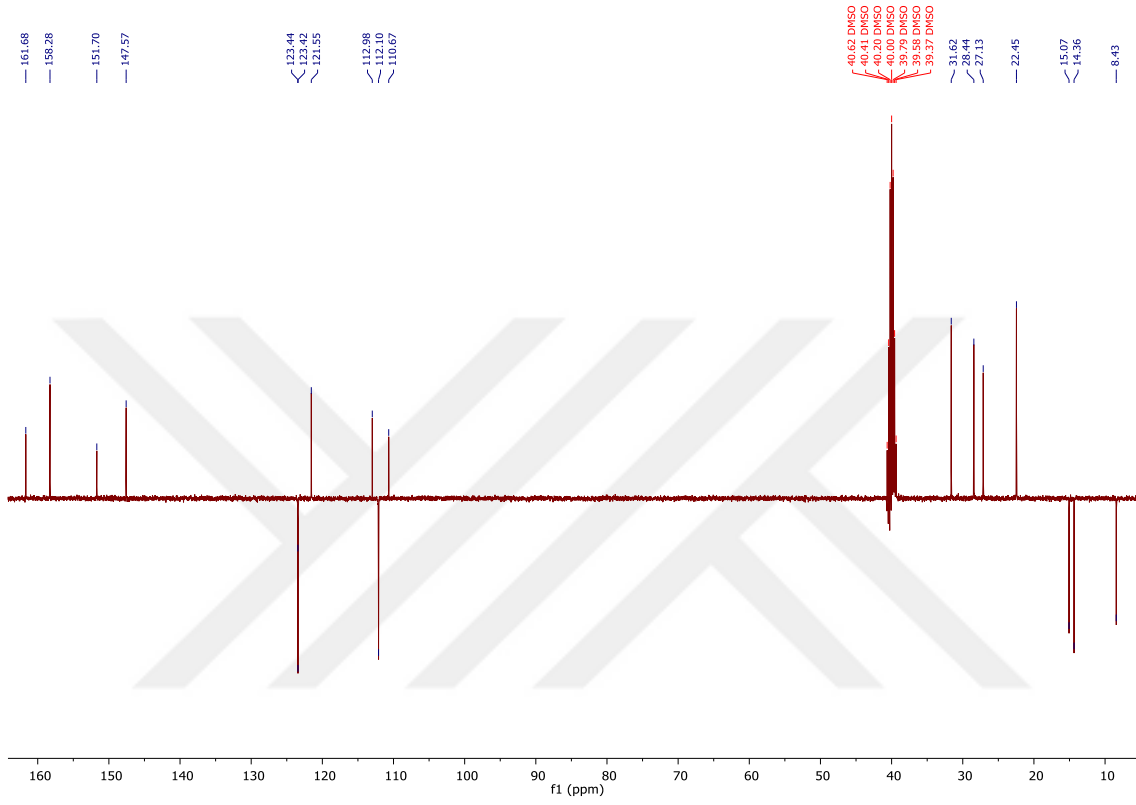
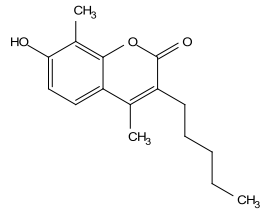
**Şekil IV.6.** 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**4**) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**4**) bileşiğinin kloroform içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-visible spektrumunda 323 nm'de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



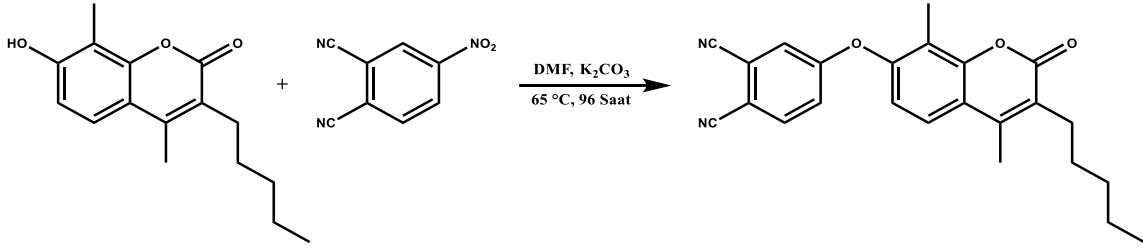
**Şekil IV.7.** 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin  $\text{DMSO-d}_6$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin düşük alan bölgesindeki NMR piklerinden -OH grubunun protonu 10.23 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik protonları 7.46 ve 6.86'da dublet olarak gözlenmiştir. Alifatik protonlar sırasıyla 2.36 ve 2.15'te singlet, 1.45'te triplet, 1.31'de singlet ve 0.86'da triplet olarak gözlenmiştir.



**Şekil IV.8.** 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

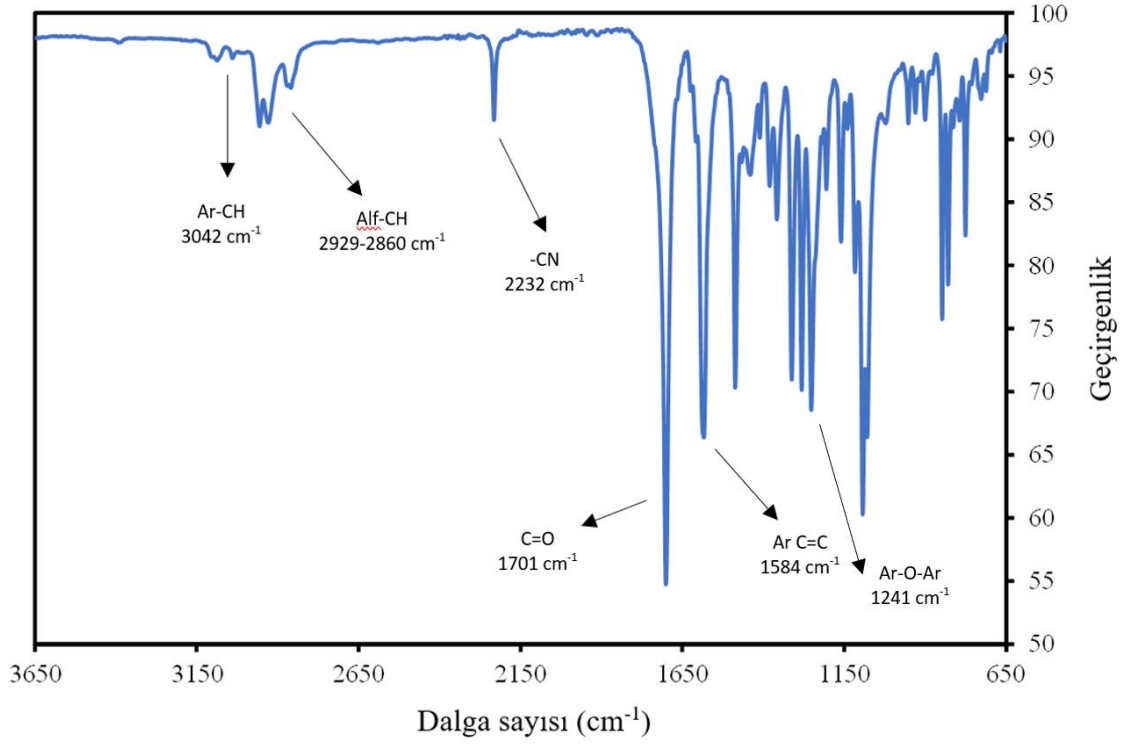
#### IV.1.5 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin sentezi (5)



Şekil IV.9. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin sentezi.

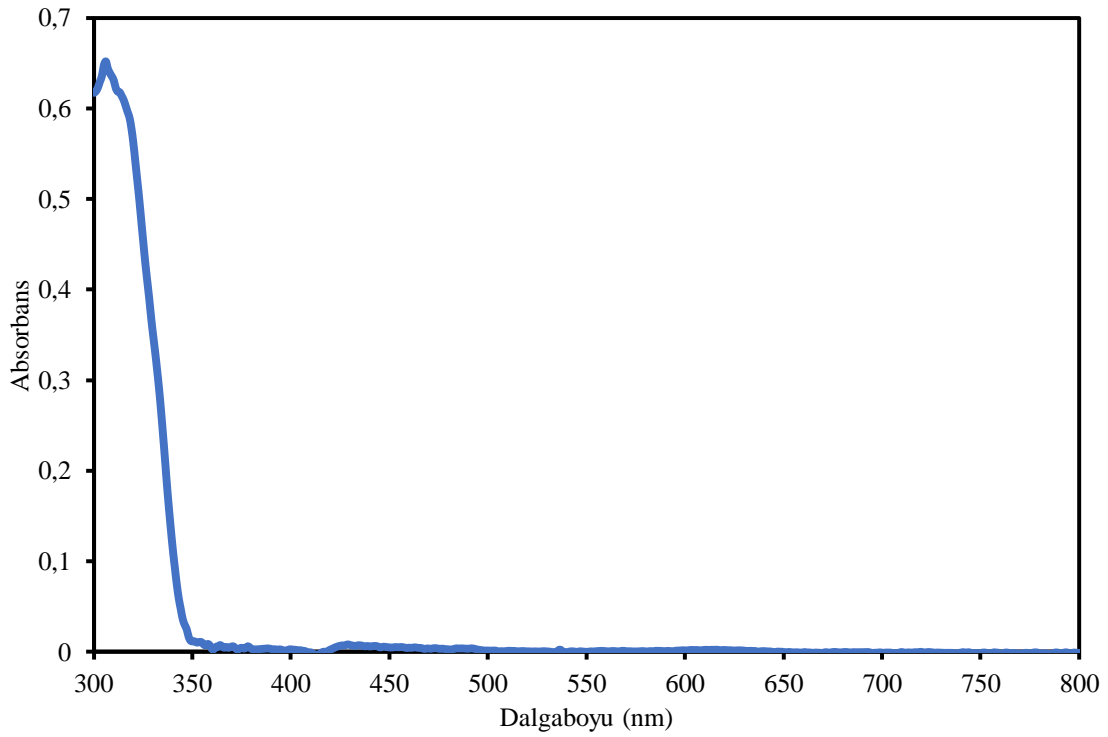
1 g (3,84 mmol) 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4), 1,43 g (3,84 mmol) 4-nitroftalonitril 100 mL'lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 30 mL kuru DMF ilave edildi. Katı maddeler DMF içerisinde çözüldükten sonra 0,717 g (5,19 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> azar azar ilave edildi. Reaksiyon balonunun ağzı kapatılarak içerisindeki hava vakumlandı ve kum banyosunda 65 °C sıcaklıkta 3 gün boyunca bırakıldı. Üçüncü gün sonunda, reaksiyonun bitip bitmediğini tespit etmek üzere ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) uygulandı. Daha sonra bileşik, buzlu su ile çöktürüldü ve çöken ürün süzülerek bol suyla yıkanıp açık havada kurutuldu. Elde edilen kurutulmuş bileşik, kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Reaksiyon verimi %82,4 (1,22 g) olarak hesaplandı.

Kapalı formülü	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molekül ağırlığı	372 g/mol
Erime noktası	256 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	1,22 g (%82,4)
Renk	Beyaz-krem



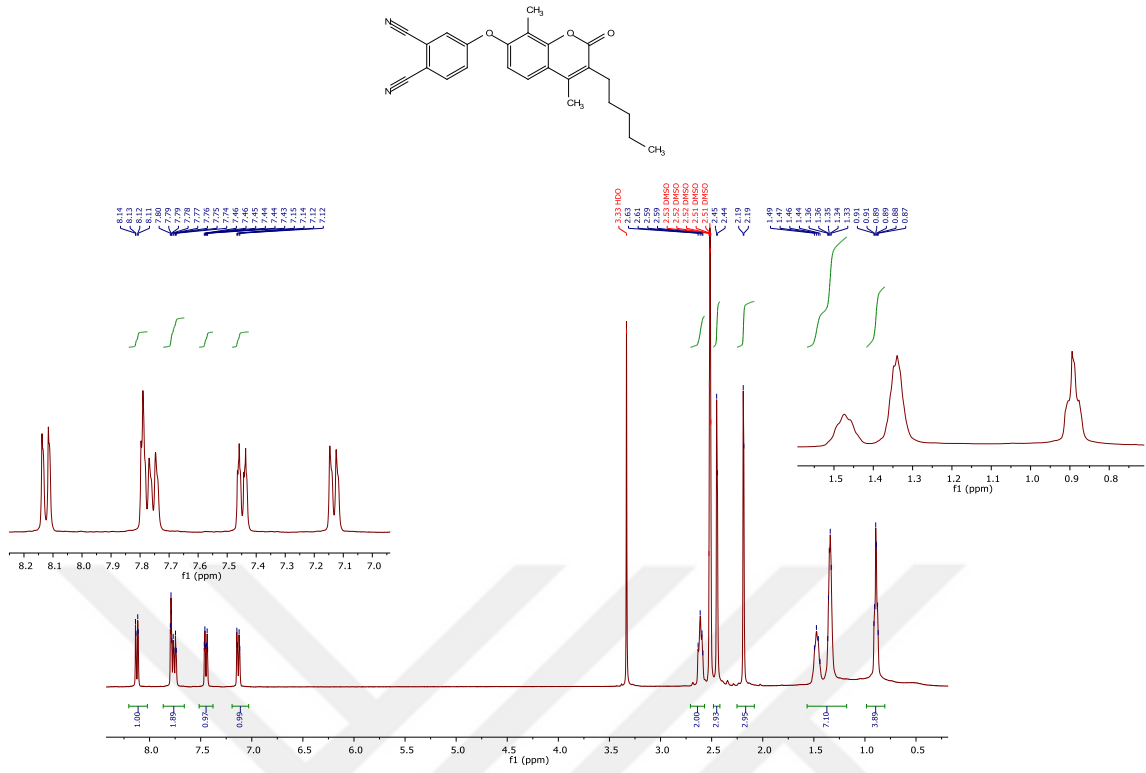
**Şekil IV.10.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3042 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-CH, 2929-2860 cm<sup>-1</sup>'de alifatik-CH, 2232 cm<sup>-1</sup>'de -CN, 1701 cm<sup>-1</sup>'de lakton-C=O, 1584 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-C=C, 1241 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-O-Ar pikleridir. 3227 cm<sup>-1</sup>'deki aromatik-OH piklerinin kaybolması, 2232 cm<sup>-1</sup>'deki nitril ve 1241 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-O-Ar piklerinin ortaya çıkması, 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

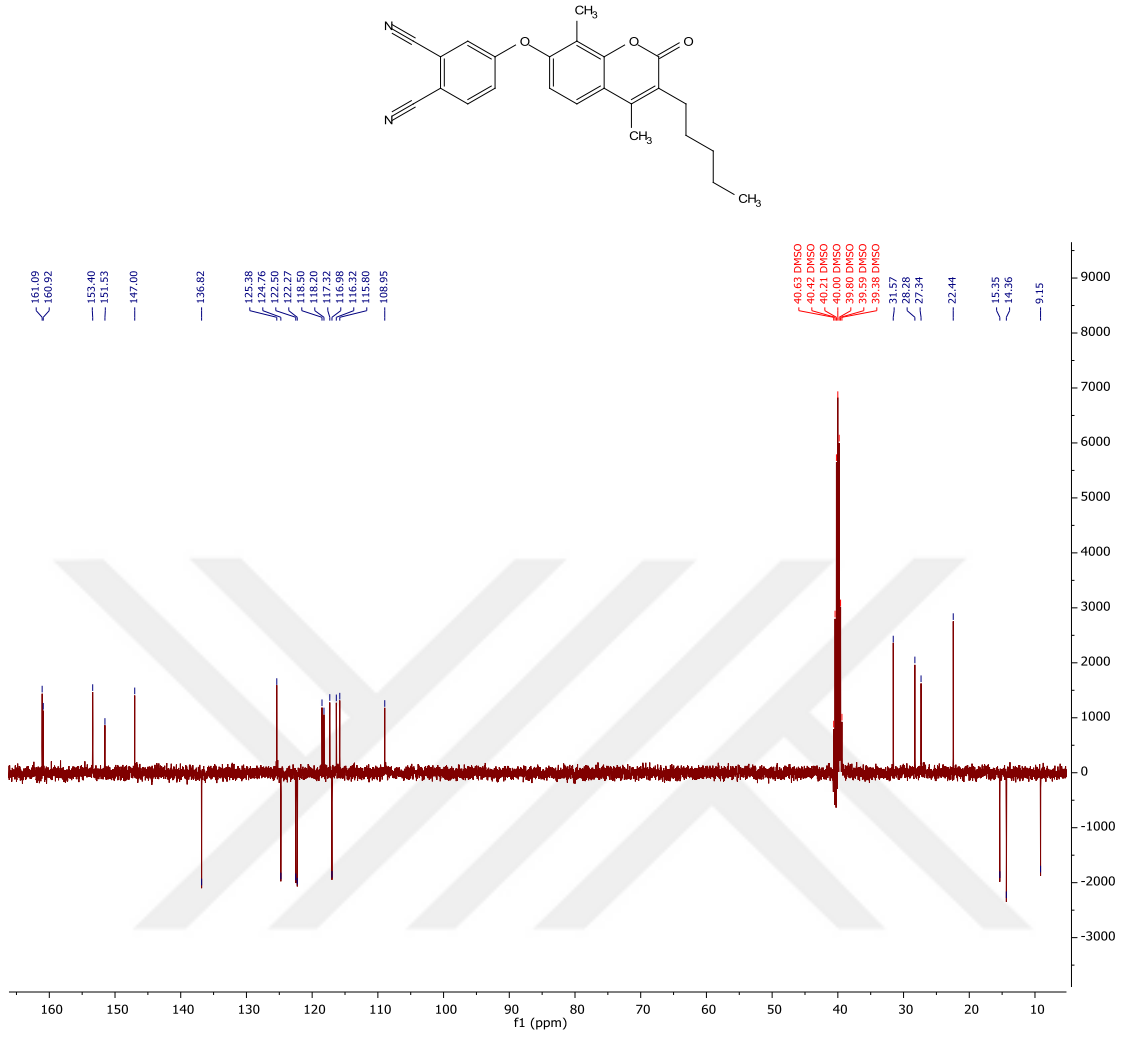


**Şekil IV.11.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim=  $1 \times 10^{-5}$  M).

7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiğinin kloroform içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-visible spektrumunda 305 nm'de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

