



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Dİ-*TERT*-BÜTİL GRUBU İÇEREN METALLİ  
VE METALSİZ KUMARİN SÜBSTİTÜE  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**OKŞAN SOYER**

(520811009)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Mustafa BULUT

**EŞ-DANIŞMAN**

Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ

İSTANBUL, 2013

## TEŞEKKÜR

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

Yüksek Lisans Tez konusu olan bu çalışma *Di-tert*-bütil grubu içeren metalli ve metallsiz kumarin substitüe ftalosiyenin sentezi ve karakterizasyonunu içermektedir.

Çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini, deneyimini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmalarında çok büyük emeğe sahip değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, önerileri ve yol göstericiliği ile bize her türlü imkânı sağlayan ikinci tez danışmanım sayın Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım ve bilimsel hazırlık aşamasında birlikte çalıştığım maddi ve manevi desteğini, fikir ve yardımlarını eksik etmeyen sürekli yanımda olan değerli arkadaşım Baybars KÖKSOY'a

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan ve her zaman yanımda olarak tüm sıkıntılarımı paylaşan biricik AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

**OKŞAN SOYER**

# İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
SEMBOLLER.....	IX
KISALTMALAR .....	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	XII
TABLO LİSTESİ.....	XXI
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. FTALOSİYANİN .....	2
1.1.1. Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihçesi.....	2
1.1.2. Ftalosiyanın Sentezi.....	3
1.1.3. Ftalosiyanın Türleri .....	6
1.1.3.1. Benzo Süstitüe Ftalosiyanınler .....	6
1.1.3.2. Tetrakis Süstitüe Ftalosiyanınler .....	7
1.1.3.3. Oktakis Süstitüe Ftalosiyanınler .....	8
1.1.3.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyanınler.....	9
1.1.3.5. Subftalosiyanın .....	11
1.1.3.6. Süperftalosiyanın .....	11
1.1.3.7. Sandviç Ftalosiyanınler.....	12
1.1.4. Ftalosiyanın Kullanım Alanları .....	12
1.1.4.1. Boya .....	12
1.1.4.2. Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri.....	12
1.1.4.3. Katalizör .....	13
1.1.4.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	13
1.1.4.5. Kimyasal Sensörler .....	14
1.1.4.6. Ftalosiyanınlerin Optik Uygulamaları .....	14
1.1.4.7. Sıvı Kristal.....	14

1.1.4.8. Ftalosiyeninlerin Gaz sensörü Olarak Kullanımı .....	14
1.1.4.9. Ftalosiyeninlerin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı .....	14
1.1.5. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri .....	15
1.1.6. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	15
1.1.4.9. Elektrovalent Metalloftalosiyeninler .....	15
1.1.4.9. Kovalent Metalloftalosiyeninler .....	16
1.1.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri .....	16
1.1.8. Çözünür Ftalosiyeninler.....	17
1.1.9.Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	17
1.1.9.1. Ftalosiyeninlerin İnfrared Spektroskopisi .....	17
1.1.9.2. Ftalosiyeninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi .....	18
1.1.9.3. Ftalosiyenin Bileşiklerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	18
1.1.9.4. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Kütle Spektroskopisi.....	19
1.1.10. PDT(Fotodinamik Terapi).....	19
1.1.10.1. Giriş.....	19
1.1.10.2. Etki Mekanizması .....	20
1.1.10.3. Fotosensitizerler.....	21
1.1.10.4. Fotodinamik Terapide Işık .....	22
1.2. KUMARİNLER .....	24
1.2.1. Kumarin ve Türevlerinin Genel Biyolojik Özellikleri.....	24
1.2.2. Kumarin ve Türevlerinin Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özellikleri .....	27
1.2.3. Kumarinlerin Sınıflandırılması.....	28
1.2.3.1. Benzen Halkası Üzerinde Sübstitüent Taşıyan Kumarinler .....	28
1.2.3.2. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler .....	28
1.2.3.3. Piran Halkasına Sübstitüe Olmuş Kumarinler.....	29
1.2.3.4. Piran Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler .....	29
1.2.4. Kumarin Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Metodlar .....	30
1.2.4.1. Perkin Reaksiyonu .....	30
1.2.4.2. Pechmann Reaksiyonu .....	30

1.2.4.3. Knoevenagel Reaksiyonu .....	31
1.2.4.4. Wittig Reaksiyonu .....	32
1.2.4.5. Reformatsky Reaksiyonu .....	32
1.2.5. Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri .....	33
1.2.5.1. Kumarin Türevlerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	33
1.2.5.2. Kumarinlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	33
1.2.5.3. Kumarinlerin Infrared (IR) Spektroskopisi .....	34
1.2.5.4. Kumarinlerin Kütle Spektroskopisi .....	34
1.2.5.5. Kumarinlerin Floresans Spektroskopisi .....	35
<b>2.BÖLÜM.....</b>	<b>36</b>
2.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
2.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER .....	37
2.2.1. 3-Nitroftalimid Sentezi(1).....	37
2.2.2. 3-Nitroftalamid Sentezi(2) .....	37
2.2.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi(3) .....	37
2.2.4. 4-Nitroftalimid Sentezi(4).....	38
2.2.5. 4-Nitroftalamid Sentezi(5) .....	39
2.2.6. 4-Nitroftalonitril Sentezi(6) .....	39
2.2.7. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi(7) .....	39
2.2.8. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi(8) .....	40
2.2.9. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi(9) .....	40
2.2.10. 4,5-Dikloro ftalonitril Sentezi(10) .....	40
2.2.11. 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil) Kumarin Sentezi(11) .....	40
2.2.12. 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) .....	47
2.2.13. 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (13) .....	53
2.2.14. 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4- disiyanofenoksi)fenil]kumarin (14).....	59
2.2.15. Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril(16).....	63
2.2.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyanın sentezi(17) .....	69
2.2.17. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)	

kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın sentezi(18) .....	72
2.2.18. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]ftalosiyanın sentezi(19) .....	76
2.2.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]çinko ftalosiyanın sentezi(20) .....	81
2.2.20. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın sentezi(21) .....	84
2.2.21. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]ftalosiyanın sentezi(22) .....	89
2.2.22. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]çinko ftalosiyanın sentezi(23) .....	94
2.2.23. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın sentezi(24) .....	98
2.2.24. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]çinko ftalosiyanın sentezi(25) .....	101
2.2.25. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)	
kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın sentezi(26) .....	105
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>109</b>
3.1. SENTEZLENEN FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN FOTOKİMYASAL	
VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ .....	110
3.1.1. Agregasyon Ölçümleri .....	110
3.1.2. Fotokimyasal Ölçümler .....	116
3.1.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) .....	116
3.1.2.2. Fotobozunma (photodegradation) Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ ) .....	122
3.1.3. Fotofiziksel Ölçümler .....	127
3.1.3.1. Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri .....	127
3.1.4. Verilerin Değerlendirilmesi .....	133
3.1.4.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimleri ( $\Phi_{\Delta}$ ) Hesaplamaları .....	133
3.1.4.2. Fotobozunma Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ ) Hesaplamaları .....	134
3.1.4.3. Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) Hesaplamaları .....	134

3.1.5. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçüm Sonuçları .....	135
3.1.6. Tartışma .....	137
<b>3. SONUÇLAR VE TEZ KONUSUNDA SENTEZLENEN VE SAFLAŞTIRILAN YENİ BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ .....</b>	<b>140</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>146</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	

## ÖZET

### **DI-*TERT*-BÜTİL GRUBU İÇEREN METALLİ ve METALSİZ KUMARİN SUBSTİTUE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Farmakolojik olarak önemli iskeletlerden biri olan kumarinler; mantarlar, tümörler, virüsler ve özellikle HIV proteaza karşı dikkate değer biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Ayrıca anti-inflamatuar, analjezik, antioksidan, antikoagülan olarak da kullanılmaktadırlar.

Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen ftalosiyaninler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır. Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azonitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar.

Fotodinamik tedavinin avantajları, hedef dokuya özgün olması, bir seansta çok sayıda lezyon iyileştirmesi, hastalar tarafından iyi tolere edilmesi, tekrarlayan uygulamalarla birikim toksisitesi göstermemesi ve iyi kozmetik sonuçlar vermesidir.

Bu tez çalışmasında kumarinlerin ve ftalosiyaninlerin önemli biyolojik ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak yeni çözünür fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilecek ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir.

Deneyisel çalışmada 6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil) kumarin grubu içeren çinko(II), indiyum(III)asetat ve metalsiz ftalosiyaninler öncü bileşiklerinden sentezlenmiş, karakterizasyonu yapılmış, metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

**OKŞAN SOYER**

## **SUMMARY**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COUMARIN SUBSTITUTED METAL-FREE AND METALLO-PHTHALOCYANINES BEARING DI-*TERT*-BUTYL GROUP**

Coumarins which are the important pharmacological frameworks, have remarkable biological activity about fungicides, tumors and especially HIV protease. Furthermore, they are used as anti-inflammatory, anti-analgesic, anti-oxidant and anticoagulant

Phthalocyanines are macrocyclic compounds like chlorophyll and hemoglobin that involved porphyrines. They are obtained with synthetic methods and not exist in nature. The azo-nitrogens in phthalocyanine structure are added to much more durability against heat and oxidation at this molecule.

The advantages of photodynamic therapy are to be characteristic the target tissue, not to show the deep effect, to improve many lesion in one session, good tolerated with patients, not to show accumulation toxicity and nice cosmetic results.

In this study, considering the important biological and chemical properties of coumarins and phthalocyanines, new soluble phthalocyanine compounds were synthesized which could use for the photodynamic therapy

In the experimental section, metal-free, zinc(II) and In(III)OAc phthalocyanines bearing 6,8-ditertbutyl-3-(*p*-oxyphenyl)coumarin were synthesized from their precursor compounds and have been characterized by FT-IR, MALDI-TOF and UV-vis spectra. Their photophysical and photochemical properties were also investigated.

**OKŞAN SOYER**

## SEMBOLLER

<b>Å :</b>	Angström
<b>°C :</b>	Santigrat derece
<b>C :</b>	Karbon
<b>dk. :</b>	Dakika
<b>g :</b>	Gram
<b>m- :</b>	meta
<b>M :</b>	Metal
<b>mL :</b>	Mililitre
<b>mg :</b>	Miligram
<b>nm :</b>	Nanometre
<b>o- :</b>	orto
<b>p- :</b>	para
<b>Pc :</b>	Ftalosiyenin
<b>sa. :</b>	Saat
<b>Zn :</b>	Çinko
<b>Π :</b>	Pi sayısı
<b>λ :</b>	Dalga boyu
<b>δ :</b>	Kimyasal kayma

## KISALTMALAR

<b>Ac<sub>2</sub>O :</b>	Asetik asit Anhidrit
<b>AIDS :</b>	Immunodeficiency syndrome
<b>CHCl<sub>3</sub> :</b>	Kloroform
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :</b>	Diklorometan
<b>DBU :</b>	1,8-Diazabisiklo [5.4.0]undek-7-ene
<b>DMF :</b>	N,N-Dimetilformamid
<b>DMSO :</b>	Dimetilsülfoksit
<b>E.N. :</b>	Erime Noktası
<b>EtOH :</b>	Etil alkol
<b>FT-IR :</b>	Fourier transform infrared spektroskopisi
<b>H<sub>2</sub>O :</b>	Su
<b>HCOH<sub>2</sub> :</b>	Formamid
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</b>	Sülfürik asit
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :</b>	Fosforik asit
<b>HOMO :</b>	En yüksek enerjili moleküler orbital
<b>HPLC :</b>	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :</b>	Potasyum karbonat
<b>LUMO :</b>	En düşük enerjili moleküler orbital
<b>MeOH :</b>	Metil alkol
<b>MS :</b>	Kütle spektrometresi
<b>MALDI :</b>	Matrix asisted laser desorption ionization
<b>PDT :</b>	Fotodinamik terapi
<b>SOCl<sub>2</sub> :</b>	Tiyonil klorür

<b>TLC :</b>	İnce Tabaka Kromatografisi
<b>THF :</b>	Tetrahidrofuran
<b>UV-VİS:</b>	Ultraviole Visible
<b>Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O :</b>	Çinko asetat (2 mol kristal sulu)
<b>Li(OAc):</b>	Lityum Asetat
<b>FS:</b>	Fotosensitizer

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	SAYFA NO
Şekil 1.1. Ftalosiyanın Sentezi .....	2
Şekil 1.2. Benzen sübsitüe ftalosiyanın örneği .....	7
Şekil 1.3. Tetra sübsitüe ftalosiyanın örneği .....	8
Şekil 1.4. Okta sübsitüe ftalosiyanın örneği.....	9
Şekil 1.5. Aksiyel sübsitüe ftalosiyanın örneği .....	10
Şekil 1.6. Subftalosiyanın örneği.....	11
Şekil 1.7. Bir süperftalosiyanın bileşiğinin yapısı.....	12
Şekil 1.8. J tipi ve H tipi istiflenme .....	16
Şekil 1.9. Jablonski diyagramı .....	20
Şekil 1.10. PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diagramı.....	21
Şekil 1.11. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-1.....	24
Şekil 1.12. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-2.....	25
Şekil 1.13. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-3.....	26
Şekil 1.14. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-4.....	26
Şekil 1.15. Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi.....	30
Şekil 1.16. Pechmann Reaksiyon Mekanizması.....	31
Şekil 1.17. Knoevenagel Reaksiyon Şeması .....	31
Şekil 1.18. Wittig Reaksiyon Şeması .....	32
Şekil 1.19. Reformatsky Reaksiyon Şeması .....	32
Şekil 1.20. (a) Kumarin yapısı, (b) 7-(diethylamino) kumarin Yapısı .....	33
Şekil 1.21. Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu....	34
Şekil 2.1. 3-Nitroftalonitril Sentezi .....	37
Şekil 2.2. 4-Nitroftalonitril Sentezi .....	39
Şekil 2.3. 4,5-Dikloro ftalonitril Sentezi.....	41
Şekil 2.4. 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin(11) Bileşiğinin Sentezi .....	42
Şekil 2.5. 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin(11) Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu-1 .....	43

<b>Şekil 2.6.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu-2 .....	44
<b>Şekil 2.7.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektru- mu-3 .....	45
<b>Şekil 2.8.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	45
<b>Şekil 2.9.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin Kütle Spektrumu .....	46
<b>Şekil 2.10.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin DMF'deki UV-vis Spektrumu .....	46
<b>Şekil 2.11.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -hidroksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin DMF'deki Floresans Spektrumu .....	47
<b>Şekil 2.12.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) sentezi.....	48
<b>Şekil 2.13.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu-1.....	49
<b>Şekil 2.14.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu-2.....	50
<b>Şekil 2.15.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	51
<b>Şekil 2.16.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin Kütle Spektrumu .....	52
<b>Şekil 2.17.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin DMF'deki UV-vis Spektrumu .....	52
<b>Şekil 2.18.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin DMF'deki Floresans Spektrum .....	53
<b>Şekil 2.19.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) Sentezi .....	54
<b>Şekil 2.20.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-1 .....	55

<b>Şekil 2.21.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-2 .....	56
<b>Şekil 2.22.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	57
<b>Şekil 2.23.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin Kütle Spektrumu .....	58
<b>Şekil 2.24.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin DMF’deki UV-vis Spektrumu .....	58
<b>Şekil 2.25.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)]fenil kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin DMF ’deki Floresans Spektrum .....	59
<b>Şekil 2.26.</b> 4-Kloro,5-(4-feniloksiasetikasit) ftalonitril( <b>15</b> ) Sentezi.....	60
<b>Şekil 2.27.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin( <b>14</b> ) bileşiğinin Sentezi.....	60
<b>Şekil 2.28.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin( <b>14</b> ) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	61
<b>Şekil 2.29.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin( <b>14</b> ) Bileşiğinin DMF’deki UV-vis Spektrumu .....	62
<b>Şekil 2.30.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin( <b>14</b> ) bileşiğinin DMF’deki Floresans Spektrumu .....	63
<b>Şekil 2.31.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril( <b>16</b> ) Sentezi .....	64
<b>Şekil 2.32.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril( <b>16</b> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	65
<b>Şekil 2.33.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril( <b>16</b> ) FT-IR spektrumu... 66	
<b>Şekil 2.34.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril( <b>16</b> ) bileşiğinin Kütle Spektrumu .....	67
<b>Şekil 2.35.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin) ftalonitril( <b>16</b> ) bileşiğinin DMF’deki UV-vis Spektrumu .....	68
<b>Şekil 2.36.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-fenoksi kumarin) ftalonitril( <b>16</b> ) bileşiğinin DMF’deki Floresans Spektrumu.....	68
<b>Şekil 2.37.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] çinko ftalosiyanın( <b>17</b> ) Sentezi .....	69

<b>Şekil 2.38.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)- Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(17) FT-IR Spektrumu .....	70
<b>Şekil 2.39.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)- Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(17) Kütle Spektrumu .....	71
<b>Şekil 2.40.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(17) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	72
<b>Şekil 2.41.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(18) Sentezi.....	73
<b>Şekil 2.42.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(18) FT-IR Spektrumu .....	74
<b>Şekil 2.43.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(18) Kütle Spektrumu .....	75
<b>Şekil 2.44.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(18) bileşiğinin DMF'de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	75
<b>Şekil 2.45.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] ftalosiyenin(19) Sentezi .....	77
<b>Şekil 2.46.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] ftalosiyenin(19) FT-IR Spektrumu .....	78
<b>Şekil 2.47.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] ftalosiyenin(19) Kütle Spektrumu .....	79
<b>Şekil 2.48.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] ftalosiyenin(19) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu	80
<b>Şekil 2.49.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(20) Sentezi .....	81
<b>Şekil 2.50.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)- Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(20) FT-IR Spektrumu .....	82
<b>Şekil 2.51.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)- Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(20) Kütle Spektrumu .....	83

<b>Şekil 2.52.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(20) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	84
<b>Şekil 2.53.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(21) Sentezi.....	85
<b>Şekil 2.54.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(21) FT-IR Spektrumu .....	86
<b>Şekil 2.55.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(21) Kütle Spektrumu .....	87
<b>Şekil 2.56.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(21) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	88
<b>Şekil 2.57.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]ftalosiyenin(22) Sentezi .....	90
<b>Şekil 2.58.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] ftalosiyenin(22) FT-IR Spektrumu .....	91
<b>Şekil 2.59.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]ftalosiyenin(22) Kütle Spektrumu .....	92
<b>Şekil 2.60.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] ftalosiyenin(22) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu	93
<b>Şekil 2.61.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(23) Sentezi .....	94
<b>Şekil 2.62.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] çinko ftalosiyenin(23) FT-IR Spektrumu .....	95
<b>Şekil 2.63.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(23) Kütle Spektrumu .....	96
<b>Şekil 2.64.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] çinko ftalosiyenin(23) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	97
<b>Şekil 2.65.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(24) Sentezi.....	98

<b>Şekil 2.66.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(24) FT-IR Spektrumu .....	99
<b>Şekil 2.67.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24 -Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(24) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	100
<b>Şekil 2.68.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(25) Sentezi.....	101
<b>Şekil 2.69.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro 3,10,17,24-Tetrakis [6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(25) FT-IR spektrumu .....	102
<b>Şekil 2.70.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(25) Kütle Spektrumu.....	103
<b>Şekil 2.71.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(25) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	104
<b>Şekil 2.72.</b> 2,9,16,23-Tetrakiskloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin(26) Sentezi.....	105
<b>Şekil 2.73.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24- Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin(26) FT-IR Spektrumu .....	106
<b>Şekil 2.74.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütil-3-( <i>p</i> -oksifenil) kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(26) bileşiğinin DMF de $1 \times 10^{-5}$ M Konsantrasyondaki UV-vis Spektrumu .....	107
<b>Şekil 3.1. (17)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	110
<b>Şekil 3.2. (20)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	111
<b>Şekil 3.3. (23)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	111
<b>Şekil 3.4. (25)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	112
<b>Şekil 3.5. (18)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	112

<b>Şekil 3.6. (21)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	113
<b>Şekil 3.7. (24)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	113
<b>Şekil 3.8. (26)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	114
<b>Şekil 3.9. (19)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	114
<b>Şekil 3.10. (20)</b> Bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	115
<b>Şekil 3.11.</b> Fotokimyasal ölçüm düzeneği .....	116
<b>Şekil 3.12. (17)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	117
<b>Şekil 3.13. (20)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	117
<b>Şekil 3.14. (23)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	118
<b>Şekil 3.15. (25)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	118
<b>Şekil 3.16. (18)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	119
<b>Şekil 3.17. (21)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	119
<b>Şekil 3.18. (24)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	120
<b>Şekil 3.19. (26)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	120
<b>Şekil 3.20. (19)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	121
<b>Şekil 3.21. (22)</b> Bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-vis spektrumu değişimi.....	121

<b>Şekil 3.22. (17)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	122
<b>Şekil 3.23. (20)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	123
<b>Şekil 3.24. (23)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	123
<b>Şekil 3.25. (25)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	124
<b>Şekil 3.26. (18)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	124
<b>Şekil 3.27. (21)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	125
<b>Şekil 3.28. (24)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	125
<b>Şekil 3.29. (26)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	126
<b>Şekil 3.30. (19)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	126
<b>Şekil 3.31. (22)</b> Bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis Spektrumu değişimi .....	127
<b>Şekil 3.32. (17)</b> Bileşiğinin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=695$ nm) .....	128
<b>Şekil 3.33. (20)</b> Bileşiğinin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=691$ nm). .....	128
<b>Şekil 3.34. (23)</b> Bileşiğinin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=684$ nm) .....	129
<b>Şekil 3.35. (25)</b> Bileşiğinin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=680$ nm) .....	129
<b>Şekil 3.36. (18)</b> Bileşiğinin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=718$ nm). .....	130

<b>Şekil 3.37. (21) Bileşiğinin absorbands, eksitasyon ve emisyon spektrumları</b> ( $\lambda_{ex}=699$ nm) .....	130
<b>Şekil 3.38. (24) Bileşiğinin absorbands, eksitasyon ve emisyon spektrumları</b> ( $\lambda_{ex}=672$ nm) .....	131
<b>Şekil 3.39. (26) Bileşiğinin absorbands, eksitasyon ve emisyon spektrumları</b> ( $\lambda_{ex}=683$ nm) .....	131
<b>Şekil 3.40. (19) Bileşiğinin absorbands, eksitasyon ve emisyon spektrumları</b> ( $\lambda_{ex}=712$ nm). .....	132
<b>Şekil 3.41. (22) Bileşiğinin absorbands, eksitasyon ve emisyon spektrumları</b> ( $\lambda_{ex}=703$ nm) .....	132
<b>Şekil 3.42. Singlet oksijen kuantum verimleri formülü</b> .....	133
<b>Şekil 3.43. Fotobozunma kuantum verimi formülü</b> .....	134
<b>Şekil 3.44. Floresans kuantum verimi formülü</b> .....	134
<b>Şekil 3.45. 17, 20, 23 ve 25 Ftalosiyenin Bileşiklerinin UV-vis Spektrumları</b> .....	137
<b>Şekil 3.46. 18, 21, 24 ve 26 Ftalosiyenin Bileşiklerinin UV-vis Spektrumları</b> .....	138
<b>Şekil 3.47. 19 ve 22 Ftalosiyenin Bileşiklerinin UV-vis Spektrumları</b> .....	139

# TABLO LİSTESİ

## SAYFA NO

<b>Tablo 1.1.</b> Ftalosiyenin Sentez Şeması.....	3
<b>Tablo 1.2.</b> Fotodinamik Terapide Kullanılan Fotosensitizer Ajanlar .....	22
<b>Tablo 1.3.</b> Farklı Sübsitüe Kumarin Örnekleri .....	27
<b>Tablo 1.4.</b> Kumarin Türlerinin Sınıflandırılması-1 .....	28
<b>Tablo 1.5.</b> Kumarin Türlerinin Sınıflandırılması-2.....	28
<b>Tablo 1.6.</b> Kumarin Türlerinin Sınıflandırılması-3.....	29
<b>Tablo 1.7.</b> Kumarin Türlerinin Sınıflandırılması-4.....	29
<b>Tablo 2.1.</b> 6,8- Di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarin( <b>11</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	42
<b>Tablo 2.2.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin( <b>12</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	48
<b>Tablo 2.3.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin( <b>13</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	54
<b>Tablo 2.4.</b> 6,8-Di- <i>tert</i> -bütül-3-[(2,3-disiyan-6-klorofenoksi)fenil]kumarin( <b>14</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	61
<b>Tablo 2.5.</b> Bis(6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-fenoksi kumarin)ftalonitril( <b>16</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	64
<b>Tablo 2.6.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25) -Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin( <b>17</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	70
<b>Tablo 2.7.</b> 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin( <b>18</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	73
<b>Tablo 2.8.</b> 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]ftalosiyenin( <b>19</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	78
<b>Tablo 2.9.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin( <b>20</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	82
<b>Tablo 2.10.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin( <b>21</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	86

<b>Tablo 2.11.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]ftalosiyenin( <b>22</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	91
<b>Tablo 2.12.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin( <b>23</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	95
<b>Tablo 2.13.</b> 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin( <b>24</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	99
<b>Tablo 2.14.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin( <b>25</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	102
<b>Tablo 2.15.</b> 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di- <i>tert</i> -bütül-3-( <i>p</i> -oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin( <b>26</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	106
<b>Tablo 3.1.</b> 17, 20, 23 ve 25 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri .....	135
<b>Tablo 3.2.</b> 18, 21, 24 ve 26 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri .....	136
<b>Tablo 3.3.</b> 19 ve 22 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	136
<b>Tablo 3.4.</b> Çalışmada sentezlenen yeni bileşikler .....	141

## GİRİŞ

Ftalosiyanimler 1907 yılında tesadüfen elde edilmiş, yapıları 1930'larda aydınlatılmış olan çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Çok çeşitli kullanım alanları olmakla birlikte en önemli kullanım alanları pigment, boyar madde, fotodinamik tedavi ajanı, katalizör gibi çok çeşitli alanlardadır. Ftalosiyanimlerin çok az bir miktarının bile oldukça doygun renkler vermesinden dolayı büyük önem taşımaktadırlar. Fotodinamik terapi aracı olması ise sahip olduğu  $18\pi$  elektron sisteminin kırmızı lazer ışığıyla aktifleşmesi-pasifleşmesi yeteneğinden ileri gelmektedir. Özellikle Zn ftalosiyanim son yıllarda fotodinamik kanser terapisinde (PDT) başarılı sonuçlar vermektedir. Katalizör özelliğinden ise özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır.

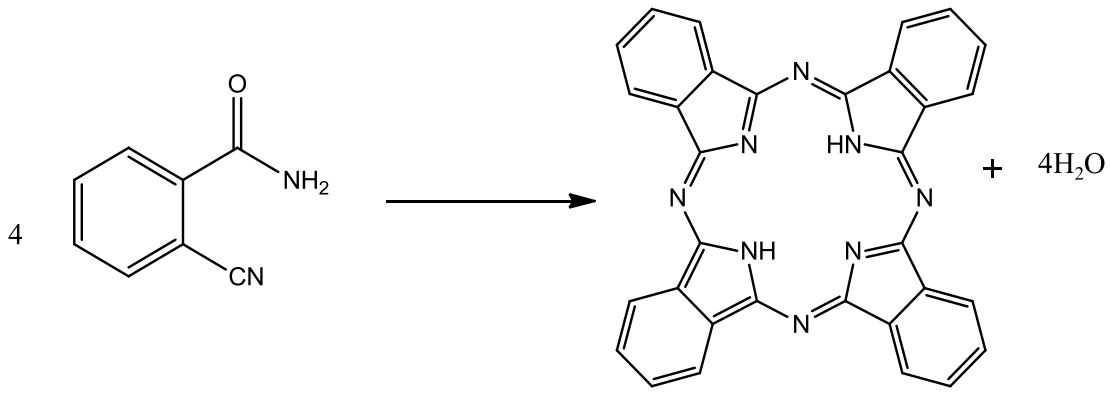
1930 yılının başlarında Spath ve çalışma arkadaşları uzun süren çalışmalar sonucunda *Umbelliferae* ailesine ait bitkilerden elde ettikleri kumarin molekülünün yapısını aydınlattılar ve geniş izolasyon çalışmalarını başarıyla yürüttüler. İlginç fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine sahip olduklarından lazer boyar maddeler, fotoduyarlaştırıcı, pestisitlerin uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Özellikle 3. pozisyonlarına heterohalkalı bileşikler bağlı kumarinlerin önemli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir.

Bu çalışmada biyolojik olarak aktiviteye sahip olan 3-fenil kumarinlerden 6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin molekülü ftalosiyanim molekülü tek bir yapıda birleştirilip kanserin tedavisi için uygunluğu araştırılmıştır.

## 1.1.Ftalosiyanimler

### 1.1.1.Ftalosiyanimlerin Tanımı ve Tarihçesi

Ftalosiyanimler 20. yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor türevleri olmalarıyla beraber ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur.



Şekil 1.1.Ftalosiyanim sentezi

Ftalosiyanimlerin yapısı ilk kez Linstead ve arkadaşları tarafından 1933 yılında aydınlatılmıştır. Linstead, elementel analiz, kütle ve oksidatif bozunma ile metalsiz ftalosiyanimin yapısını, sonuçlarını değerlendirerek ortaya çıkarmıştır. Yaptığı araştırmalar ile ftalosiyanimlerin dört izoiminoindolin biriminden oluşan simetrik bir makro halka olduğunu ve kavitesine değişik metal iyonlarını alabildiğini göstermiştir. Önerdiği bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile doğrulamıştır. Ftalosiyanim yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirilmiştir[1]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanim boyası ftalosiyanim polisülfonattır[2,3].

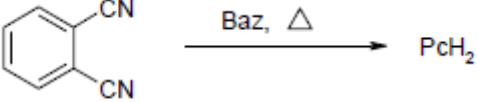
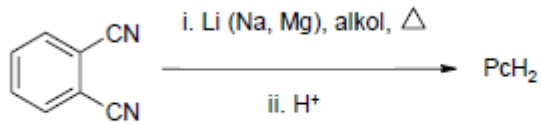
Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanimler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır.

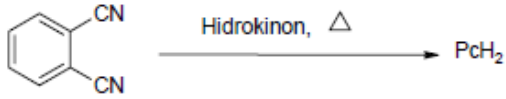

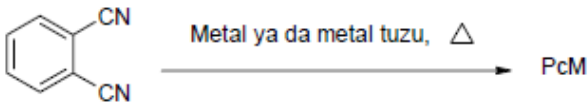
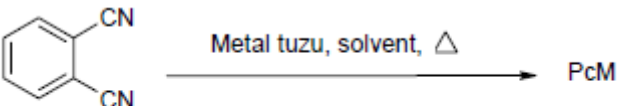
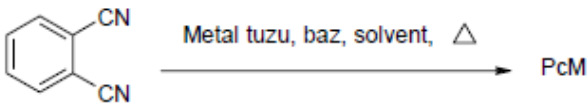
Ftalosiyanimlerin yapısına katılan azonitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katması avantaj oluşturmaya rağmen dezavantaj olarak oluşan  $\pi$ -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanim halkaları arasındaki agregasyon artar, artan agregasyon molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır[4,5]. Çözünürlük sıkıntısı ftalosiyanimler için en büyük dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

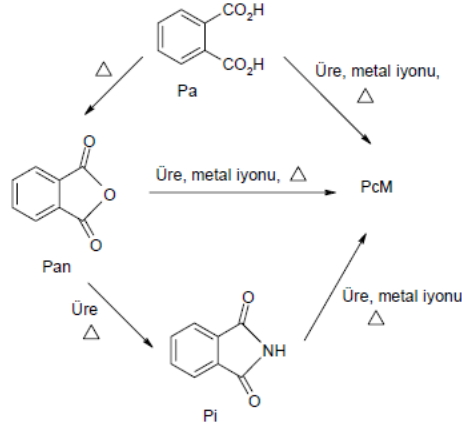
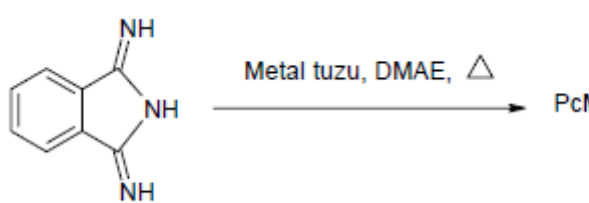
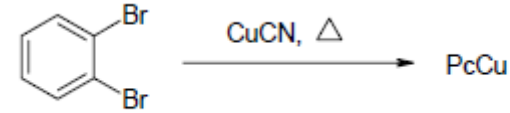
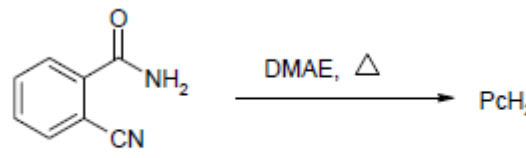
### 1.1.2.Ftalosiyanim Sentezi

Ftalosiyanimler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, izoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler [6] metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanim türevi elde edilir [7-10].

**Tablo 1.1.** Ftalosiyanim sentez şeması

Yöntem 1	
Yöntem 2	

Yöntem 3	 <p>1,2-dicyanobenzene <math>\xrightarrow{\text{Hidrokinon, } \Delta}</math> PcH<sub>2</sub></p>
Yöntem 4	 <p>Phthalazine <math>\xrightarrow{\text{DMAE, } \Delta}</math> PcH<sub>2</sub></p>
Yöntem 5	 <p>1,2-dicyanobenzene <math>\xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta}</math> PcM</p>
Yöntem 6	 <p>1,2-dicyanobenzene <math>\xrightarrow{\text{Metal tuzu, solvent, } \Delta}</math> PcM</p>
Yöntem 7	 <p>1,2-dicyanobenzene <math>\xrightarrow{\text{Metal tuzu, baz, solvent, } \Delta}</math> PcM</p>

<p>Yöntem 8</p>	<p>Metod VIII</p>  <p>Pa</p> <p>Pan</p> <p>Pi</p> <p>PcM</p> <p>Üre, metal iyonu, <math>\Delta</math></p> <p>Üre, metal iyonu, <math>\Delta</math></p> <p>Üre, metal iyonu, <math>\Delta</math></p>
<p>Yöntem 9</p>	 <p>Metal tuzu, DMAE, <math>\Delta</math></p> <p>PcM</p>
<p>Yöntem 10</p>	 <p>CuCN, <math>\Delta</math></p> <p>PcCu</p>
<p>Yöntem 11</p>	 <p>DMAE, <math>\Delta</math></p> <p>PcH<sub>2</sub></p>

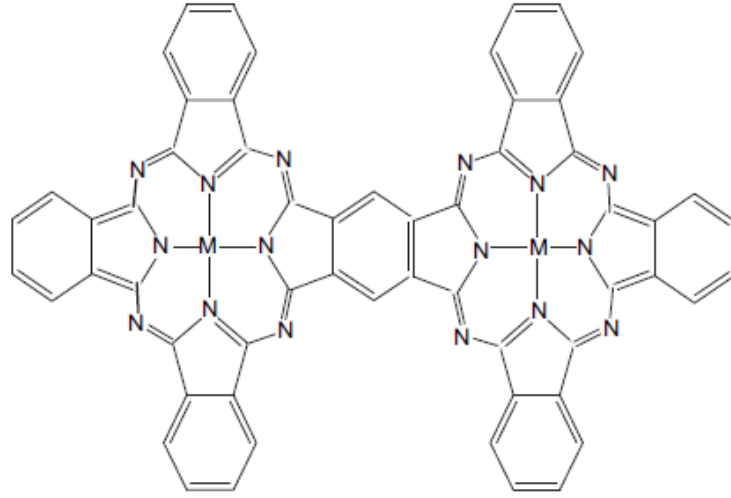
Yöntem 12	$\text{PcH}_2 \xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta} \text{PcM}$
Yöntem 13	$\text{PcM}' \xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta} \text{PcM}$

### 1.1.3.Ftalosiyenin Türleri

#### 1.1.3.1.Benzo Süstitüe Ftalosiyeninler

Benzen süstitüe ftalosiyeninler benzen üzerinde süstitüenti olmayan metalli ve metallsiz olarak organik çözücülerde çözünmeyen moleküllerdir. Çözünebilmeleri için 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde ya da sülfürik asit içinde protonlanarak çözünebilmektedirler. Ftalosiyeninlerin çözünlük probleminin aşılabilmesi için moleküller arası etkileşimin azaltılması ve çözücü içindeki çözünlüğün arttırılması şarttır. Bu da ancak periferal ve periferal olmayan konumlardan türevlendirme ile mümkün olmaktadır. Bu türevlendirme ile ftalosiyanine yeni elektronik özellikler katılırken aynı zamanda sıvı kristal davranışı da mümkün kılmaktadır.

Karifa Bayo, Mabinty Bayo-Bangoura, Mireille Mossoyan-Deneux, Doris Lexa, Guy Venance Ouedraogo 2007 yılında yayınlamış oldukları ftalosiyenin dimerik ftalosiyenin benzen süstitüe ftalosiyanine örnektir[11].

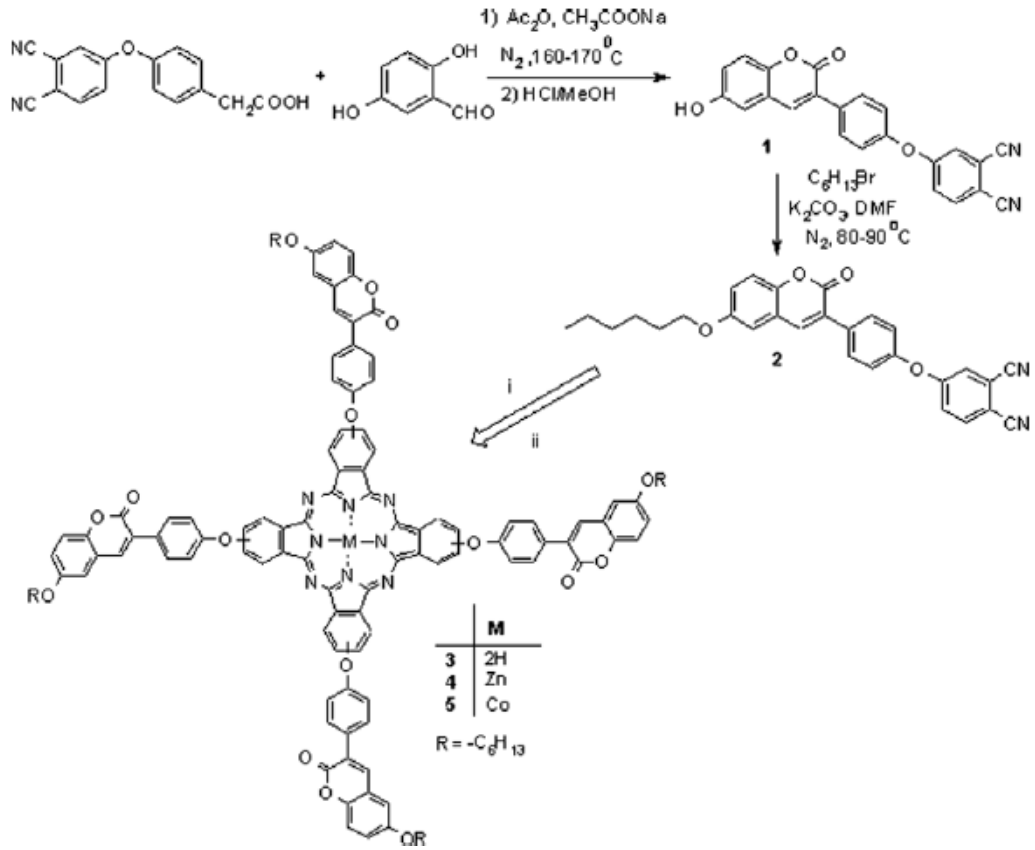


**Şekil 1.2.** Benzen süstitüe ftalosiyanın örneği

### 1.1.3.2. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra süstitüe ftalosiyanınlar  $C_{4h}$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$  ve  $D_{2h}$  olmak üzere farklı izomerlerden oluşmaktadır. Oluşan bu izomerler kromatografik yöntemle ayrılır[12], diğer bir yol ise tek izomerin sentezlenmesidir[13]. Özellikle en etkili yöntemi ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi)'dir. Bağlı grupların yapısal özelliklerine göre ftalosiyanınlar farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler.

Mustafa Bulut ve arkadaşları tarafından kumarin süstitüe edilmiş tetra süstitüe metallsiz, Zn(II) Co(III), ftalosiyanın bileşikleri sentelenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır[14].



Şekil 1.3. Tetra süstitüe ftalosiyenin örneği

### 1.1.3.3. Okta Süstitüe Ftalosiyaninler

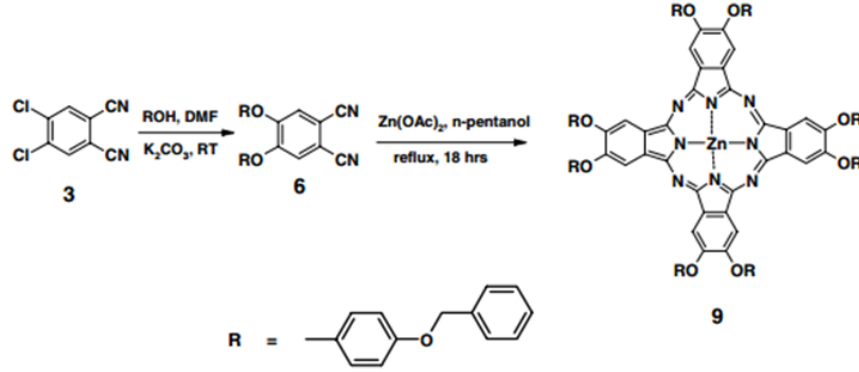
Okta süstitüe ftalosiyaninler :

1) Periferel okta süstitüe ftalosiyaninler

2) Nonperiferel okta süstitüe ftalosiyaninler olarak iki gruba ayrılır.

Periferel okta süstitüe ftalosiyaninler tek izomerlerdir. Genel bir ifadeyle tetra süstitüe ftalosiyaninler, okta süstitüe ftalosiyaninlerden daha fazla çözümler. Sebebi iki nedene bağlıdır: ilk sebep tetrasüstitüe ftalosiyaninler simetrik okta ftalosiyaninlere göre katı hal kararlılıkları daha düşüktür. İkinci sebep ise tetra süstitüe ftalosiyaninlere bağlı grupların neden oldukları dipol momentten kaynaklanmaktadır.

Tebello Nyokong ve Mahmut Durmuş tarafından okta süstitüe ftalosiyanın çalışmaları litaretüre geçmiştir[15].



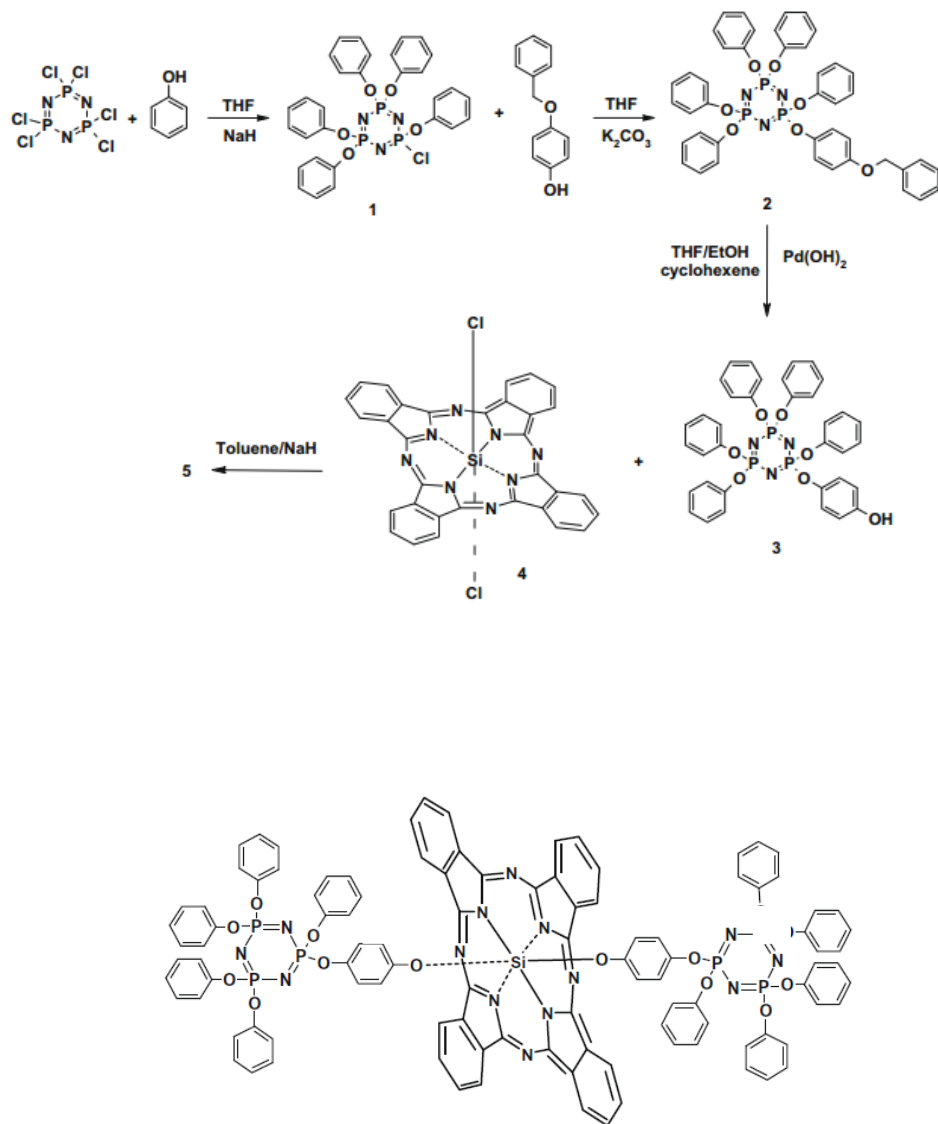
Şekil 1.4.Okta süstitüe ftalosiyanın örneği

#### 1.1.3.4.Eksenel Süstitüe Ftalosiyaninler

3<sup>+</sup> veya 4<sup>+</sup> oksidasyon derecesine sahip bir metal iyonuna aksiyel ligandların bağlanmasıyla çözünürlük artar ve moleküller arası etkileşimleri azaldığı ilginç optik ve optoelektronik özelliklere sahip maddelerin oluşması sağlanır[16]. SiPc, GePc ve SnPc'nin birçok aksiyel süstitüe türevleri literatürde mevcuttur[17].

Aksiyel süstitüe silisyum ftalosiyaninler yüksek kuantum verimi ve uzun floresans yarı ömrüne sahip olduklarından floresans çalışmalarında çinko ve alüminyum ftalosiyaninlerden daha fazla kullanılırlar[18].

Bünyamin Coşut, Serkan Yeşilot, Mahmut Durmuş, Adem Kılıç, Vefa Ahsen tarafından yapılan çalışma aksiyel süstitüe ftalosiyaninlere örnek olarak verilmektedir[19].

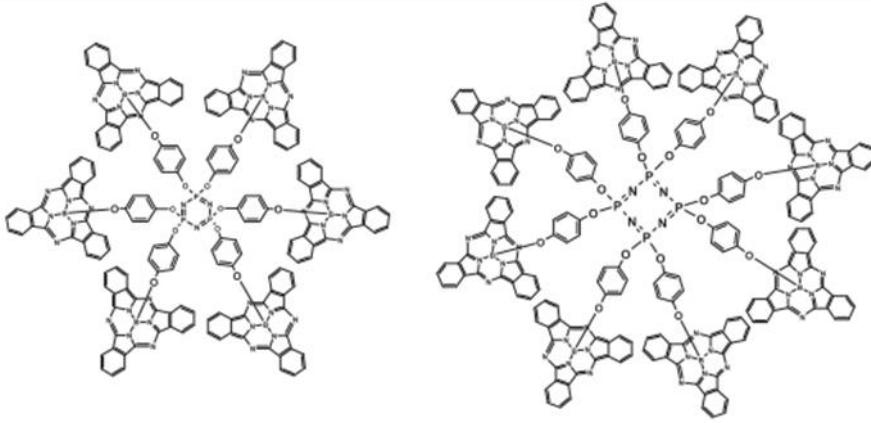


Şekil 1.5. Aksiyel sübtitüe ftalosiyanın örneği

### 1.1.3.5.Subftalosiyanin

Subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Subftalosiyaninler tıpkı diğer ftalosiyaninler gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-lineer optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.

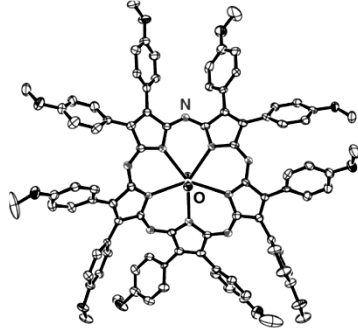
Bünyamin Coşut, Serkan Yeşilot, Mahmut Durmuş, Adem Kılıç tarafından yapılan çalışma subftalosiyaninlere örnek olarak 2013 yılında yapılan çalışma verilebilir[20].



Şekil 1.6. Subftalosiyanin Örneği

### 1.1.3.6.Süperftalosiyanin

Süperftalosiyaninler 22  $\pi$ -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyaninlerin spektrumları alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Süperftalosiyaninler 914 nm civarında yani yakın-IR alanında gösterdikleri absorpsiyon ile güneş pili ve fotodinamik terapi için kullanışlıdır[21].



**Şekil 1.7.** Bir süperftalosiyanın bileşiğinin yapısı

### **1.1.3.7.Sandviç ftalosiyanınlar**

Lutesyum iyonu ( $\text{Lu}^{3+}$ ) gibi lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyona iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar. Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır[22]. Sandviç türü ftalosiyanınların X-Işını difraksiyon çalışmaları lantanid metal iyonu ( $\text{M}^{3+}$ ) içeren sandviç tipli bileşiklerin Pc halkalarındaki isoindol azotlara koordine olmuş bağ sayısının 8 olduğunu göstermektedir.

### **1.1.4.Ftalosiyanınların Kullanım Alanları**

#### **1.1.4.1.Boya**

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyanınlar tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır[23]. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar[24]. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı oldukları için plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir

#### **1.1.4.2.Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri**

Ftalosiyanınların değişik kalınlığı ve tanecik boyutu onlara ince film hazırlayabilme özelliğini mümkün kılmaktadır. İnce filmler yaklaşık 1mm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve

optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. Ftalosiyanın ince film yapımında en çok kullanılan yöntem Langmuir-Blodgett (LB) tekniğidir. Langmuir-Blodgett film, bir sıvı yüzeyinde kararlı halde bulunan birbirlerine göre belli bir yönelime sahip amfibi moleküllerinin tek bir molekül kalınlığında katmanlar oluşturacak şekilde katı bir yüzey üzerine kaplanması ile elde edilen film türüdür.

#### **1.1.4.3.Katalizör**

Metallerin ftalosiyaninlerine katmış olduğu özellikler onların oksijen reaktifliğini arttırarak pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemesine olanak vermektedir. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar[25].

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için zararlı olan klorlu aromatiklerin suda çözünür  $FePc-t-SO_3H$  kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır[26].

#### **1.1.4.4.Elektrokromik Görüntüleme**

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyaninlerin redoks özellikleri onların görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. En iyi elektrokromik özellikleri nadir toprak metallerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. Lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki p-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden ileri gelir.

#### **1.1.4.5.Kimyasal Sensörler**

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksidler (NO<sub>x</sub>) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar[27].

#### **1.1.4.6.Ftalosiyeninlerin Optik Uygulamaları**

NLO (doğrusal olmayan optik) özellik gösteren ftalosiyeninler, fullenler, sahip oldukları geniş nonlineer, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır[28,29].

#### **1.1.4.7.Sıvı Kristal**

Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

#### **1.1.4.8.Ftalosiyeninlerin Gaz Sensörü Olarak Kullanımı**

Gaz sensörlerinde ftalosiyeninler, ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşerek gerekli sinyalin oluşmasına neden olan "*kimyasal arayüzey*" algılama birimi olarak kullanılmaktadır.

#### **1.1.4.9.Ftalosiyeninlerin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı**

Ftalosiyenin halkasına bağlı çeşitli fonksiyonel grupların kattığı elektron verici ve elektron çekici özelliklere ek olarak pek çok metal iyonu katalitik özellik gösteren kompleksler oluştururlar.

### 1.1.5.Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninler  $\alpha$ -formu,  $\beta$ -formu ve X-formu olmak üzere üç farklı formda bulunabilmektedir[30].  $\alpha$ -formu ,  $\beta$ -formu'na göre daha sıkı istiflenmiş bir ftalosiyenin molekülünden oluştuğu için  $\beta$ -formu termodinamik olarak daha karardır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.  $\alpha$ -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse  $\beta$ -formu elde edilir[31]. X-kristal yapısı ise  $\alpha$ -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyenin moleküllerinin kristal ve kimyasal yapısına bağlı olarak rengi maviden metalik bronz yeşile kadar çok değişmektedir.

- Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur.
- Yüksek vakum ve 500°C'nin üzerinde süblimleşir.
- Ftalosiyeninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler.
- Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir.
- Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900°C'de dahi stabildirler.

### 1.1.6.Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Ftalosiyenin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18  $\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatiktir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır. Metalliftalosiyenin molekülün sentezinde metal etkisi ortaya çıktığı için metalofталosiyenin sentezi metalse göre çok yüksek verimle olmaktadır.

#### 1.1.6.1.Elektrovalent Metalloftalosiyeninler

Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalse ftalosiyenin elde edilir [32,33].

Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.

### 1.1.6.2. Kovalent Metalloftalosiyaninler

-Elektrovalent ftalosiyaninlere kıyasla kararlıdırlar.

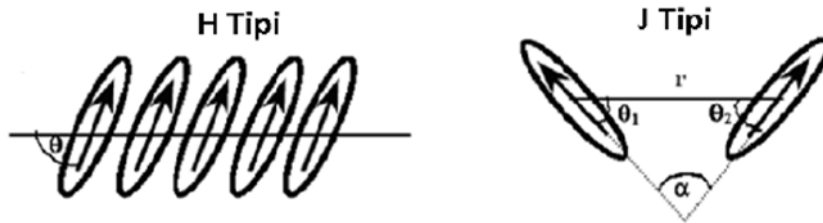
-Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler.

-Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

### 1.1.7.Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Konsantrasyon etkisi, çözücü etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyaninin metallsiz ya da metalli ftalosiyaninin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi[34] sonucu iki veya daha fazla ftalosiyanin halkası üst üste istiflenerek agregat oluşturur.

İki veya daha fazla ftalosiyanin halkası moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler.



Şekil 1.8. H tipi ve J tipi istiflenme

H agregasyonu UV-vis spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar.

Agregasyonun konsantrasyon, çözücü, sıcaklık, süstitüent, metal etkilerinden dolayı oluşmaktadır.

### **1.1.8.Çözünür Ftalosiyaninler**

Ftalosiyaninlerin saflaştırılması, sentezlenmesi, özelliklerinin incelenmesi ve uygulanabilirlik açısından çözünürlük çok büyük önem taşımaktadır. Çözünürlük problemini çözmek için çeşitli yöntemler vardır. İlk olarak ftalosiyaninlere periferel ya da periferel olmayan konumlardan süstitüsyonla, fonksiyonel gruplar eklenir. Bir diğer yöntem ise merkez atomu konumundaki metalin değiştirilmesidir. Merkez atom olarak seçilen metal, ftalosiyanin düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek karaktere sahip ise ftalosiyaninin çözünme şansı artmış olur. Çözünürlük sıkıntısını çözmek için süstitüsyona başvurulur. Alkoks, alkiltiy gibi uzun zincirli bileşikler ve hacimli gruplar apolar çözücüler içindeki çözünürlüğü sağlar. Sülfonyum, karboks, veya kuarterner amonyum grupları gibi polar grupların süstitüsyonu ise su veya polar çözücülerde çözünürlük sağlar. Hacimli gruplar daha küçük gruplara göre daha iyi çözünürlük sağlar[35].

### **1.1.9.Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri**

#### **1.1.9.1.Ftalosiyaninlerin İnfrared Spektroskopisi**

Ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlük sıkıntıları olduğu için infrared spektrumlarını yapı tayininde önemli kılmaktadır. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine benzemektedir. Ftalosiyaninlerin çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030  $\text{cm}^{-1}$ 'deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 600 ve 475  $\text{cm}^{-1}$ 'deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleri, 750-790  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu pikler aromatik ftalosiyanin halkasına aittir. Metaloftalosiyaninlere göre metalsiz ftalosiyaninlerde aktif infrared band sayısı daha fazladır. Metalsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden

3298 cm<sup>-1</sup>'deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile ayrılabilir[36].

### 1.1.9.2. Ftalosiyanın Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Ftalosiyanın gibi çözünürlüğü bazı gruplarla artan büyük makro molekülerin NMR spektrumları yapı tayininde genelde çok büyük ölçüde kullanılamamaktadır. NMR spektrumunda ftalosiyanın molekülünün çekirdeğindeki metalinde büyük önemi vardır. Paramanyetik metal içeren ftalosiyanın NMR spektrumları alınmamaktadır.

Ftalosiyanın aromatik protanları NMR spektrumunda düşük alanda gözlenmektedir. Yüksek alana doğru kaymalar protonların aksiyeye bağlı olup olmadığı ve ilave gruplara göre değişmektedir[37]. Tetrakis ve oktakis sübsitüe ftalosiyanın NMR spektrumları yapısındaki izomer türüne göre farklılıklar göstermektedir. Tetrakis sübsitüe ftalosiyanın izomer karışımı içerdikleri için geniş pikler verirlerken oktakis sübsitüe ftalosiyanın ise tek izomer şeklinde bulunduğundan düzgün ve keskin pikler içermektedirler. Metalsiz ftalosiyanın ise halka içinde N-H protonlarının kimyasal kaymaları manyetik anizotropiden dolayı yüksek alanda yani spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir[38].

### 1.1.9.3. Ftalosiyanın Bileşiklerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşikleri UV görünür bölge spektrumlarında 2 bant mevcuttur. Birinci bant Q bandı, ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı)'dır. Q bandı yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli geçişlerinin olduğu banttır[25]. Ftalosiyanın molekülün metali ve metalsiz olduğunun ayırt edilebilmesi için Q bandı büyük önem taşımaktadır. Metalsiz ftalosiyanın 650-720 nm arasında eşit iki bant vermektedir. Metalli ftalosiyanın ise tek bir bant gözlenmektedir[39]. Ftalosiyanın ikinci bandı olan Soret bantları ise 300 nm civarında Q bandı kadar keskin olmayan  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine karşılık gelen bir bant vermektedir[40].

Ftalosiyanın Q ve Soret bantlarındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri çevre şartlarına, sübstütüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır[41].

#### **1.1.9.4. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Kütle Spektroskopisi**

Günümüzde ftalosiyenin yapı tayininde kullanılan en etkili yöntem kütle spektroskopisidir. Kütle spektroskopisi ile molekül ağırlığı, molekülün parçalanması hakkında fikir sahibi olunmaktadır. Metalli ftalosiyeninler kütle spektrumları genellikle başlıca  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  molekül iyonları gözükmektedir. Metal mangan olmadığı takdirde metalin kaviteden ayrılması mümkün değildir. Ancak metal mangan olduğu zaman  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{2+}$  görülmemektedir[42].

#### **1.1.10.PDT(Foto Dinamik Terapi)**

##### **1.1.10.1.Giriş**

Fotodinamik terapi (PDT), yerel ya da sistemik ajanlarla ışığa duyarlı hale getirilen hedef lezyonun uygun dalga boyundaki ışık kaynakları ile ışınlanarak ortadan kaldırılması prensibine dayanan bir fotokemoterapi yöntemi olarak tanımlanabilir[43].

Fotodinamik tedavide fotosensitizer (FS) maddeler hastaya verilerek kan yoluyla hedef hücrelerde biriken maddenin görünür ışıkla taranması sonucu doku yıkımının olduğu bir tedavi yöntemidir.

PDT' de sensitizer madde sistemik ya da yerel olarak uygulanabilir. PDT'de kullanılacak ideal ajanın kimyasal olarak saf olması, ışık absorpsiyonunun yüksek oranda olması, yerel uygulama sonrası etkinliğini kaybetmemesi ve doku selektivitesi göstermesi beklenir.

Fotodinamik tedavinin avantajları, hedef dokuya özgün olması, derin etki göstermemesi, bir seansta çok sayıda lezyon iyileştirmesi, hastalar tarafından iyi tolere edilmesi, tekrarlayan uygulamalarla birikim toksisitesi göstermemesi ve iyi kozmetik sonuçlar vermesidir[43].

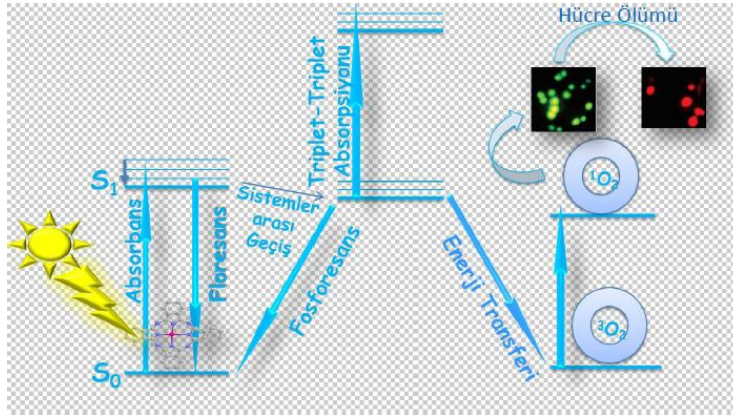
Uygulanan çeşitli fotosensitizerlerin her birinin absorpsiyon spektrumu farklıdır ve fotodinamik reaksiyonlar ışığın moleküller tarafından emilimini takiben meydana gelir.

PDT için gerekli tedavi unsurları fotosensitizer madde, ışık kaynağı ve tedavi bölgesinde moleküler oksijen varlığıdır[44].

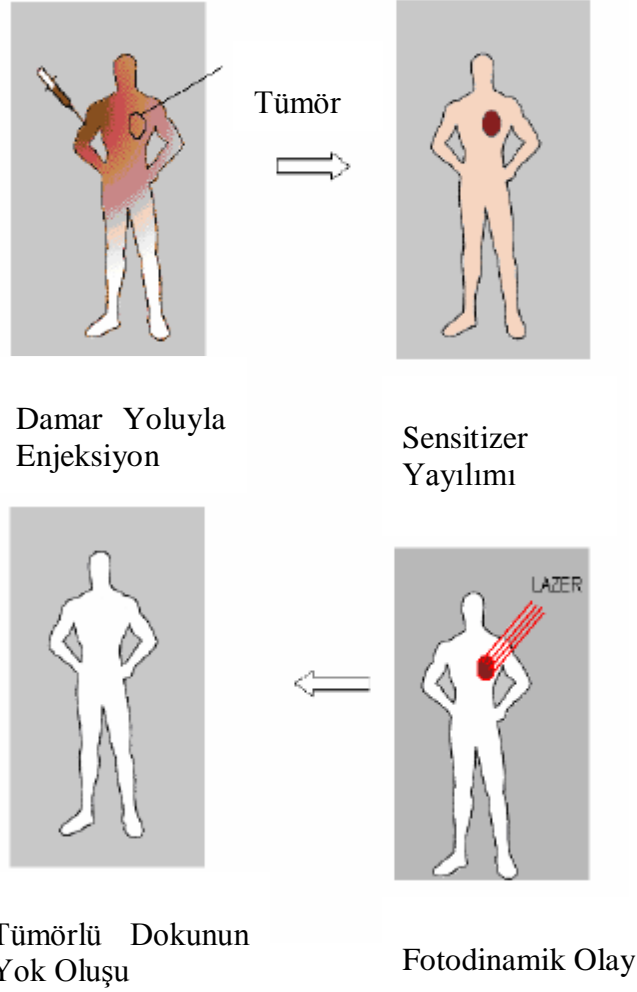
### 1.1.10.2.Etki Mekanizması

PDT' nin mekanizması basit olarak FS'ın ışık ile aktivasyonu sonucu oluşan reaktif oksijen radikallerinin esansiyel hücre komponentlerini geri dönüşümsüz biçimde okside ederek doku hasarı ve nekrozu oluşturmasına dayanır. Bu olay şöyle gerçekleşir:

Işık emilimini takiben FS daha yüksek üçlü enerji durumuna uyarılır ve bu uyarılma ile ya bir substrat ile reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturur (tip 1 reaksiyon) veya enerjisini moleküler oksijene transfer ederek yüksek derecede reaktif olan singlet oksijen ( $^1O_2$ ) meydana getirir (tip 2 reaksiyon). Klinik PDT'de daha çok hakim olan tip 2 reaksiyondur. Reaktif tekil oksijen ( $^1O_2$ ) hedef dokuda vasküler endoteli ve hücre membranlarını hasarlayarak doku yıkımına neden olur. Eksite olan oksijenin yaşam süresinin kısa olması nedeniyle hasar çok lokalizedir ve daha uzaktaki sağlıklı doku etkilenmez [43-55]. Hem in vivo hem in vitro çalışmalarda düşük oksijen konsantrasyonlarında PDT etkilerinin azaldığı veya kaybolduğu gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Jablonski diyagramı



**Şekil 1.10.** PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diagramı [56]

### 1.1.10.3. Fotosensitizerler

Fotosensitizerler fiziko-kimyasal özellikleri PDT'nin etkinliği konusunda oldukça önemlidir. İdeal bir fotosensitizer, olabildiğince suda çözünür ve kimyasal bileşimi tanımlanmış olmalıdır[56]. Seçici olarak neoplastik dokuda yoğunlaşmalı ve kimyasal olarak saf olmalıdır. Optimal doku geçirgenliği sağlayan dalga boyunda aktif olmalıdır. Tümörlü dokuda kısa süre içerisinde en yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmeli, normal dokudan kısa sürede uzaklaşabilmelidir. Singlet oksijen oluşumu için yüksek kuantum verimine sahip olmalıdır. Karanlıkta toksik etki göstermemelidir [57].

**Tablo 1.2.** Fotodinamik terapide kullanılan fotosensitizer ajanlar

<b>Porfirinler:</b>	Hematoporfirin türevleri- HPD Porfimer sodyum (photofrin)
<b>Porfirin prekürsörler:</b>	5-aminolevulinik asit (ALA) ALA esterleri: metil, propil, etil, pentilester
<b>Klorinler:</b>	N-aspartil klorin e6 (Npe6) Benzoporfirin derivesi- BPD
<b>Ftalosiyanimler:</b>	Choloroaluminumterasulfonphthalocyanine- CASPC Çinko ftalosiyanim Silikon naftalosiyanim
<b>Porfisimler:</b>	N-propil porfisim

Burada dikkat çekilmesi gereken nokta, kullanılan ışık kaynağının dalga boyu açısından fotosensitizer maddenin absorpsiyon spektrumu ile örtüşecek şekilde seçilmesidir. İdeal bir fotosensitizerin taşıması gereken özellikler; saf kimyasal yapıda olması, yerel uygulama sonrası etkinliğini kaybetmemesi, tümör seçici olması, hızlı hedef doku birikimi ve hızlı atılım, yeterli patolojik doku hasarı potansiyeli taşıması ve düşük toksisite göstermesi olarak özetlenebilir.

#### **1.1.10.5.Fotodinamik Terapide Işık**

PDT’de kırmızı ya da kızılötesi denen, göle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın FS tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyişle kullanılan ışığın dalga boyunun FS absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir. Eğer kullanılan ışık kaynağının dalga

boyu, FS'in emisyon spektrumu içindeki tepe seviyeye ulaşırsa, oluşan reaksiyon daha da etkili olacaktır. Kullanılan ışığın dalga boyu ile ışığın doku içinde ulaşabildiği derinlik ilişkilidir.

#### **1.1.10.5.1. Işık Kaynakları**

Fotodinamik tedavide kullanılan ışık kaynakları monokromatik dalga boyundaki lazer ışık kaynakları ile geniş bant dalga boyuna sahip polikromatik lazer olmayan ışık kaynaklarıdır. Kullanılan fotodinamik tedavi cihazları genel olarak bir uygulama probu, floresan ölçüm ve monitorizasyonunu sağlayan bir spektroskop ve verilerin kaydedildiği bilgisayar sisteminden oluşmaktadır.

##### **1.1.10.5.1.1. Lazer**

Işık aktarımında fiberoptik donanım sağlaması, ilaç etkinliğini arttırmak için PS'in tepe emisyon dalga boyuna uyacak monokromatik çıkışların olması, spesifik dalga boyuna ayarlanabilmeleriyle ışınım süresinin sınırlandırılabilmesi lazerlerin PDT 'de kullanılabilmesine olanak vermektedir.

FDT'de kullanılan lazerler argon lazer, tunable boya lazer, altın buhar lazer, solid faz diod lazer şeklinde sıralanabilir.