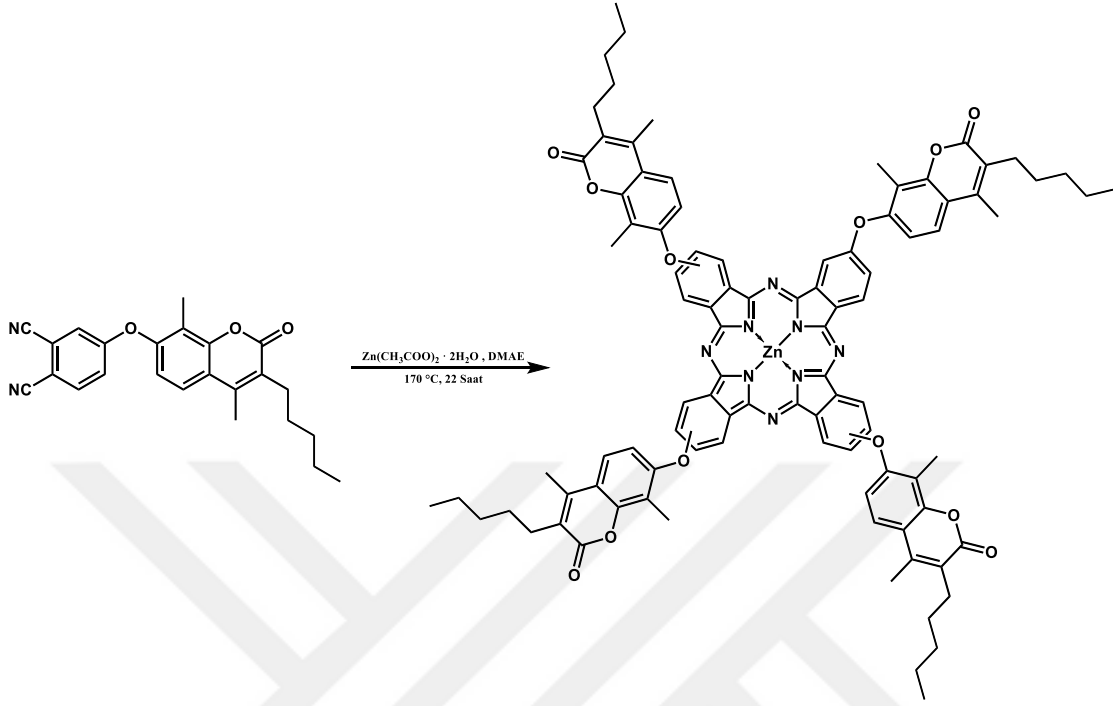


**Şekil IV.12.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



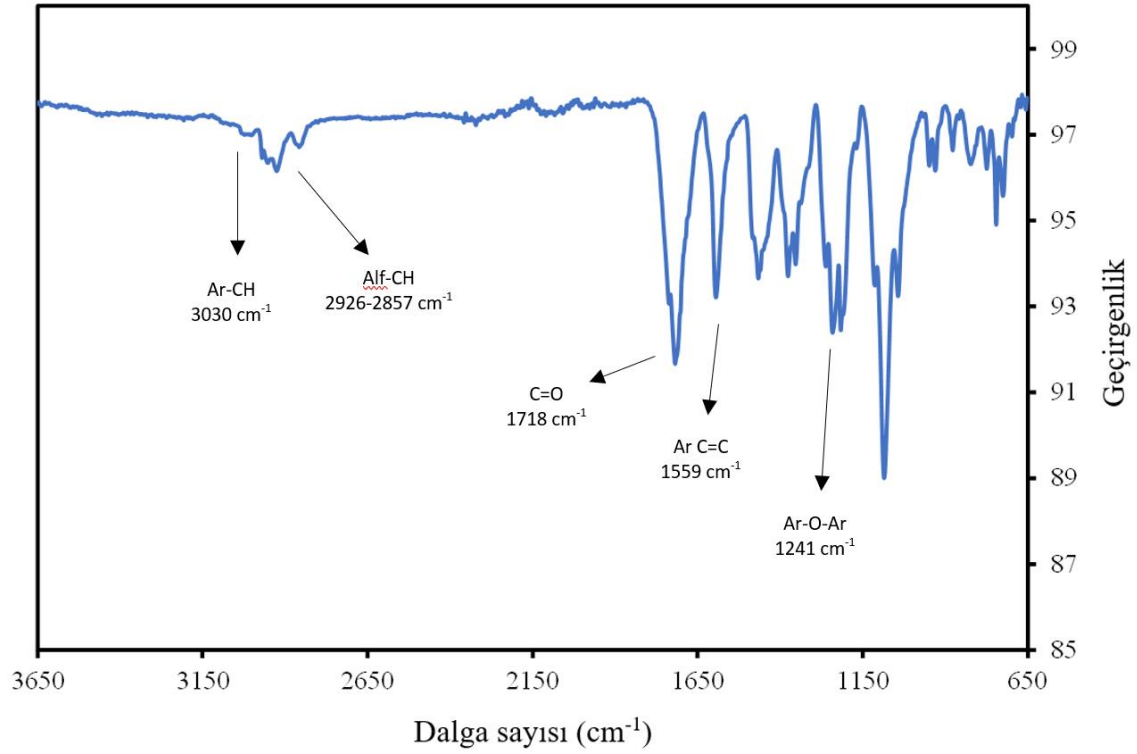
Şekil IV.13. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5) bileşiğinin DMSO- $d_6$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**IV.1.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) sentezi (6)**



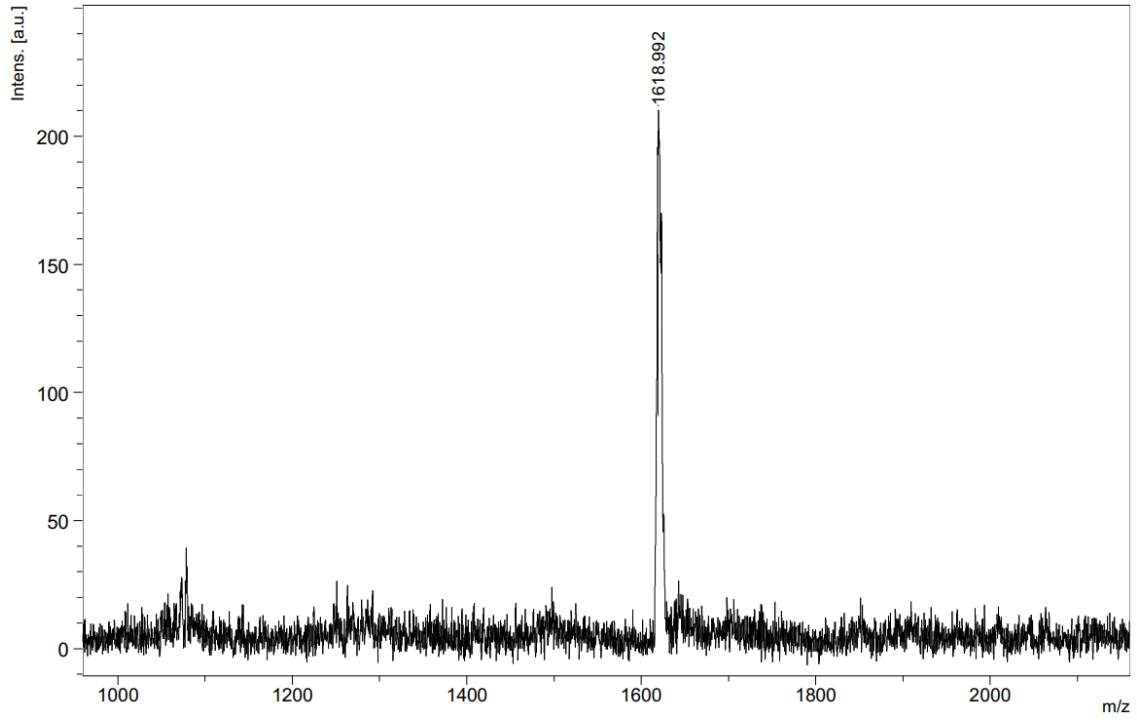
**Şekil IV.14.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6) bileşiğinin sentezi.

0,1 g (2,68 mmol) 7-(3,4-disianofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5), 2 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMAE) ve 0,013 g (0,06 mmol)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 24 saat boyunca 170°C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyonun sonlanıp sonlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyon ile sıvı kısmı ayrıldıktan sonra iyice kurutuldu. Elde edilen 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatoçinko(II) (6), asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi organik çözücülerde yıkandı. Bileşiğin içinde istenmeyen bazı safsızlıklar olduğundan, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Reaksiyon verimi %26,9 (0,028 g) olarak hesaplandı.



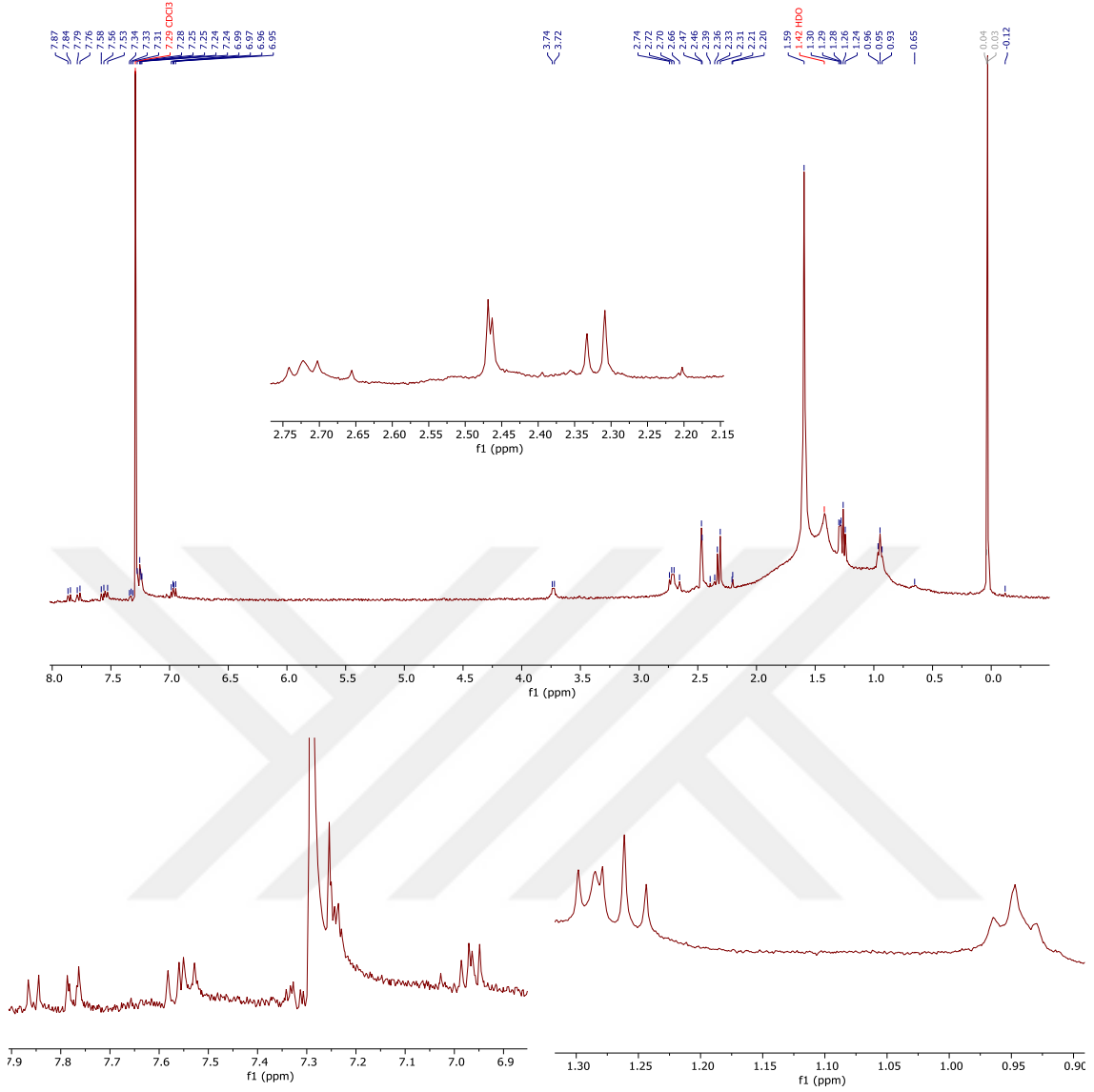
**Şekil IV.15.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko(II) (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3030 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-CH, 2926-2857 cm<sup>-1</sup>'de alifatik-CH, 1718 cm<sup>-1</sup>'de lakton-C=O, 1559 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-C=C, 1241 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-O-Ar pikleridir. 2232 cm<sup>-1</sup>'deki nitril pikinin kaybolması, (3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko(II) (6) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

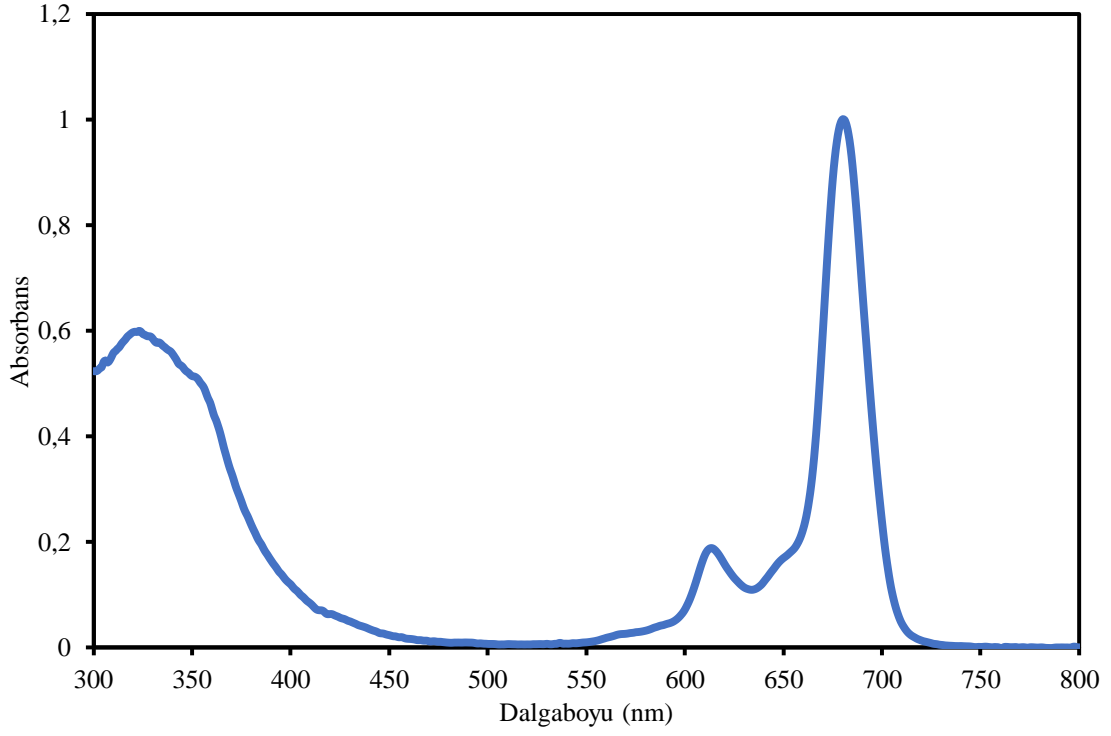


**Şekil IV.16.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko(II) (**6**) bileşiğinin CHCA matriksindeki kütle spektrumu.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninato-çinko(II) (**6**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1618.992 m/z değerinde  $[M]^+$  pikinin gözlenmesi hedef ürünün oluştuğunu göstermektedir.