##### **1.1.10.5.2. Nonlazer Işık Kaynakları:**

###### **1.1.10.5.2.1. Koherent Olmayan Geniş-Bant Işık Kaynakları:**

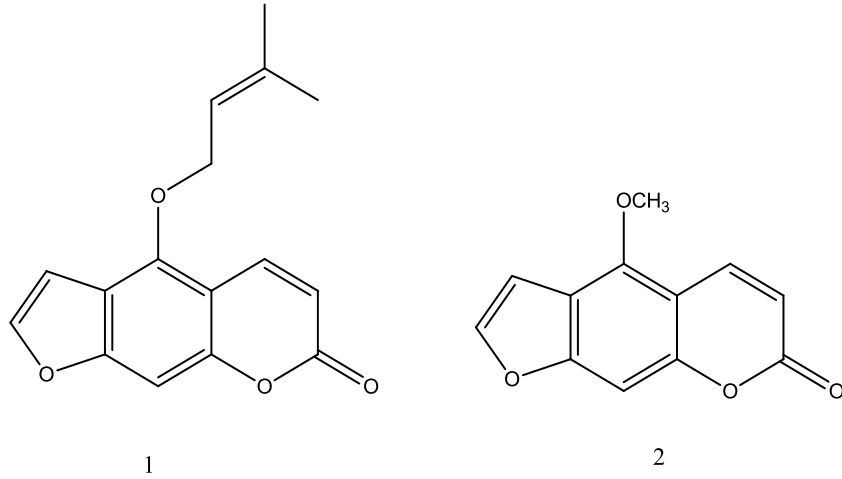
FDT'de kullanılan koherent olmayan geniş bant ışıklar; ark lambaları, akkor lambalar, floresan tüpler sayılabilir. Bunlar uzun dalga boylu ışık yayarlar ve sıklıkla optik filtreler ile donatılmış olduklarından FS'ı aktive edecek dalga boyu için seçim mümkün olur. Ayrıca lazerlere göre daha ucuz olup, kullanışları kolaydır ve büyük alanlar ışınlanabilir[58].

## 1.2.Kumarinler

Kumarinler, hint baklası, lavanta çiçeği, tatlı yonca otu ve meyan kökü, gibi birçok bitki de ayrıca çilek, kayısı, vişne ve tarçın gibi birçok meyvede bulunmaktadır.

Ayrıca kumarinler, yiyeceklerde ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi olarak, optik parlaklık verici ajan olarak, floresans ve laser boyar maddeleri olarak da kullanılırlar. Bunların dışında fotodinamik etkilerinden dolayı da çeşitli uygulama alanı bulmaktadırlar[59].

### 1.2.1.Kumarin ve Türevlerinin Genel Biyolojik Etkileri

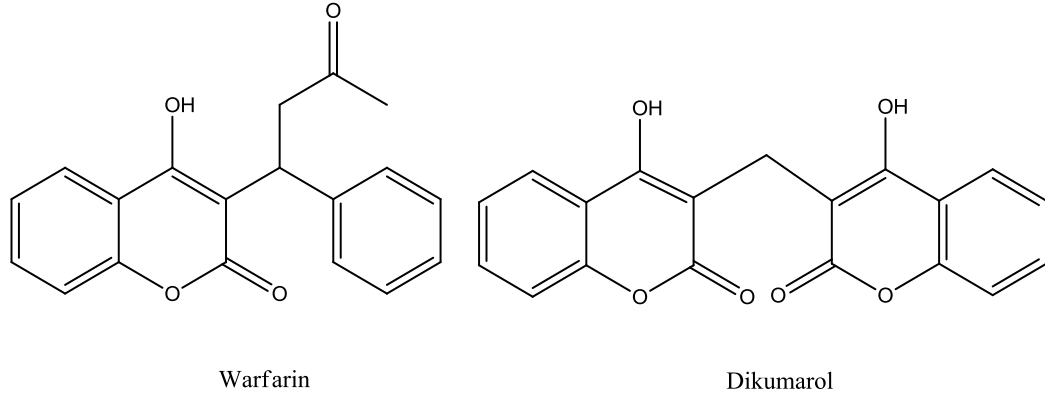


Şekil 1.11. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-1

Furokumarinler izoimperatorin (1) ve bergapten (2) asetilkolinesteraz (AChE) enzimini iyi derecede inhibe etmiş, diğer kumarinler ise gerek AChE gerekse BChE (butirilkolinesteraz) enzimlerini orta derecede inhibe etmişlerdir ve sonuç olarak kumarinlerin Alzheimer tedavisi için ilaç olma potansiyeline sahip oldukları yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır[60].

Farmakolojik olarak önemli iskeletlerden biri olan kumarin ve türevleri; mantarlar, tümörler, virüsler ve özellikle HIV proteaza karşı dikkate değer biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Ayrıca anti-inflamatuar, analjezik, antioksidan, antikoagülan olarak da kullanılmaktadırlar. Kumarin türevlerinin en önemli uygulamalarından biri antikoagülan ilaçlarda kullanılmasıdır. Antikoagülan ilaçlar,

pıhtılaşma olayını çeşitli basamaklarda engelleyen ilaçlardır. Bu özellikleri nedeniyle, damar hastalıklarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler.



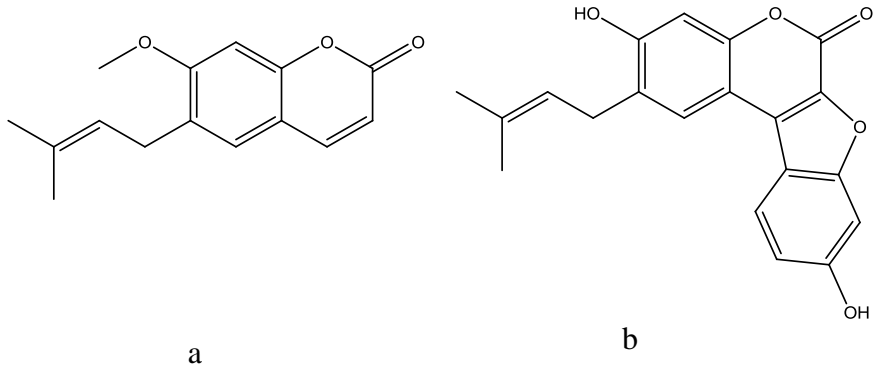
### Şekil 1.12. Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-2

Warfarin canlılarda kanama sırasında antikoagulant olarak davrandığı için eczacılıkta kullanılmaktadır[61]. Kumarin bileşikleri hoş kokuları nedeni ile parfüm sanayinde kullanılmaktadır[62].

Özellikle 3-fenilkumarinlerin kuvvetli antioksidan ve östojen etki gösterdikleri gözlemlenmiştir. 3-fenilkumarin türevleri bitkilerden izole edilmekle birlikte laboratuvar sentezleride mümkündür. 3-fenilkumarinler bitki filizlenmesini inhibe ettiği yapılan çalışmalarda görülmektedir.

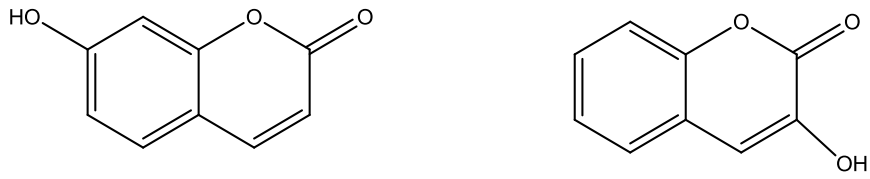
Kumarin bileşiklerinin özellikle biskumarin türevleri AIDS virüsünün insan vücuduna integrasyonunu sağlayan enzim olan HIV integraz enzimini yüksek oranda inhibe ettiği görülmektedir[63].

Kumarin bileşiklerinin (a,b) göğüs kanseri, mide kanseri, bağırsak kanseri ve böbrek kanseri tedavisindeki etkileri umut vericidir[64].



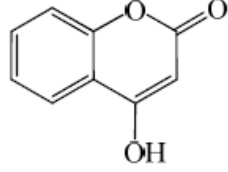
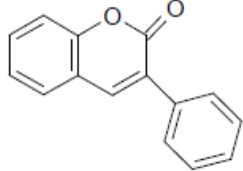
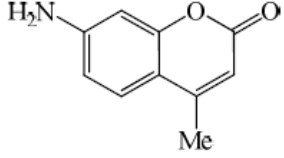
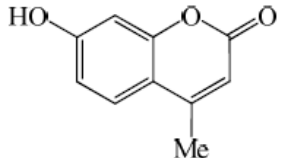
**Şekil 1.13.** Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-3

7-hidroksikumarin ve 3-hidroksikumarinlerin kanser tedavisinde etkili olmalarının yanı sıra radyoterapinin oluşturduğu yan etkilerin giderilmesinde de etkili olduğu saptanmıştır[65,66].



**Şekil 1.14.** Biyolojik Aktiviteye Sahip Kumarin Örnekleri-4

**Tablo 1.3.** Farklı Sübsitüe Kumarin Örnekleri

<b>4-Hidroksi kumarin</b>	Pıhtılaşmayı önleyici ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir.	
<b>3-Sübsitüe kumarin</b>	Büyük Stokes kaymasına, düşük kuantum verimine sahiptirler.	
<b>7-konumunda elektron verici sübsitüent bulunduran kumarin</b>	Güçlü floresans yapılar olarak bilinirler. Özellikle 7-amino-4-metilkumarin türevleri yüksek floresans özellikleri ile bilinmektedirler. Bir floresans probu olarak kullanılırlar.	
<b>7-hidroksi 4-metil kumarin</b>	İnsan tümör hücrelerinde antitümör aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir.	

### 1.2.2.Kumarinlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

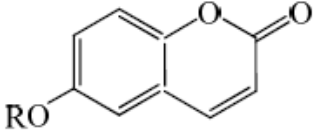
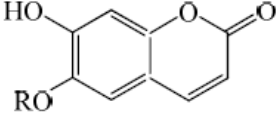
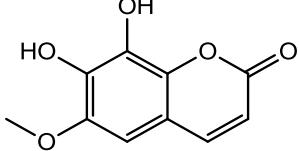
Kumarin türevlerinin fotofiziksel özellikleri, yapıda bağlı bulunan gruplara ve çözücü ortamına göre farklılık göstermektedir. Kumarin türevleri, önemli lazer boyar maddeleri, non-lineer optik kromofor ve homojen çözeltilerdeki çözünürlük dinamiği çalışmaları için mükemmel bir yanıt verme özelliğine sahip olduklarından geniş bir çalışma alanı bulmaktadırlar[67].

Kumarinlerin fizikokimyasal özelliklerinden; organik yarı iletkenlerin üretiminde, sintilasyon materyalleri, kuantum jeneratörler, vitaminler ve çeşitli organik belirteçler gibi özellikleri ön plana çıkarılmıştır[68].

### 1.2.3.Kumarinlerin Sınıflandırılması

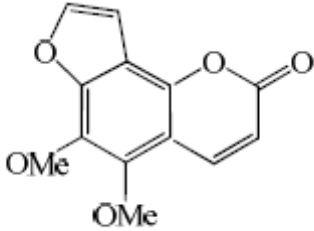
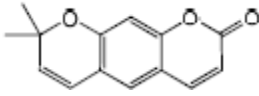
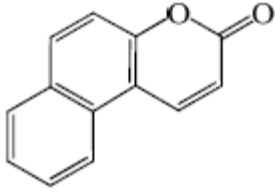
#### 1.2.3.1.Benzen Halkası Üzerinde Süstitüent Taşıyan Kumarinler

**Tablo 1.4.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-1

Mono-Süstitüe Kumarinler	Di-süstitüe Kumarinler	Tri-Süstitüe Kumarinler
		

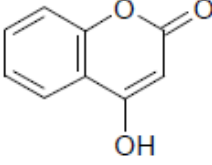
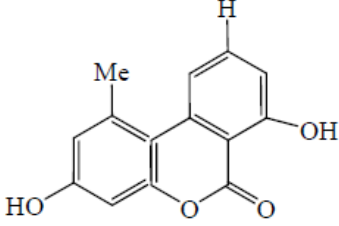
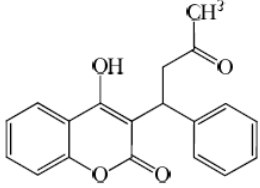
#### 1.2.3.2.Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

**Tablo 1.5.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-2

Furanokumarinler	Piranokumarinler	Benzokumarinler
		

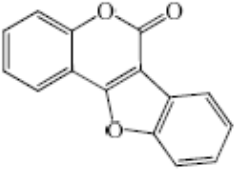
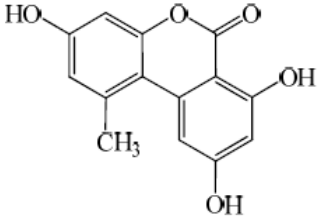
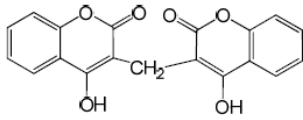
### 1.2.3.3.Piran Halkasına Sübstitüe Olmuş Kumarinler

Tablo 1.6. Kumarin türlerinin sınıflandırılması-3

Mono-Sübstitüe Kumarinler	Di-Sübstitüe Kumarinler	Hidroksi Grubu İçeren Kumarinler
		

### 1.2.3.4.Piran Halkasına Halkalı Yapıların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

Tablo 1.7. Kumarin türlerinin sınıflandırılması-4

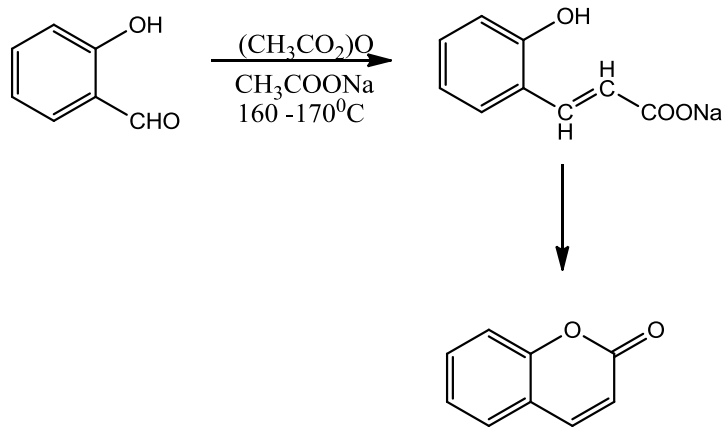
Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler	Altı Üyeli Halkanın Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarin	Dimerkumarinler
		

#### 1.2.4.Kumarin Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Metodlar

Literatürlerde kumarin türevleri için; Perkin, Pechmann, Knoevenagel, Reformatsky ve Wittig başta olmak üzere pek çok sentez metodu mevcuttur[69].

##### 1.2.4.1.Perkin Reaksiyonu

Perkin tepkimesi, William Perkin tarafından salisilaldehidin asetik anhidrit ve susuz sodyum asetat ile ısıtılmasıyla sentezlenmiş ilk klasik bilinen kumarin sentez metodudur. Bu metod piran halkasında süstitüe olmayan kumarinleri verir, verimler ise genelde düşüktür.

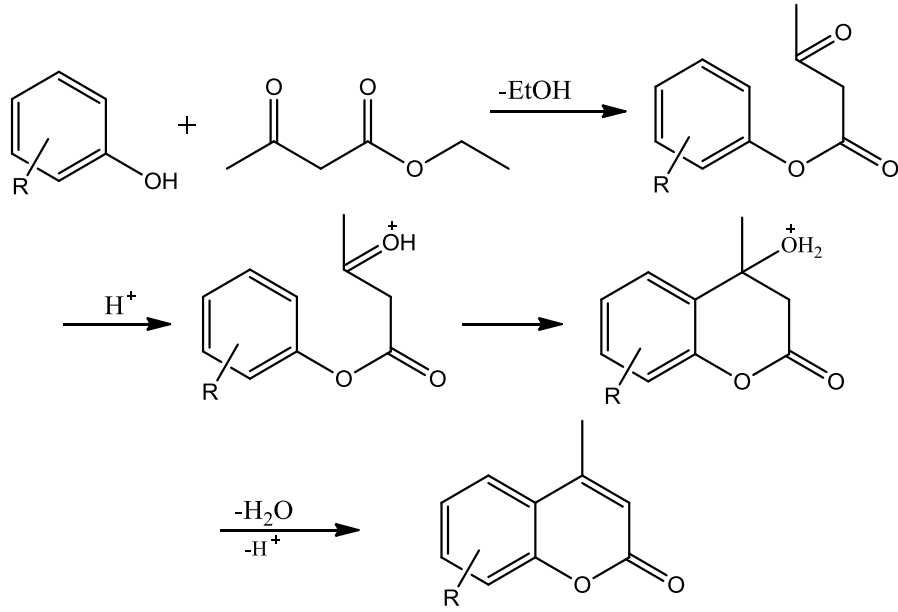


Şekil 1.15. Perkin Reaksiyonu ile kumarin sentezi

##### 1.2.4.2.Pechmann Reaksiyonu

Pechman Kondenzasyonunda, fenollerin  $\beta$ -keto esterler ile tepkimeleri sonucunda kumarinler oluşturulur. Tepkime metansülfonik asit gibi kuvvetli Bronsted asitleri ile veya  $\text{AlCl}_3$  gibi Lewis asitleri ile meydana gelir. Pechmann reaksiyonu kumarin hazırlamadaki en basit metottur. Bu reaksiyon üç basamaktan oluşmaktadır: hidroksialkilleme, transesterleşme ve dehidrasyondur.

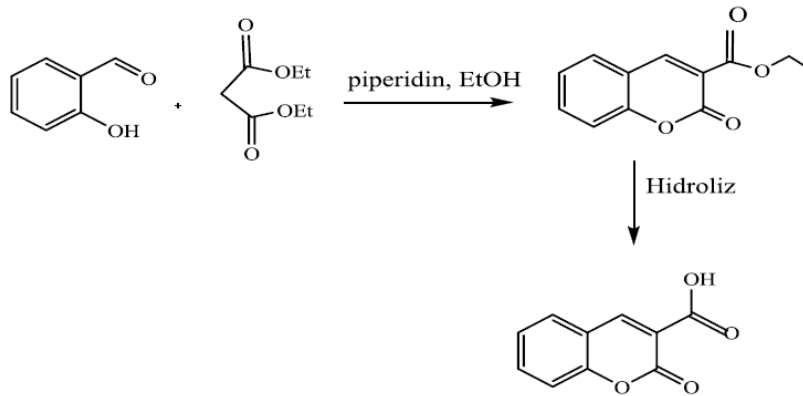
Klasik olarak, reaksiyon sülfürik asit gibi bir katalizator kullanılarak  $\beta$ -ketoesterlerle fenollerin kondenzasyonundan meydana gelmektedir[70].



Şekil 1.16. Pechmann reaksiyon mekanizması

### 1.2.4.3.Knoevenagel Reaksiyonu

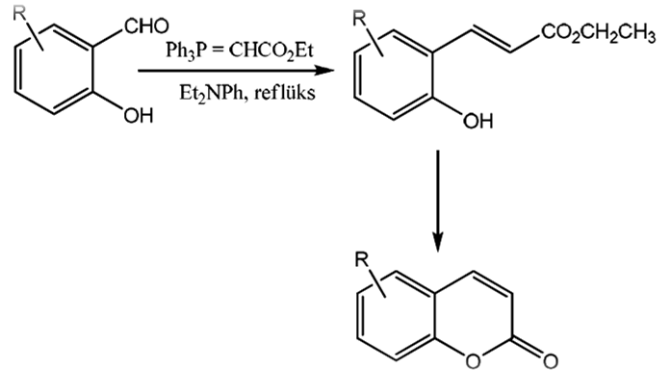
Knoevenagel reaksiyonu, özellikle dietil malonat gibi 1,3-dikarbonil bileşiklerden oluşan kararlı enolatların aldol kondenzasyonlarına dayanan bir reaksiyondur. Tepkime mekanizması 2 basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta etil malonat ile salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu suyun ayrılmasının ardından molekül içinde meydana gelen ikinci bir kondenzasyon ile etanolün eliminasyonu ve halka kapanması şeklinde gerçekleşir.



Şekil 1.17. Knoevenagel reaksiyon şeması

#### 1.2.4.4. Wittig Reaksiyonu

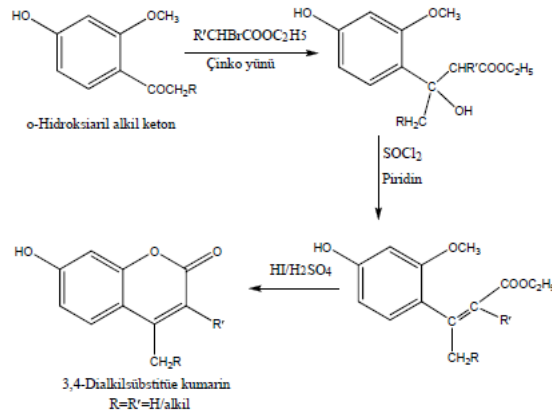
Molekül içi Wittig reaksiyonu doğal ürünlerin sentezindeki C-C bağ oluşumu prosesi için yararlı bir metottur. Bu metoda göre, uygun fosfonyum yilürler sayesinde kumarin türevlerinin sentezlenebilmesi mümkün olabilmektedir. Trifenil ( $\alpha$ -karboksimetilen) fosforan imidazolid bileşiği de bu tür Wittig reaktiflerindedir.



Şekil 1.18. Wittig Reaksiyon şeması

#### 1.2.4.5. Reformatsky Reaksiyonu

*o*-Hidroksi arilalkil ketonlar Reformatsky reaksiyon koşulları altında kumarin türevlerine dönüşebilmektedirler[71].



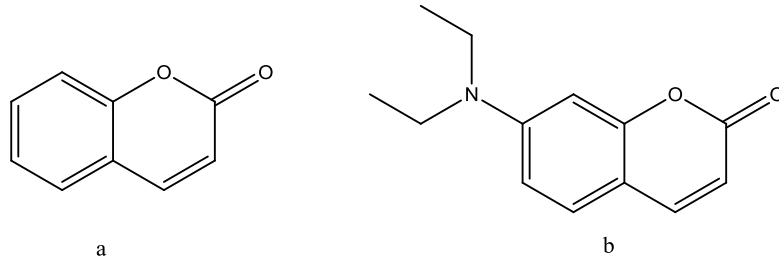
Şekil 1.19. Reformatsky Reaksiyon şeması

## 1.2.5.Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri

### 1.2.5.1.Kumarin Türevlerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Kumarinler UV bölgede 270-310 nm arasında maksimum absorpsiyon bandları vermektedirler. Kumarine ait absorpsiyon bantları ya benzen halkası ya da piron halkası üzerindeki geçişlere aittir. Kumarinlerin UV-Görünür bölge spektrumlarında  $\pi$ - $\pi^*$  ve  $n$ - $\pi^*$  elektronik geçişleri gözlenmektedir. Bu geçişler molekülün elektronları delokalize bir sistem olduğunu göstermektedir[72]

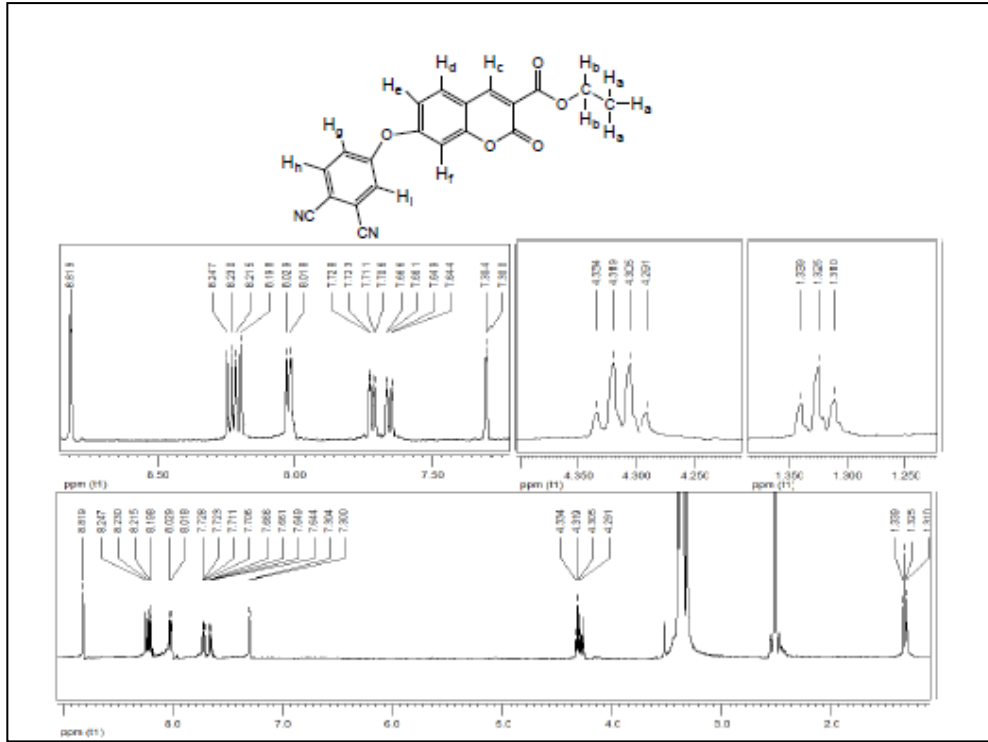
Kumarinin absorpsiyon maksimumu ( $\lambda$ ) 311 nm iken 7 pozisyonuna elektron salan bir grup eklendiğinde absorpsiyon maksimumu daha uzun dalga boyuna kaymış ve 380 nm olarak ölçülmüştür[73].



Şekil 1.20. (a) Kumarin yapısı, (b) 7-(dietilamino)kumarin yapısı

### 1.2.5.2.Kumarinlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Doğal bir kumarinin döterokloroform (CDCl<sub>3</sub>)’da kaydedilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 6,1 ve 6,4 ppm ve 7,5-8,3 ppm’de görülen iki dublet, piron halkasındaki C<sub>3</sub>H ve C<sub>4</sub>H deki 2H sinyal değerine aittir. Kumarinlerin NMR spektrumunda H<sub>3</sub> ve H<sub>4</sub> protonları süstitüe kumarinlerin birbirinden ayırt edilmesini sağlayan karakteristik kimyasal kayma değerleri gösterirler. Kumarin türevlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında gözlemlenen sinyallerin kimyasal kayma değerleri ilgili protonun kimyasal çevresine bağlıdır.



Şekil 1.21. Etil 7-(3,4-disiyanofenoksi)kumarin-3-karboksilat <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 1.2.5.3.Kumarinlerin Infrared (IR) Spektroskopisi

Kumarinler IR spektrumlarında karakteristik bantlar verirler. Kumarinlerde C-H gerilme frekansları 3000 cm<sup>-1</sup> bölgesinin solunda çıkmaktadır. C=C iskelet titreşimleri ise, 1600-1660 cm<sup>-1</sup> bölgesinde üç güçlü absorpsiyon bandı olarak kendini göstermektedir[74]. Kumarinlerin IR spektrumlarında 1700-1750 cm<sup>-1</sup> bölgesinde pirondaki karbonil ( C=O ) gerilmesine ait band görülür ve bu band kumarinler için karakteristiktir[75,76].

### 1.2.5.4.Kumarinlerin Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrumlarında, önce piron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan parçalanma ürünleri, bunlara ait sinyallerin m/e değerlerinden ve moleküler iyondan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir[77].

### **1.2.5.5.Kumarinlerin Floresans Spektroskopisi**

3- ve 7-pozisyonunda süstitüent bulunan kumarinlerin floresans özelliği artar. Amino, hidroksil, metoksi gibi elektron veren gruplar 7-pozisyonunda olduğunda ve benzotiazol, benzoksazol, benzimidazol gibi elektron çeken hetero halkalı bileşikler 3-pozisyonunda olduğunda güçlü floresans ve batokromik kayma görölür. Kromofor özelliğindeki birçok kumarin türevi 420-450 nm aralığında absorbands verirler[78].

## 2.DENEYSEL BİLGİ

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir. FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazından alınmıştır.

UV-visible spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır. <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN UNITY INOVA 500 MHz NMR spektrometresi ile alınmıştır. Mass spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazında alınmıştır.

### 2.1.Yapılan deneysel çalışmalar.

Bu çalışmada ftalosiyenin sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril(**6**), 3-nitroftalonitril(**3**), 4,5-dikloro ftalonitril(**10**), 4-kloro,5-(4-feniloksiasetikasit) ftalonitril(**15**) ve 6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(**11**) bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmıştır. 6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin bileşiğinin 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloro ftalonitril bileşikleriyle reaksiyonu sonucu sırasıyla 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**), 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) ve bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril(**16**) bileşikleri sentezlenip kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

4-kloro-5-(4-feniloksiasetikasit)ftalonitril(**15**) bileşiği ise 3,5-di-*tert*-bütil-2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**14**) sentezlenip kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bu bileşiklerden metalli (Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, In(III)(OAc)<sub>3</sub> tuzları) ve metalsiz ftalosiyeninler sentezlenmiş, çeşitli çözücülerde yıkanarak ve kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Yapıları UV-visible, FT-IR, Maldi-Tof ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır.

## 2.2.SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

### 2.2.1. 3-Nitroftalimid Sentezi(1)

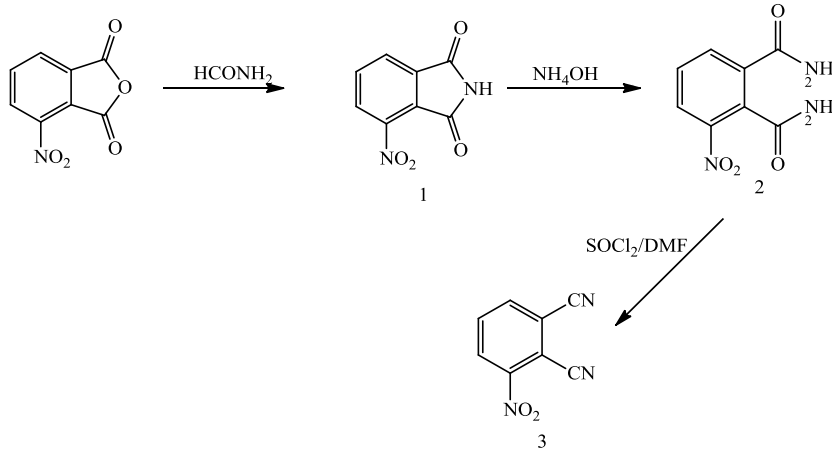
22.1 g (0.114 mol) 3-nitroftalikanhidrit 27 mL formamid içerisinde geri soğutucu altında 160-170°C'de dört saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur, oluşan çökelti süzülür ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir. Molekül formülü  $C_8H_4O_4N_2$ , mol ağırlığı 176.02 gr'dır. Erime noktası 213°C, verim %92'dir.

### 2.2.2. 3-Nitroftalamid Sentezi(2)

20.07 g (0.107 mol) 3-nitroftalimid(1) 80,6 mL %25'lik  $NH_4OH$  çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı yavaşça 50°C'ye ısıtılır ve 6 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelek süzülür ve suyla yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir. Molekül formülü  $C_8H_7O_4N_3$ , mol ağırlığı 209.4 gr'dır. Erime noktası 223 °C, verim %76'dir.

### 2.2.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi(3)

150 mL kuru N,N-dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. Üzerine iç sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 95 mL tiyonil klorür ( $SOCl_2$ ) eklenir. İç sıcaklık 0-5°C arasındayken karışıma 15.5 g (0,076 mol) 3-nitroftalamid(2) yavaş yavaş eklenir. Karışım oda sıcaklığında üç saat karıştırılır. Üç saatin sonunda karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakum altında bol suyla yıkanarak süzülür. Daha sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ) çözeltisiyle yıkanır, açık havada kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir. Molekül formülü  $C_8H_3O_2N_3$ , mol ağırlığı 173.02 gr'dır. Erime noktası 165°C, verim %72'dir.



**Şekil 2.1.** 3-Nitroftalonitril sentezi

#### 2.2.4. 4-Nitroftalimid Sentezi(4)

200 mL sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ve 50 mL dumanlı nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) karışımı buz banyosunda soğutuldu. 40 g (272 mmol) ftalimid azar azar iç sıcaklık  $10-15^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde katıldı ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık  $35^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve 1-1,5 saat süresince bu sıcaklıkta karıştırma sürdürüldü. Karışım  $0^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün(3) süzüldü ve çözelti asitliği gidip nötral oluncaya dek saf suyla yıkandı. Etil alkolden ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) kristallendirildi, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı. Molekül formülü  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$  mol ağırlığı 176.02 gr' dır. Erime noktası  $195^\circ\text{C}$ , verim %69'dur.

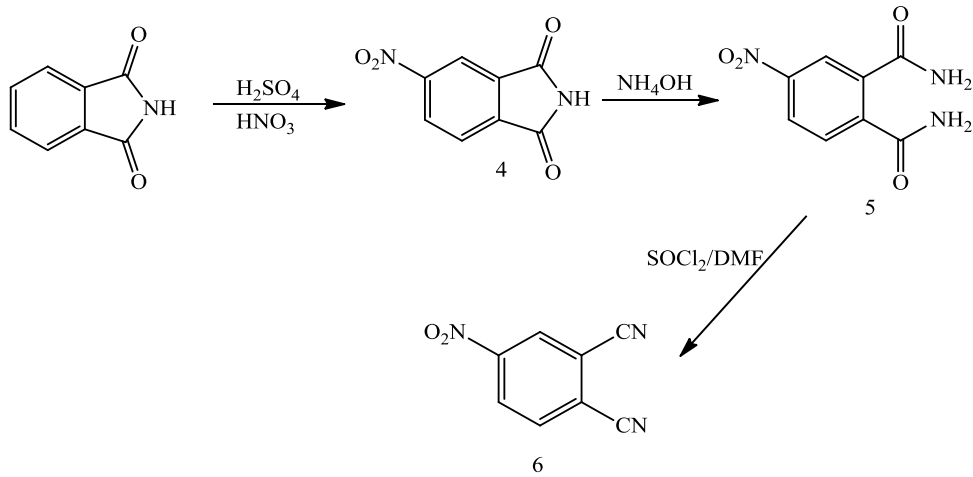
#### 2.2.5. 4-Nitroftalamid Sentezi(5)

35.9 g (187 mmol) 4-nitroftalimid(4), 350 mL tetrakishidrofuran (THF)'da çözüldü ve karıştırılarak  $40^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı. 257 mL %25'lik amonyak çözeltisi ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) katıldı. Bu arada çökme oldu. Karışımın içinden kuru amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazı geçirildi. Amonyak gazı potasyum hidroksit (KOH) üzerinden geçirilerek kurutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile (silika jel tabakada 1:100 etanol:diklorometan çözücüyle) izlenerek hiç 4-nitroftalimid kalmayınca kadar (toplam 2-2,5 saat) sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım çökmeye bırakıldı. Çöken ürün(5) süzüldü, saf

su ve soğuk etilalkolle ( $C_2H_5OH$ ) yıkandı, kurutuldu. Erime noktakıssı tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı. Molekül formülü  $C_8H_4O_4N_3$  mol ağırlığı 209.4 gr'dır. Erime noktası  $197^{\circ}C$ , verim %58'dir.

### 2.2.6. 4-Nitroftalonitril Sentezi(6)

160 mL kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon (Ar) gazı altında tuz-buz banyosunda  $0^{\circ}C$ 'ye soğutuldu. 16,7 mL tiyoniklorür ( $SOCl_2$ ) iç sıcaklık  $5^{\circ}C$ 'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Argon gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ ) borusu takıldı. Bu arada renk sarardı. 25 g (110 mmol) 4-nitroftalamid(5) azar azar  $0-5^{\circ}C$  arasında bu karışıma katıldı. Tuzbuz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün(6) süzüldü. Önce saf suyla, sonra 250 mL %5'lik sodyumbikarbonat ( $NaHCO_3$ ) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı. Molekül formülü  $C_8H_3O_2N_3$  mol ağırlığı 173.02 gr' dır. Erime noktakıssı  $141^{\circ}C$ , verim % 80'dir.



Şekil 2.2. 4-Nitroftalonitril sentezi

### 2.2.7. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi(7)

30 g (127 mmol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit 70 mL asetik anhidrit ( $CH_3CO$ ) $_2$ O ile 12 saat boyunca yağ banyosunda ve geri akış altında kaynatıldı. Bu

arada oluşan asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde damıtıldı. Geriye kalan açık bej rengi çökelti(7) soğutuldu. Önce petrol eteri ile daha sonra dietileter ile ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ) yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı[80].

#### **2.2.8. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi(8)**

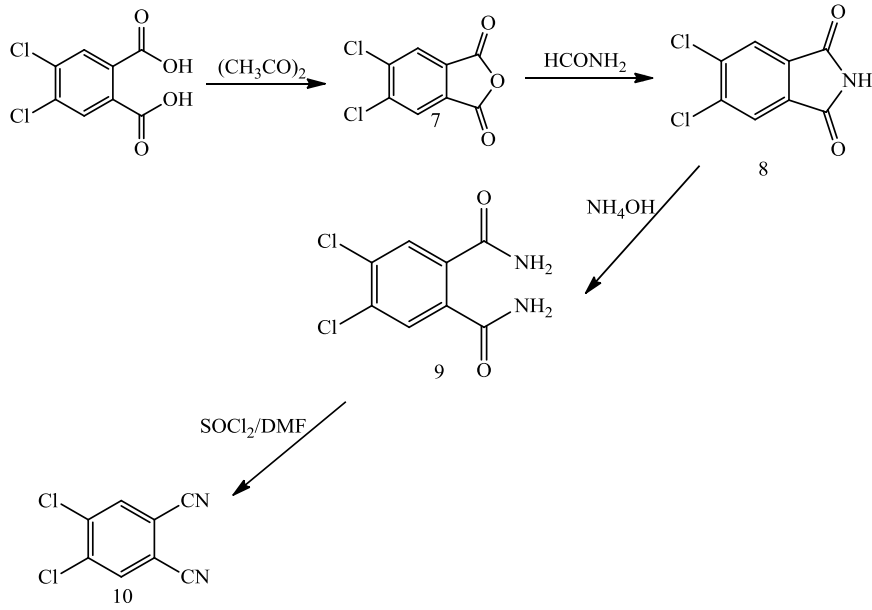
26 g (119 mmol) 4,5-dikloroftalikanhidrit(7) 36 mL formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) içinde 3 saat geri akışta tutuldu. Reaksiyon tamamlandığında oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti(8) süzüldü, saf suyla yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı[80].

#### **2.2.9. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi(9)**

25 g (116 mmol) 4,5-dikloroftalimid(8) , 341 mL % 25'lik amonyumhidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) içinde 24 saat karıştırıldı. 114 mL %33'lük amonyumhidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eklendi ve karıştırma 24 saat daha sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti(9) süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı[80].

#### **2.2.10. 4,5-Dikloro ftalonitril Sentezi(10)**

124 mL kuru dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda  $0^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. 87 mL tiyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ) argon (Ar) gazı altında damla damla dimetilformamidin içine eklendi. 24,88 g (107,2 mmol) 4,5-dikloro ftalamid(9) 2 saat içinde azar azar katıldı. Karışım  $0-5^\circ\text{C}$  arasında 5 saat, daha sonra oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda 700 mL buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti(10) süzüldü ve çok miktarda saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı, kurutuldu. Metil alkolden kristallendirildi, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı.



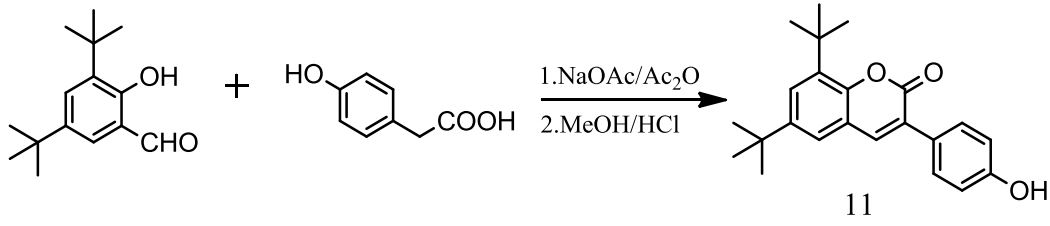
**Şekil 2.3.** 4,5-Dikloro-ftalonitril Sentezi

### 2.2.11. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil) kumarin Sentezi(11)

2 g (0.0085 mol) 3,5-di-*tert*-bütil-2-hidroksibenzaldehit, 1.29 g (0.0085 mol) 4-hidroksifenilasetik asit, 1.062 g (0.0127 mol) sodyum asetat ve 15 mL asetik anhidrit 50 mL'lik bir balonda 160°C-170°C sıcaklıkta 12 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürüldü ve 1 gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün asitliği gidene kadar vakum altında yıkandı ve önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutuldu.

#### Deasetilleme İşlemi:

İlk aşamada elde edilen ürün 250 mL'lik cam bir balona alınır, üzerine yaklaşık 100 mL MeOH eklenir, ortamın asitliği 4-5 olana kadar %10'luk HCl ile asitlendirilir ve geri soğutucu takılarak vakum altında 90°C'da 7 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırılıp metanol vakumda çekildikten sonra ürün buza çöktürülür. Çöken ürün asitliği gidene kadar suyla yıkanarak vakum altında süzülür ve kurumaya bırakılır. Oluşan ürünün saflığı TLC ile kontrol edildikten sonra metanol içerisinde kristallendirilerek saflaştırılır.



**Şekil 2.4.** 6,8- Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(**11**) bileşiğinin sentezi

**Tablo 2.1.** 6,8- Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(**11**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>

**Erime Noktası:** 95°C

**Verim:** 1,4 g (%65)

**Renk:** Sarı Kristal

**Çözünürlük:** Kloroform, Metanol THF, DMF, DMSO

**MA:** 350.19 g/mol

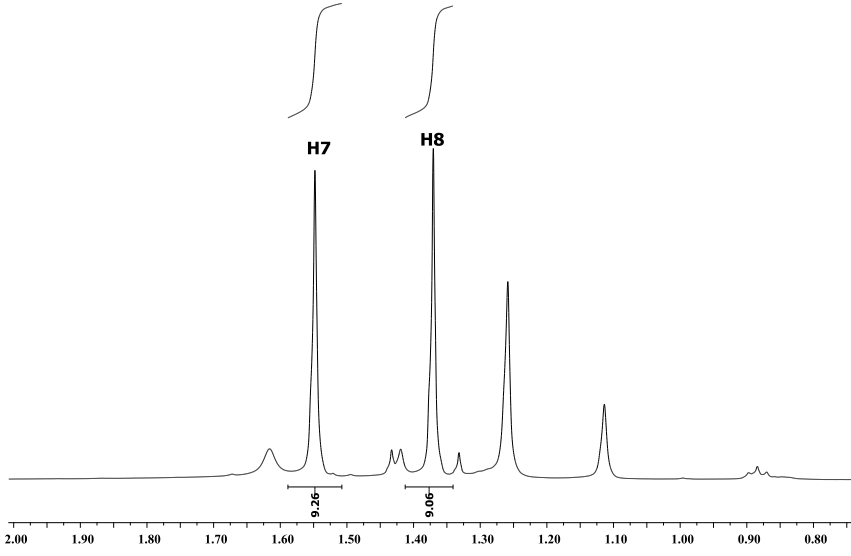
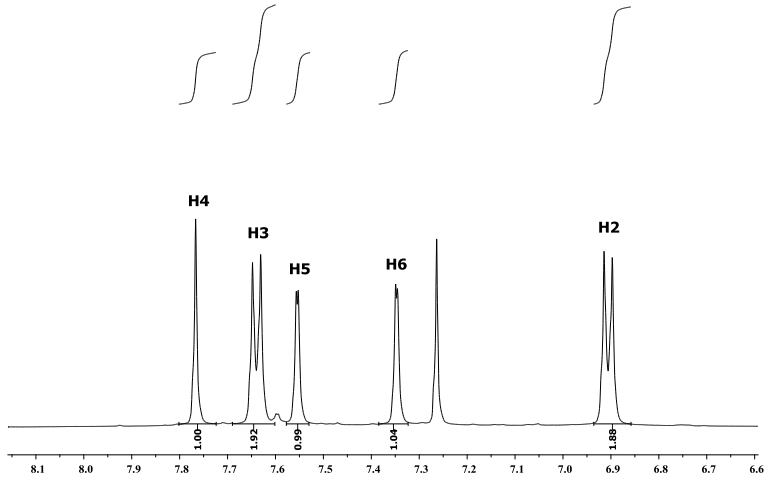
**IR**  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3333 (OH), 3022-3062 (Aromatik CH), 2949-2864 (Alifatik CH), 1684 (C=O), 1580 (C=C), 1222 (Ar-O-C)

**<sup>1</sup>H-MR**  $\delta$  H (CDCl<sub>3</sub>): 7.64 (d, *J*=8Hz, 2H, Ar-H<sub>3</sub>), 7.76 (s, 1H, Ar-H<sub>4</sub>), 7.55 (d, *J*=1.93 Hz, 1H, Ar-H<sub>5</sub>), 7.34 (d, *J*=1.95 Hz, 1H, Ar-H<sub>6</sub>), 6.90 (d, *J*=8.44 Hz, 2H Ar-H<sub>2</sub>), 1.56 (s, 9H, CH<sub>3</sub> Al-H<sub>7</sub>), 1.38 (s, 9H, CH<sub>3</sub> Al-H<sub>8</sub>), 5.35(s,OH)

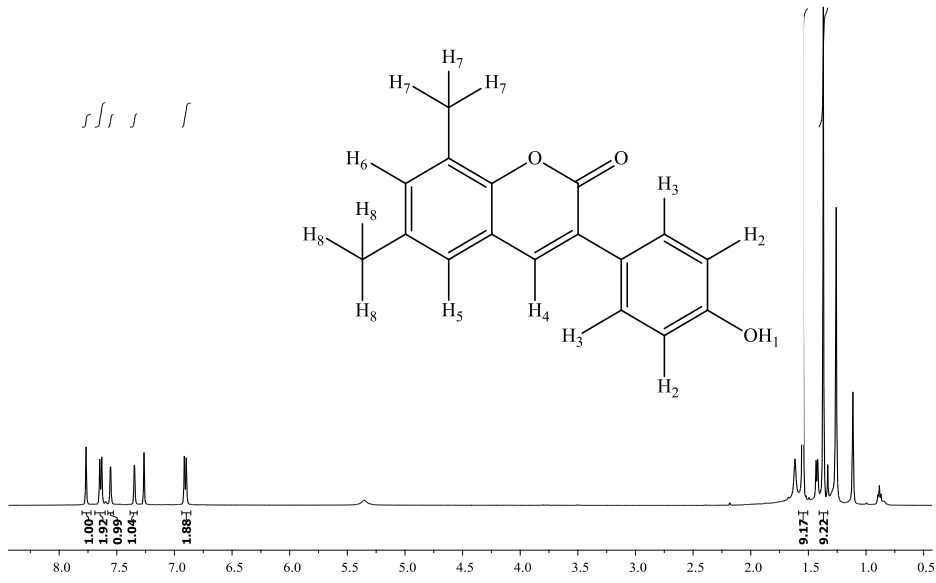
**UV-Vis(DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 344 (4.73)

**Floresans Data:** (EX) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 353 (EM) (1.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 454 (DMF)

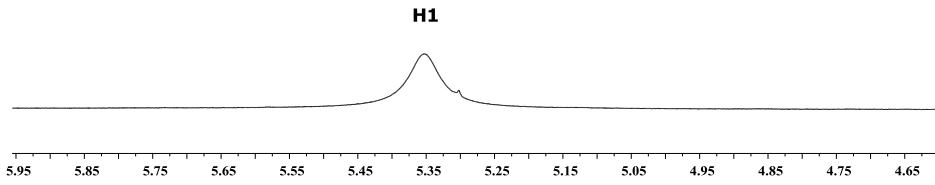
**MS (MALDI-TOF) *m/z*:** 350.466 [M]<sup>+</sup>



Şekil 2.5. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-1

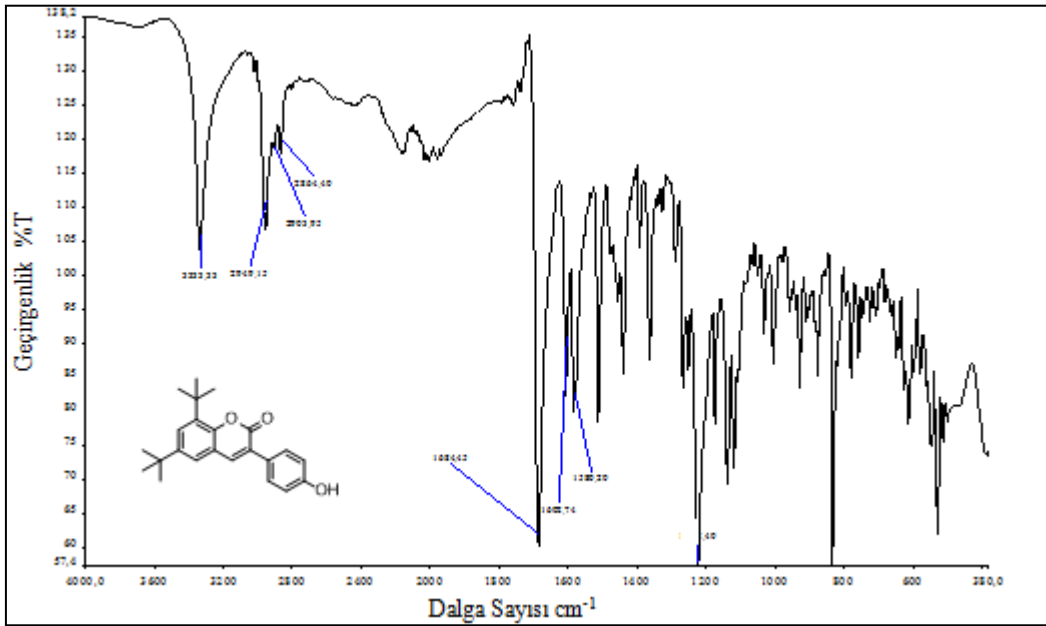


**Şekil 2.6.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-2



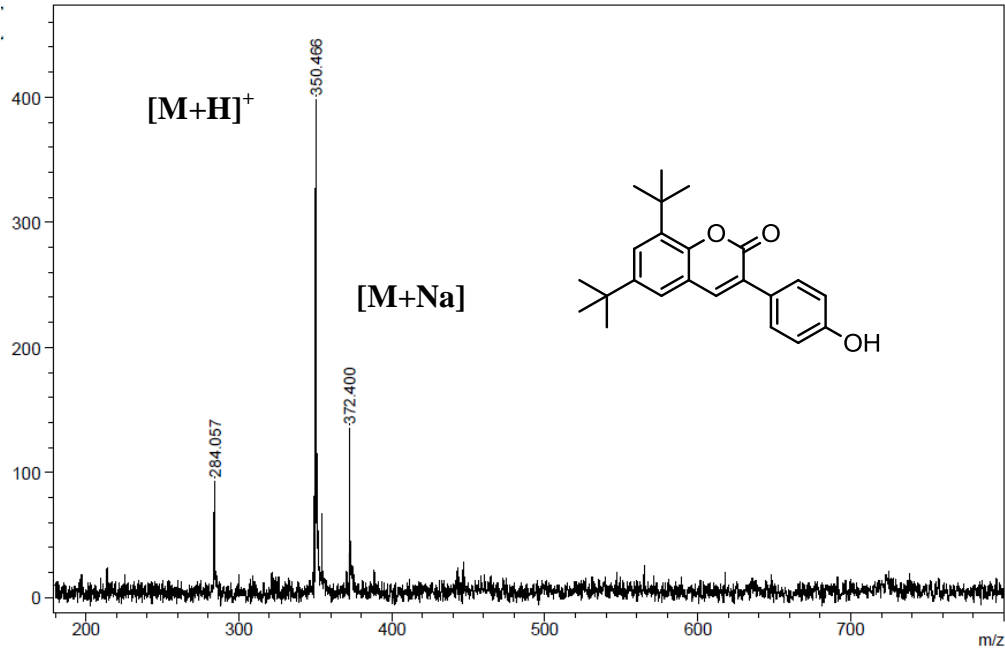
**Şekil 2.7.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-3

Kumarin bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik protonlar 6.90-7.76 ppm aralığında gözlenmiştir.  $\text{H}_4$  protonu 7.76 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 7.55 ppm'de  $\text{H}_5$  protonu  $\text{H}_6$  protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış dublet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_6$  protonu 7.34 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. 7.37 ppm'de  $\text{H}_6$  protonu  $\text{H}_5$  protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış dublet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_1$  protonu 5.35 ppm'de yayvan singlet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_2$  protonları ise 6.90 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_3$  protonları 7.64 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Kumarin yapısının 6 ve 8 pozisyonunda bulunan lakton halkasına komşu benzen halkasındaki tert bütill gruplarının  $\text{H}_7$  ve  $\text{H}_8$  protonları 1.56 ppm ve 1.38 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Kumarin bileşiği için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ), eşleşme sabitleri ( $J$ ) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



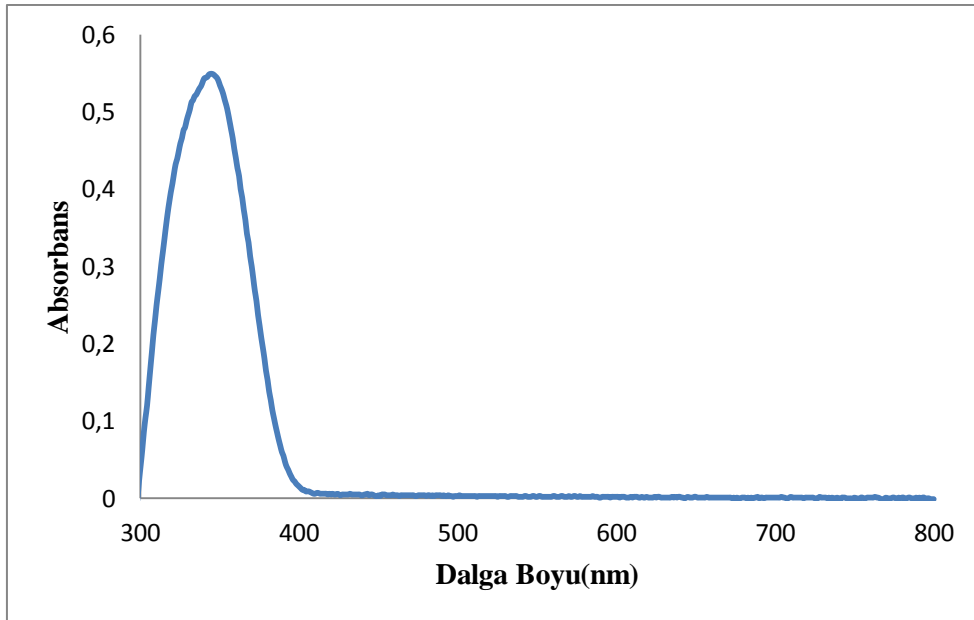
**Şekil 2.8.** 6,8-Di-*tert*-bütill-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda  $3333\text{ cm}^{-1}$ 'de (-OH) piki,  $3022\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-CH) piki,  $2949\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (-CH) piki,  $1684\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (-C=O) piki,  $1580\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-C=C) piki gözlenmiştir.



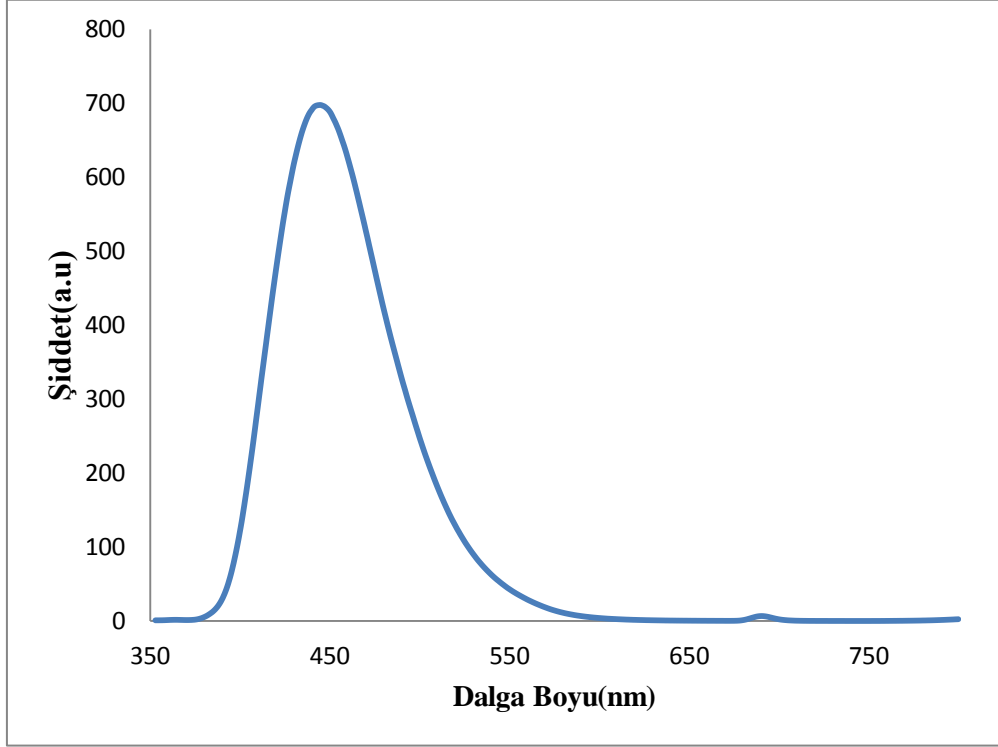
Şekil 2.9. 6,8- Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 350.466 [M+H]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.10. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) bileşiğinin DMF'deki UV-vis Spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 344 nm'de ( $\log \epsilon = 4.73$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



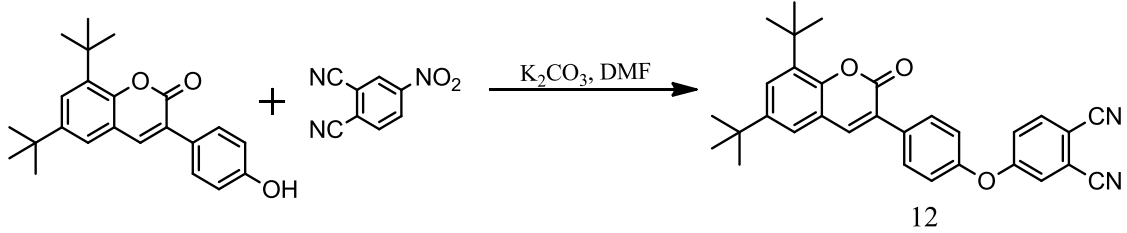
**Şekil 2.11.** 6,8- Di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil) kumarin(**11**) bileşiğinin DMF'deki floresans spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 444 nm'de gözlenmiştir.

### 2.2.12. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi(**12**)

1.01 g (0.0028 mol) 6,8- di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(**11**) ve 0.5 g (0.0028 mol) 4-nitroftalonitril(**6**) 25 mL kuru DMF içinde çözüldü. Üzerine 0.5 g (0.0042 mol)  $K_2CO_3$  1 saatte porsiyonlar halinde eklendikten sonra sistemin vakumu alındı. Sisteme argon balonu takılarak 2 gün reaksiyon  $50^\circ C$ 'de karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürüldü ve bir gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün asitliği gidene kadar vakum altında yıkandı ve önce açık havada daha sonra

vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ham ürün silikajel ile doldurulmuş olan kolondan çözücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.12.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**) sentezi

**Tablo 2.2.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Erime Noktası:** 157°C

**Verim:** 0.85g (%63)

**Çözünürlük:** Kloroform, Metanol THF, DMF, DMSO

**MA:** 476.21 g/mol

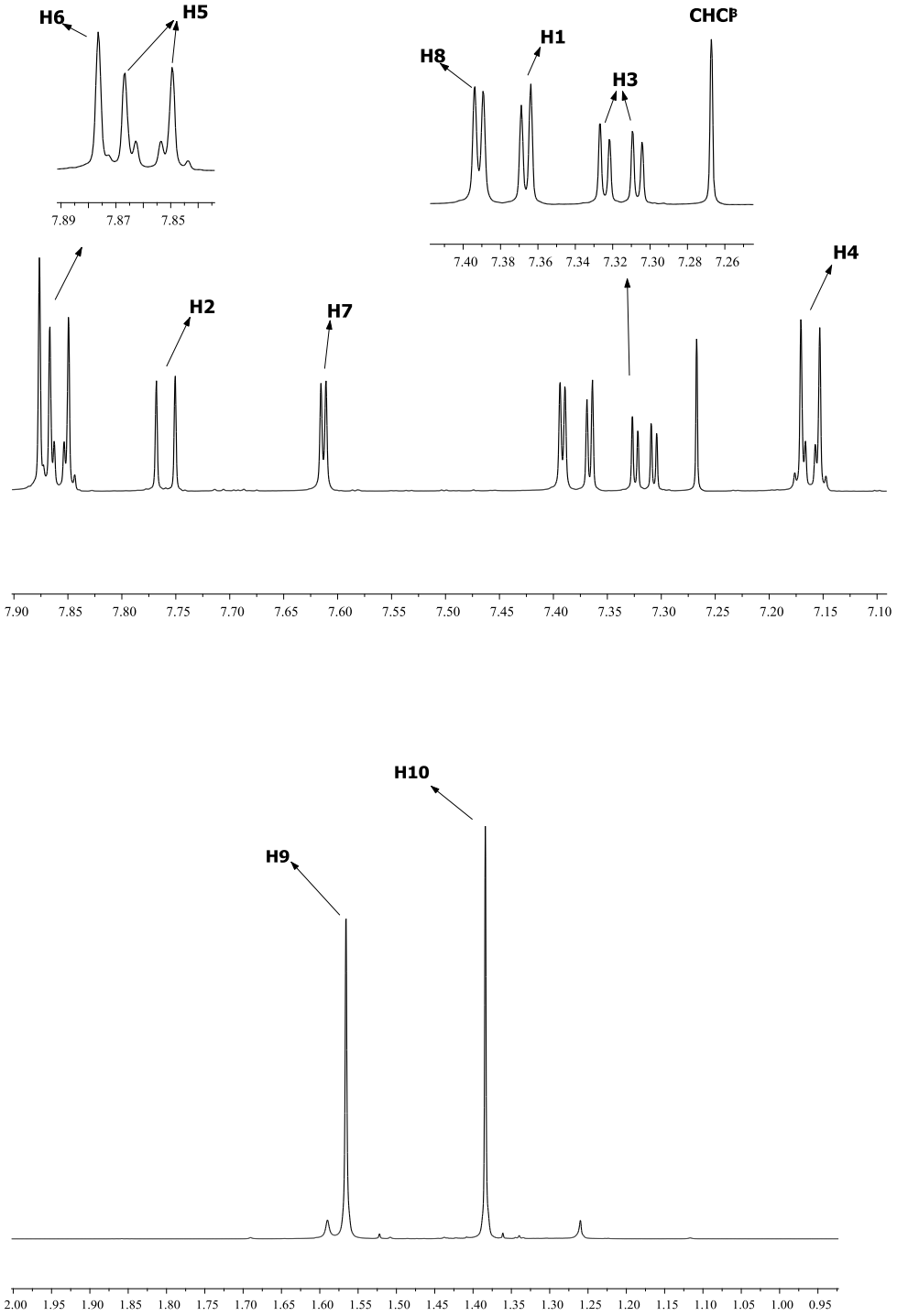
**IR**  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>): (3039-3067)(Aromatik CH), (2954-2870) (Alifatik CH), 2231 (C≡N), 1709 -C=O, 1583 (C=C), 1244 (Ar-O-C)

**<sup>1</sup>H-MR**  $\delta$  H (CDCl<sub>3</sub>): 7.36 (d, *J*=2,56 Hz, 1H, Ar-H<sub>1</sub>), 7.76(d, *J*=8,68 Hz, 1H, Ar-H<sub>2</sub>), 7.31 (dd, *J*=8, *J*=2, Hz,1H Ar-H<sub>3</sub> ), 7.16 (dd, *J*= 8 Hz, *J*=2 Hz, 2H, Ar-H<sub>4</sub> ), 7.86 (dd, *J*=8 Hz, *J*=2 Hz, 2H, Ar-H<sub>5</sub> ), 7.88 (s, 1H, Ar-H<sub>6</sub> ), 7.61(d, *J*=2 Hz 1H, Ar- H<sub>7</sub> ), 7.39(d, *J*=2 Hz 1H, Ar-H<sub>8</sub> ),1.57 (s, 9H, CH<sub>3</sub> Al-H<sub>9</sub> ), 1.38 (s, 9H, CH<sub>3</sub> Al-H<sub>10</sub> )

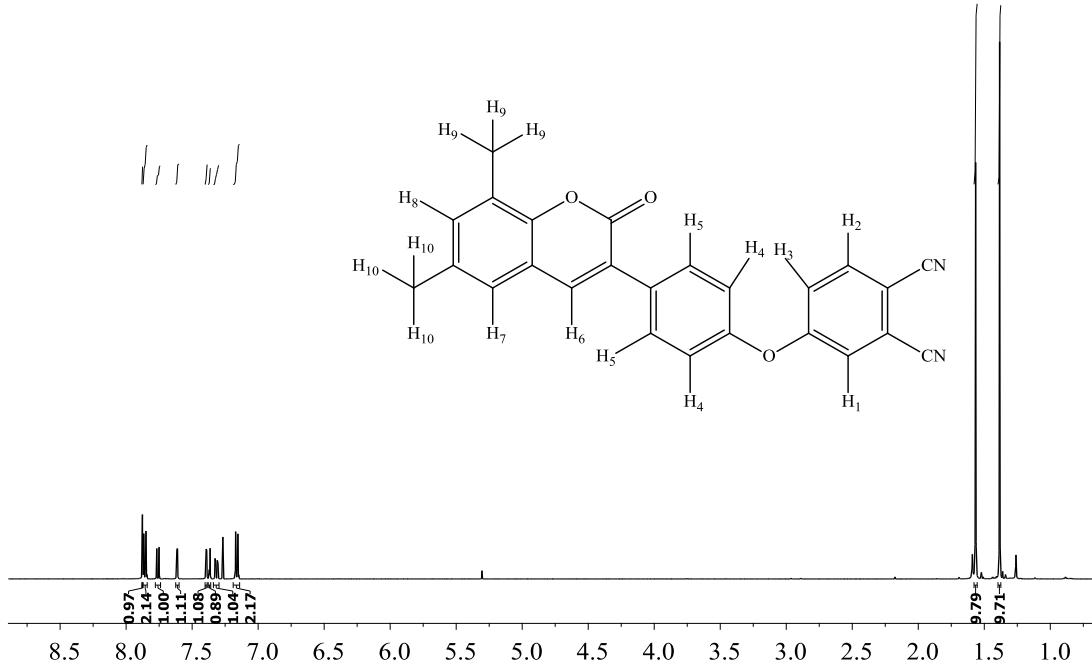
**UV-vis (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)**  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm): 312 (4.68)

**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 310, (EX) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 436 (5 slitt) (DMF)