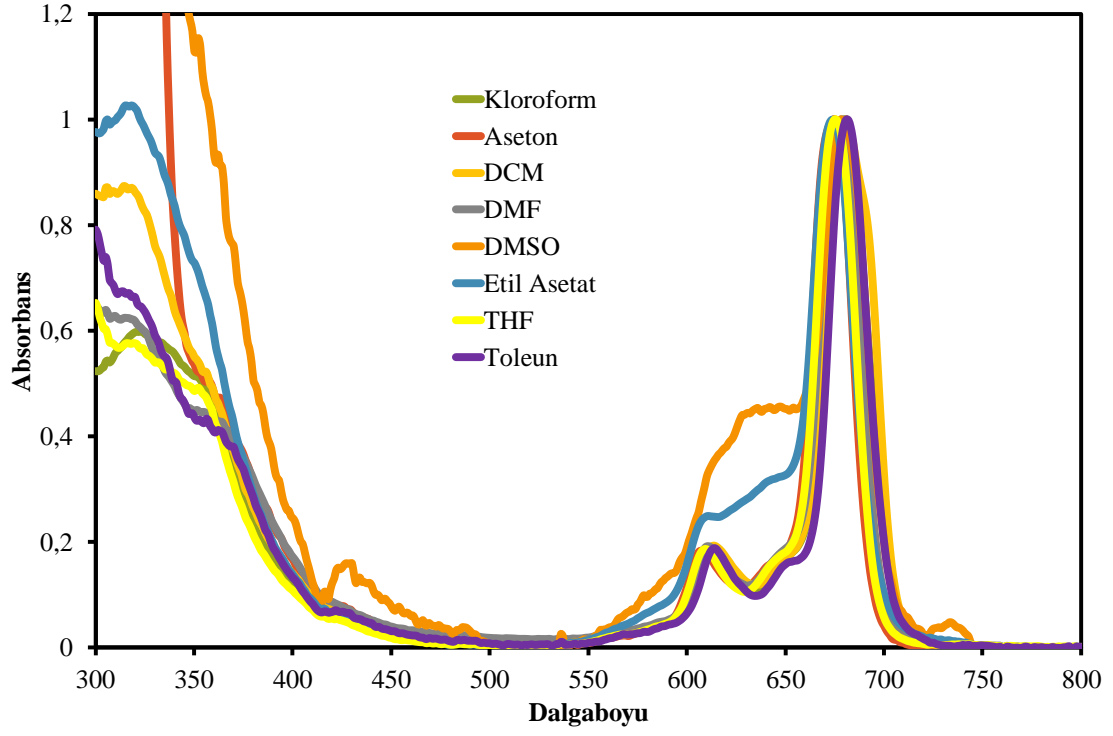


**Şekil IV.17.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanoçinko(II) (**6**) bileşiğinin DMSO- $d_6$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



**Şekil IV.18.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanoçinko(II) (6) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

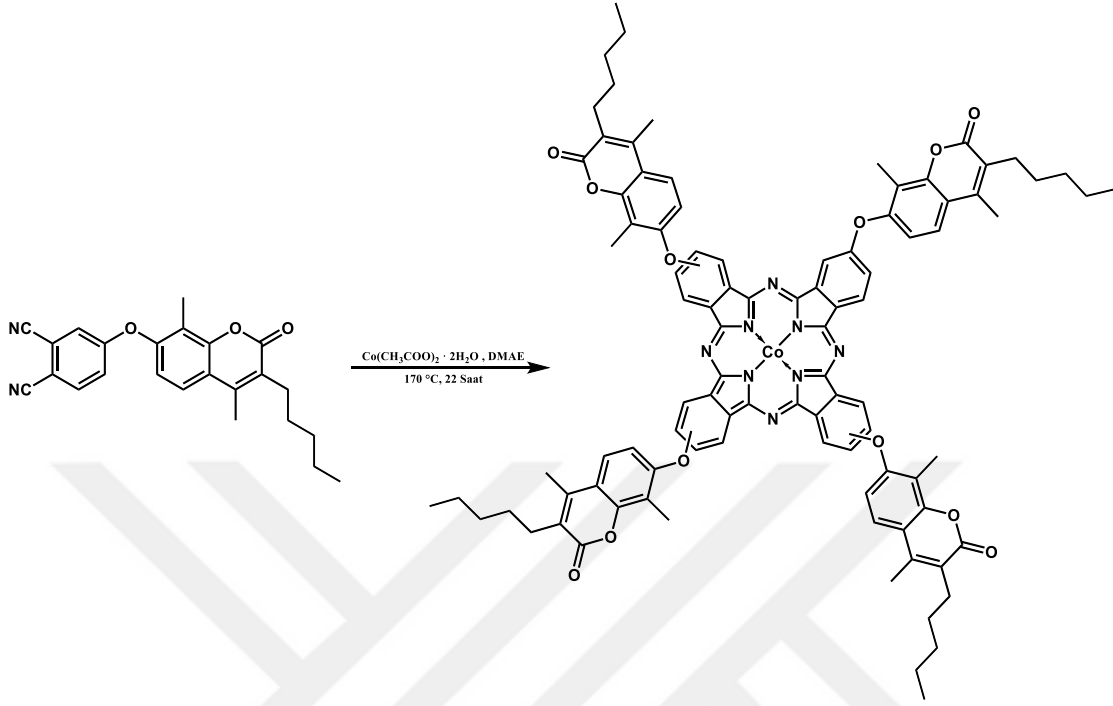
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanoçinko(II) (6) bileşiğinin kloroform içerisindeki  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 679 nm'de maksimum absorpsiyon bandı (Q bandı), 325 nm'de B bandı gözlenmiştir.



**Şekil IV.19.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oxi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanoçinko(II) (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

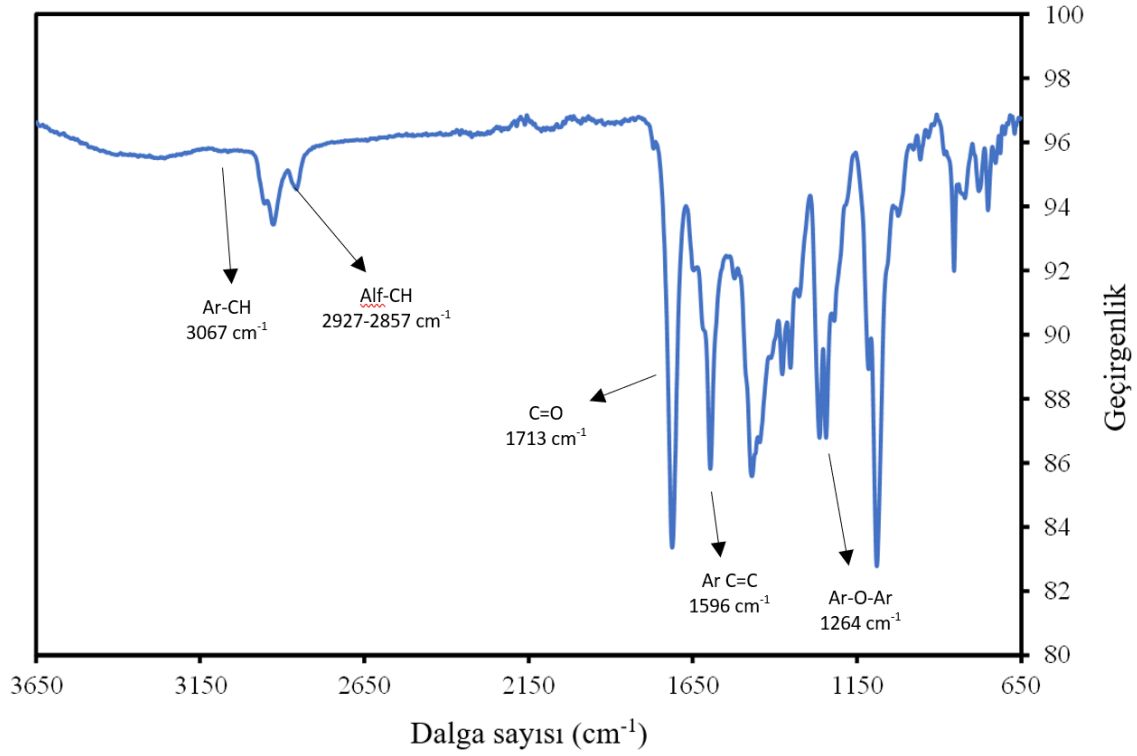
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oxi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanoçinko(II) (6) bileşiğinin organik solventlerdeki absorpsiyonlarında DMSO haricinde agregasyon oluşmadığı ve ftalosiyanın bileşiğinin çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu görülmektedir.

**IV.1.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatokobalt(II) sentezi (7)**



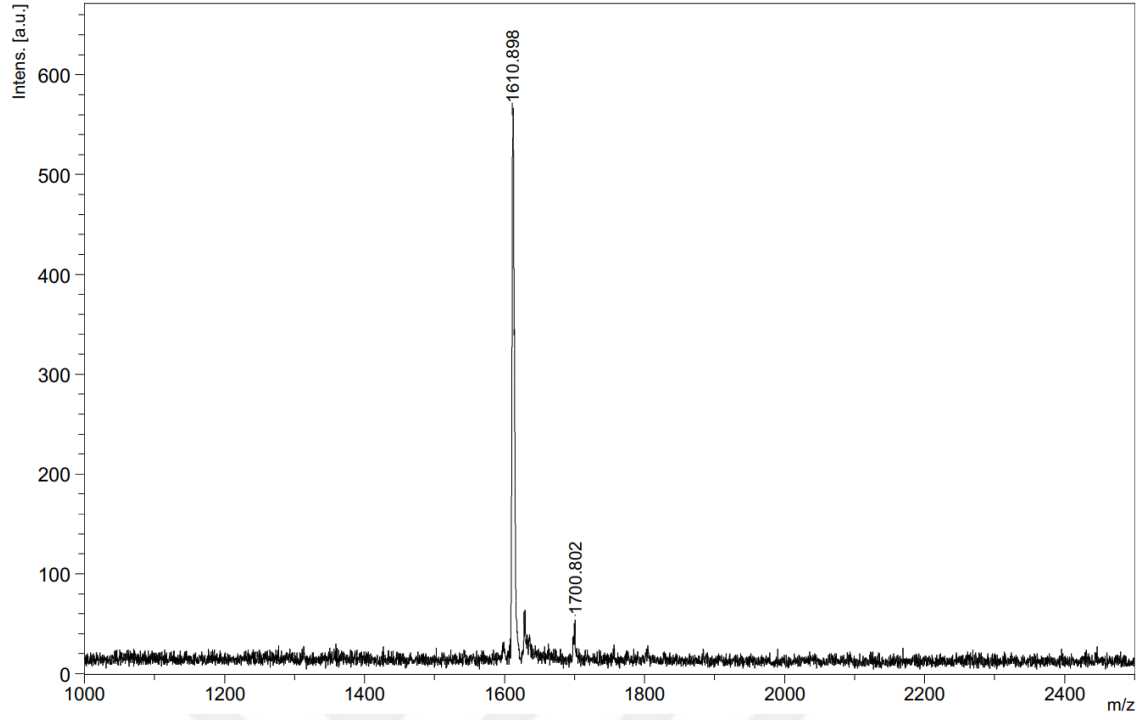
**Şekil IV.20.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatokobalt(II) (7) bileşiğinin sentezi.

0,1 g (2,68 mmol) 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4), 2,5 mL N,N-dimetiletanolamin (DMAE), 3 damla DBU (1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en) ve 0,012 g (0,04 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 30 saat boyunca  $170^\circ\text{C}$  sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyonun sonlanıp sonlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüj ile ayrıldı. Dekantasyon ile sıvı kısmı ayrıldıktan sonra katı kısım iyice kurutuldu. Elde edilen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatokobalt(II) (7), asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi organik çözücülerde yıkandı. Bileşiğin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğundan, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Reaksiyon verimi %32,2 (0,031 g) olarak hesaplandı.



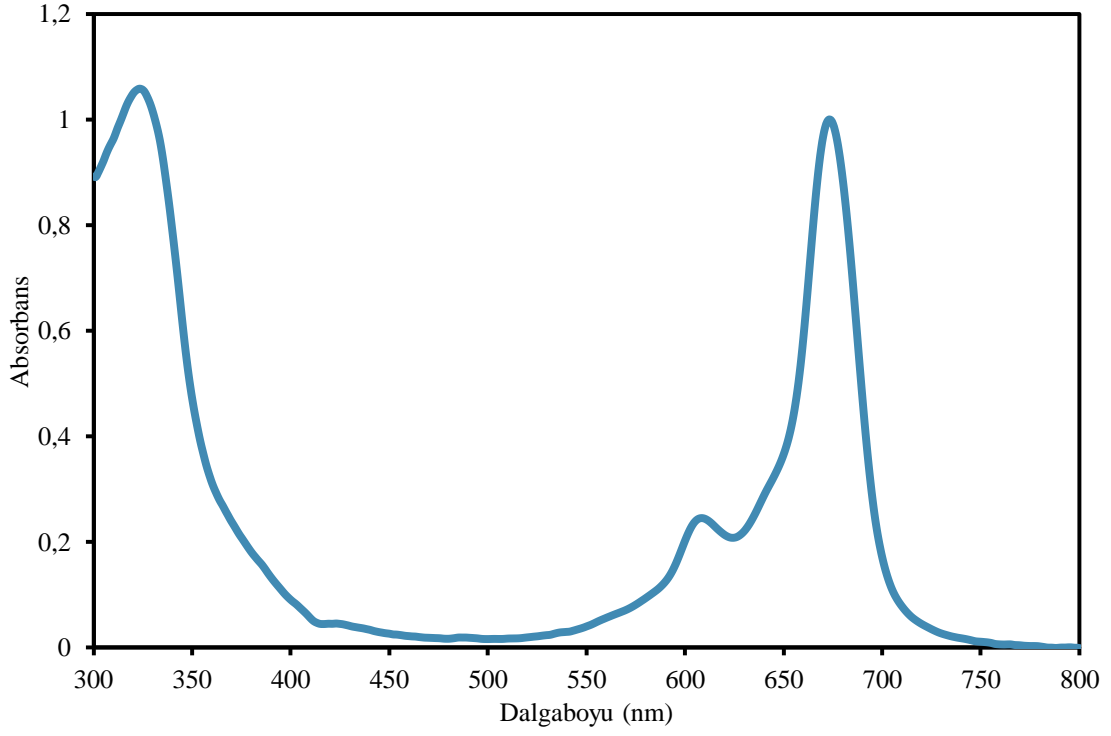
**Şekil IV.21.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3067 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-CH, 2927-2857 cm<sup>-1</sup>'de alifatik-CH, 1713 cm<sup>-1</sup>'de lakton-C=O, 1596 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-C=C, 1264 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-O-Ar pikleridir. 2232 cm<sup>-1</sup>'deki nitril pikinin kaybolması, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



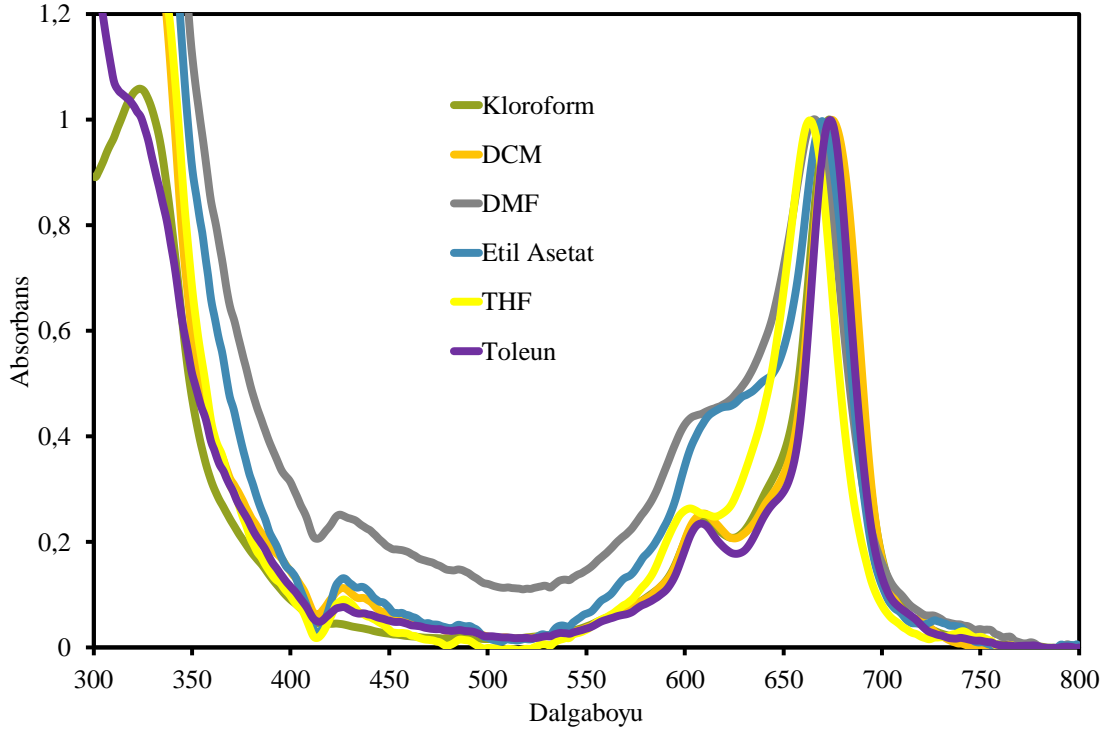
**Şekil IV.22.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatokobalt(II) (**7**) bileşğinin CHCA matriksindeki kütle spektrumu.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatokobalt(II) (**7**) bileşğinin kütle spektrumunda 1610.898 m/z değerinde  $[M]^+$  pikinin gözlenmesi hedef ürünün oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil IV.23.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (**7**) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

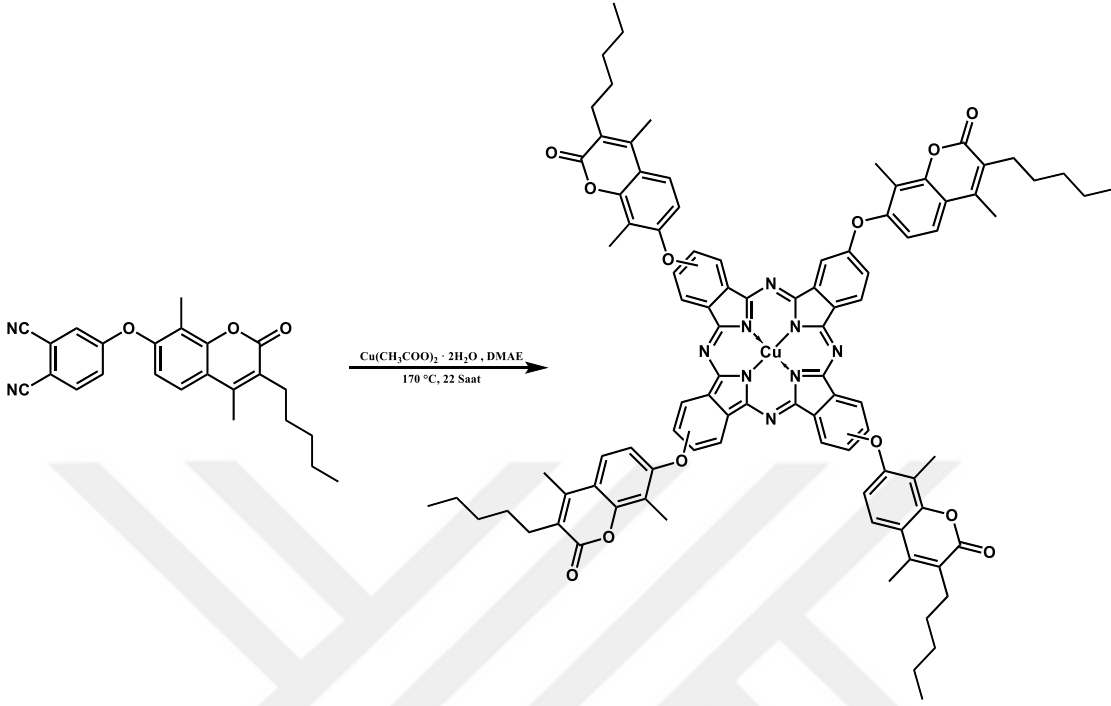
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (**7**) bileşiğinin kloroform içerisindeki  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 675 nm'de maksimum absorpsiyon bandı (Q bandı), 326 nm'de B bandı gözlenmiştir.