**MS (MALDI-TOF)** *m/z*: 477.920 [M]<sup>+</sup>

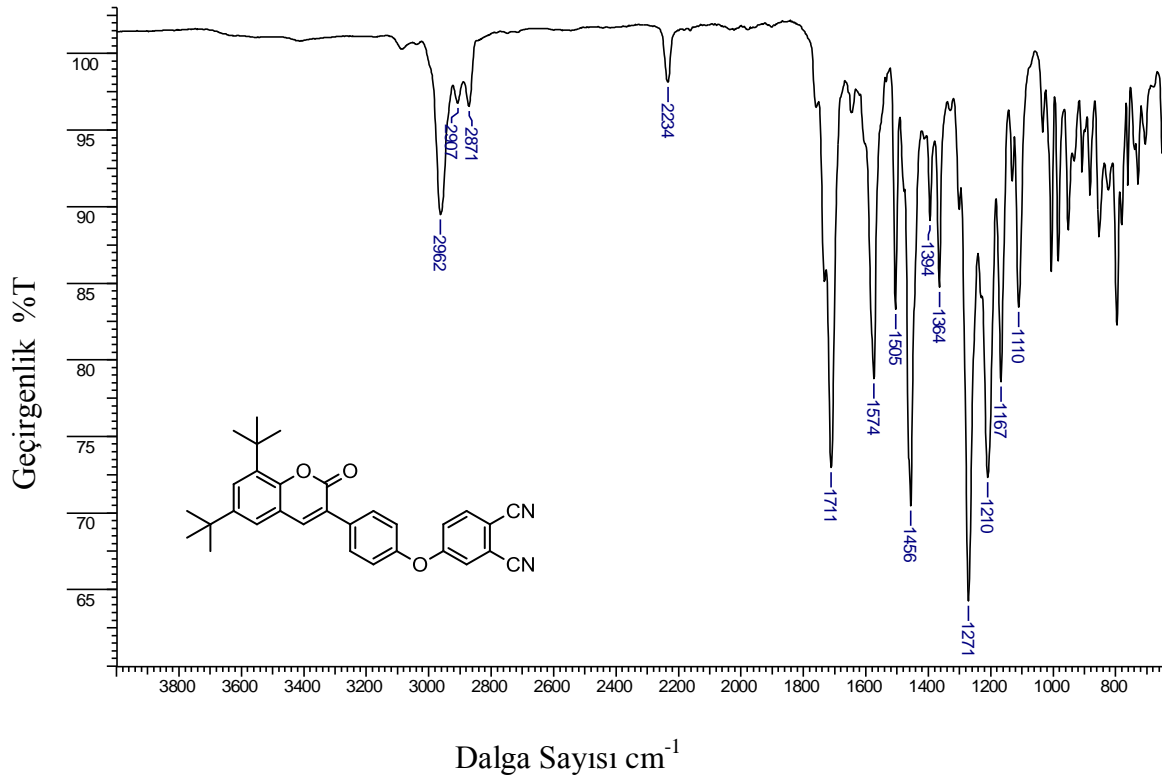


**Şekil 2.13.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-1



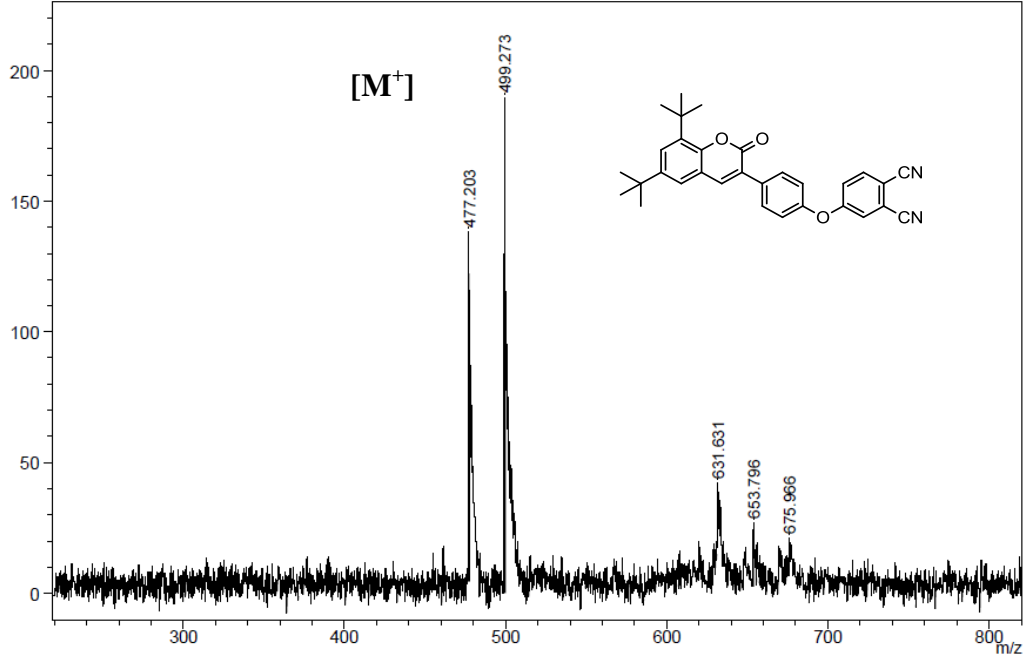
**Şekil 2.14.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-2

Ftalonitril bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.16-7.88 ppm aralığında gözlenmiştir. **H**<sub>2</sub> protonu 7.76 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>1</sub> protonu 7.36 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. 7.31 **H**<sub>3</sub> protonu **H**<sub>2</sub> protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış, **H**<sub>1</sub> protonuyla meta eşleşmesi yaparak tekrar ikiye yarılmış ve dubletin dubleti şeklinde gözlenmiştir. **H**<sub>4</sub> protonu 7.16 ppm'de dublet dubletinin dubleti olarak gözlenmiştir. **H**<sub>5</sub> protonu 7.86 ppm'de dublet dubletinin dubleti olarak gözlenmiştir. 7.37 ppm'de **H**<sub>7</sub> protonu 7.61 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>8</sub> protonu 7.39 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Kumarin yapısının 6 ve 8 pozisyonunda bulunan lakton halkasına komşu benzen halkasındaki tert bütil gruplarının **H**<sub>9</sub> ve **H**<sub>10</sub> protonları 1.57 ppm ve 1.38 ppm' de singlet olarak gözlenmiştir. Ftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda vinilik **H**<sub>6</sub> protonu düşük alanda gelmektedir ve 7,88 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Ftalonitril bileşiği için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (*J*) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



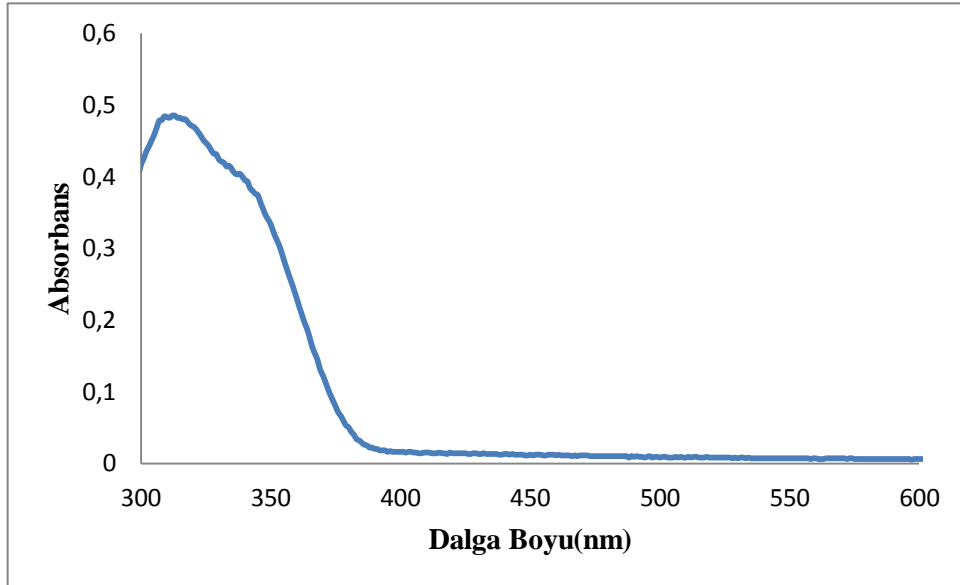
**Şekil 2.15.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda  $3067\text{-}3039\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-CH) piki,  $2954\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (-CH) piki,  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin (-CN) piki,  $1709\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (-C=O) piki,  $1583\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-C=C) pikleri,  $1244\text{ cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir.  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin nitril (-C≡N) bandının görülmesi ve  $3233\text{ cm}^{-1}$ 'de (-OH) bandının görülmemesi *p*-(3,4-disiyanofenoksi)-3-fenil-6,8-ditertbütilkumarin(**12**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



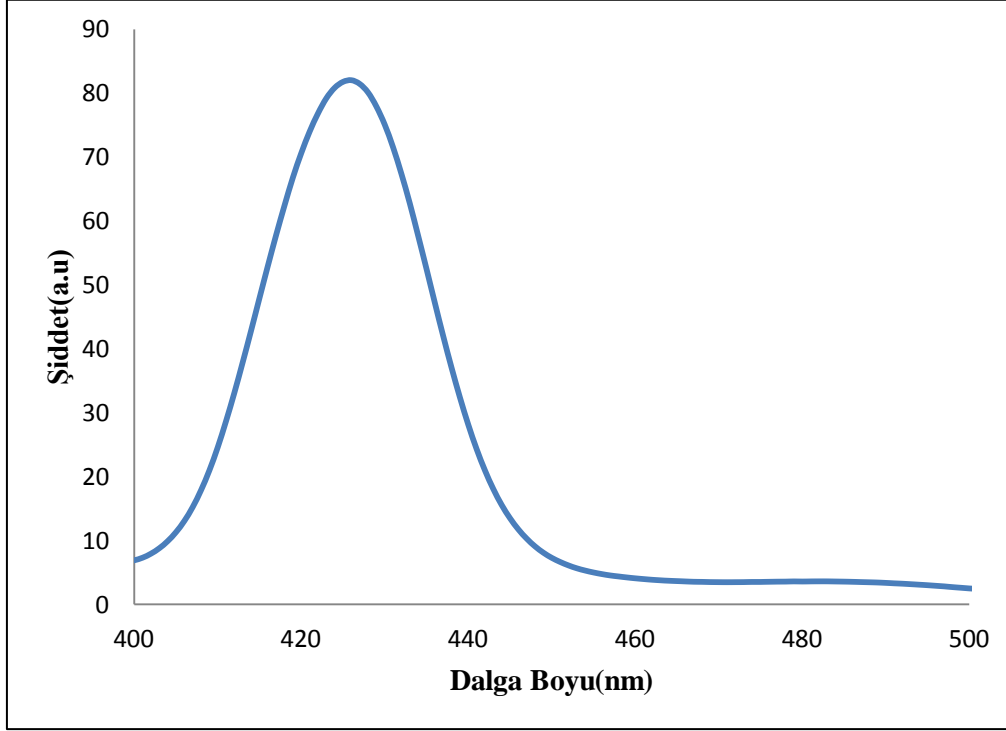
**Şekil 2.16.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano fenoksi)fenil]kumarin(**12**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 477.920  $[M+H]^+$  pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir



**Şekil 2.17.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano fenoksi)fenil]kumarin(**12**) bileşiğinin DMF'deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 312 nm'de ( $\log \epsilon = 4.68$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



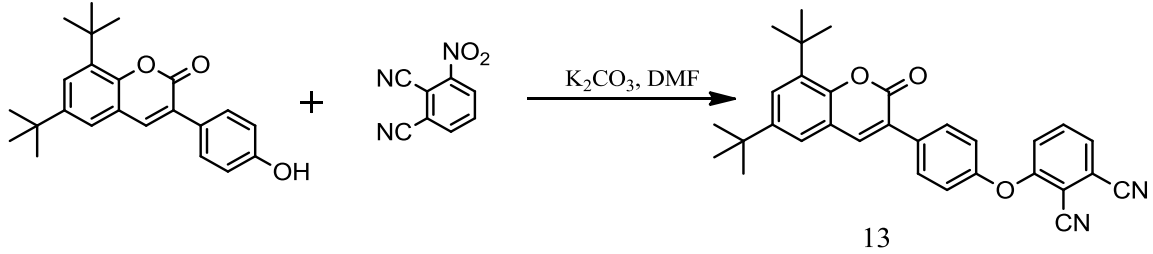
**Şekil 2.18.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**) bileşiğinin DMF'deki floresans spektrum

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 426 nm'de gözlenmiştir.

### 2.2.13. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Sentezi(**13**)

1.01 g (0.0028 mol) 6,8- di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(**11**) ve 0.5 g (0.0028 mol) 3-nitroftalonitril(**3**) 25 mL kuru DMF içinde çözüldü. Üzerine 0.5 g (0.0042 mol)  $K_2CO_3$  1 saatte porsiyonlar halinde eklendikten sonra sistemin vakumu alındı. Sisteme argon balonu takılarak 2 gün reaksiyon  $50^\circ C$ 'de karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürüldü ve 1 gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün asitliği gidene kadar vakum altında yıkandı ve önce açık havada daha sonra vakum

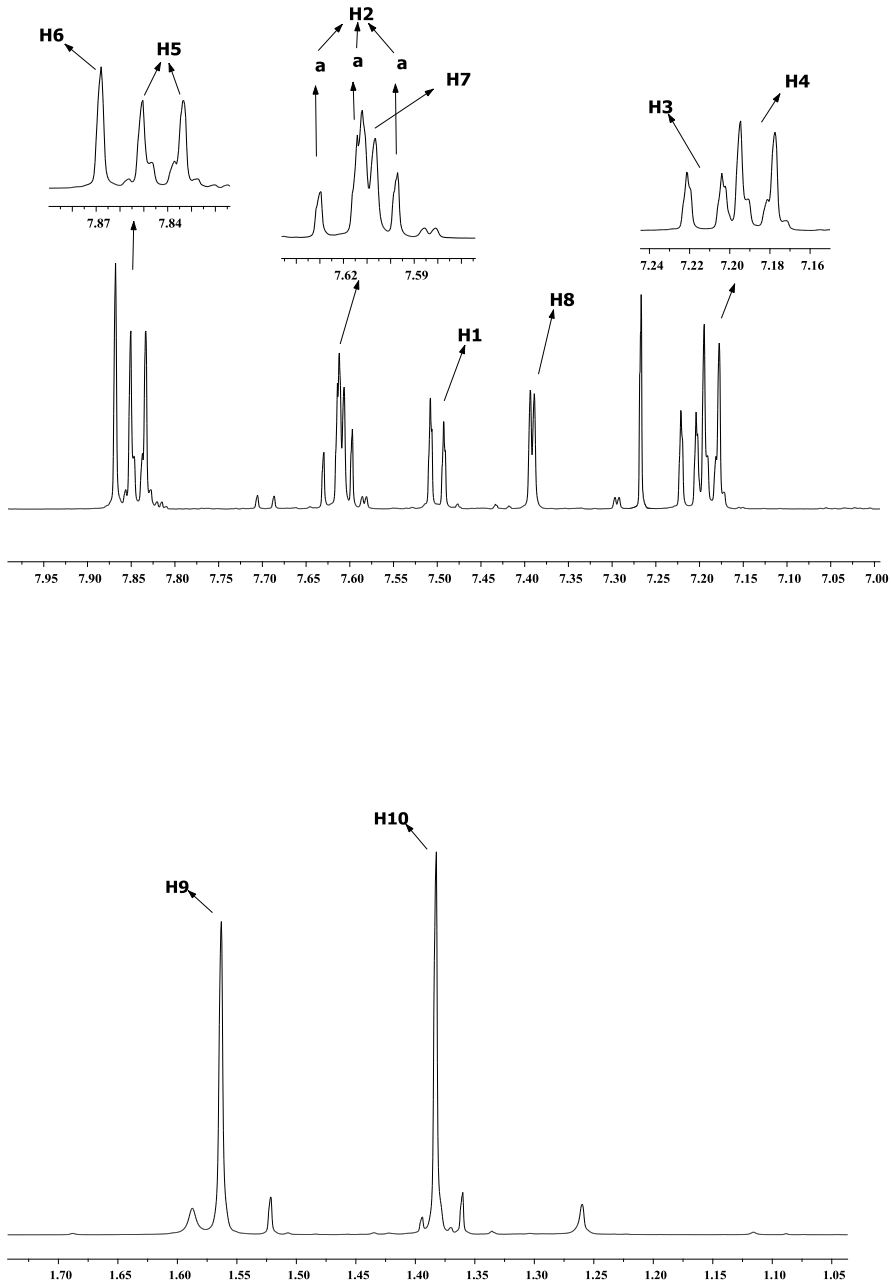
etüvünde kurutuldu. Elde edilen ham ürün silikajel ile doldurulmuş olan kolondan çözücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırıldı.



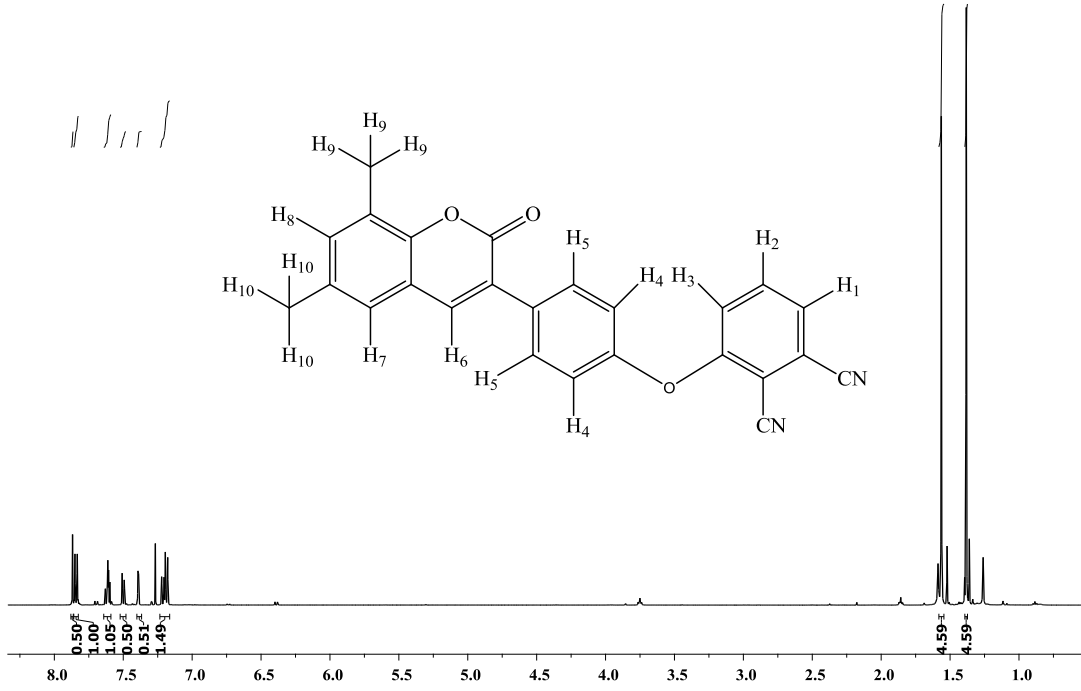
**Şekil 2.19.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) sentezi

**Tablo 2.3.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin deneysel sonuçları

<b>Molekül Formülü:</b> C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Erime Noktası:</b> 116°C
<b>Verim:</b> 0,89g (%67)
<b>Renk:</b> Beyaz
<b>Çözünürlük:</b> Kloroform, Metanol THF, DMF, DMSO
<b>MA:</b> 476.21 g/mol
<b>IR</b> $\gamma_{max}$ (cm <sup>-1</sup> ): 3084 (Aromatik CH), 2949-2870 (Alifatik CH), 2225 (C≡N), 1706 (C=O), 1571 (C=C), 1264 (Ar-O-C)
<b><sup>1</sup>H-MR</b> $\delta$ H (CDCl <sub>3</sub> ): 7.87 (s, 1H, Ar-H <sub>6</sub> ), 7.84 (dd, <i>J</i> =2 Hz, <i>J</i> =2 Hz, <i>J</i> =8 Hz 2H, Ar-H <sub>5</sub> ), 7.18 (dd, <i>J</i> =2 Hz, <i>J</i> =2 Hz, <i>J</i> =8 Hz, 2H, Ar-H <sub>4</sub> ), 7.61 (d, <i>J</i> =2, 1H, Ar-H <sub>7</sub> ), 7.39 (d, <i>J</i> =2, 1H, Ar-H <sub>8</sub> ), 7.21 (d, <i>J</i> =8, 1H, Ar-H <sub>3</sub> ), 7.61 (t, 1H, Ar-H <sub>2</sub> ), 7.50 (dd, <i>J</i> =8, <i>J</i> =1, 1H, Ar-H <sub>1</sub> ), 1.57 (s, 9H, CH <sub>3</sub> Al-H <sub>9</sub> ), 1.38 (s, 9H, CH <sub>3</sub> Al-H <sub>10</sub> )
<b>UV-vis (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M) <math>\lambda_{max}</math> (log <math>\epsilon</math>) (nm):</b> 320 (4.71)
<b>Floresans Data:</b> (EM) (1.10 <sup>-5</sup> M) $\lambda_{em}$ : 319, (EX) (5.10 <sup>-6</sup> M) $\lambda_{ex}$ : 436 (5 slitt) (DMF)
<b>MS (MALDI-TOF) <i>m/z</i>:</b> 477.920 [M] <sup>+</sup>



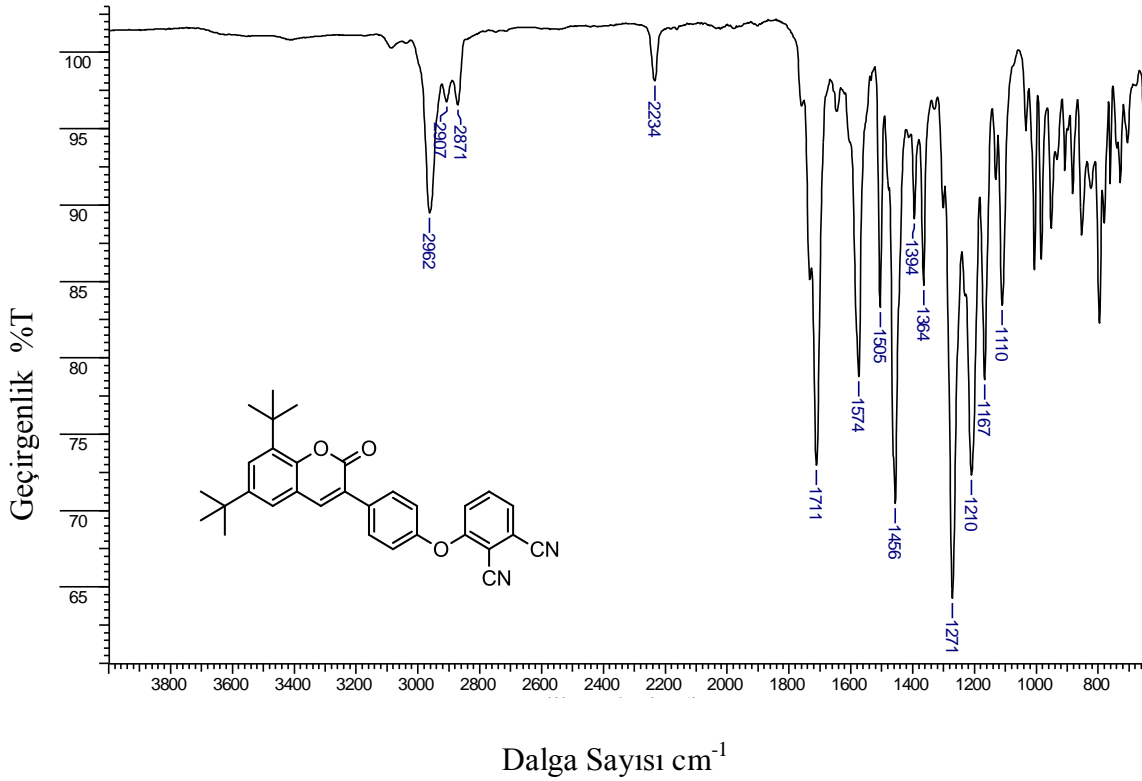
**Şekil 2.20.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-1



**Şekil 2.21.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(13) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-2

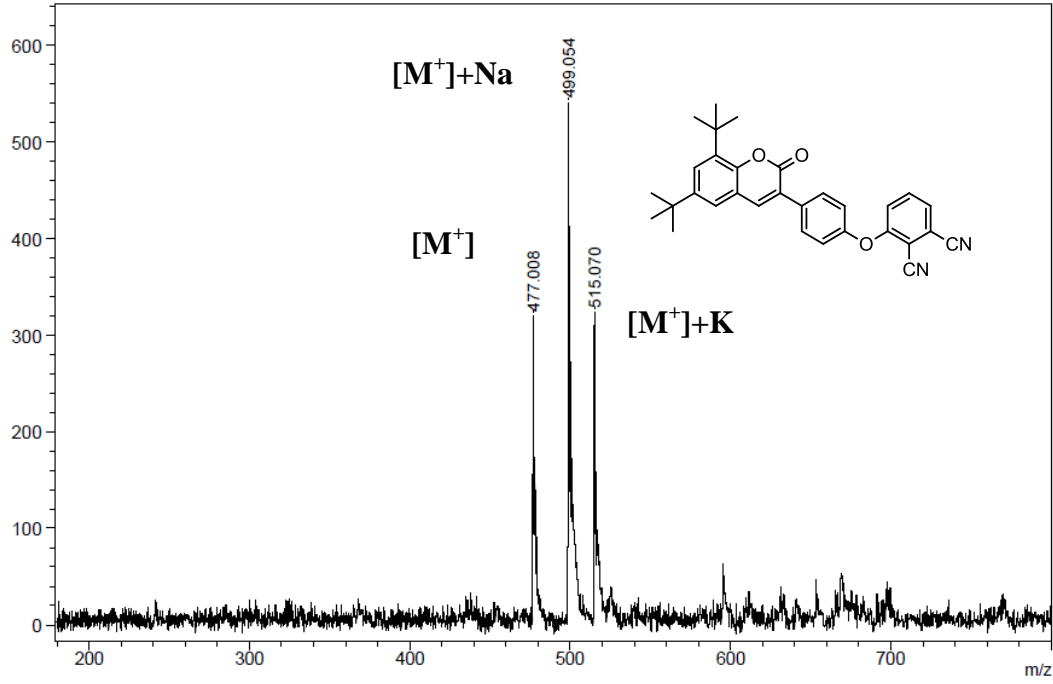
Ftalonitril bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7,18-7,87 ppm aralığında gözlenmiştir. **H**<sub>1</sub> protonu 7.50 ppm'de **H**<sub>2</sub> protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış, **H**<sub>1</sub> protonuyla meta eşleşmesi yaparak tekrar ikiye yarılmış ve dubletin dubleti şeklinde gözlenmiştir. **H**<sub>2</sub> protonu 7.61 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>3</sub> protonu 7.21 ppm'de doublet şeklinde gözlenmiştir. **H**<sub>4</sub> protonu 7.18 ppm'de **H**<sub>5</sub> protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış, **H**<sub>5</sub> protonuyla meta eşleşmesi yaparak tekrar ikiye yarılmış ve dubletin dubleti şeklinde gözlenmiştir. **H**<sub>5</sub> protonu 7.84 ppm'de **H**<sub>4</sub> protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış, **H**<sub>4</sub> protonuyla meta eşleşmesi yaparak tekrar ikiye yarılmış ve dubletin dubleti şeklinde gözlenmiştir. 7.37 ppm'de **H**<sub>7</sub> protonu 7.61 ppm'de doublet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>8</sub> protonu 7.39 ppm'de doublet olarak gözlenmiştir. Kumarin yapısının 6 ve 8 pozisyonunda bulunan lakton halkasına komşu benzen halkasındaki *tert* bütil gruplarının **H**<sub>9</sub> ve **H**<sub>10</sub> protonları 1.56 ppm ve 1.38 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda vinilik **H**<sub>6</sub> protonu düşük alanda

gelmektedir ve 7.87 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Ftalonitril bileşiği için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ), eşleşme sabitleri ( $J$ ) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



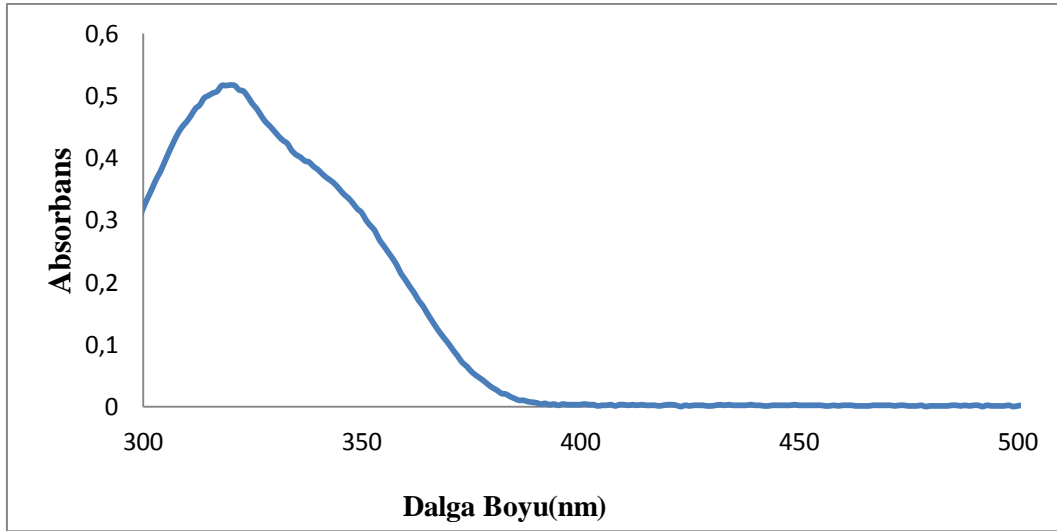
**Şekil 2.22.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda  $3084 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-CH) piki,  $2949\text{-}2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik(-CH) piki,  $2225 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin (-CN) piki,  $1706 \text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (-C=O) piki,  $1571 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-C=C) pikleri,  $1264 \text{ cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir.  $2225 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin nitril (-C $\equiv$ N) bandının görülmesi ve  $3233 \text{ cm}^{-1}$ 'de (-OH) bandının görülmemesi 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**)bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



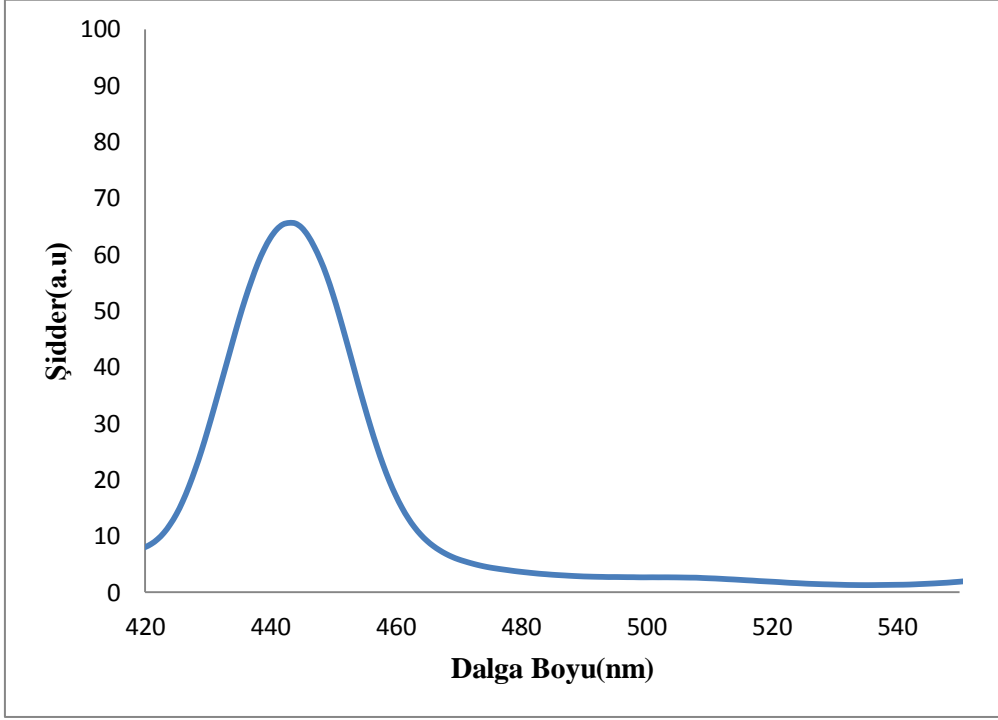
**Şekil 2.23.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 477.008 [M+H]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 2.24.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin DMF 'deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 312 nm'de ( $\log \epsilon = 4.71$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



**Şekil 2.25.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyano-fenoksi)fenil]kumarin(**13**) bileşiğinin DMF'deki floresans spektrum

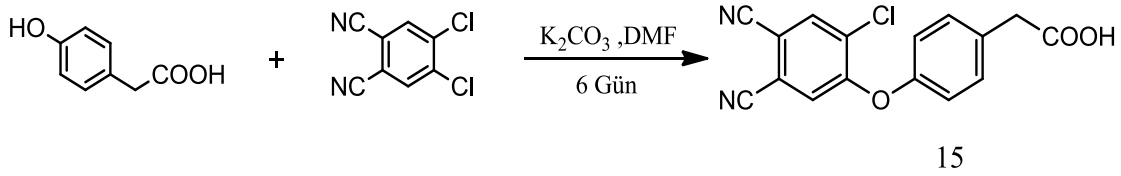
DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 443 nm'de gözlenmiştir.

#### 2.2.14. 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin Sentezi(**14**)

Bu bileşiğin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmektedir.

4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril(**15**) sentezi için 1.00 g (5.08 mmol) 4,5-dikloroftalonitril(**10**) ve 1.54 g (10.16 mmol) 4-hidroksifenilasetik asit 10 mL kuru DMF içinde çözüldü. Üzerine 2.80 g (20.29 mmol)  $K_2CO_3$  1 saatte porsiyonlar halinde eklendikten sonra sistemin vakumu alındı. Sisteme argon balonu takılarak 6 gün reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun

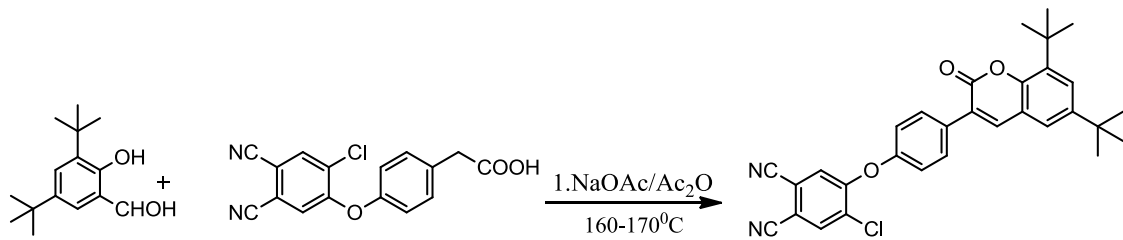
sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürüldü ve 1 gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün vakum altında yıkandı ve önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutuldu[81].



**Şekil 2.26.** 4-Kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril(**15**) sentezi

**İkinci aşamada ise:**

0.666g ( $2.129 \times 10^{-3}$  mol) 4-kloro-5-(4-feniloksiasetik asit)ftalonitril(**15**), 0.45g ( $2.129 \times 10^{-3}$  mol) 5-di-*tert*-bütil-2-hidroksibenzoaldehit, 0.265 g ( $3.19 \times 10^{-3}$  mol) sodyum asetat ve 15 mL asetik anhidrit 50 mL'lik bir reaksiyon balonunda  $160^{\circ}\text{C}$ - $170^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 12 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürülür ve 1 gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün asitliği gidene kadar vakum altında yıkanır ve önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutuldu. Kurutulan ham ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan önce kloroform ile daha sonra (etil asetat-petrol eteri:3-1) kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.27.** 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(**14**) sentezi

**Tablo 2 .4.** 6,8-Di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(14) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Erime Noktası:** 170°C

**Verim:** 0,75 g (%69)

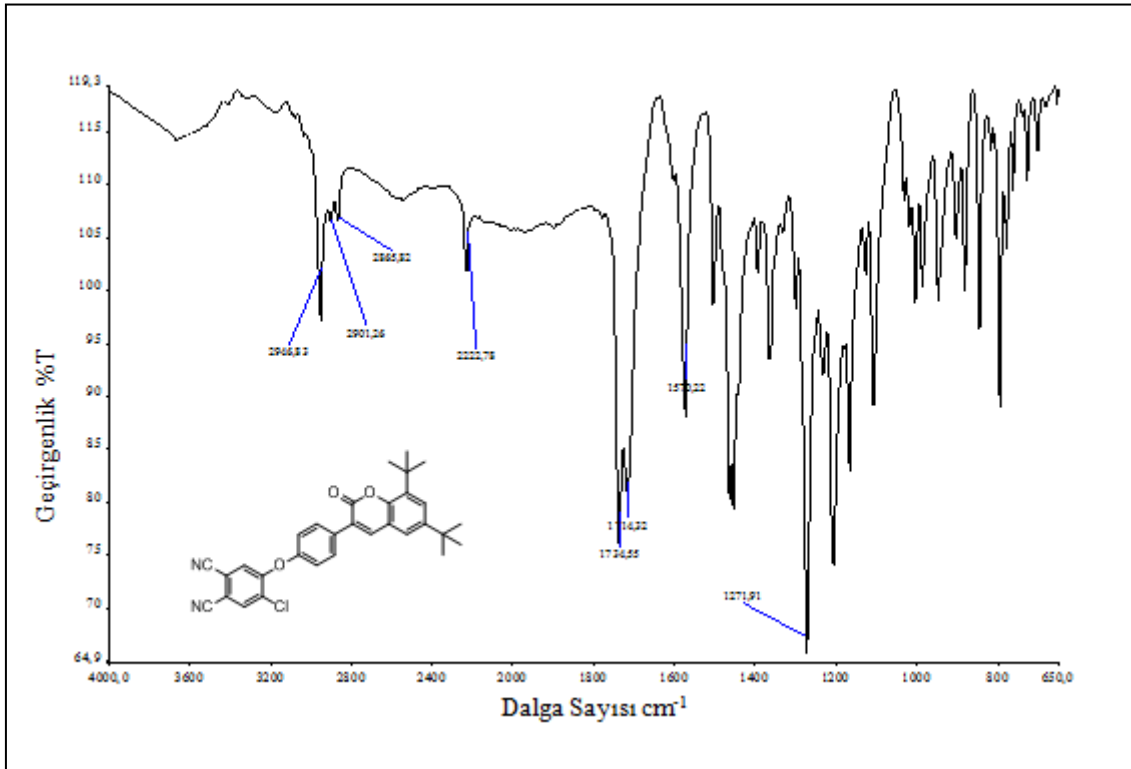
**Çözünürlük:** Kloroform, Metanol THF, DMF, DMSO

**MA:** 510.17 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3032-3078(Aromatik CH), 2946-2865(Alifatik CH), 2222 (-C≡N), 1734 (-C=O), 1570 (-C=C), 1271 (Ar-O-C)

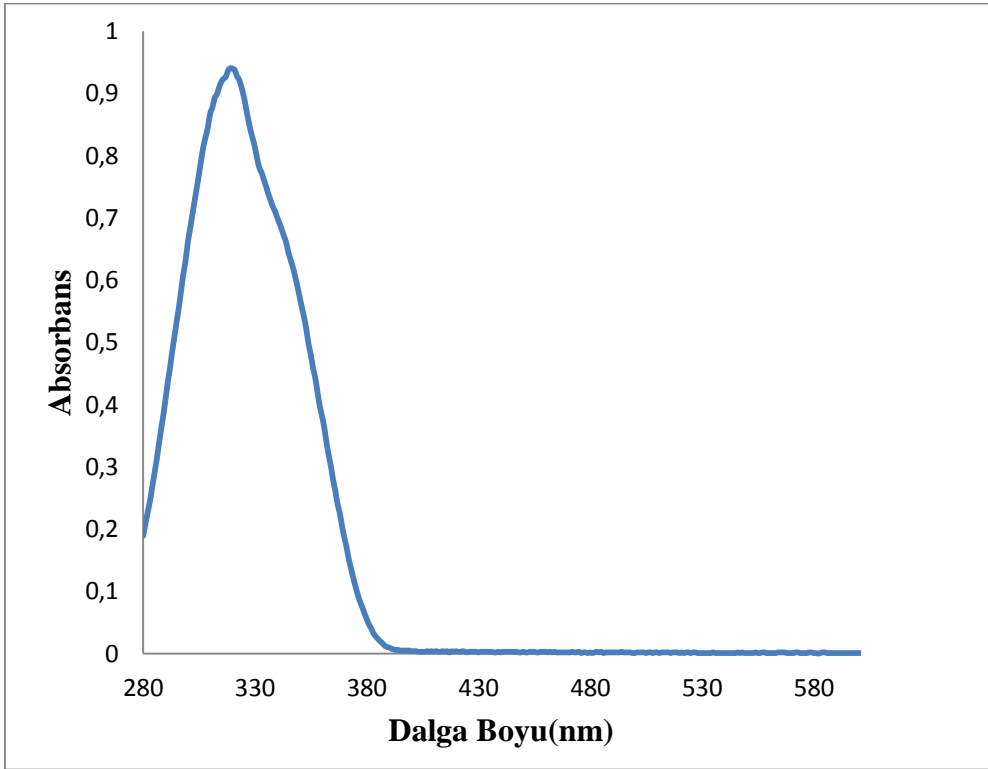
**UV-vis (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 320 (4.97)

**Floresans Data:** (EX) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 319, (EM) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 329 (5 slitt) (DMF)



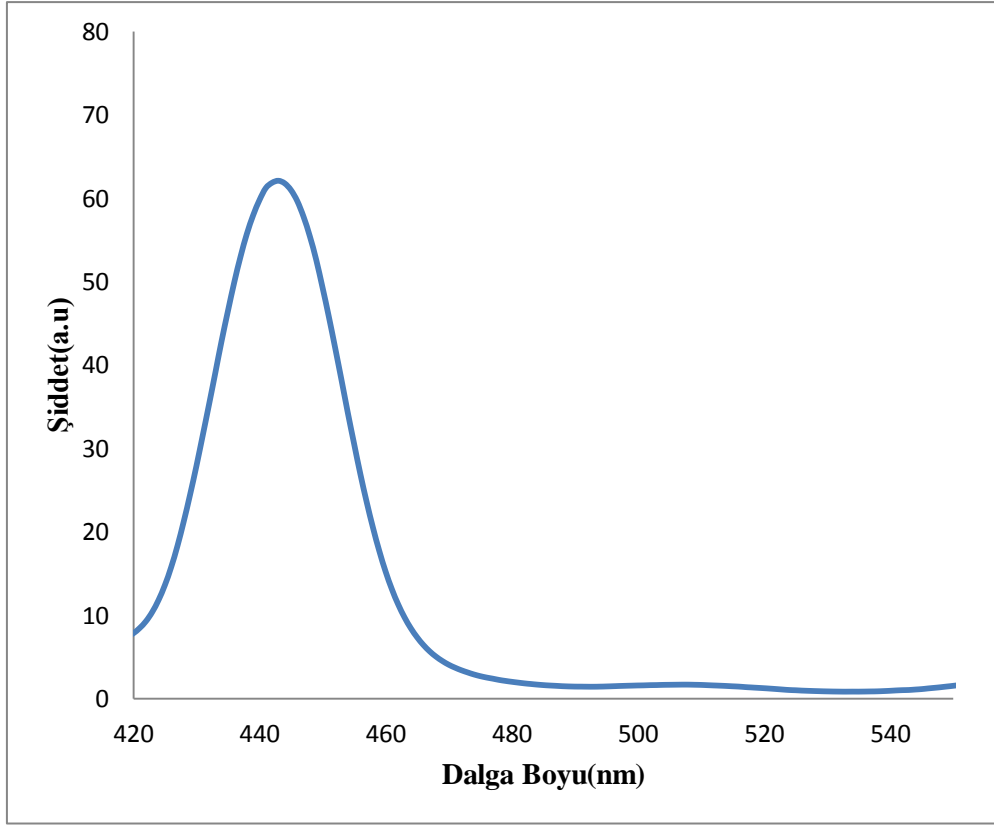
**Şekil 2.28.** 6,8-Di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(14) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3078-3032  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik (-CH) piki, 2946-2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik (-CH) piki, 2222  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin (-CN) piki, 1734  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (-C=O) piki, 1570  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik (-C=C) pikleri, 1264  $\text{cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlenmiştir. 2222  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin nitril (-C≡N) bandının görülmesi ve 3233  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH bandının görülmemesi 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(**14**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



**Şekil 2.29.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(**14**) bileşiğinin DMF'deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 319 nm'de ( $\log \epsilon = 4.97$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

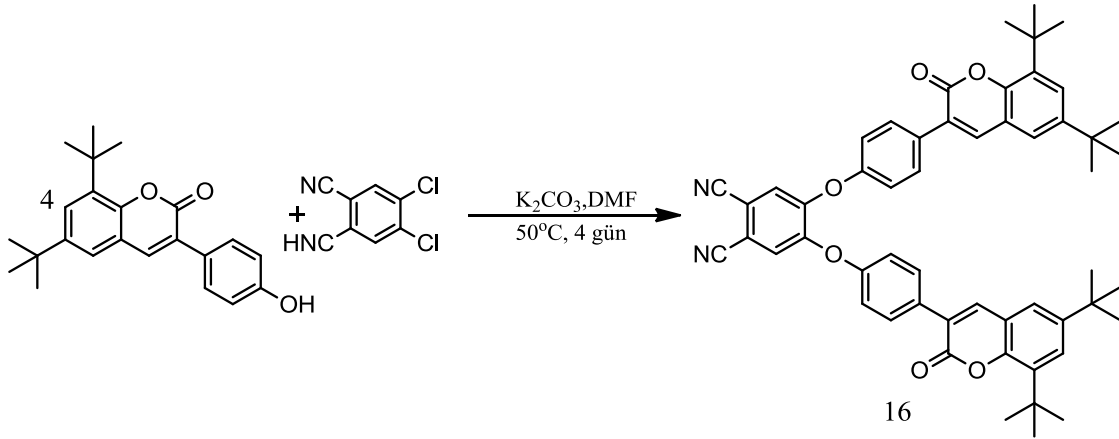


**Şekil 2.30.** 6,8-Di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(**14**) bileşiğinin DMF’deki floresans spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 443 nm’de gözlenmiştir.

### 2.2.15. Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarin) ftalonitril Sentezi(**16**)

0.5 g (2.54 mmol) 4,5-dikloroftalonitril(**10**) molce 4 katı oranında 3.5 g (0.01mol) 6,8- di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil) kumarin 2.76 g (0.02 mol )  $K_2CO_3$  ve 30 mL DMF 50 mL’lik bir balonda  $55^\circ C$  sıcaklıkta 240 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra ürün buzlu suya çöktürüldü ve 1 gece karıştırıldıktan sonra çöken katı vakum altında süzüldü. Ürün asitliği gidene kadar vakum altında yıkandı ve önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutuldu. Kurutulan ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan kromatografi etil asetat-petrol eteri:4-1 çözücü sistemi ile saflaştırıldı.



**Şekil 2.31.** Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarino)ftalonitril(**16**) sentezi

**Tablo 2.5.** Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarino)ftalonitril(**16**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

**Erime Noktası:** 163°C

**Verim:** 5.36g (%65)

**Renk:** Beyaz

**Çözünürlük:** Kloroform, Metanol THF, DMF, DMSO

**MA:** 824.38 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3043 (Aromatik CH), 2951-2865 (Alifatik CH), 2227 (C≡N), 1704 (-C=O), 1580 (C=C), 1211 (Ar-O-C)

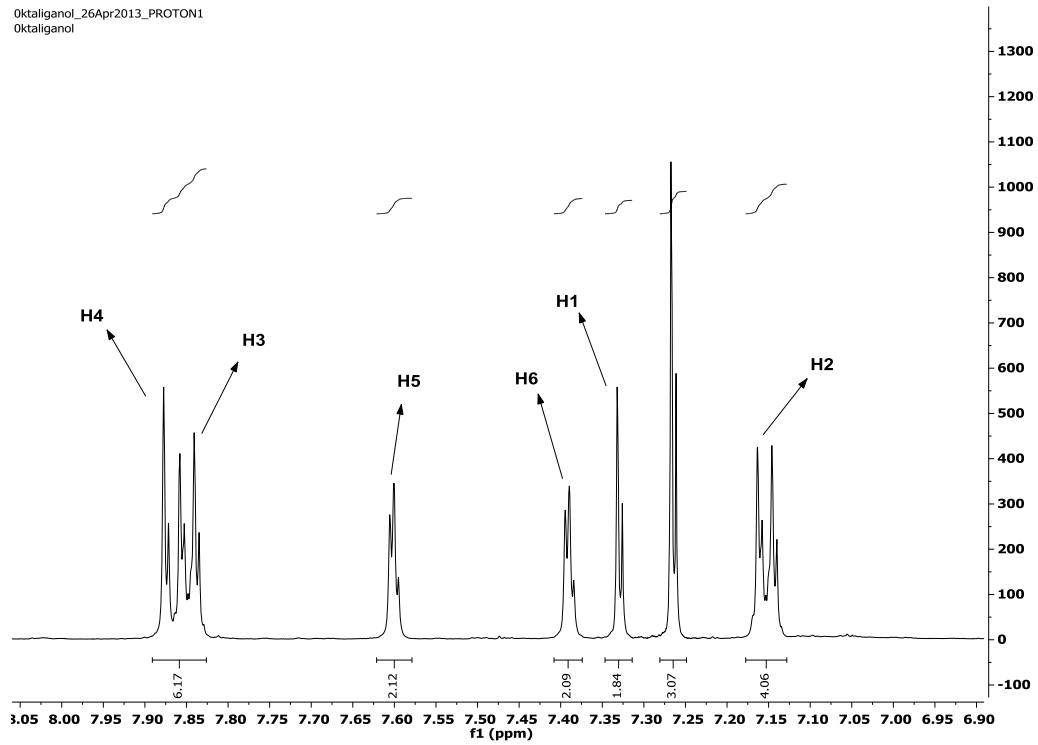
**<sup>1</sup>H-MR  $\delta$  H (CDCl<sub>3</sub>):** 7.33 (s, 2H, Ar-H<sub>1</sub>), 7.87(s, 2H, Ar-H<sub>4</sub>), 7.85 (dd, *J*=8 Hz, *J*=2 Hz, 4H, Ar-H<sub>3</sub>), 7.15 (dd, *J*=8 Hz, *J*=2 Hz, 4H, Ar-H<sub>2</sub>), 7.60 (d, *J*=2 Hz, 2H, Ar-H<sub>5</sub>), 7.39 (d, 2H, Ar-H<sub>6</sub>), 1.56(s, 18H, Al-H<sub>7</sub>), 1.38(s, 18H, Al-H<sub>8</sub>)

**UV-vis(DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 335 (4.89)

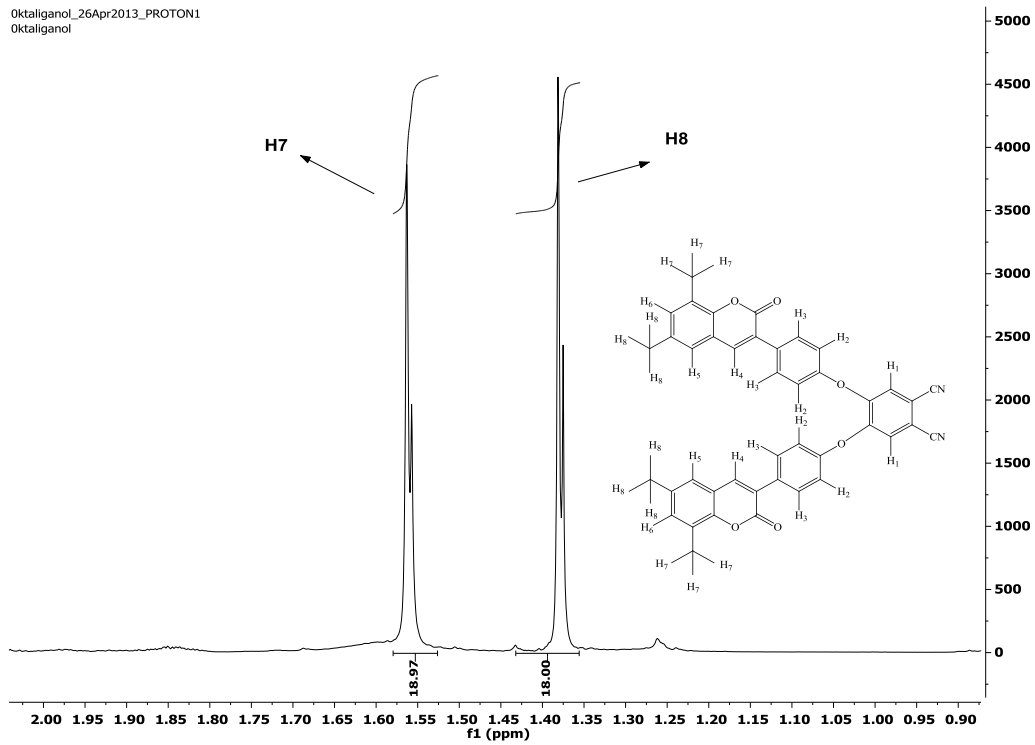
**Floresans Data:** (EX) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 336, (EM) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 356 (5 slitt) (DMF)

**MS (MALDI-TOF) *m/z*:** 825.535 [M]<sup>+</sup>

Oktaganol\_26Apr2013\_PROTON1  
Oktaganol

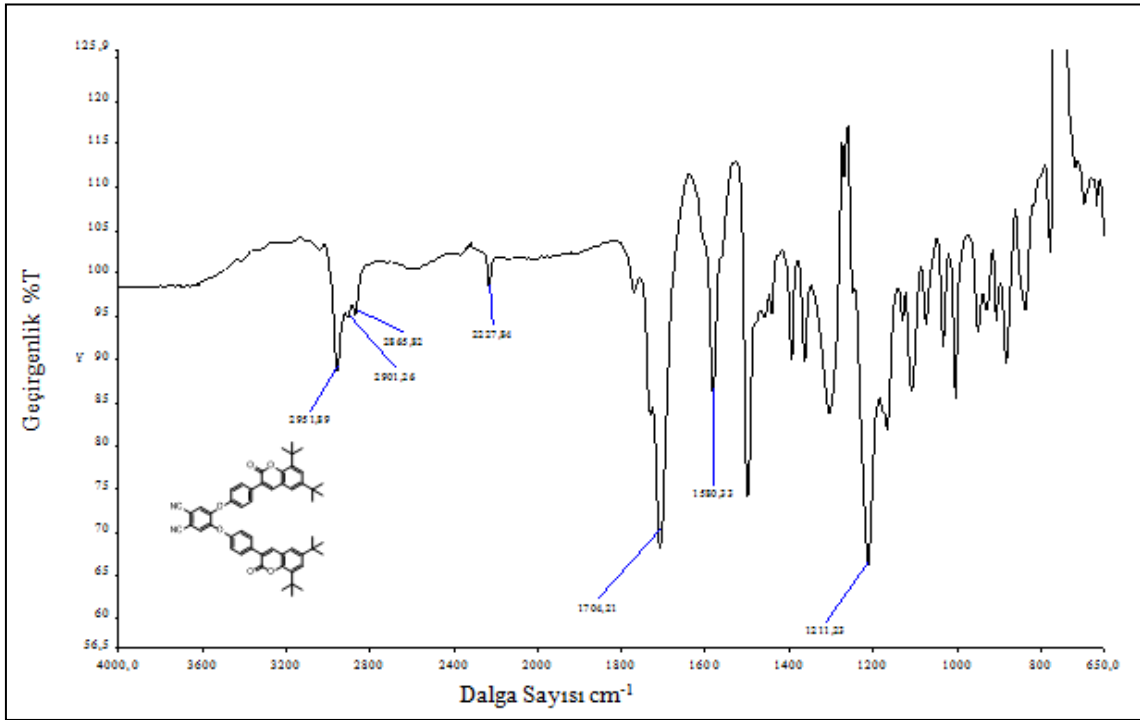


Oktaganol\_26Apr2013\_PROTON1  
Oktaganol



Şekil 2.32. Bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin)ftalonitril(16) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

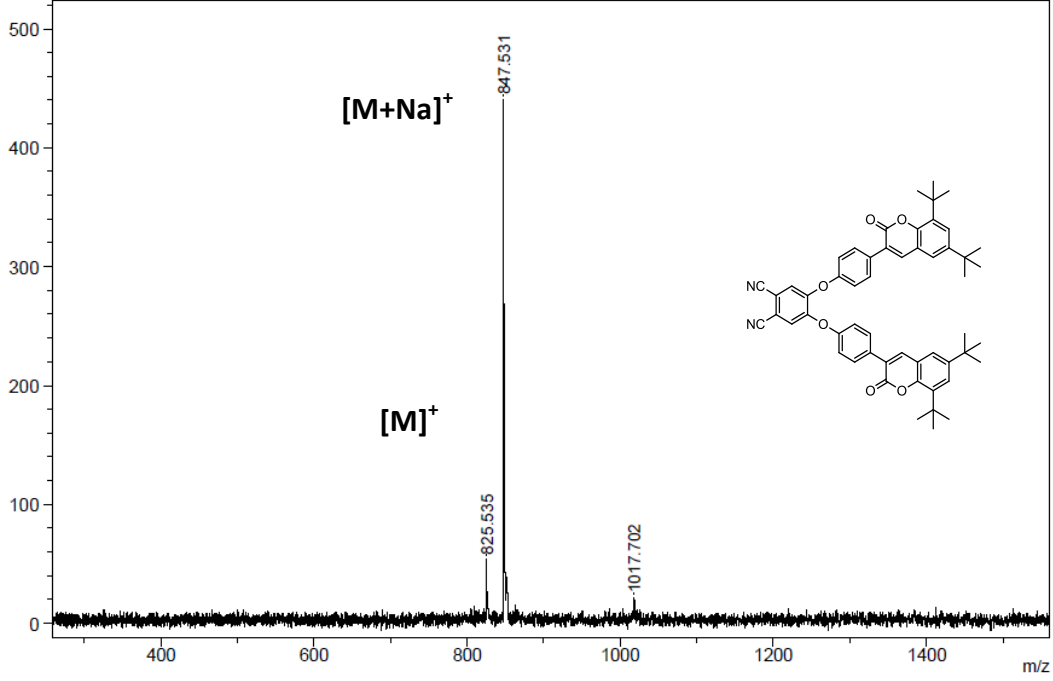
Kumarin bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik protonlar 7.15-7.87 ppm aralığında gözlenmiştir.  $\text{H}_4$  protonu 7.87 ppm’ de singlet olarak gözlenmiştir. 7.60 ppm’de  $\text{H}_5$  protonu  $\text{H}_6$  protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış dublet olarak gözlenmiştir. 7.39 ppm’de  $\text{H}_6$  protonu  $\text{H}_5$  protonu ile orto eşleşmesi yaparak ikiye yarılmış dublet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_1$  protonu 7.33 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_2$  protonları ise 7.15 ppm’de dubletin dubleti olarak gözlenmiştir.  $\text{H}_3$  protonları 7.85 ppm’de dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. Kumarin yapısının 6 ve 8 pozisyonunda bulunan lakton halkasına komşu benzen halkasındaki *tert* bütül gruplarının  $\text{H}_7$  ve  $\text{H}_8$  protonları 1.56 ppm ve 1.38 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Kumarin bileşiği için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ), eşleşme sabitleri ( $J$ ) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



**Şekil 2.33.** Bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin)ftalonitril(**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

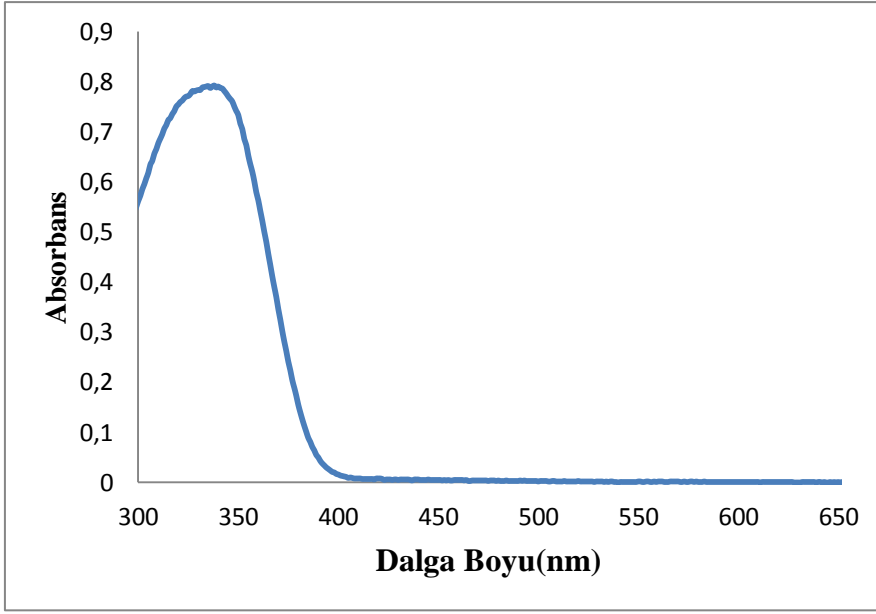
FT-IR spektrumunda  $3043\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{CH}$  piki,  $2951\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik ( $-\text{CH}$ ) piki,  $2227\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin ( $-\text{CN}$ ) piki,  $1704\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) piki,

1580  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik ( $-\text{C}=\text{C}$ ) pikleri, 1211  $\text{cm}^{-1}$ 'de eter ( $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ ) piki gözlenmiştir. 2227  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin nitril ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) bandının görülmesi ve 3233  $\text{cm}^{-1}$ 'de ( $-\text{OH}$ ) bandının bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarin)ftalonitril(**16**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



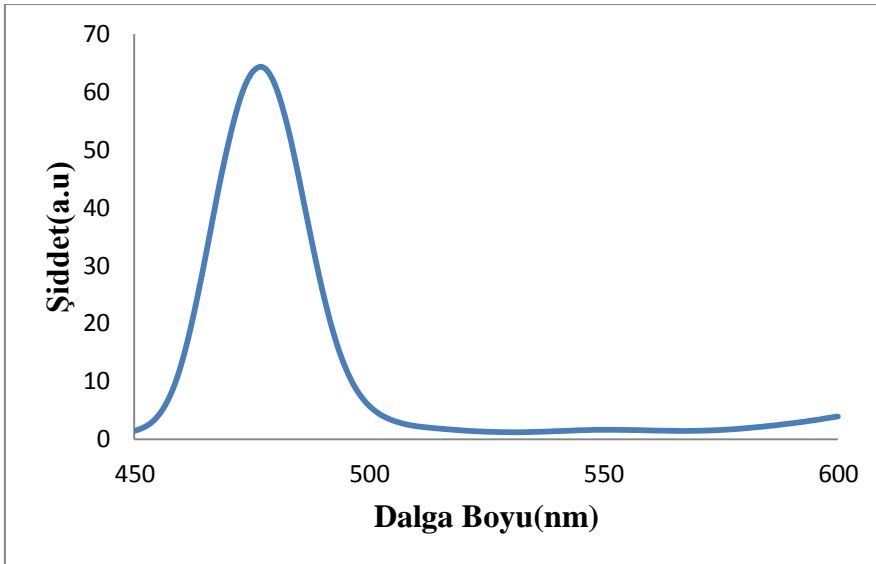
**Şekil 2.34.** Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarin)ftalonitril(**16**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 825.535  $[\text{M}]^+$  pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 847,531  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  piki gözükmemektedir.



**Şekil 2.35.** Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksi kumarin)ftalonitril(**16**) bileşiğinin DMF’deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 335 nm’de ( $\log \epsilon = 4.89$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

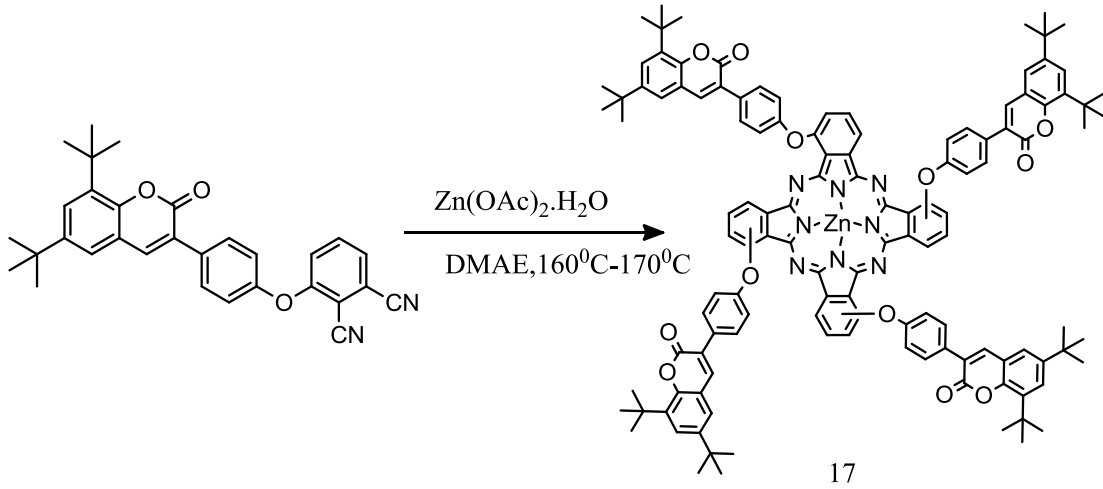


**Şekil 2.36.** Bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarin)ftalonitril(**16**) bileşiğinin DMF’deki floresans spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 477 nm'de gözlenmiştir.