**Şekil IV.24.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (**7**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu. (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

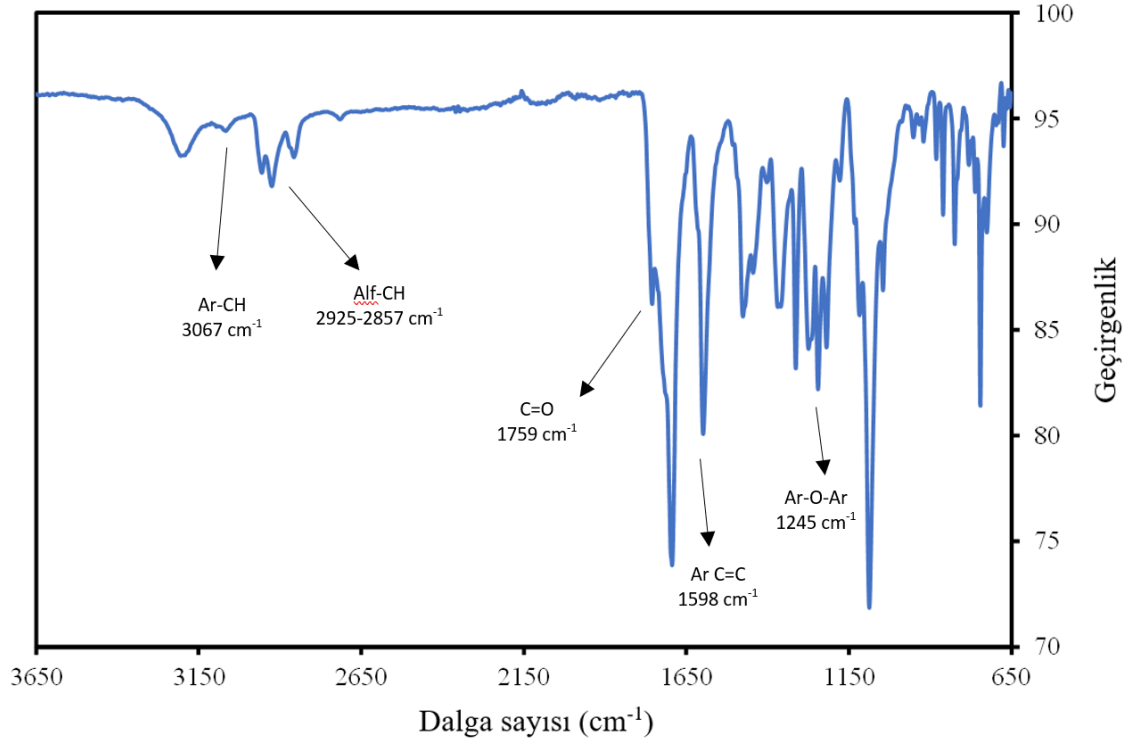
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (**7**) bileşiğinin organik solventlerdeki absorpsiyonlarında etil asetat ve DMF haricinde (hafif düzeyde agregasyon) agregasyon oluşmadığı ve ftalosiyanin bileşiğinin çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu görülmektedir.

**IV.1.8.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin]  
ftalosiyaniatobakır(II) sentezi (8)**



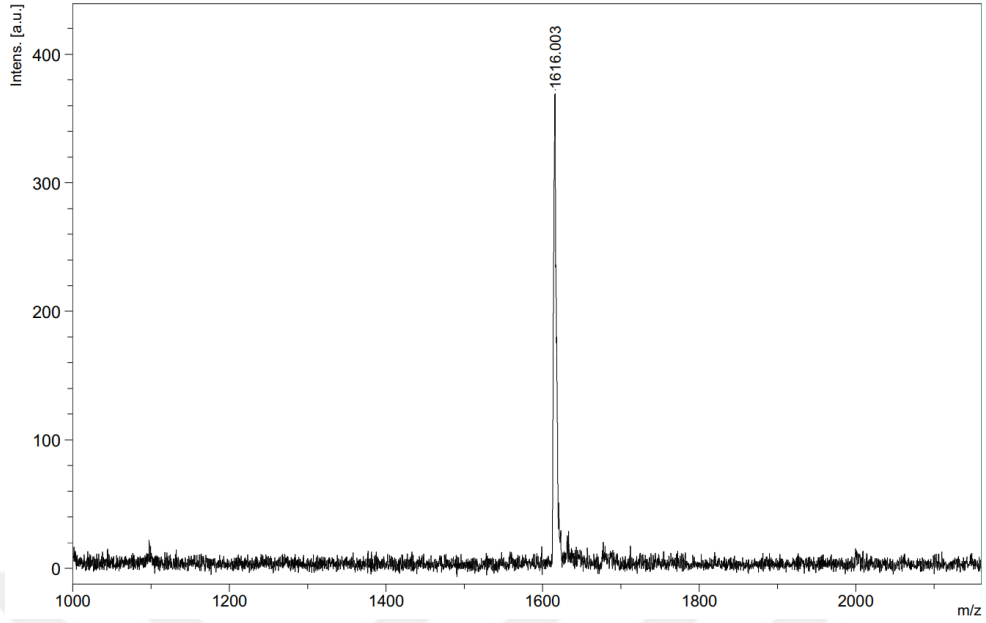
**Şekil IV.25.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatobakır(II) (8) bileşiğinin sentezi.

0,1 g (2,68 mmol) 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4), 2 mL N,N-Dimetiletanolamin (DMAE) ve 0,05 g (0,27 mmol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 24 saat boyunca 150°C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyonun sonlanıp sonlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüj ile ayrıldı. Dekantasyon ile sıvı kısmı ayrıldıktan sonra iyice kurutuldu. Elde edilen 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaniatobakır(II) (8), asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi organik çözücülerde yıkandı. Bileşiğin içinde istenmeyen bazı safsızlıklar olduğundan, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Reaksiyon verimi %40,6 (0,039 g) olarak hesaplandı.



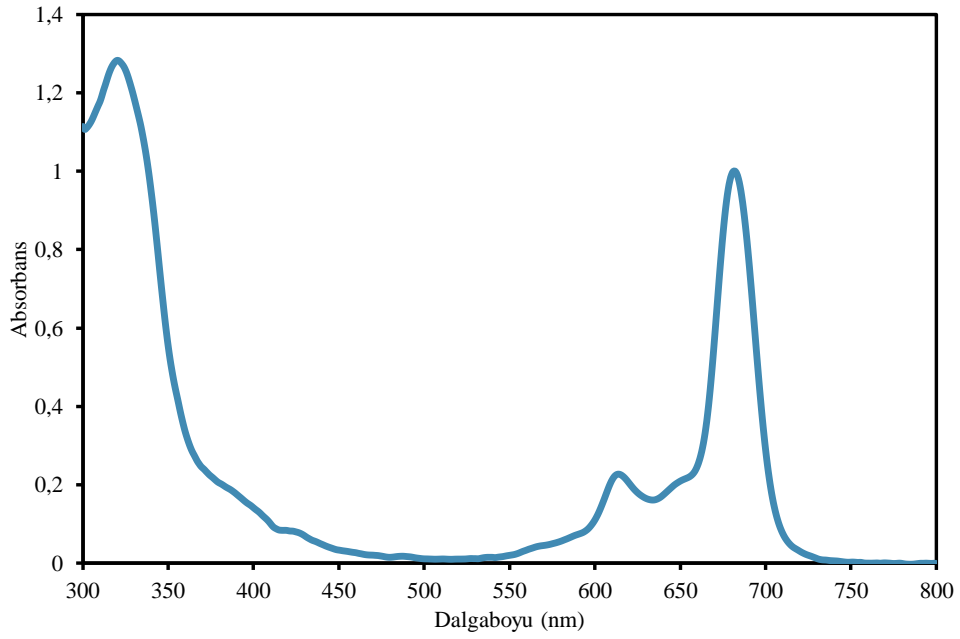
**Şekil IV.26.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3067  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik-CH, 2925-2857  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik-CH, 1759  $\text{cm}^{-1}$ 'de lakton-C=O, 1598  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik-C=C, 1245  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Ar-O-Ar pikleridir. 2232  $\text{cm}^{-1}$ 'deki nitril pikinin kaybolması, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



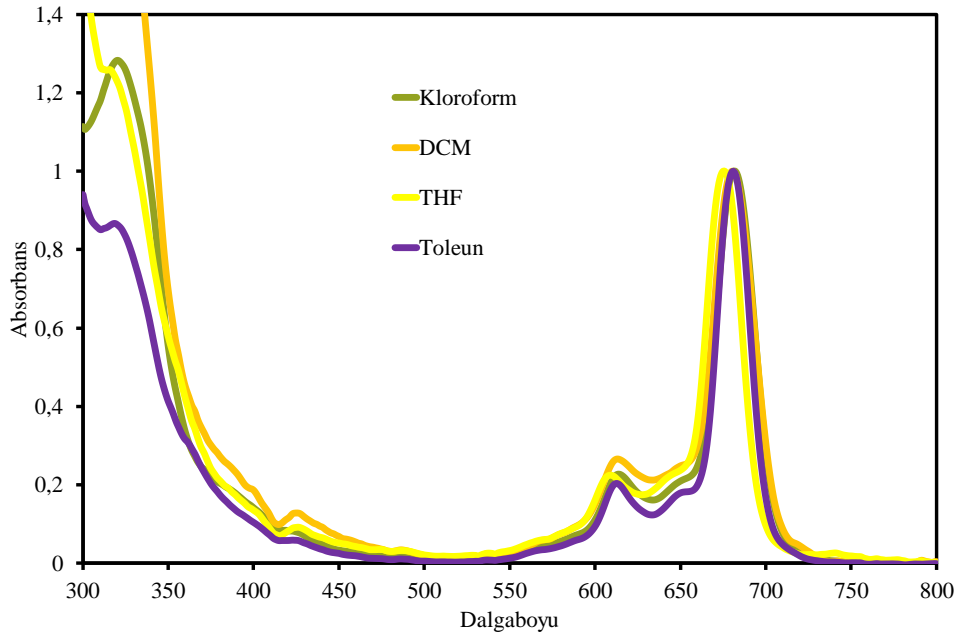
**Şekil IV.27.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin CHCA matriksindeki kütle spektrumu.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin kütle spektrumunda 1610.898 m/z değerinde  $[M]^+$  pikinin gözlenmesi hedef ürünün oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil IV.28.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatobakır(II) (**8**) bileşiğinin kloroform içerisindeki  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Visible spektrumunda 683 nm’de maksimum absorpsiyon bandı (Q bandı), 323 nm’de B bandı gözlenmiştir.



**Şekil IV.29.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanatobakır(II) (**8**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumu (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyanatobakır(II) (**8**) bileşiğinin organik solventlerdeki absorpsiyonlarında agregasyon oluşmadığı ve ftalosiyanın bileşiğinin çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu görülmektedir.

#### IV.1.9. Filmlerin dc Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Hazırlanması

Sentezlenen **CoPc (7)**, **CuPc (8)**, ve **ZnPc (6)** numaralı bileşikler belirli bir konsantrasyonda THF (Tetrahydrofuran, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) içinde oda sıcaklığında homojen olarak çözüldü. Elde edilen çözelti, elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için cam üzerine yapılan ve her biri 100 µm genişlikte 10 çift altın elektroda sahip Interdigital Transduser (IDT) üzerine damlatma yöntemiyle kaplandı. Çözücünün buharlaşmasıyla, sentezlenen moleküllerin ince filmleri IDT üzerinde elde edilmiş oldu. Filmlerin tekrarlanabilirliği, farklı zamanlarda aynı şekilde yapılan filmlerin dc iletkenliğinin değişimi incelenerek belirlendi. Altı aylık bir süreçte hem zaman hem de filmin tekrarlanamama potansiyelinden kaynaklanan dc iletkenlikteki değişimler maksimum %7 olarak belirlendi.

#### IV.1.10. Filmlerin dc İletkenlik Ölçümleri

Filmlerin dc iletkenliği, vakumlanabilir ve sıcaklık kontrollü, alüminyum bir hücrede karanlık ortamda alınmıştır. Ölçümler vakum ortamında (<10<sup>-2</sup>mbar), 295 K - 523 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Filmlere -1 ve 1 volt aralığında 50 mV artışlarla dc gerilimler uygulanarak, filmlerden geçen akım değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Filmlerin dc iletkenlikleri akım-gerilim (I-V) grafiklerinin eğimleri ve Denklem (1) kullanılarak belirlenmiştir.

$$\sigma_{dc} = \left( \frac{I}{V} \right) \left( \frac{d}{(2n-1)lh} \right) \quad (1)$$

Bu denklemde,  $n$ , elektrot çifti sayısı;  $d$ , elektrotlar arası mesafe;  $h$ , elektrotların kalınlığı;  $l$  elektrotların üst üste gelen (overlap) kısımlarının uzunluğudur.

#### IV.1.11. Teorik Hesaplamalar

Teorik hesaplamalar ve görselleştirmeler için Gaussian09 [86] ve GaussView6.0 [87] programları kullanıldı. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-8**) geometri optimizasyonu ve frekans analizleri için, B3LYP temel setinin (Becke-3-Lee-Yang-Parr fonksiyonel korelasyon) [88-90] 6-31G(d,p) teori seviyesinde (Metaller için LANL2DZ), Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu kullanılmıştır. Geometri optimizasyonu ve frekans analizi gaz fazında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenmiş ftalosiyanın enerji hesaplamaları ayrıca Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (TD-DFT) B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde (Metaller için LANL2DZ) hesaplanmıştır. Çözücünün bileşikler üzerindeki etkilerini araştırmak için gaz fazındaki enerji hesaplamaları THF'de tekrarlanmıştır. SCF yoğunluk matrisi kullanılarak elektron yoğunluk yüzeyleri görselleştirilmiştir. Teorik hesaplama değerleri ftalosiyanın deneysel verileriyle karşılaştırılmıştır.

### 3. BULGULAR VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, 2-metilrezorsinol ve 2-pentil-asetoasetat bileşiklerinden 7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**4**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu kumarin bileşiğinin de 4-nitroftalonitril bileşiğiyle nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu vermesi sonucu 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiği sentezlenmiştir.

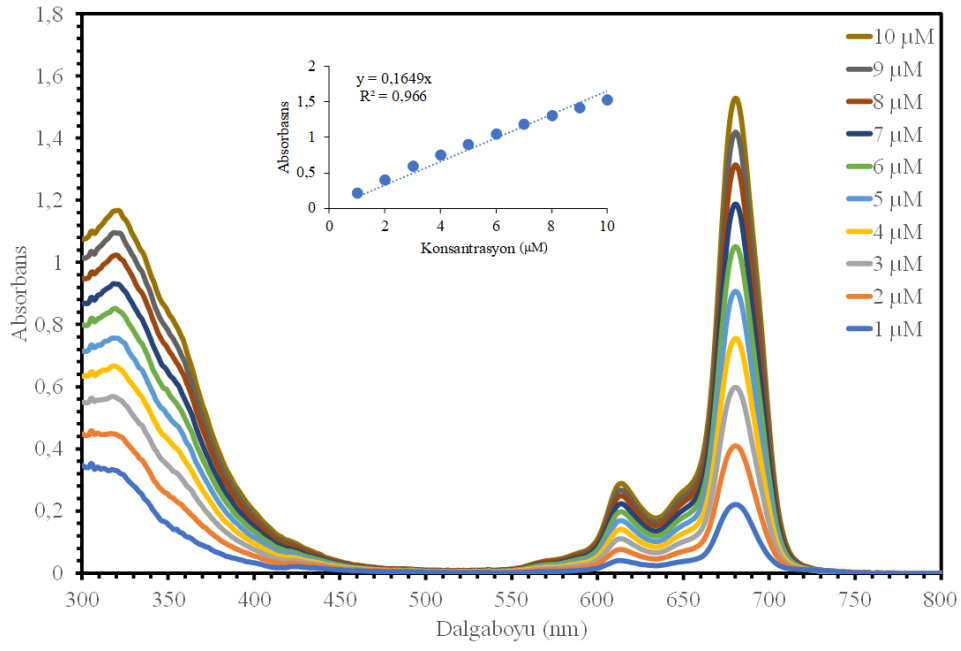
7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (**5**) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**6**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninato kobalt(II) (**7**) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninato bakır(II) (**8**) bileşikler sentezlenmiş, saflaştırılmış ve FT-IR, UV-Görünür bölge, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MALDI-TOF spektroskopi cihazlarıyla yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlenen farklı metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-8**) farklı çözücülerdeki çözünürlük, farklı derişimlerdeki agregasyon, elektriksel iletkenlik ve teorik özellikleri incelenmiştir.