### 2.2.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın Sentezi(17)

0.1 g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(13) ve 0.01 g (0.05 mmol)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  schelenk tüpüne alındı, üzerine 2 mL N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup su ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj yapıldı ve ayrıldı. Ayrılan ürün kurumaya bırakıldı. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanolde çöktürüldü. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.37.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın sentezi(17)

**Tablo 2.6.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(**17**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>124</sub>H<sub>112</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Zn

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** 0.053g (%53)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

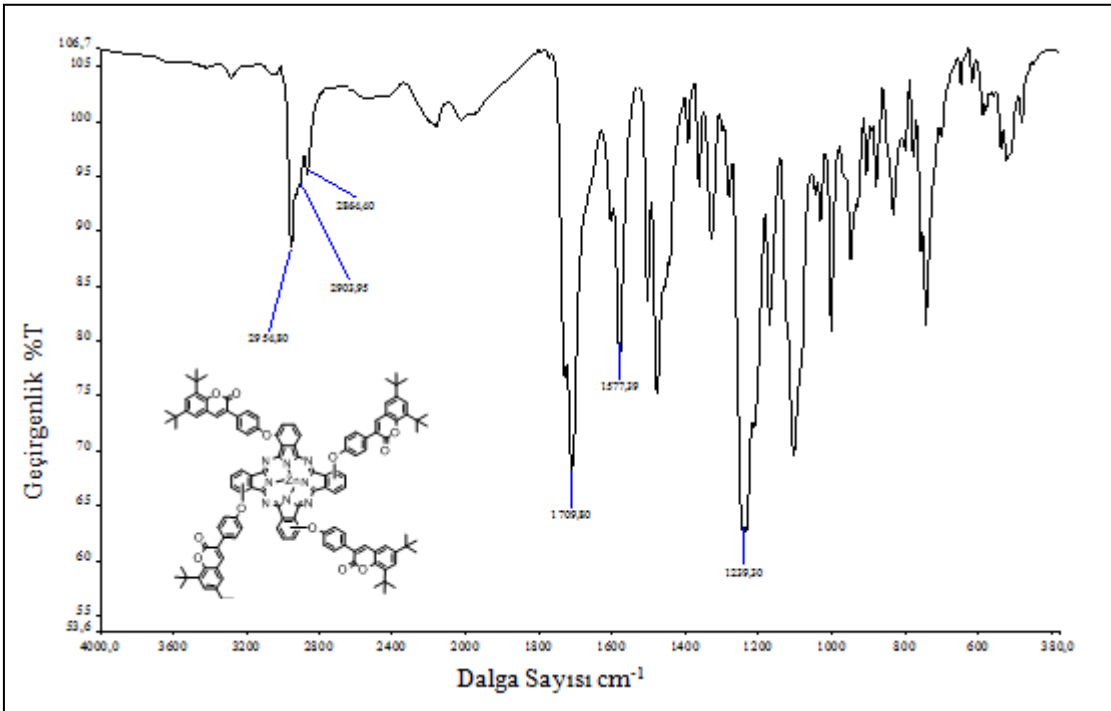
**MA:** 1970.249 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** (3033-3050) (Aromatik CH), 2954-2864 (Alifatik CH), 1709 -C=O, 1577 (C=C), 1239 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 343 (log $\epsilon$ =4.82), 691 (log $\epsilon$ =5.02)

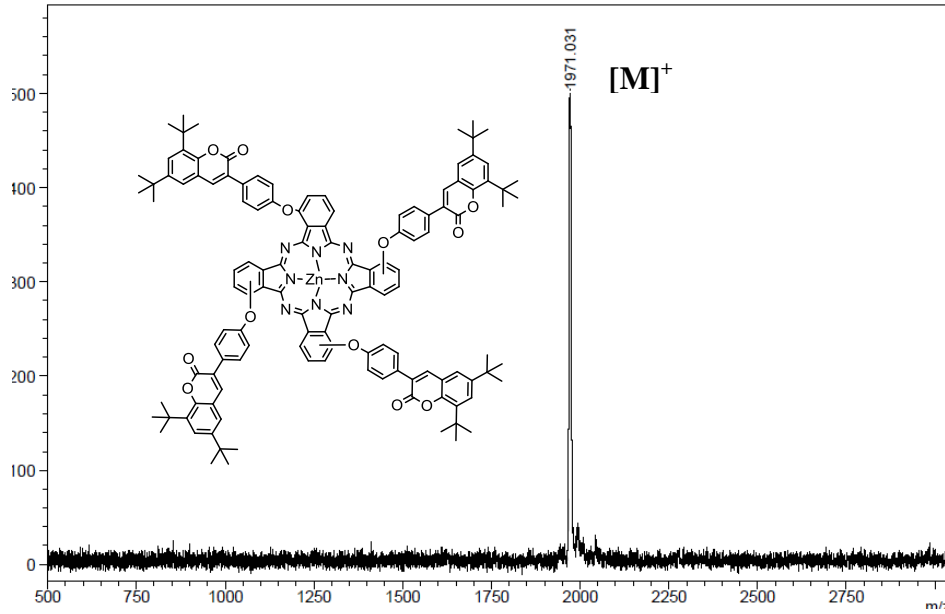
**Floresans Data:** (EX) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :695 nm, (EM) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{em}$ :705 nm (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1971.031 [M]<sup>+</sup>



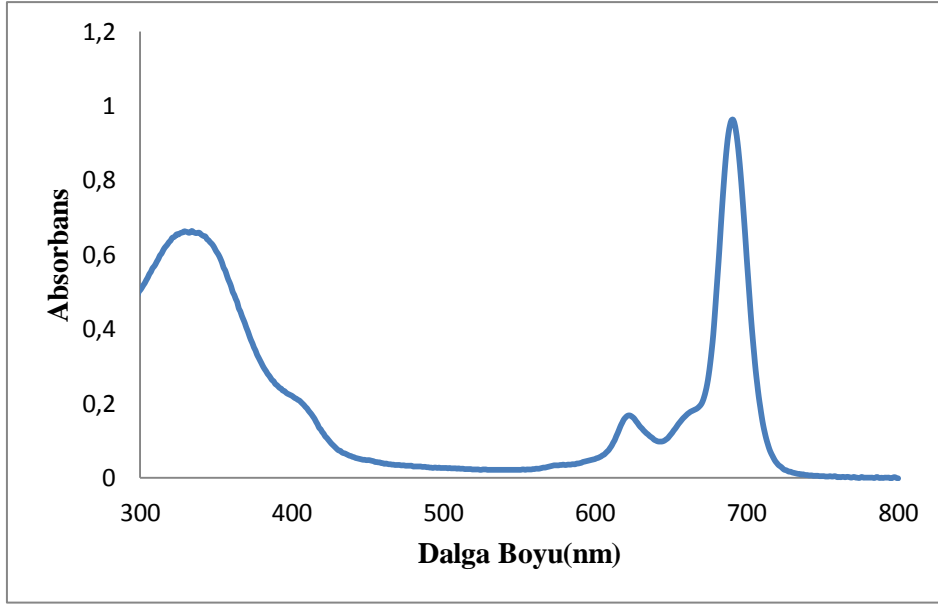
**Şekil 2.38.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3(*p*-oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyenin(**17**) FT-IR spektrumu

Bileşiminin FT-IR spektrumu ile 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3 (oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(**17**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında(**13**) bileşiminin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**17**) bileşiminin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiminin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**17**)'nin FT-IR spektrumunda 2954, 2903, 2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1709 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1511 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1239 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.39.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(p-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(**17**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 1971.031 [M]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



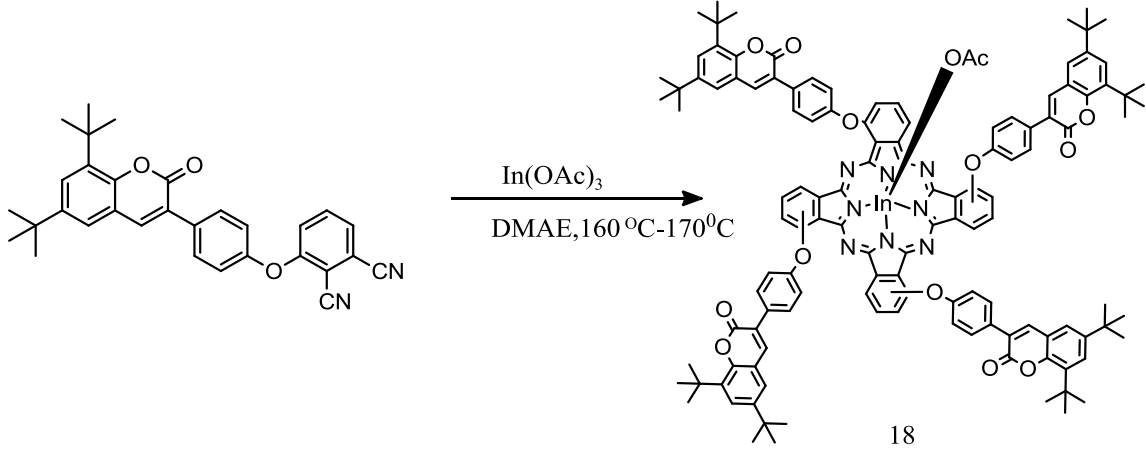
**Şekil 2.40.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(17) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(17) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 622-691 nm arasında, Soret bandı ise 333 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 333 nm'de ( $\log \epsilon = 4.82$ ) ve Q bandı bölgesinde 691-621 nm'de şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (17) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

#### **2.2.17. 1(4),8(11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyanın Sentezi(18)**

0.1 g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(13) ve 0.01g ( $5.5 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{In}(\text{OAc})_3$  schelenk tüpüne alındı, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj yapıldı ve ayrıldı. Ayrılan ürün kurumaya

bırakıldı. Ürün DMF’de çözülüp sıcak metanole çöktürüldü. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.41.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**18**) sentezi

**Tablo 2.7.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**18**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>126</sub>H<sub>113</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>In

**Erime Noktası:** >300<sup>0</sup>C

**Verim:** 0.049 g (%49)

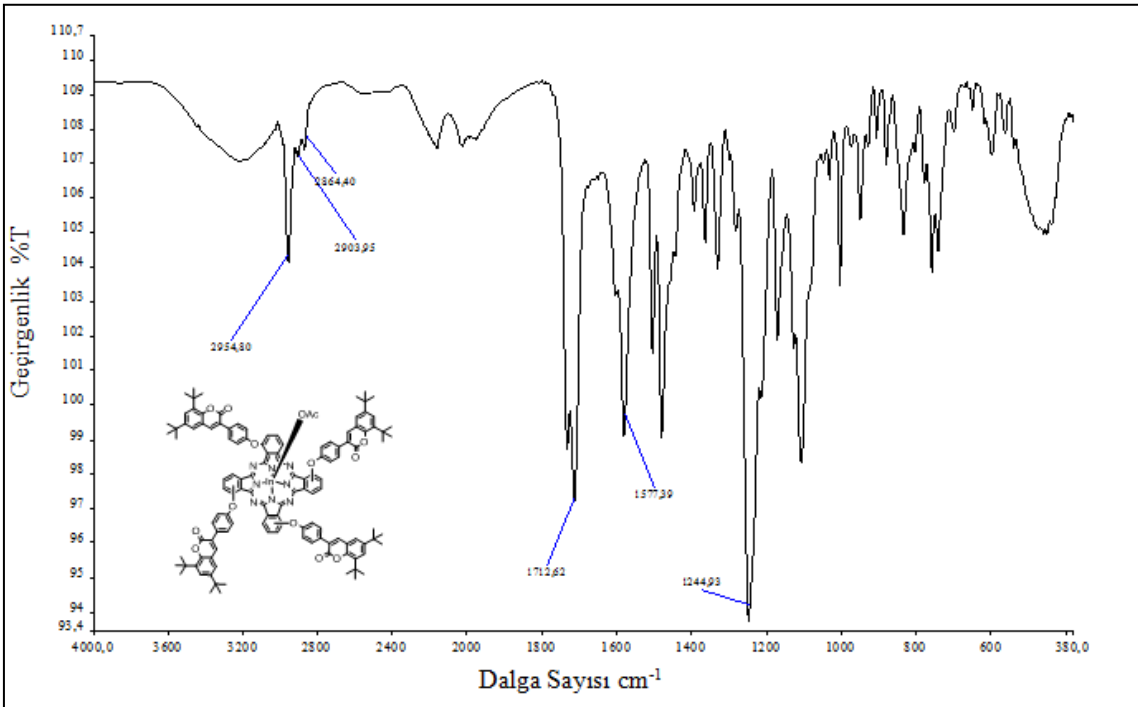
**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

**MA:** 2076g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3022 (Aromatik CH), 2954-2864 (Alifatik CH), 1709(-C=O), 1577 (C=C), 1239 (Ar-O-C)

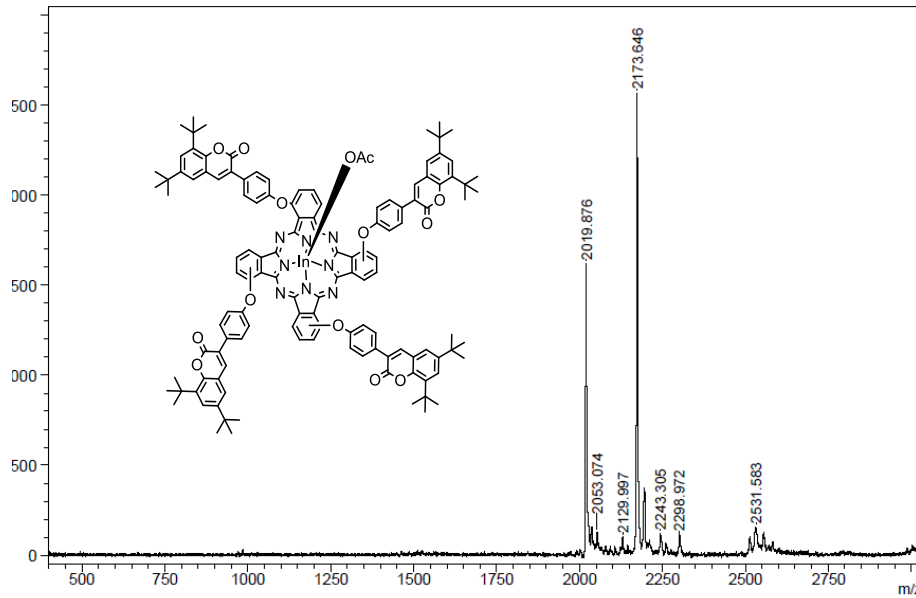
**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 336 (2.52), 636 (2.81), 708 (2.85)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 2173=[M<sup>+</sup>-Asetat+DHB]



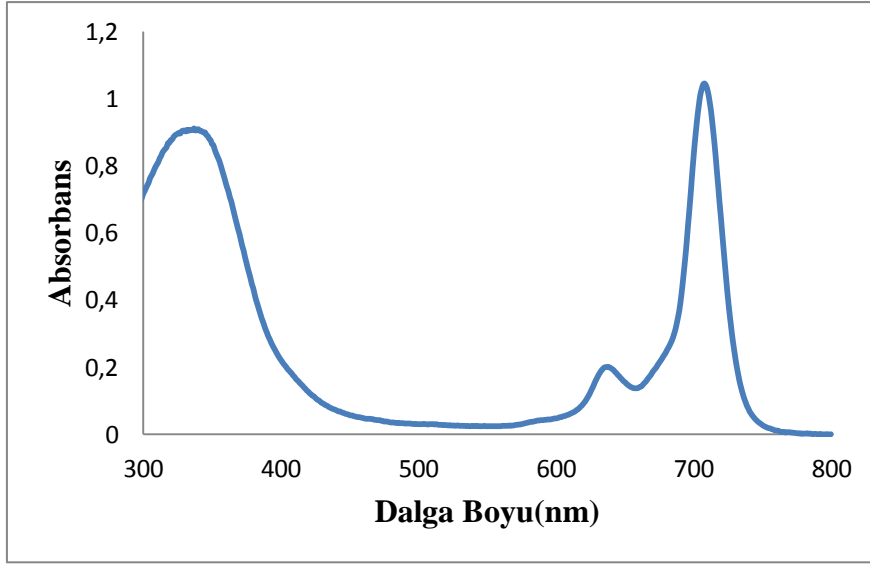
**Şekil 2.42.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**18**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarin]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**18**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında(**13**) bileşiğinin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril(-CN) piki (**18**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**18**)'in FT-IR spektrumunda 2954, 2903, 2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik -CH piki, 1712 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1577 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1244 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.43.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**18**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 2173 pikinin gözlenmesi beklenen ürünün [M<sup>+</sup>]-asetat+DHB tuttuğunu göstermektedir.



**Şekil 2.44.** 1(4),8(11),15(18),22(25) Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**18**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**18**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 708-636 nm arasında, Soret bandı ise 337 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 337 nm'de ( $\log \epsilon = 4.95$ ) ve Q bandı bölgesinde 708-636 nm'de şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**18**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

### **2.2.18. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyenin Sentezi(**19**)**

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyenin sentezi iki aşamada sentezlenir:

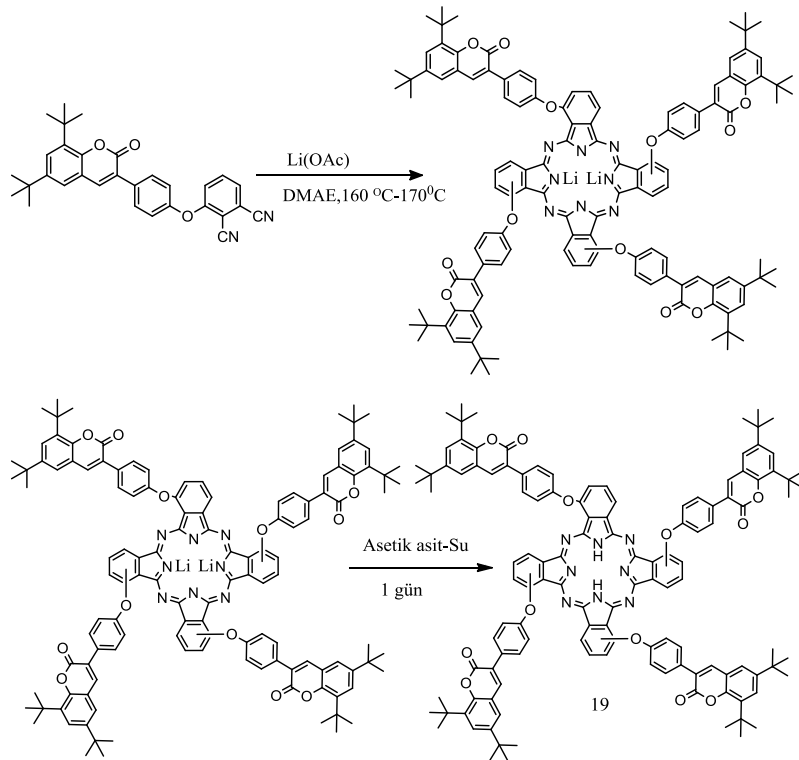
#### **1.Aşamada:**

0.1 g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyano)fenoksi]fenil]kumarin(**13**) ve 0.05 g ( $7.57 \times 10^{-4}$  M) Li(OAc) schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-

dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat reaksiyon karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya çöktürülür. Oluşan çökelekler için santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Sentezlenen ürün 1(4),8(11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarin]lityum ftalosiyanindir.

## 2.Aşamada:

1(4),8(11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] lityum ftalosiyanin 2 mL DMF'de çözüldü. Üzerine 4 mL asetik asit ve 2 mL su eklendi. Oda sıcaklığında 1 gün karıştırılan reaksiyon karışımının metallsiz ftalosiyanine dönüşümü UV'de gözlemlendi. Oluşan çökelekler için santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanole çöktürülür Oluşan çökelekler santrifüj yapıldı ve ayrıldı. Ayrılan ürün kurumaya bırakıldı. Ürün DMF' de çözülüp sıcak metanole çöktürüldü. Silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.45.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanin(**19**) bileşiğinin sentezi

**Tablo 2 .8.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyenin(**19**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>124</sub>H<sub>114</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>

**Erime Noktası:** >300<sup>0</sup>C

**Verim:** 0.035g (%35)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

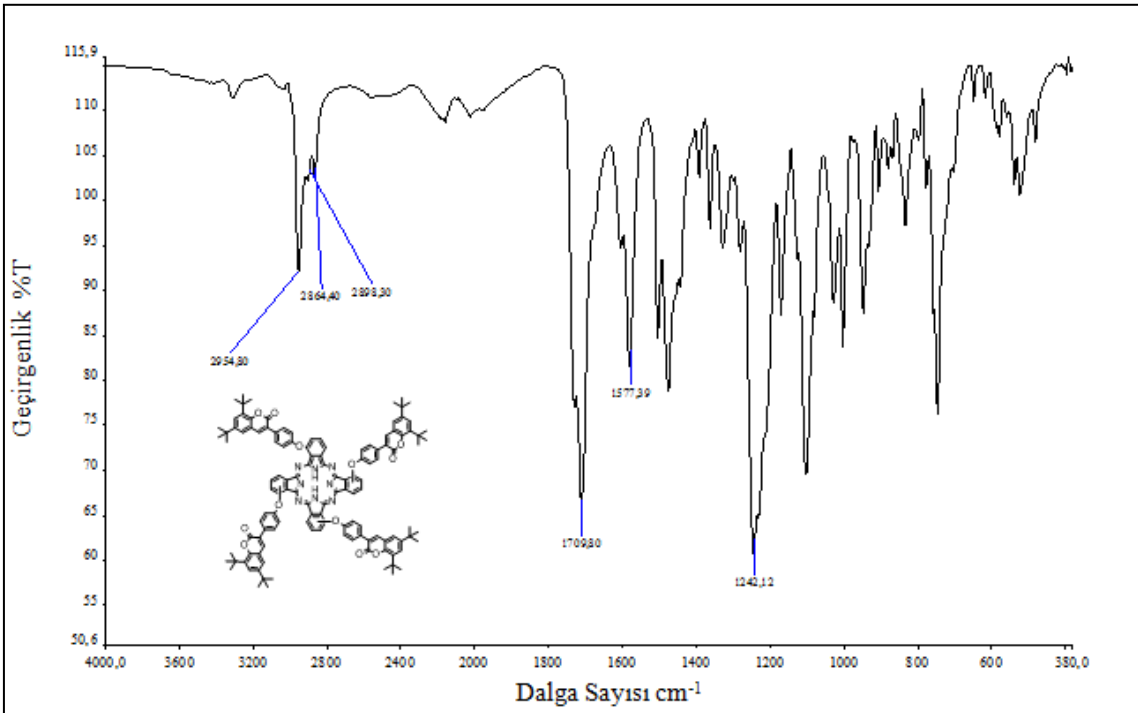
**MA:** 1907.793 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):**3316(NH), (3033-3073)(Aromatik CH), 2954-2898(Alifatik CH), 1709-C=O, 1577 (C=C), 1242 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 714-688 (4.67, 4.65) 339 (4.5)

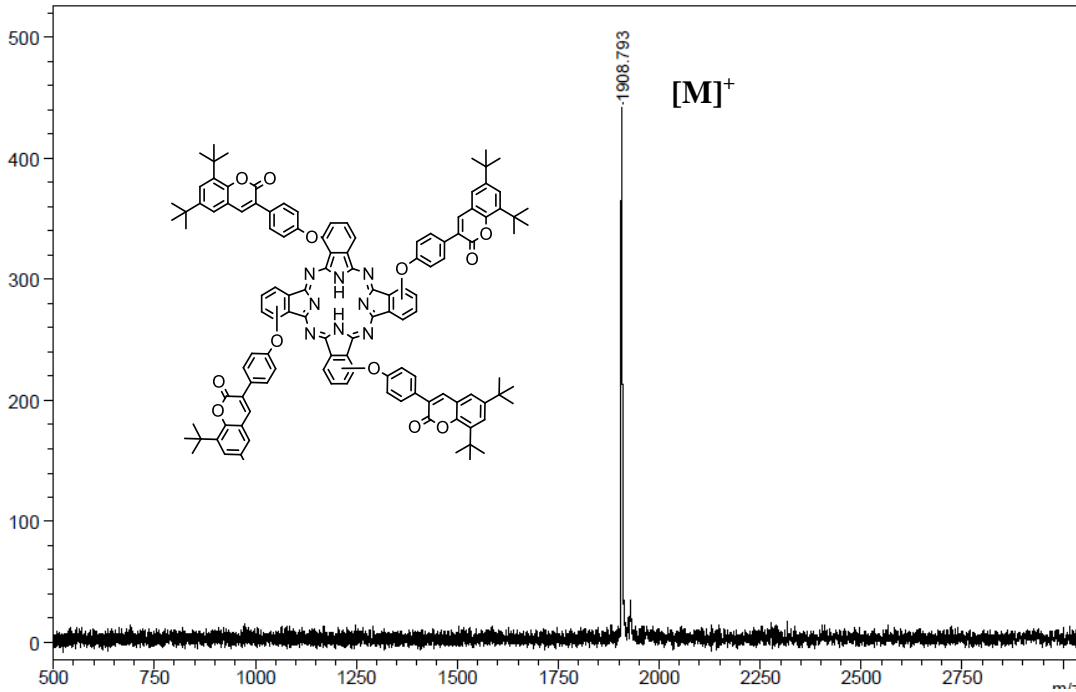
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ :729 nm, (EX) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :712nm (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1908.793[M]<sup>+</sup>



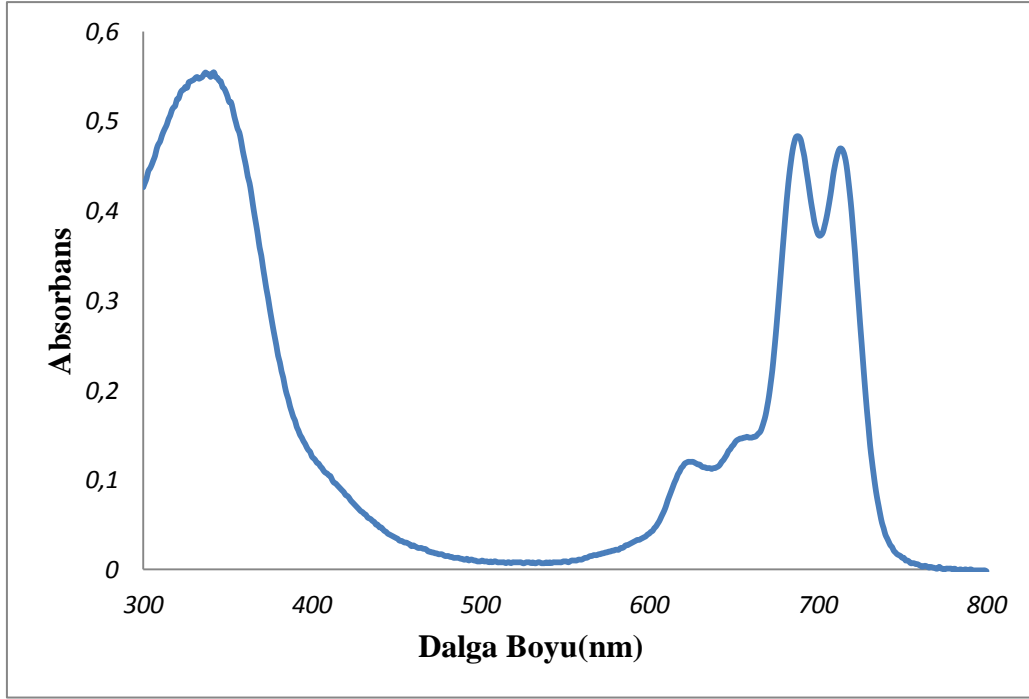
**Şekil 2.46.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyenin(**19**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarino (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyanın(**19**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**13**) bileşiğinin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril -CN piki (**19**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**19**)'in FT-IR spektrumunda 2954, 2903,2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik -CH piki, 1709 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1511 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1239 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.47.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanın(**19**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 1908.793 [M]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

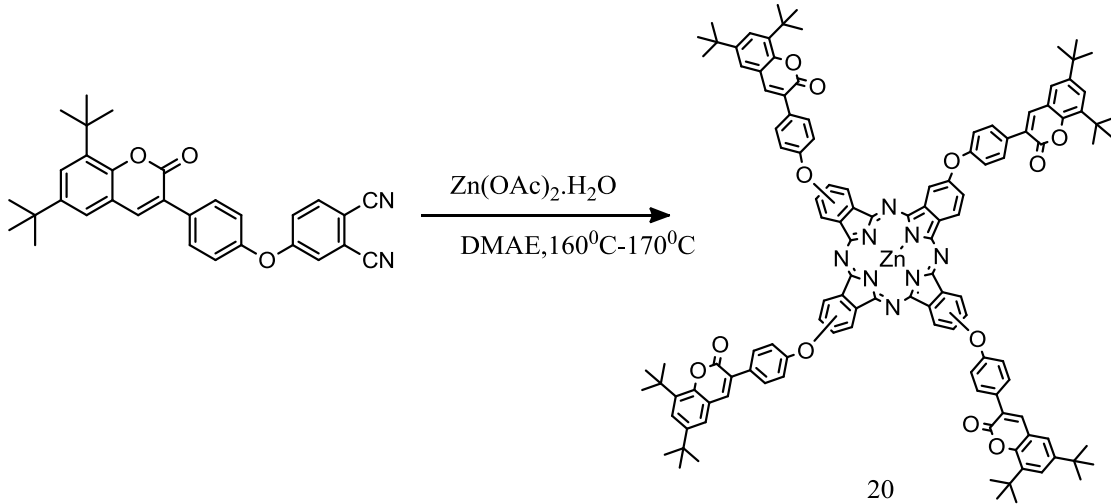


**Şekil 2.48.** 1(4),8 (11),15,(18),22,(25)-Tetrakis[6,8-ditertbütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanın(**19**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**19**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 713-688-623 nm arasında, Soret bandları ise 340 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 340 nm'de ( $\log \epsilon = 4.5$ ) ve Q bandı bölgesinde 713-688 nm'de ( $\log \epsilon = 4.67$ ,  $\log \epsilon = 4.65$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**19**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

**2.2.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın Sentezi(20)**

0.1 g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanojenoksi)fenil]kumarin (**12**) ve 0.01 g (0.05 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O schelenk tüpüne alındı, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C’da 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelekler için santrifüj yapıldı ve ayrıldı. Ayrılan ürün kurumaya bırakıldı. Ürün DMF’ de çözülüp sıcak metanolla çöktürüldü. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.49.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(20) sentezi

**Tablo 2 .9.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**20**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>124</sub>H<sub>112</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Zn

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** : 0.059g (%59)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

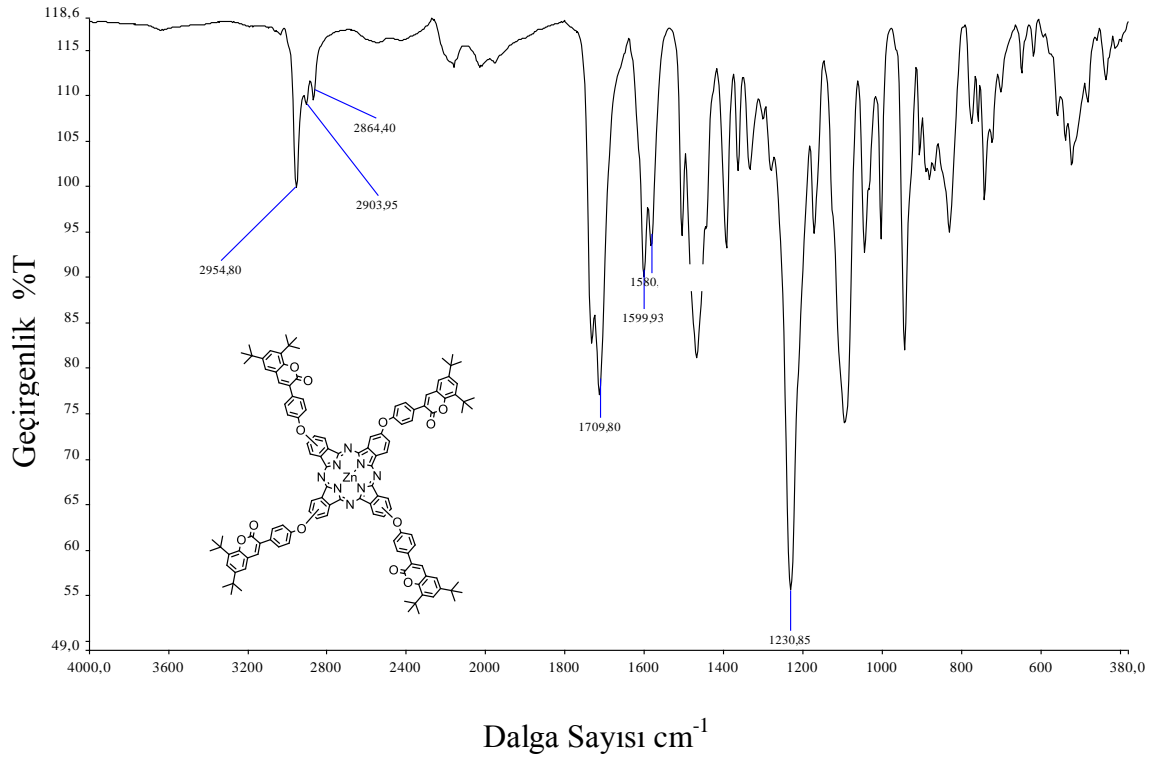
**MA:** 1970.249 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3033-3050 (Aromatik CH), 2954-2864 (Alifatik CH), 1709 (-C=O), 1599 (-C=C), 1230 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 677 (2.83), 609 (2.78), 351(2.54)

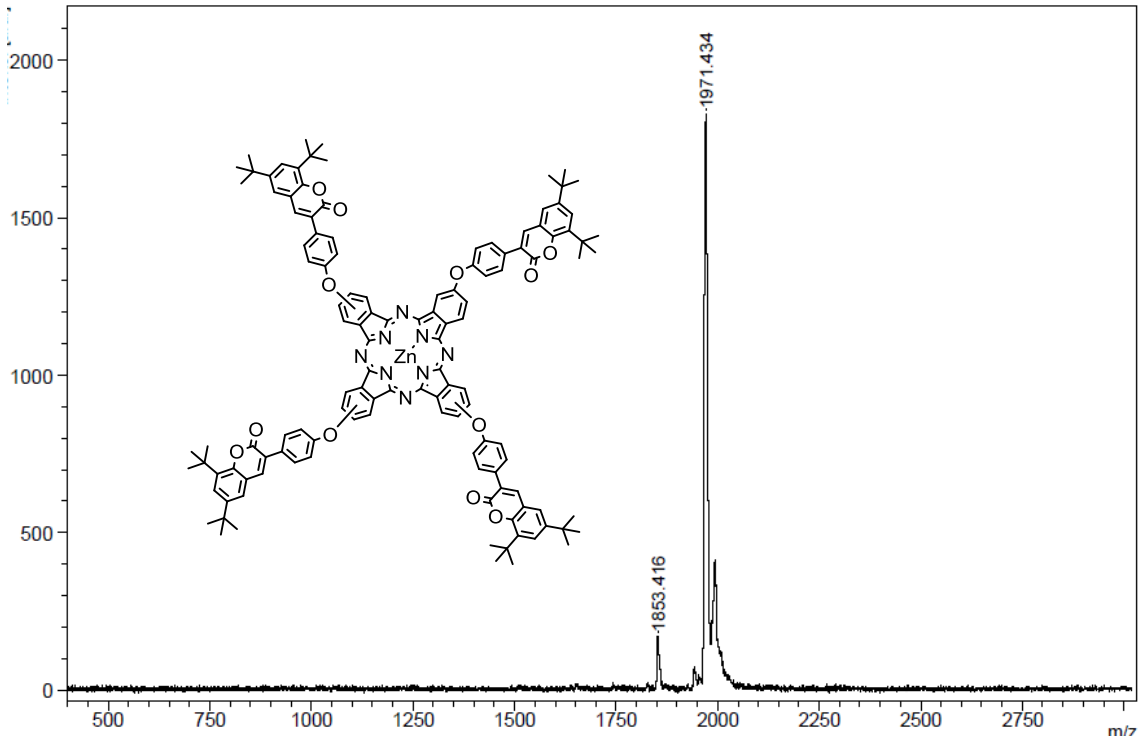
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ :691 nm, (EX) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :683nm (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1971.434 [M]<sup>+</sup>



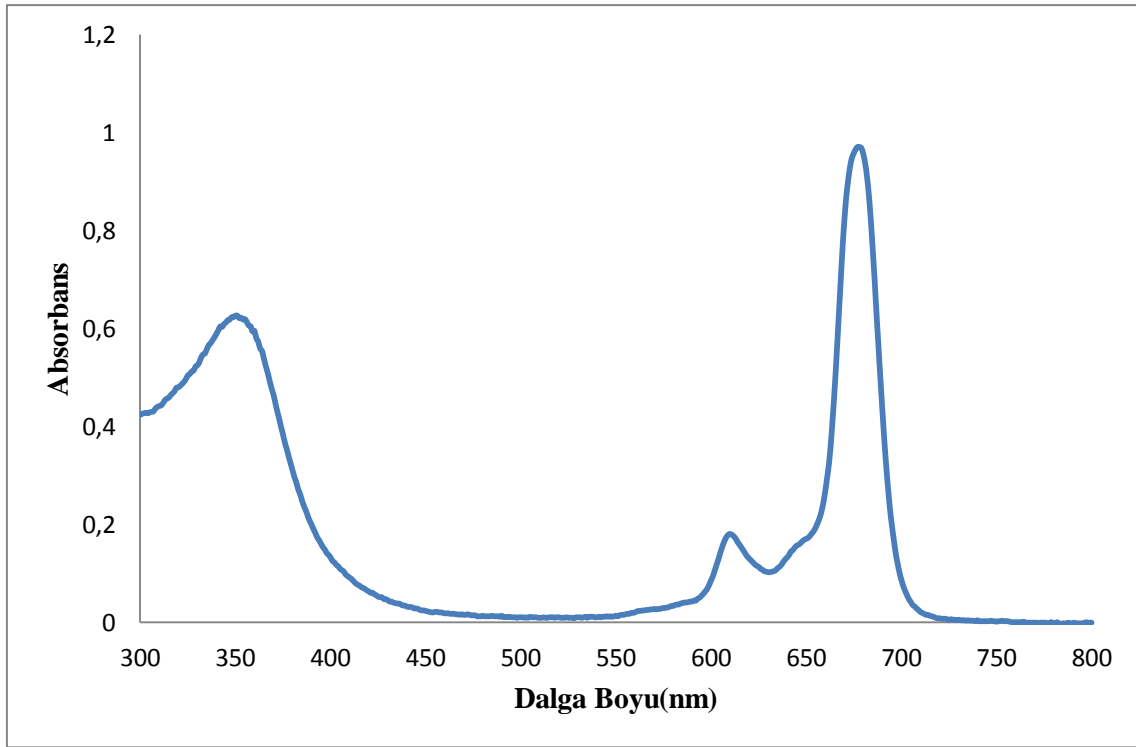
**Şekil 2.50.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**20**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(**20**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**20**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**20**)'nin FT-IR spektrumunda 2954, 2903, 2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1709 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1599 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1230 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir



**Şekil 2.51.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(**20**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 1971.434 [M]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