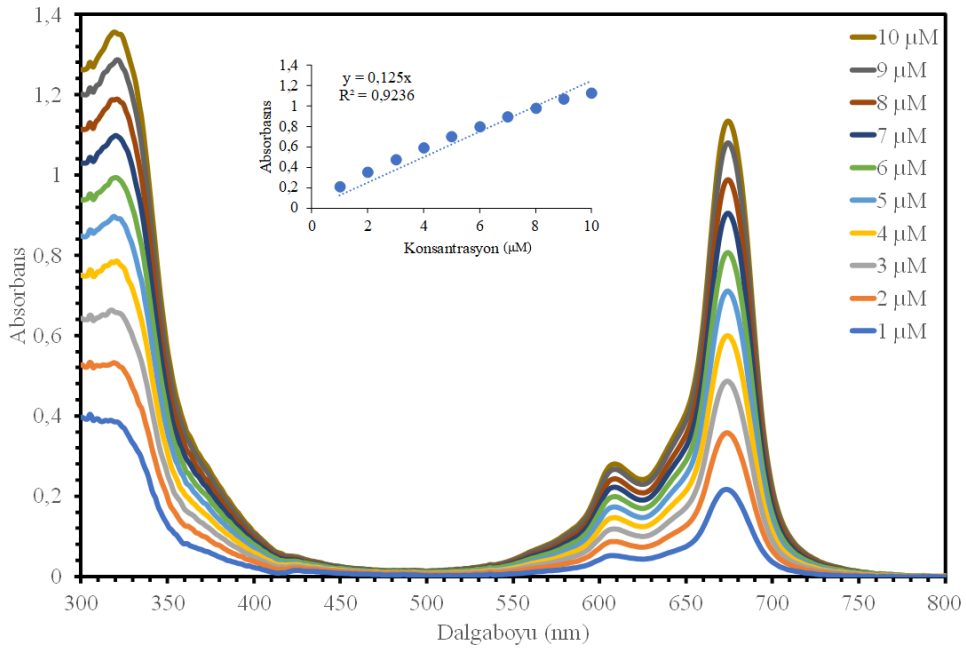
#### V.1. Deneysel sonuçlar

##### V.1.1. Sentezlenen metalli kumarin-ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon özelliklerinin incelenmesi

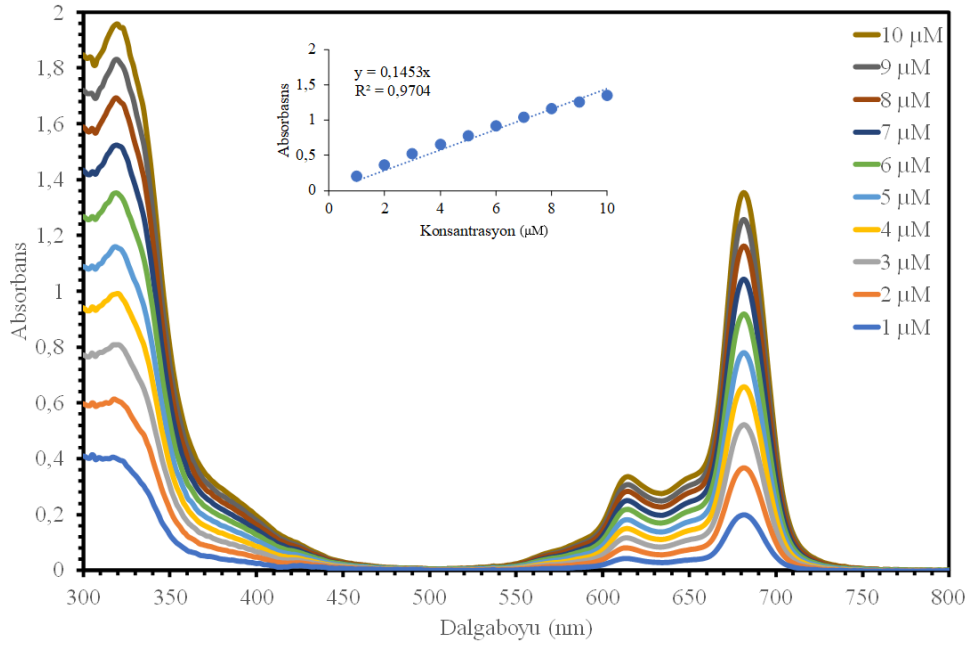
Agregasyon ölçümleri, metalli kumarin-ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-8**) kloroform çözücüsü içerisinde derişikten seyreltiğe doğru ( $1 \times 10^{-5} \text{M} \rightarrow 1 \times 10^{-6} \text{M}$ ) farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyonları ölçülerek yapılmıştır. Oluşturulan UV-vis verileri incelendiğinde, (**6-8**) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin kloroform içerisinde agregasyona uğramadıkları görülmüştür.



Şekil IV.1. (6) bileşiminin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.



Şekil V.2. (7) bileşiminin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.

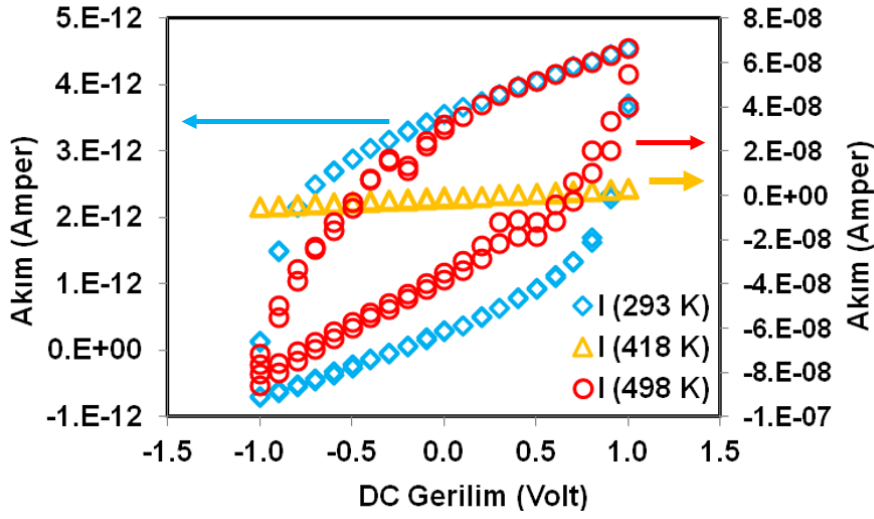


**Şekil V.3. (8) bileşiğinin kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları.**

### 3.1.1. DC İletkenlik Sonuçları

ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) numaralı bileşiklere ait filmlerin dc iletkenliği vakum ortamında ( $<10^{-2}$  mbar) ve sıcaklık kontrollü, alüminyum bir hücrede karanlık ortamda yapılmıştır. Ölçümler, 295 K - 523 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Filmlere -1 ve 1 volt aralığında 50 mV artışlarla dc gerilimler uygulanarak, filmlerden geçen akım değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Filmlerin dc iletkenlikleri, akım-gerilim (I-V) grafiklerinin eğimleri ve Denklem (1) kullanılarak belirlenmiştir.

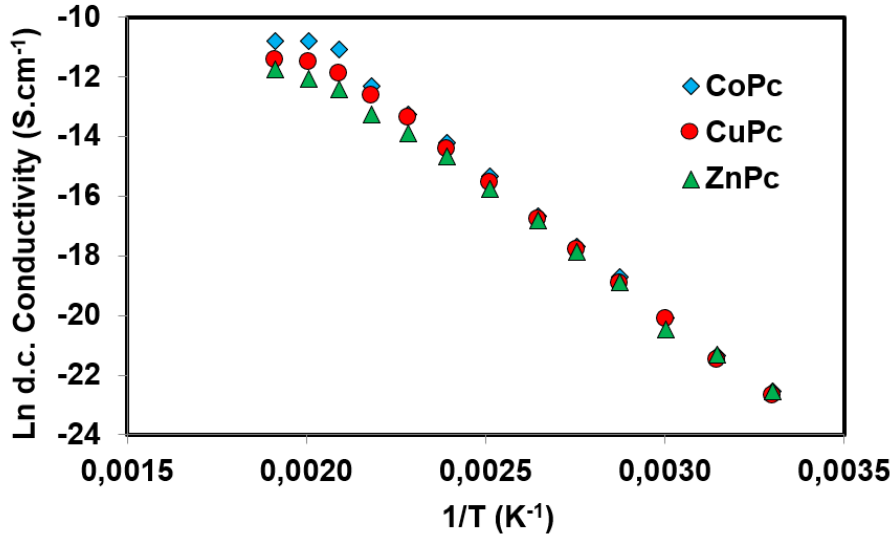
ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) numaralı bileşiklere ait filmlerin dc iletkenlikleri 295 K sıcaklığında, sırasıyla  $1.62 \times 10^{-10}$  S/cm,  $1.43 \times 10^{-10}$  S/cm ve  $1.64 \times 10^{-10}$  S/cm, olarak belirlenmiştir. Bu iletkenlik değerleri 523 K sıcaklığında sırasıyla,  $2.05 \times 10^{-5}$  S/cm,  $1.10 \times 10^{-5}$  S/cm ve  $7.88 \times 10^{-6}$  S/cm, değerlerine yükselmiştir. Bir örnek olarak, ZnPc (6) filminin 293 K, 418 K ve 523 K sıcaklıklarındaki I-V karakteristikleri Şekil V.4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, düşük ve yüksek sıcaklıktaki I-V grafiklerinde histerezis etkisi gözlenmektedir. Benzer davranış, CoPc (7) ve CuPc (8) filmlerin I-V karakteristiklerinde de görülmektedir.



**Şekil V.4.** ZnPc (6) filmin 293 K, 418 K ve 498 K sıcaklıklarında vakum ortamında ve karanlıktaki I-V grafikleri (293 K sıcaklığındaki grafik sol eksenini, diğerleri sağ eksenini kullanıyor)

ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) numaralı bileşiklere ait filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (293 K - 523 K) değişimi Şekil 3.5.'de verilmiştir. Bileşiklerin filmleri, 293 K ile 418 K arasında aynı sıcaklıklarda, hemen hemen eşit iletkenlik değerleri gösterdi. Ancak  $T > 418$  K için, CoPc filmi, diğerlerinden daha yüksek iletkenlik sergiledi. Hesaplanan dc iletkenlik değerleri, yayımlanan diğer Pc moleküllerinin dc iletkenlik değerleriyle uyum içindedir [91,92].

Denklem 2 ile temsil edilebilecek ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi, sentezlenen moleküllerin yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir. ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) numaralı bileşiklerin filmleri,  $T \leq 478$  K ve  $T > 478$  K olmak üzere iki farklı doğrusal bölge ile tasvir edilebilir. Her bir doğrusal bölge farklı bir aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Düşük sıcaklık bölgesi, katkılı iletme karşılık gelirken, yüksek sıcaklık bölgesi katkısız iletme karşılık gelmektedir. Düşük sıcaklık bölgesindeki iletimin davranışının, filmlerin kaplanması esnasında absorplanan oksijen moleküllerinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Absorplanan oksijen, yasak bant aralığında yeni akseptör seviyelerine neden olabilir. Bazı organik moleküller için benzer davranışlar daha önce bildirilmiştir. Bu davranış yazarlar tarafından emilen oksijenin tükenmesi şeklinde yorumlanmıştır [91-94].



Şekil V.5. ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (293 K - 523 K ) değişimi (Arrheniusplot)

Şekil V.5.'de verilen dc iletkenliğin sıcaklıkla değişimi, Arrhenius denklemi (Denklem 2) ile ifade edilebilir.

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (2)$$

burada,  $\sigma_0$ , dc iletkenlik katsayısı;  $E_A$ , aktivasyon enerjisi; k, Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri ( $T \leq 478$  K) aşağıdaki Tablo 3.1.'de verilmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, yayımlanan diğer Pc moleküllerinin aktivasyon enerjisi değerleriyle (0.6 – 0.9 eV) ile uyum içindedir [95-97].

**Tablo 3.1. ZnPc (6), CoPc (7) ve CuPc (8) filmlerin Aktivasyon Enerjileri ( $E_A$ )**

Bileşik	$E_A$ (eV) $T \leq 478$ K
CoPc (7)	0.82
CuPc (8)	0.79
ZnPc (6)	0.74

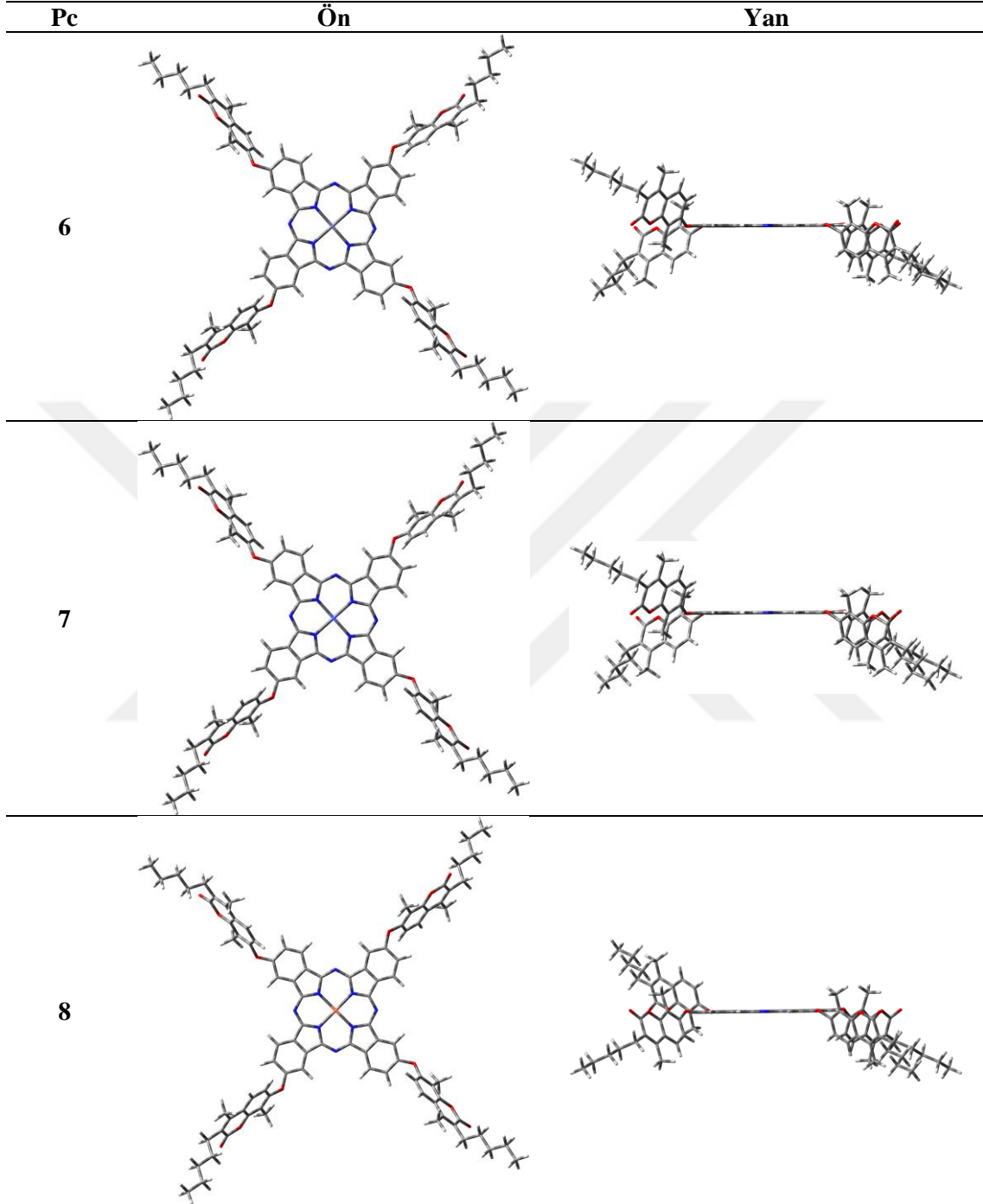
### 3.1.2. Teorik hesaplamalar

Ftalosiyenin geometri optimizasyonlarında çinko, kobalt ve bakır metalleri, ftalosiyenin boşluğuna oturmuş ve yapı düzlemsel olmuştur. Düzlemsel metal, ftalosiyenin kavitesine daha sıkı tutunur ve yapı daha kararlı hale gelir. Yapının kararlı hale gelmesi band boşluğunu daraltmaktadır. Benzen halkasına bağlı dönebilir bağlar sebebiyle kumarin süstitüe ftalosiyenin periferel konumlarından yaklaşık 90° açıyla dönmüştür.

Periferel kumarin süstitüe ftalosiyenin bileşikleri (6-8) için termokimyasal değerler çok benzerdir. Çinko, kobalt ve bakır ftalosiyenin enerji boşluğu, kutuplaşabilirlik, iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, dipol momenti, elektronegatiflik, elektrofiliklik indeksi, sertlik ve yumuşaklık değerleri Tablo 3.1'te verilmiştir. Ftalosiyenin bileşiklerinin değerleri, genel itibariyle birbirine yakındır.

Ftalosiyenin işgal edilen en yüksek moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri gaz fazında hesaplandı. Periferel kumarin süstitüe çinko ftalosiyenin (6) bileşiği, en dar enerji boşluğuna sahiptir ( $E_{GAP} = 2.145$  eV). Bakır ftalosiyenin (7) bileşiğinin band boşluğu neredeyse çinko ftalosiyeninle aynıdır ( $E_{GAP} = 2.146$  eV). En geniş band boşluğu ise kobalt ftalosiyenin (8) bileşiğine aittir ( $E_{GAP} = 2.193$  eV). Çinko, bakır ve kobalt atomlarının periyodik tablodaki sırasıyla band boşlukları sıralaması arasında anlamlı bir korelasyon görülmüştür ( $E_{GAP}^{Co} > E_{GAP}^{Cu} > E_{GAP}^{Zn}$ ).

**Tablo 3.2.** Periferel ftalosiyenin bileşiklerinin (6-8) optimize edilmiş geometrisinin ön ve yan görünümü.



Sentezlenen bileşiklerin elektron yoğunluk yüzeyi, SCF yoğunluk matrisi kullanılarak görselleştirildi. Yüzeydeki renklerin anlamı; kırmızı bölge zengin elektron (elektronegatif), yeşil-beyaz bölgeler-nötr ve mavi bölgeler-elektron eksikliği (elektropozitif) şeklindedir. Bölgesel olarak renk dağılımı tüm ftalosiyeninler için aynıdır.

Ftalosiyenin iskelet yapısı üzeri incelendiğinde, mezo konumları ( $-N=$ ) zayıf elektronegatifdir. Göbekteki metaller ise elektropozitifdir fakat çinko metali diğer iki metale kıyasla daha yoğun mavi renge sahiptir. Sübstitüentler ve ftalosiyenin bileşiği arasındaki köprü olan oksijen köprüsü de eşleşmemiş elektronlardan dolayı zayıf elektronegatifdir. Kumarin sübstitüenti incelendiğinde, lakton karbonili, doymamış bir yapı olduğundan dolayı kumarin halkasına göre yoğun şekilde elektronegatifdir ve non-kovalent bağ yapabilme özelliğine sahiptir. Kumarin üzerindeki metaller zayıf elektronegatif ve halkalara bağlı hidrojenler ise nötrdür.

Ftalosiyenler (**6-8**) için titreşim frekansı analizi gerçekleştirilmiş ve hesaplanan FT-IR spektrumları destek bilgilerinde deneysel FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Tüm teorik FT-IR spektrumları deneysel FT-IR spektrumları ile birebir örtüşmektedir.

**Tablo 3.3.** Gaz fazında B3LYP/GEN [C,H,O,N atomları için 6-31g(d,p) ve Zn, Co, Cu metalleri için LANL2DZ] teori seviyesi ile ftalosiyenlerin (**6-8**) hesaplanan termokimyasal değerleri.

Bileşik	Elektronik Enerji ( $\mathcal{E}_0$ )	Sıfır-noktası Enerjisi ( $\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_{ZPE}$ )	Termal Enerji Doğrulaması ( $\mathcal{E}_0 + E_{tot}$ )	Termal Entalpi Doğrulaması ( $\mathcal{E}_0 + H_{corr}$ )	Termal Serbest Enerji Doğrulaması ( $\mathcal{E}_0 + G_{corr}$ )
<b>6</b>	-5117.84	-5116.19	-5116.08	-5116.08	-5116.36
<b>7</b>	-5197.36	-5195.71	-5195.60	-5195.60	-5195.88
<b>8</b>	-5248.39	-5246.74	-5246.63	-5246.63	-5246.91

$E_{tot}$ -Toplam iç termal enerji,

$C_{tot}$ -Toplam sabit hacim ısı kapasitesi,

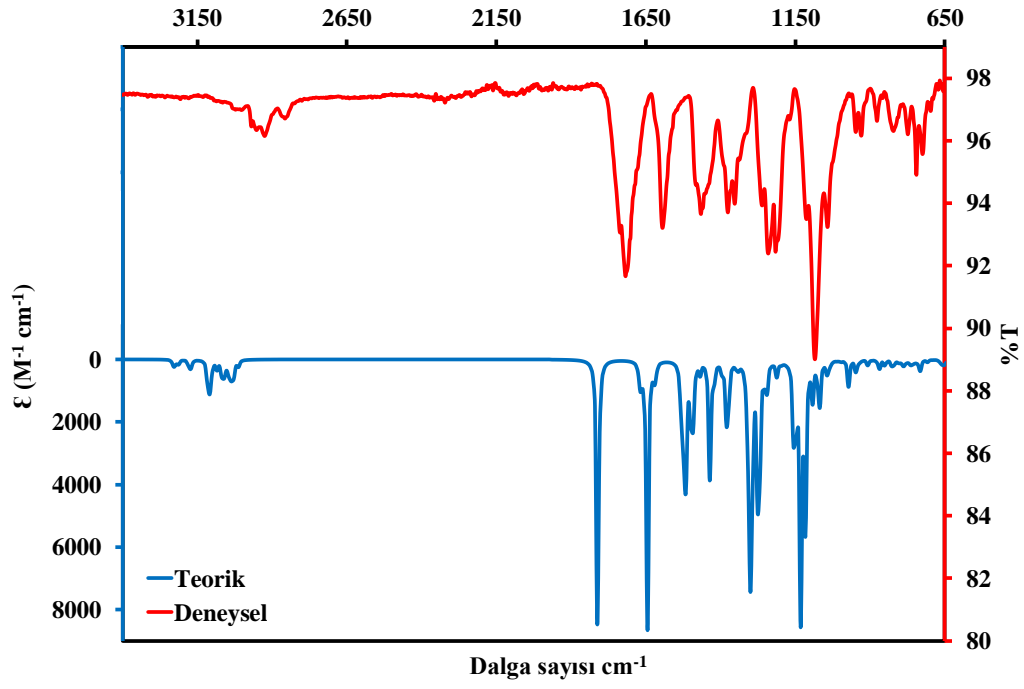
$S_{tot}$ -Toplam entropi,

$G_{corr}$ -Gibbs serbest enerjisi doğrulaması,

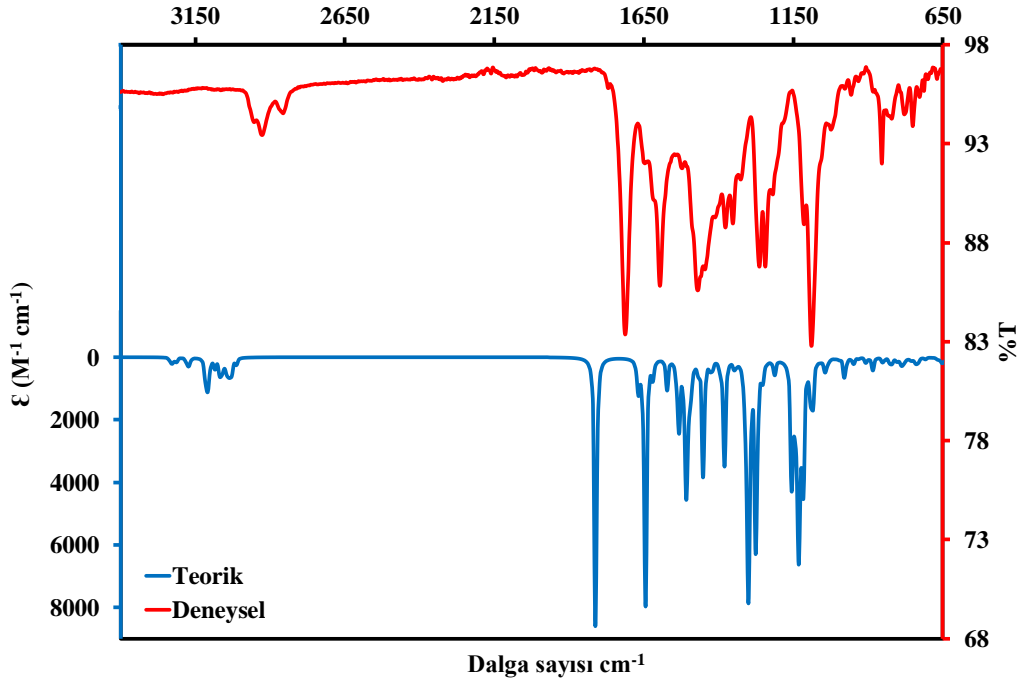
$H_{corr}$ -Entalpi doğrulaması.

Tablodaki tüm birimler Hartree'dir (a.u. = Atomik birim, atomicunits).

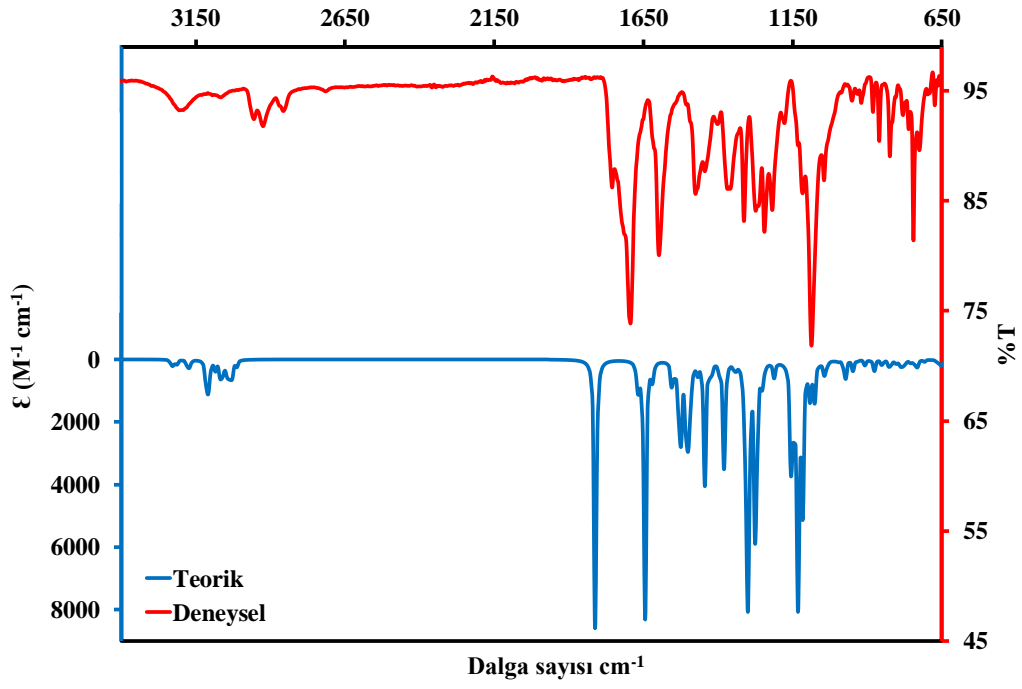
1 Hartree = 627.509 kcal mol<sup>-1</sup>



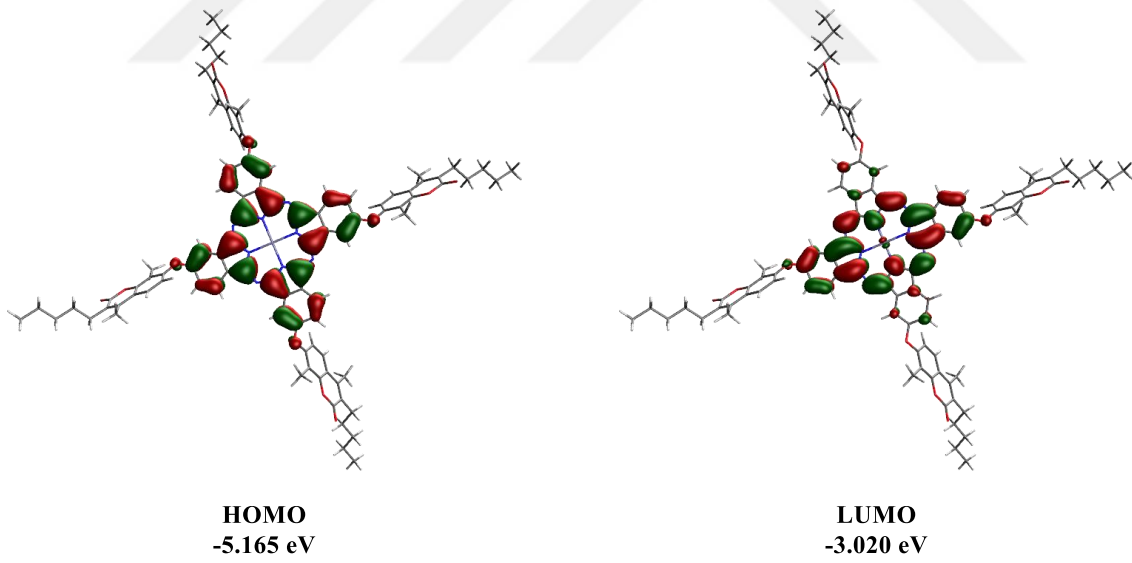
Şekil V.6. (6) bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.



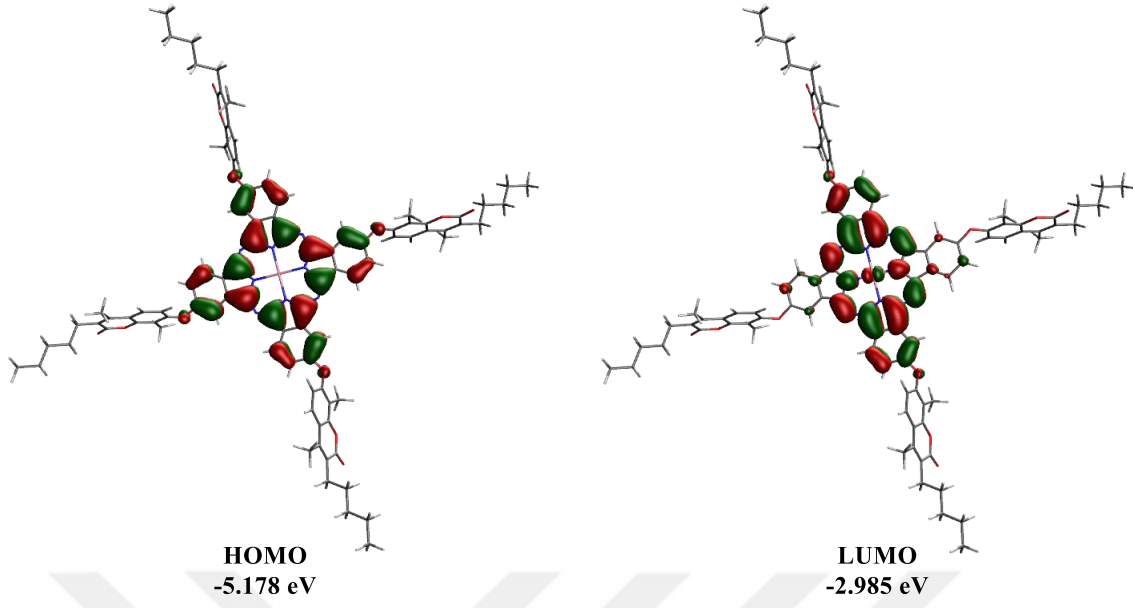
Şekil V.7. (7) bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.



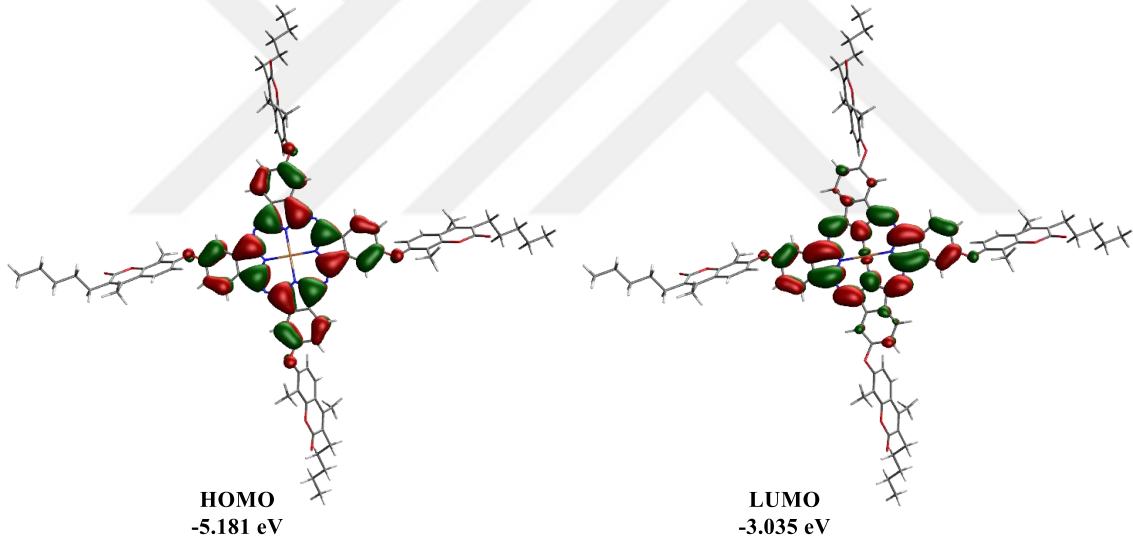
Şekil V.8. (8) bileşiğinin frekans analizi ile elde edilen teorik FT-IR spektrumu ve deneysel spektrum ile karşılaştırması.



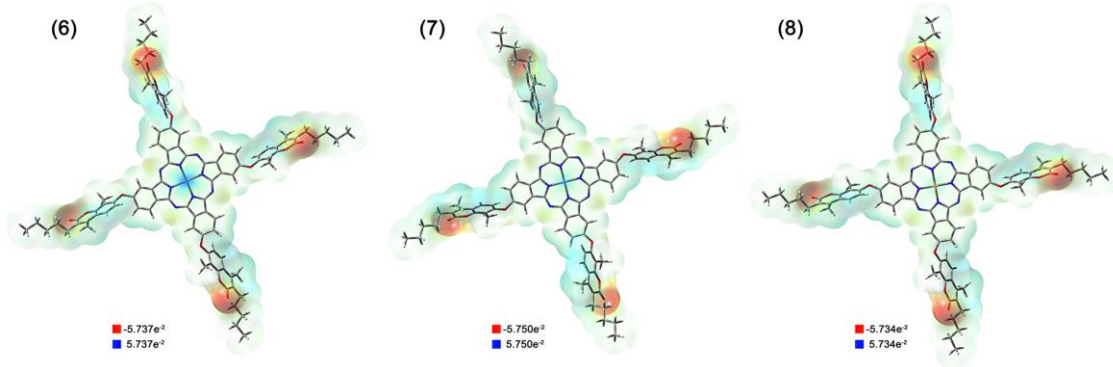
Şekil V.9. (6) bileşiğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.



Şekil V.10. (7) bileşğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.



Şekil V.11. (8) bileşğinin HOMO ve LUMO molekül orbitalleri gösterimi.



Şekil V.12. (6-8) bileşiklerinin elektron yoğunluk yüzeyleri gösterimi.

**Tablo 3.4.** Gaz fazında B3LYP/GEN [C,H,O,N atomları için 6-31g(d,p) ve Zn, Co, Cu metalleri için LANL2DZ] teori seviyesi ile ftalosiyanınların (6-8) hesaplanan elektrokimyasal değerleri.

Parametreler / Ftalosiyanınlar	(6)	(7)	(8)
LUMO ( $E_{LUMO}$ )	-5.165	-5.178	-5.181
HOMO ( $E_{HOMO}$ )	-3.020	-2.985	-3.035
Energy Gap ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ )	2.145	2.193	2.146
Dipol Moment ( $\mu$ )	6.731	6.447	6.730
Kutuplaşabilirlik ( $\alpha$ )	1654.452	1637.359	1648.587
İyonlaşmaPotansiyeli(IP)	3.020	2.985	3.035
ElektronAfinitesi(EA)	5.165	5.178	5.181
Elektronegatiflik( $\chi$ )	4.093	4.082	4.108
KimyasalSertlik( $\eta$ )	1.073	1.097	1.073
KüreselYumuşaklık ( $\sigma$ )	0.466	0.456	0.466
Elektrofilisiteİndeksi( $\omega$ )	7.806	7.595	7.864

$$\Delta E_{GAP} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$

$$EA = -E_{LUMO}$$

$$IP = -E_{HOMO}$$

$$\chi = (IP + EA)/2$$

$$\eta = (IP - EA)/2$$

$$\sigma = 1/(2\eta)$$

$$\omega = \chi^2/(2\eta)$$

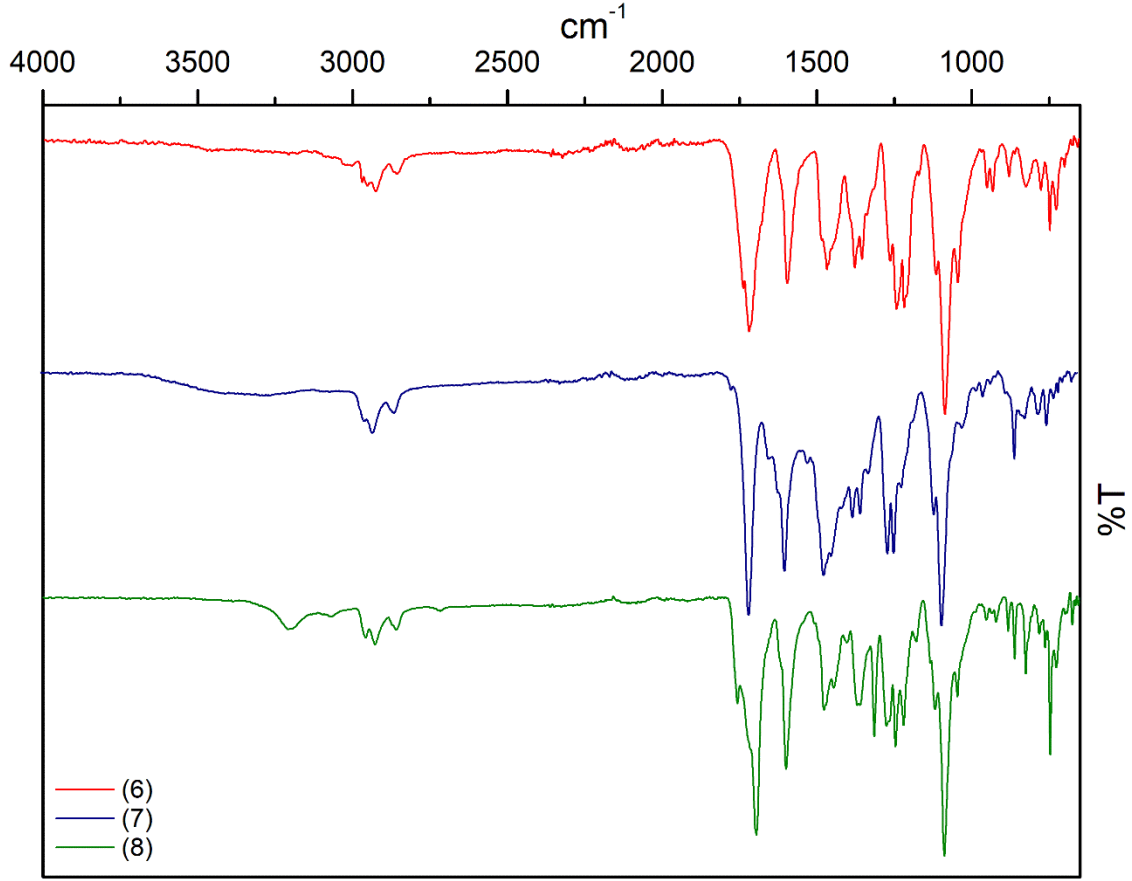
HOMO ve LUMO enerjisi, Band boşluğu, Kutuplaşabilirlik, İyonlaşma potansiyeli, Elektronafinitesi, Elektronegatiflik, Kimyasal sertlik, Küresel yumuşaklık ve Elektrofilisite indeksi birimi ElektronVolt'dur (eV). Dipol moment birimi Debye (D) 'dir.

### 3.2. Tartışma

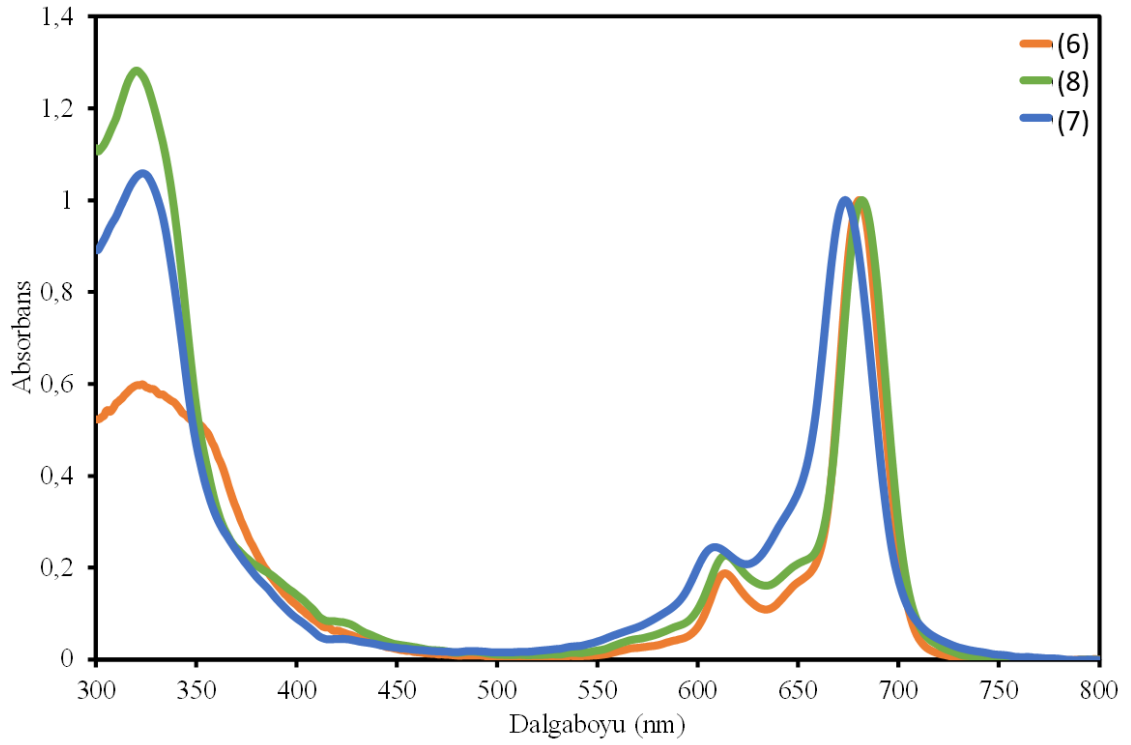
Bu tez çalışmasında, yeni kumarin, kumarinoftalonitril ve farklı metaller içeren 3 ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiş, saflaştırılmış ve yapıları karakterize edilmiştir.

Sentezlenen kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumunda -OH ve karbonil (=O) bandlarının görülmesi, kumarinoftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda karakteristik -C≡N pikinin görülmesi, kumarino-ftalonitril bileşiğinden elde edilen ftalosiyenin bileşiklerinin FT-IR spektrumunda ise nitril gruplarının kapanmasıyla nitril pikinin kaybolması, sentezlerin başarıyla gerçekleştiği hakkında ön fikir vermektedir.

Ftalosiyenin UV-vis spektrumunda  $\pi-\pi^*$  geçişleri sebebiyle oluşan 650-710 nm arasındaki Q bandı ve yine  $\pi-\pi^*$  geçişleri sebebiyle oluşan 300-350 nm arasındaki B bandının görülmesi, ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Kumarinlerin de 300-400 nm aralığında absorpsiyon yapmalarından dolayı kumarin-ftalosiyenin bileşiklerinin B bandlarının nispeten yüksek olması normal bir durumdur. MALDI-TOF kütle spektrometrisinde tüm ftalosiyeninler  $[M^+]$  tek pik sergilemiştir.

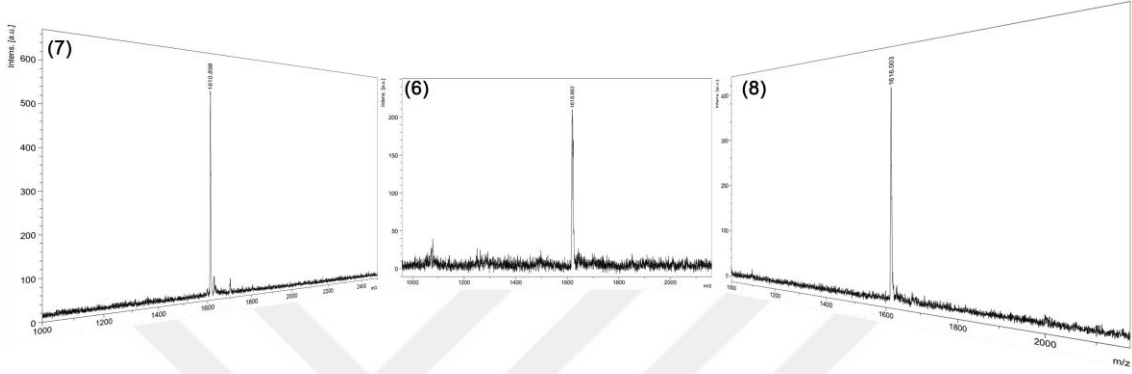


Şekil V.13. (6-8) bileşiklerinin kıyaslamalı FT-IR spektrumları.



Şekil V.14. (6-8) bileşiklerinin kloroformdaki UV spektrumları (Derişim =  $1 \times 10^{-5}$  M).

Metalli ftalosiyeninler metal farklı olarak kıyaslandığında, çinko ftalosiyenin 679 nm’de, kobalt ftalosiyenin 675 nm’de ve bakır ftalosiyenin 683 nm’de absorpsiyon vermiştir. Bakır ftalosiyenin bileşiği çinko ftalosiyenin bileşiğine göre 8 nm kırmızıya kaymış ve kobalt ftalosiyenin bileşiği çinko ftalosiyenin bileşiğine göre maviye kaymıştır.



Şekil V.15. (6-8) bileşiklerinin kıyaslamalı kütle spektrumları.

Metal olarak çinko, kobalt ve bakır seçilmesinin nedeni ise, bu geçiş metalleri elektroaktif metallerdir ve elektrokimyasal uygulamalarda oldukça talep görmektedir. Literatür araştırmaları sonucu bu bileşiklerden metalli ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmesiyle, elektriksel iletkenlikleri yüksek yarı iletken malzeme adayları elde edilmiştir.

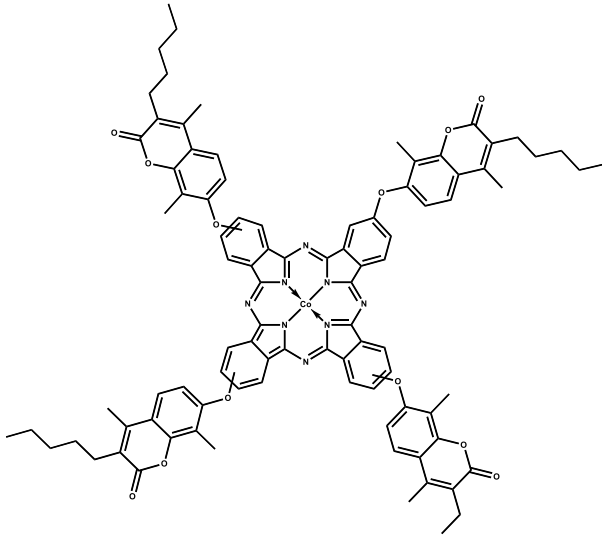
#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kumarin süstitüe çinko(II), kobalt(II) ve bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş, DC iletkenlik özellikleri incelenmiş ve teorik değerleri DFT metoduyla hesaplanmıştır. Elde edilen bileşikler UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve MALDI-TOF Kütle spektrometresi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ftalosiyanınların, kloroform ve diklorometan gibi asidik solventlerde agregasyon eğiliminde olmalarından dolayı agregasyon davranışları kloroform çözücüsünde incelenmiştir.

Sentezlenen kumarin süstitüe metalli ftalosiyanınlar (**6-8**), organik solventlerde iyi çözünürlük göstermiştir. Kloroformda incelenen tüm ftalosiyanınlar için H- veya J-agregasyon eğilimi görülmemiştir. Aynı periyot elementleri olan çinko, kobalt ve bakır geçiş metallerini içeren ftalosiyanın bileşikleri, benzer spektroskopik, iletkenlik ve teorik davranışlar göstermiştir. Bu özelliklerin bir sonucu olarak, bileşiklerin filmleri, 293 K ile 418 K arasında aynı sıcaklıklarda, hemen hemen eşit iletkenlik değerleri göstermiştir. Ancak  $T > 418$  K için, kobalt ftalosiyanın (**7**) filmi, çinko ve bakır ftalosiyanın bileşiklerinden daha yüksek iletkenlik sergilemiştir. Hesaplanan dc iletkenlik değerleri, literatürdeki diğer ftalosiyanın moleküllerinin dc iletkenlik değerleriyle uyum içindedir. Ftalosiyanınların (**6-8**) geometri optimizasyonu, titreşim frekansı analizleri ve moleküler enerji değerleri, DFT / TD-DFT hesaplama yönteminin B3LYP/6-31G(d,p)teori seviyesinde incelenmiştir.

## Sentezlenen özgün bileşiklerin kimyasal yapıları

Şekli	Adı
	<b>7-Hidroksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (4)</b>
	<b>7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetil-3-pentilkumarin (5)</b>
	<b>2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatoçinko (II) (6)</b>
	<b>2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-pentilkumarin] ftalosiyaninatokobalt(II) (7)</b>



**2(3),9(10),16(17),23(24)-  
Tetrakis[7-oksi-4,8-dimetil-3-  
pentilkumarin]  
ftalosiyaninatobakır (II) (8)**



## KAYNAKÇA

- [1] Venugopala, K. N., Rashmi, V., Odhav, B. (2013) BioMed Research International, 963248, 14.
- [2] Aoyama, Y., Katayama, T., Yamamoto, M., Tanaka, H., Kon, K. (1992) The Journal of Antibiotics, 45, 875–878.
- [3] Patel, H. J., Patel, M. G., Patel, A., Patel, K. K. H., Patel, R. M. (2008) eXPRESS Polymer Letters, 2, 10, 727–734.
- [4] M. P. Brun, L. Bischoff, C. Garbay, “A very short route to enantiomerically pure coumarin bearing fluorescent amino acids,” Angewandte Chemie International Edition, vol. 43, no. 26, pp. 3432-3436, 2004.
- [5] L. Zhao, D. A. Loy, and K. J. Shea, “Photo deformable spherically bridged nanoparticles,” Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 44, pp. 14250-14251, 2006.
- [6] P. O. Jackson, M. O’Neill, W. L. Duffy, P. Hindmarsh, S. M. Kelly, G. J. Owen, “An investigation of the role of cross-linking and photo degradation of side-chain coumarin polymers in the photo alignment of liquid crystals,” Chemistry of Materials, vol. 13, no. 2, pp. 694-703, 2001.
- [7] C. Kim, A. Trajkovska, J. U. Wallace, S. H. Chen, “New insight in to photo alignment of liquid crystals on coumarin-containing polymer films,” Macromolecules, vol. 39, no. 11, pp. 3817-3823, 2006.
- [8] Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, and T. Ikeda, “Liquid crystal line coumarin polymers, 1. Synthesis and properties of side-group liquid crystal line polymers with coumarin moieties,” Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 201, no. 14, pp. 1640–1652, 2004.
- [9] T. O. Soine, “Naturally occurring coumarins and related physiological activities,” Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 53, no. 3, pp. 231-264, 1964.
- [10] P. Sharma, and S. Pritmani, “Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some novel 3-arylaazo-7-hydroxy-4-methyl coumarins,” Indian Journal of Chemistry-B, vol. 38, no. 9, pp. 1139-1142, 1999.
- [11] T. Patonay, G. Litkei, R. Bogнар, J. Erdei, and C. Miszti, “Synthesis, antibacterial and antifungal activity of 4-hydroxy coumarin derivatives, analogues of novobiocin,” Pharmazie, vol. 39, no. 2, pp. 84-91, 1984.

- [12] R. M. Shaker, "Synthesis and reactions of some new 4H-pyrano[3,2-c]benzopyran-5-one derivatives and their potential biological activities," *Pharmazie*, vol. 51, no. 3, 148-151, 1996.
- [13] A. A. Emmanuel-Giota, K. C. Fylaktakidou, D. J. Hadjipavlou-Litina, K. E. Litinas, and D. N. Nicolaidis, "Synthesis and biological evaluation of several 3-(coumarin-4-yl)tetrahydroisoxazole and 3 (coumarin-4-yl) dihydropyrazole derivatives," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 38, no. 3, pp. 717-722, 2001.
- [14] Z. M. Nofal, M. El-Zahar, and S. Abd ElKarim, "Novel coumarin derivatives with expected biological activity," *Molecules*, vol. 5, no. 3, pp. 99-113, 2000.
- [15] A. Srivastava, V. Mishra, P. Singh, R. Kumar, "Coumarin-based polymer and its silver nano composite as advanced antibacterial agents: Synthetic path, kinetics of polymerization, and applications," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, no. 2, pp. 395-407, 2012.
- [16] A. Kurt, M. Kaya, and M. Koca, "Synthesis and characterization of coumarin derived surface active monomer, *Adıyaman University Journal of Science*, vol. 6, no. 1, pp. 110-121, 2016. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (3), 880-887, 2018 0886 Kurt ve diğ. / Kumarin Türevli Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu
- [17] Z. Essaidi, O. Krupka, K. Iliopoulos, E. Champigny, B. Sahraoui, M. Sallé, and D. Gindre, "Synthesis and functionalization of coumarin-containing copolymers for second or deroptical nonlinearities," *Optical Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 576-581, 2013.
- [18] A. Kurt, and M. Koca, "Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetylcoumarin-7-ylmethacrylate) and its organoclay nano composites," *Journal of Engineering Research*, vol. 4, no. 4, pp. 46-65, 2016.
- [19] C. Zhang, R. Liang, C. Jiang, D. Chen, and A. Zhong, "Synthesis, characterization, and self-assembly of cationic coumarin side chain polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, no. 4, pp. 2667-2673, 2008.
- [20] [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/77864/mod\\_resource/content/](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/77864/mod_resource/content/)
- [21] 7-Hidroksi-3-(piridin-3-il)-2H-kromen-2-on Türevi Yeni Ftalosiyenin Bileşikleri Sentezi ve Karakterizasyonu, Ayşegül Çiğdem Karaerkek, İstanbul, 2009
- [22] Pechmann, H.V., Duisberg, C., *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 16, 2119-2128, 1883.
- [23] Pechmann, H.V., *Chemische Berichte*, 117, 929-936, 1884.

- [24] Simonis, H., 3-Methylcoumarin, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 48, 1583-1585, 1915.
- [25] Bailey, G.C., Boettner, F., Production of coumarins from maleic and malic acids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 905-906, 1921. 119
- [26] Russell, A., Frye, J.R., 2,6-Dihydroxyacetophenone, *Organic Synthesis*, 21, 22- 27, 1941.
- [27] John, E.V.O., Sraelstam, S.S.I., Use of cation exchange resins in organic reactions. I. The von Pechmann reaction, *Journal of Organic Chemistry*, 26, 240-242, 1961.
- [28] Chaudhari, D.A., Heterogeneous catalysis by solid super acid: Nafion-H catalyzed von Pechmann condensation, *Chemistry & Industry*, 14, 568, 1983.
- [29] Gunnewegh, E.A., Hoefnagel, A.J., Bekkum, H., Zeolite catalysed synthesis of coumarin derivatives, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 100, 87-92, 1995.
- [30] Laufer, M.C., Hausmann, H., Hölderich, W.F., Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silica nano composites as catalysts, *Journal of Catalysis*, 218, 315-320, 2003. [31] Simonis, H., Remmert, P., New flavone synthesis, *Chemische Berichte*, 47, 2229-2233, 1914.
- [32] Robertson, A., Sandrock, W.F., Henry, C.B., Hydroxy-carbonyl Compounds. Part V. The preparation of coumarins and 1 : 4 -pyrones from Phenol, p-cresol, quinol, and a-naphthol, *Journal of Chemical Society*, 2426-2432, 1931.
- [33] Sethna, S.M., Shah, N.M., Shah, R.C., Aluminium chloride, a new reagent for the condensation of  $\beta$ -ketonic esters with phenols. part I. The condensations of methyl  $\beta$ -resorcyate,  $\beta$ -resorcylic acid, and resacetophenone with ethylacetoacetate, *Journal of Chemical Society*, 228-232, 1938.
- [34] Palaniappan, S., Sekhar, R.C., Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin using poly aniline supported acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 117-124, 2004.
- [35] Woods, L.L., Sapp, J., A New one-step synthesis of substituted coumarins, *Journal of Organic Chemistry*, 27, 3703-3705, 1962.
- [36] Rao, Y.V.S., Kulkarni, S.J., Subrahmanyam, M., Rao, A.V.R., A novel acylative cyclization reaction of phenol over modified Y zeolites, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 18, 1456-1457, 1993.

- [37] Li, T.S., Zhang, Z.H., Yang, F., Fu, C.G., Montmorillonite clay catalysis. Part 7.1 An environmentally friendly procedure for the synthesis of coumarins via Pechmann condensation of phenols with ethylacetoacetate. *Journal of Chemical Research, Synopses*, 1, 38-39, 1998.
- [38] Reddy, B.M., Reddy, V.R., Giridhar, D., Synthesis of coumarins catalyzed by eco-friendly W/ZRO<sub>2</sub> solid acid catalyst, *Synthesis Communications*, 31, 3603– 3607, 2001. 120
- [39] Potdar, M.K., Mohile, S.S., Salunkhe, M.M., Coumarin synthesis via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid, *Tetrahedron Letters*, 42, 9285-9287, 2001.
- [40] Potdar, M.K., Rasalkar, M.S., Mohile, S.S., Salunkhe, M.M., Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 249-252, 2005.
- [41] Bose, D.S., Rudradas, A.P., Babu, M.H., Theindium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4- substituted coumarin, *Tetrahedron Letters*, 43, 9195–9197, 2002.
- [42] 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 heteropoly acid as catalyst, *Tetrahedron Letters*, 45, 8935-8939, 2004.
- [43] Knoevenagel E., Condensation of malonic acid with aromatic aldehydes by ammonia and amines, *Chemische Berichte*, 31, 2585- 2596, 1898.
- [44] Adams, R., Bockstahler, T.E., Preparation and reactions of o-hydroxy cinnamic acids and esters, *Journal of American Chemical Society*, 74, 5346-5348, 1952.
- [45] Schiemenz G.P., Synthesen mit Cyanessigsäure, III. Zur Reaktion von 2- Hydroxybenzaldehyd mit Cyanacetamid und Malodinitril, *Chemische Berichte*, 95, 483-486, 1962.
- [46] Kadin, S.B., Reduction of conjugated double bonds with sodium borohydride, *Journal of Organic Chemistry*, 31, 620-622, 1966.
- [47] Jones, G., Knoevenagel condensation, *Organic Reactions*, New York, 15, 204- 599, 1967.
- [48] Sethna, S.M., Shah, N.M., The chemistry of coumarins, *Chemical Reviews*, 36, 1-62, 1945.

- [49] Hepwarh J. D., Boulton A. J., Killop A., Pyrans and Fused Pyrans: Synthesis and Applications, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 3, 799-809, 1984.
- [50] Christie R. M., Lui C.H., Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins, *Dyes and Pigments*, 42, 85-93, 1999.
- [51] Christie R. M., Lui C.H., Studies of Fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(20- benzimidazolyl) coumarins, *Dyes and Pigments*, 47, 79-89, 2000.
- [52] McCarthy P.K., Blancbard G.J., AM1 study of the electronic structure of coumarins, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 12205-12209, 1993.
- [53] <https://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi>
- [54] Sen, K., Bagchi, P.,(1959). "The Ultraviolet Absorption Spectra of Coumarins and Chromones. II.Hidroxy Derivatives1", *The Journal of Organic Chemistry*, 24(3), 316-319.
- [55][https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod\\_resource/content/0/IR%20spektroskopisi](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi)
- [56] Umashankar T, Govindappa M, Ramachandra YL, Padmalatha Rai S, Channabasava(2015) "Isolation and Characterization of Coumarin Isolated from Endophyte, Alternaria Species-1 of Crotalaria pallida and its Apoptotic Action on HeLa Cancer Cell Line", *Metabolomics* 5:158
- [57] Balcı,M.(2004) "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", Odtü Yayıncılık, Ankara,241
- [58] Porter,Q.N.1985. "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, 2nd ed.", John Wiley&Sons, New York.
- [59] Nofal, Z.M.; El-Zahar, M.I.; Abd El-Karim, S.S.: "Novel Coumarin Derivatives With Expected Biological Activity", *Molecules*, 5, (2000), 99-116.
- [60] Fentem, J.H.; Fry, J.R.; "Species Differences in the Metabolism and Hepatotoxicity of Coumarin", *Comp. Biochem. Physiol.*,104C (1), (1993), 1-8.
- [61] Jung, J.C.; Lee, J.H.; Oh, S.; Lee, J.G.; Park, O.S.: "Synthesis and antitumor activity of 4-hydroxycoumarin derivatives", *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 14, (2004), 5527-5531.

- [62] Reddy, N.S.; Mallireddigari, M.R.; Cosenza, S.; Gumireddy, K.; Bell, S.C.; Reddy, P.; Reddy, M.V.: "Synthesis of new coumarin 3-(N-aryl) sulfonamides and the anticancer activity", *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 14, (2004), 4093-4097.
- [63] Şener, B.; Mutlugil A.: "Doğal Kumarinler, Kimyasal Yapıları ve Biyolojik Aktiviteleri", *FABAD J.Pharm.Sci*, 12, (1987), 99-114.
- [64] Bekaroğlu, O.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, (1996), 605-622.
- [65] Tore, G.; Claessens C. G.; Torres, T.: "Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology", *Chem. Commun.*, (2007) 2000-2015.
- [66] Bekaroğlu, O.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, (1996), 605-622.
- [67] Pekbelgin Karaoğlu, H.R.; Gul, A.; Burkut Kocak, M.: "Synthesis and characterization of a new tetra cationic phthalocyanine", *Dyes and Pigments* 76 (2008) 231-235.
- [68] Matemadombo, F.: "Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies", *Masters in Science, Rhodes University*, (2006) 1-136.
- [69] Kernag, C. A.; McGrath D. V.: "Non-aggregating octa substituted dendritic phthalocyanines", *Chem. Commun.*, (2003) 1048-1049.
- [70] Durmus, M.; Nyokong T.: "Photophysical chemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines", *Spectro chimica Acta Part A*, 69, (2008) 1170-1177.
- [71] Buchel, K. H.; Hanack, M.; Kroph, H.; Falbe, J.; Klamann, D.; Regitz, M.; Hagemann, H.; Kreher, R.; Schaumann, E.: "Methods of Organic Chemistry", Volume 9, Editor, Schaumann, E., (1998) 717-846.
- [72] Wagner, H. J.; Loutfy, R. O.; Hsiao, C. K.: "Purification and characterization of phthalocyanines", *Journal of Materials Science*, 17, (1982) 2781-2791.
- [73] Dincer, H. A.; Koca, A.; Gul, A.; Burkut Kocak, M.: "Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents", *Dyes and Pigments*, 76, (2008), 825-831.
- [74] Chen, Y.; Hanack, M.; Blau, W. J.; Dini, D.; Liu Y.; Lin, Y.; Bai, J.: "Review Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response", *J. Mater. Sci.*, 41, (2006) 2169-2185.

- [75] Durmus, M.; Nyokong, T.: "Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zincphthalocyanines", *Polyhedron*, 26, (2007), 2767-2776.
- [76] Arslan, S.; Yilmaz I.: "A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry", *Polyhedron*, 26 (12),(2007) 2387-2394.
- [77] Durmus, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T.: "Photophysical and photochemical studies of longchain-substituted zincphthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, (2007) 323-329.
- [78] Durmus, M.; Ayhan, M. M.; Gurek, A. G.; Ahsen V.: "Peripherally alpha(a)-substituted novel phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 77, (2008) 570-577.
- [79] Alemdar, A.; Ozkaya, A. R.; Bulut M.: "Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zincphthalocyanines", *Polyhedron*, 28 (17), (2009) 3788-3796.
- [80] Durmus, M.; Nyokong T.: "Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indiumphthalocyanines", *Polyhedron*, 26, (2007) 3323-3335.
- [81] Matemadombo, F.: "Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies", *Masters in Science*, Rhodes University,(2006) 1-136.
- [82] Buchel, K. H.; Hanack, M.; Kroph, H.; Falbe, J.; Klamann, D.; Regitz, M.; Hagemann, H.; Kreher, R.; Schaumann, E.: "Methods of Organic Chemistry", Volume 9, Editor, Schaumann, E., (1998) 717-846.
- [83] Chen, Y.; Hanack, M.; Blau, W. J.; Dini, D.; Liu Y.; Lin, Y.; Bai, J.: "Review Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response", *J. Mater. Sci.*, 41, (2006) 2169-2185.
- [84] Wagner, H. J.; Loutfy, R. O.; Hsiao, C. K.: "Purification and characterization of phthalocyanines", *Journal of Materials Science*, 17, (1982) 2781-2791.
- [85] T.Linssen and M.Hanack, *Chem.Ber.*127 (1994) 2051.
- [86] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H.

Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[87] GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semi chem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

[88]A.D. Becke, Physical Review A, 38 (1988) 3098.

[89]A.D. Becke, The Journal of Chemical Physics, 98 (1993) 5648-5652.

[90] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Physical Review B, 37 (1988) 785.

[91] Odabas Z., Orman E.B., Durmus M., Dumludağ F., Özkaya A.R., Bulut M., Dyes and Pigments 2012; 95: 540-552,

[92] Yabaş E., Sülü M., Dumludağ F., Özkaya A. R., Salih B., Bekaroğlu Ö., Polyhedron 2012; 42: 196–206.

[93] Kobuke Y., Eur. J. Inorg. Chem. 2006; 2006: 2333-2351, Hassan A.K., Gould R.D., Int. J. Electronics 1993; 74: 59-65,

[94] Amar N.M., Saleh A.M., Gould R.D., Appl. Phys. A 2003; 76: 77-82

[95] Ceyhan T., Altındal A., Erbil M.K., Bekaroğlu Ö., Polyhedron 2006; 25: 737-746

[96] Cherian R. C., Menon C.S., Journal of PhysicsandChemistry of Solids, 2008; 69: 2858-2863,

[97] Odabaş Z., Dumludağ F., Özkaya A. R., Yamauchi S., Kobayashi N., Bekaroğlu Ö., DaltonTransactions, 2010; 39: 8143-8152

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı – Soyadı:** Füsun Topkan

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul – 30.11.1970

**Mail:** [phusun70@gmail.com](mailto:phusun70@gmail.com)

### Eğitim Bilgileri

**Yüksek Lisans:** Marmara Üniversitesi (2017-2020)

**Lisans:** Marmara Üniversitesi (2012-2016)

**Lise:** Suadiye Lisesi (1984-1987)