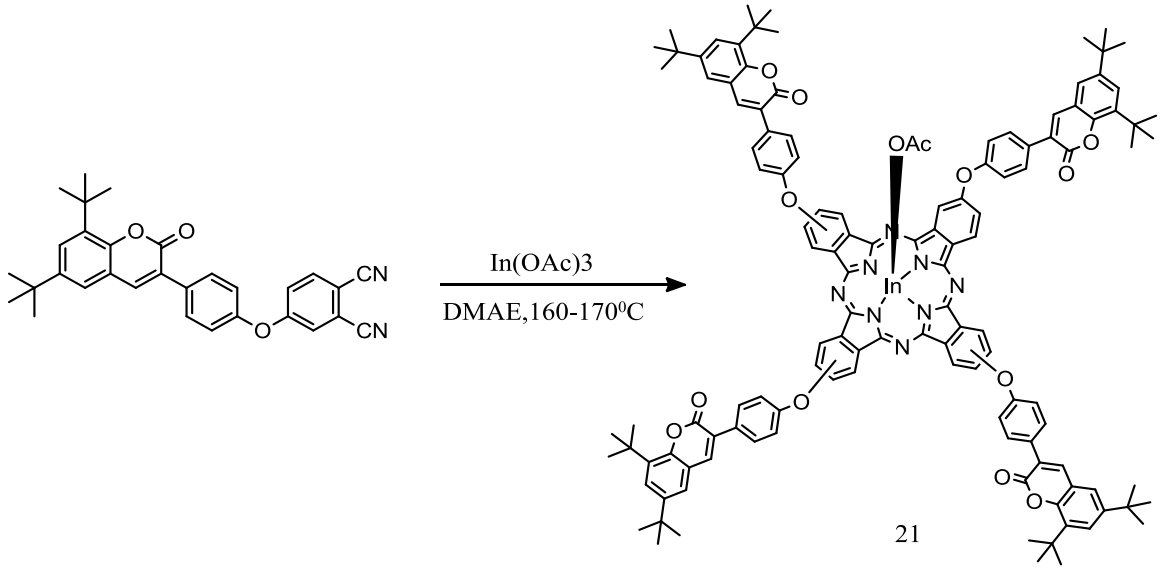
**Şekil 2.52.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**20**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**20**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 677-609 nm arasında, Soret bandı ise 351 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 351 nm'de ( $\log \epsilon = 4.78$ ) ve Q bandı bölgesinde 677-nm'de gözlenmiştir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**20**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanınlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

#### **2.2.20.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyanın Sentezi(**21**)**

0.1g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(**12**) ve 0.01 g ( $5.5 \times 10^{-5}$  mol) In(III)(OAc)<sub>3</sub> schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-

dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave çöktürülür. Oluşan çökelekler santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanole çöktürülür Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.53.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin sentezi (**21**)

**Tablo 2.10.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**21**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>126</sub>H<sub>113</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>In

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** 0.048g (%48)

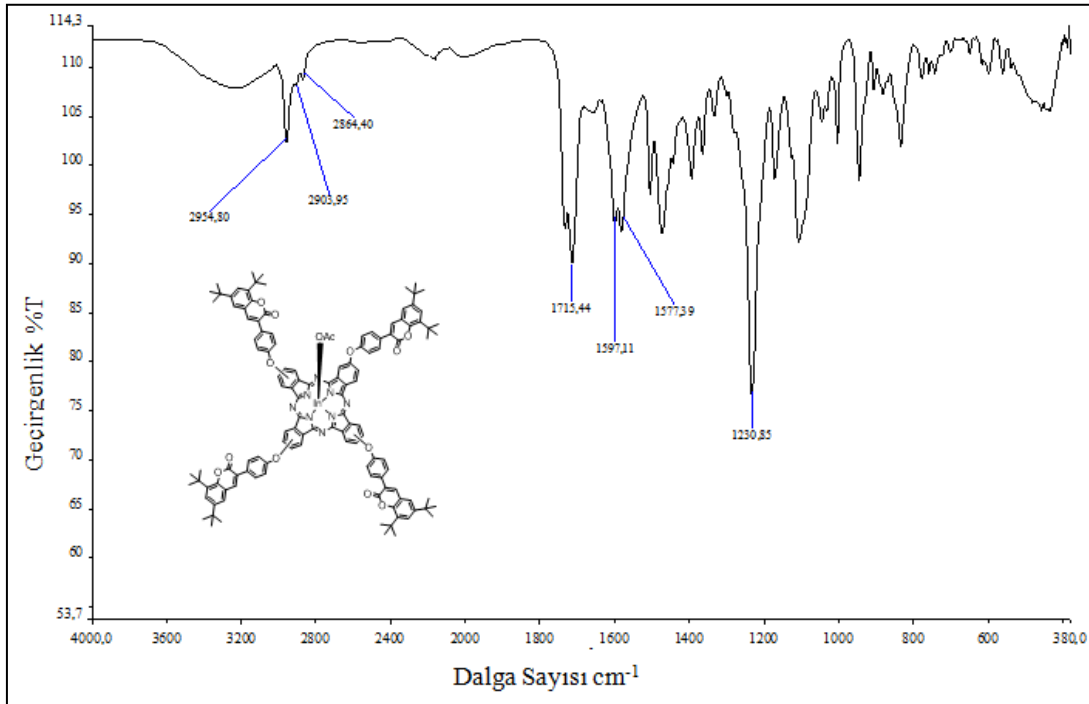
**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

**MA:** 2077 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3033 (Aromatik CH), 2954-2864 (Alifatik CH), 1709 (-C=O), 1577 (-C=C), 1239 (Ar-O-C)

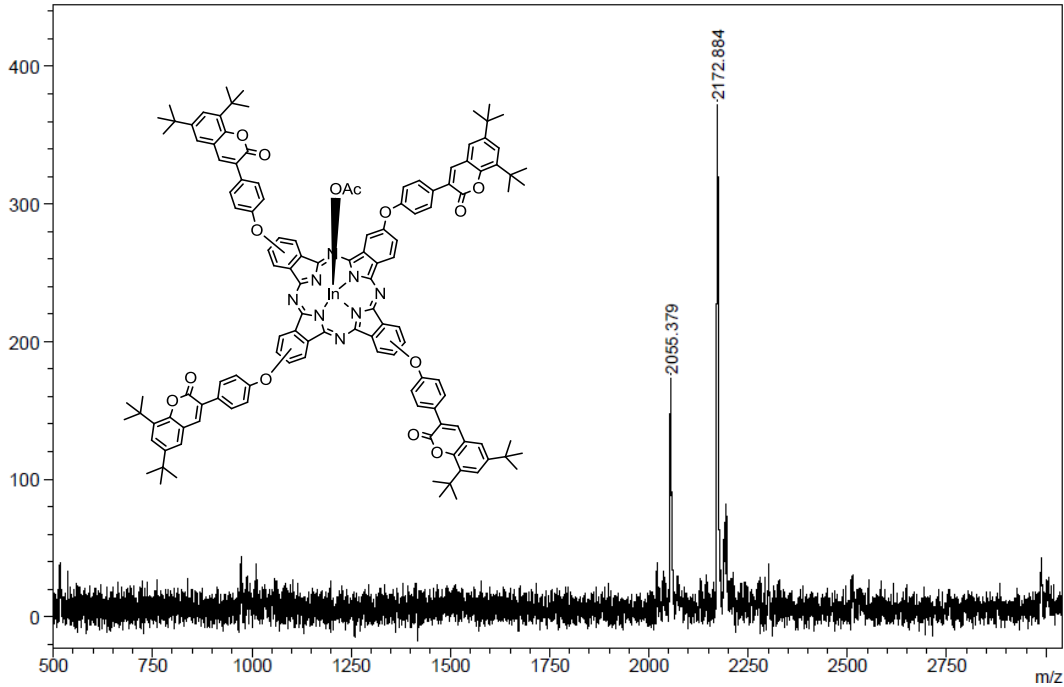
**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 692 (2.84), 348 (2.54)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 2055.379 [MH<sup>+</sup>- Asetat+2H<sub>2</sub>O], 2172 [M<sup>+</sup>-Asetat+DHB]



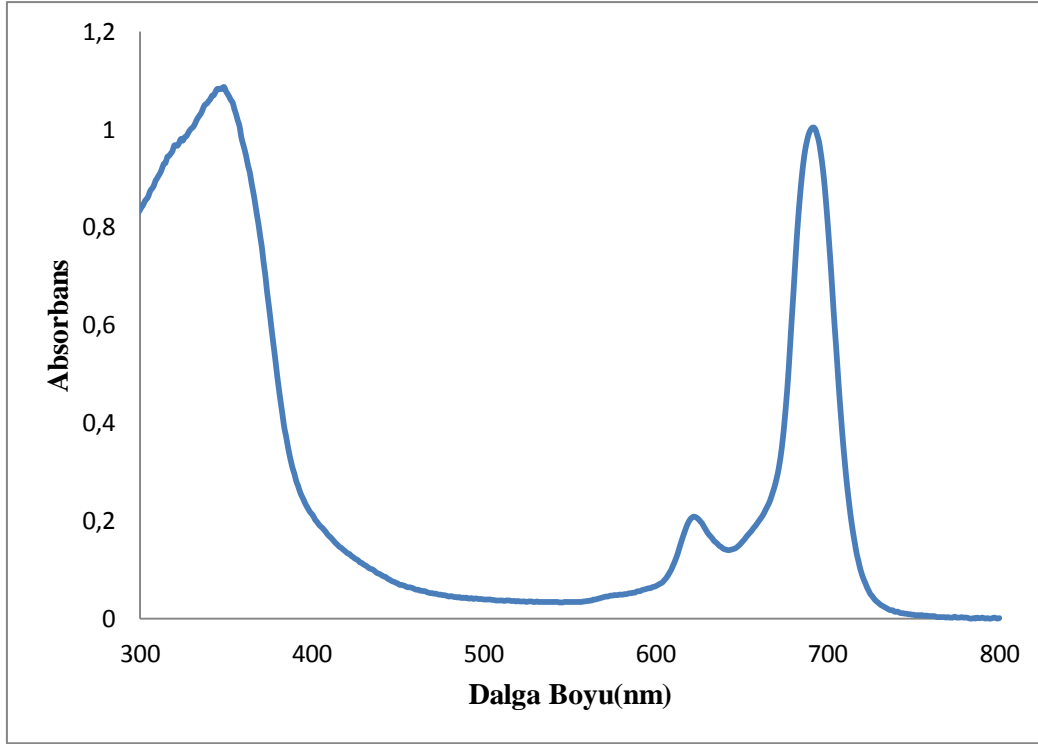
**Şekil 2.54.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**21**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın (**21**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**21**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**21**)'in FT-IR spektrumunda 2954, 2903, 2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1715 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1597-1577 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1230 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**21**) kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 2172 [M<sup>+</sup>-Asetat+DHB] piki gözlenmektedir.



**Şekil 2.56.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**21**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**21**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 692-622 nm arasında, Soret bandı ise 348 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 348 nm'de ( $\log \epsilon = 5.01$ ) ve Q bandı bölgesinde 692 nm'de gözlemlenmiştir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**21**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

### **2.2.21.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanin Sentezi(22)**

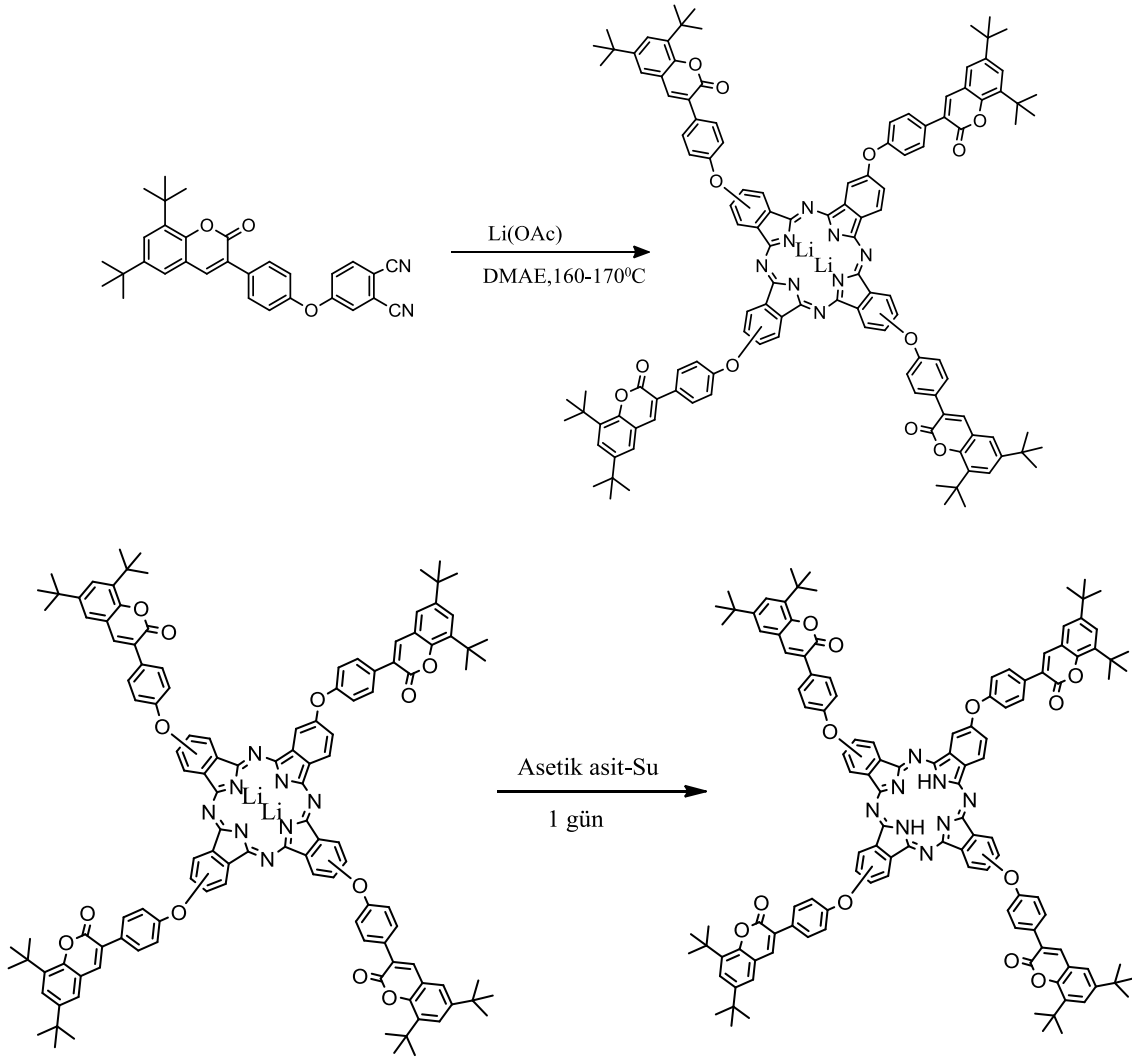
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanin(22) sentezi iki aşamada sentezlenir:

#### **1.Aşamada:**

0.1 g ( $2.09 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-ditertbütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) ve 0.05 g ( $7.57 \times 10^{-4}$  M) Li(OAc) ftalosiyanin tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat reaksiyon karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelekler için santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]lityum ftalosiyanindir.

#### **2.Aşamada:**

Sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]lityum ftalosiyanin 2 mL DMF'de çözülür. Üzerine 4 mL asetik asit ve 2 mL su eklenir. Oda sıcaklığında 1 gün karıştırılan reaksiyon karışımının metallsiz ftalosiyanine dönüşümü UV'de gözlenir. Oluşan çökelekler için santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanole çöktürülür. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.57.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanın(**22**) sentezi

**Tablo 2 .11.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyenin(**22**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>124</sub>H<sub>112</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** 0.040g (%40)

**Renk:** Yeşil

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

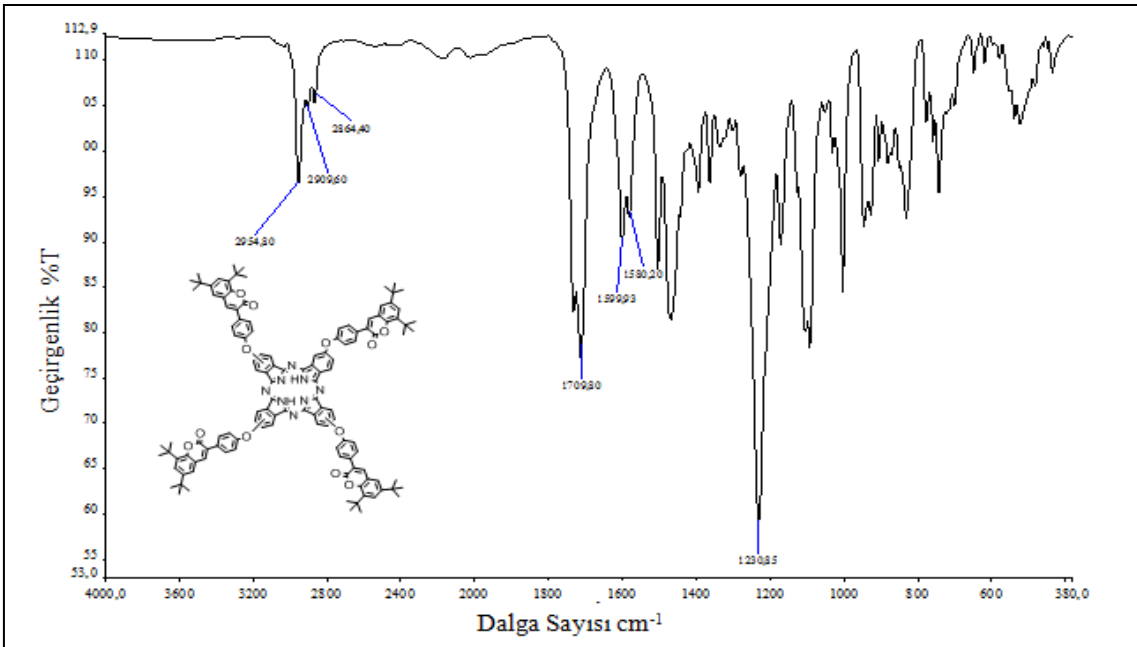
**MA:** 1908g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3316(NH), (3033-3073 )(Aromatik CH), 2954-2864 (Alifatik CH), 1709 (-C=O), 1599 (C=C), 1230 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 670-697 (2.84), 341 (2.53)

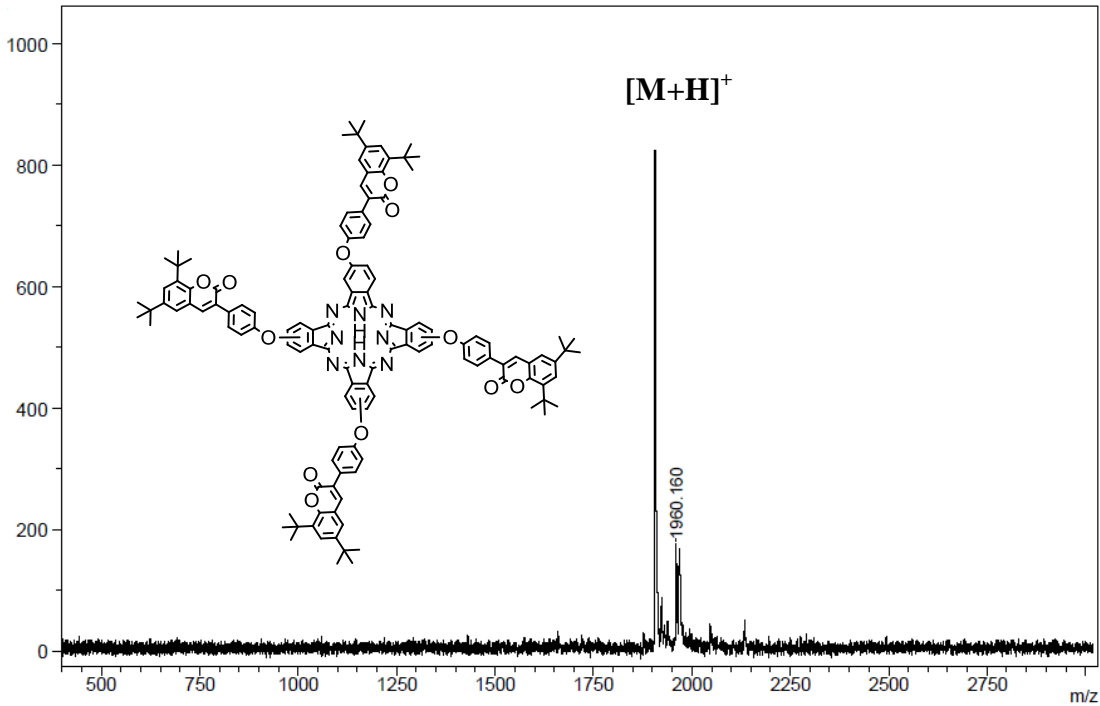
**Floresans Data:** (EX) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :703 nm, (EM) (5.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{em}$ :709 nm (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1909.111 [MH]<sup>+</sup>



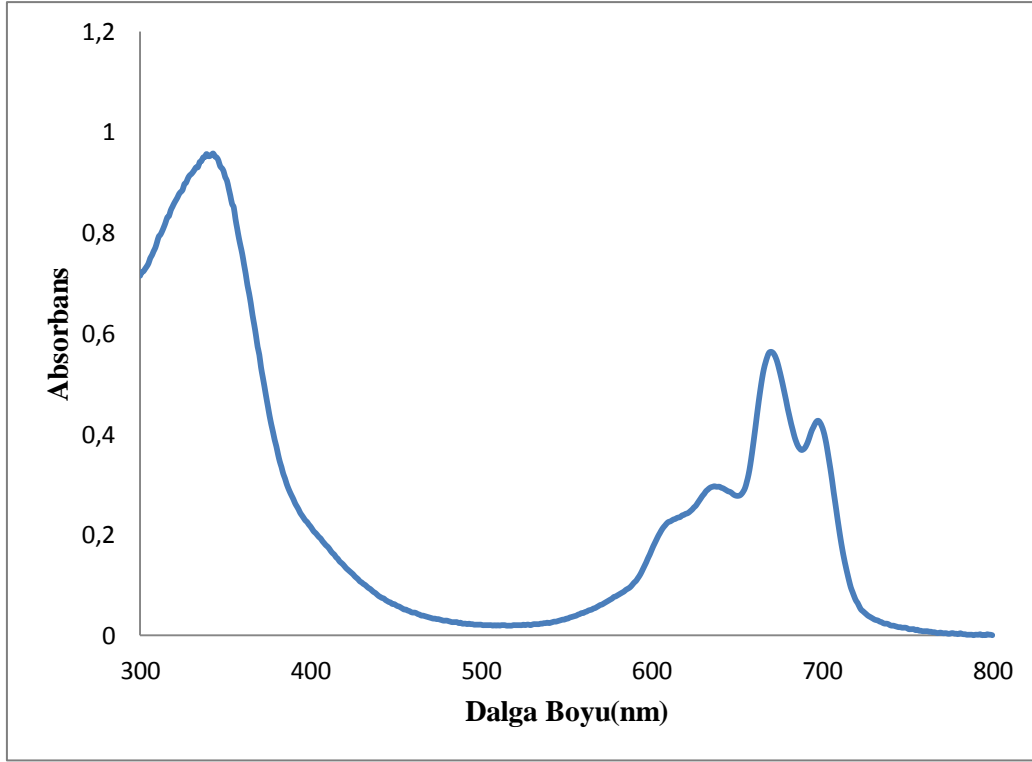
**Şekil 2.58.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyenin(**22**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil] kumarin(**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyanın(**22**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2225 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril -CN piki(**22**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca(**22**)'nin FT-IR spektrumunda 2954, 2909,2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1709 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki,1599 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1230 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.59.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanın(**22**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 1909.111 [MH]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

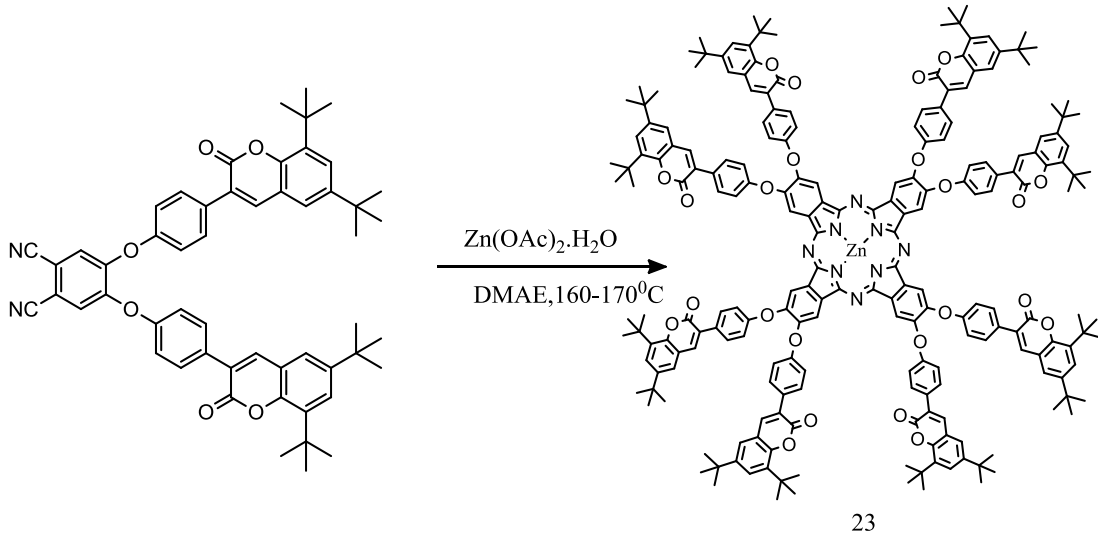


**Şekil 2.60.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] ftalosiyanın(**22**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**22**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 698-671-638 nm arasında, Soret bandları ise 341 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 340 nm’de ( $\log\epsilon=4.93$ ) ve Q bandı bölgesinde 698-671 nm’de ( $\log\epsilon=4.69$ ,  $\log\epsilon=4.55$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**22**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

### 2.2.22. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin Sentezi(23)

0.1 g ( $1.21 \times 10^{-4}$  mol) bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin)ftalonitril(16) ve 0.01 g (0.05 mmol)  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip inert atmosferde kum banyosunda 160-170<sup>0</sup>C’ da 24 saat reaksiyon karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF’ de çözülüp sıcak metanole çöktürülür. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 2.61. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(23) Sentezi

**Tablo 2.12.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**23**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>216</sub>H<sub>208</sub>N<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Zn

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** 0.054g (%54)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

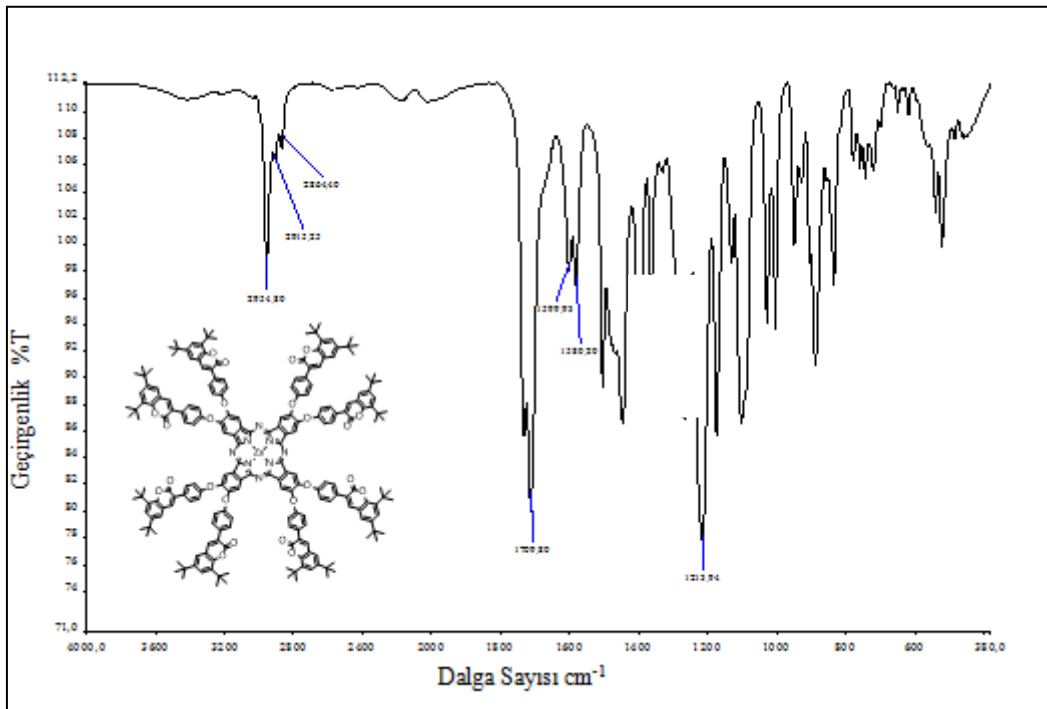
**MA:** 3362.929 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** (3045 )(Aromatik CH), (2954-2864) (Alifatik CH), 1709 -C=O, 1599 (C=C), 1213(Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 678 (2.83), 347 (2.54)

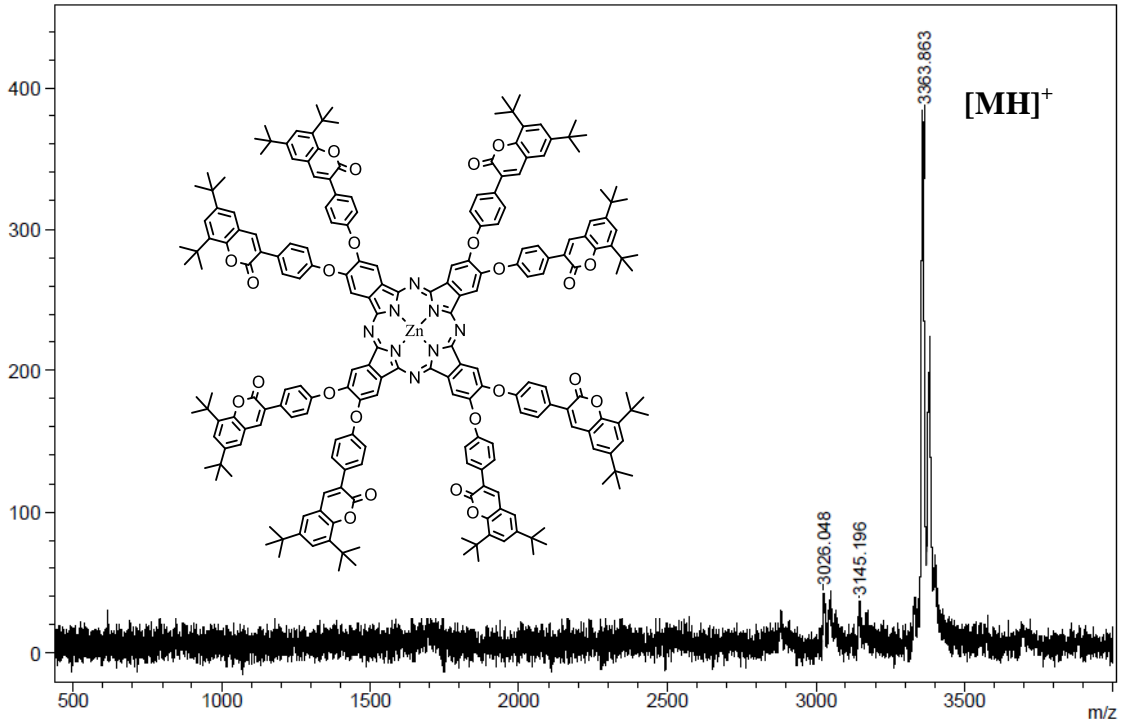
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ :693 nm, (EX) (1.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :684 nm

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 3363.863 [MH]<sup>+</sup>



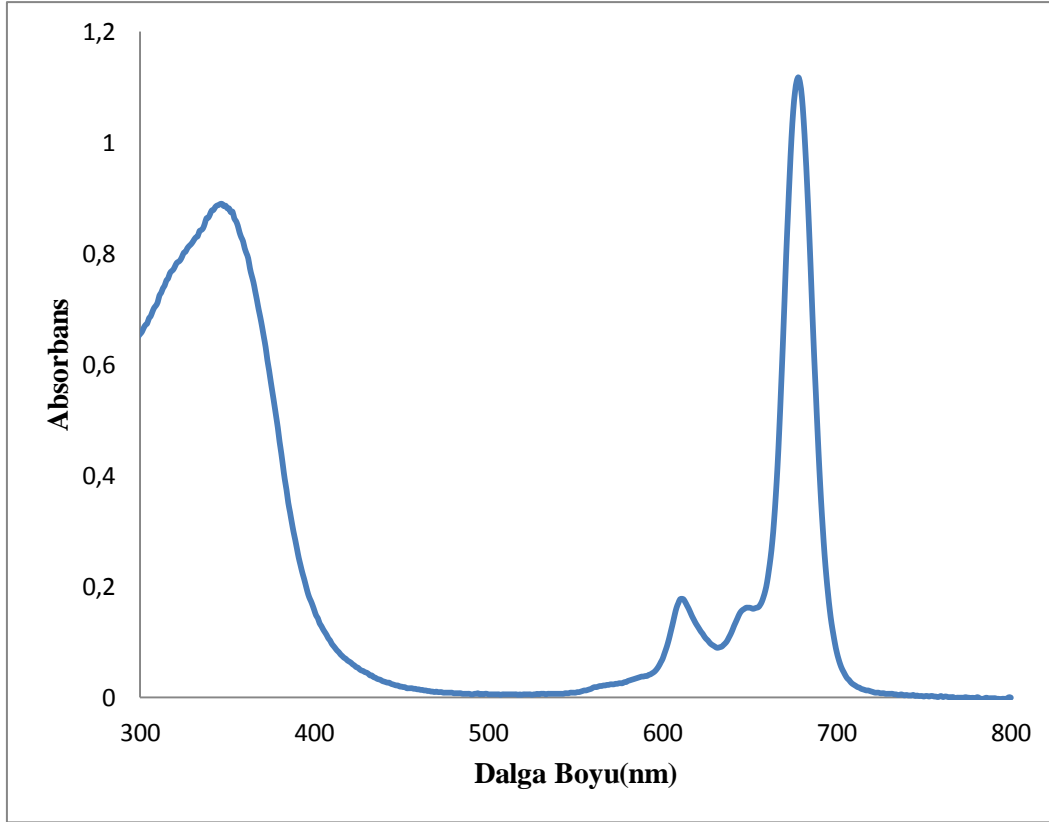
**Şekil 2.62.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**23**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksikumarino)ftalonitril(**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*ter*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(**23**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**16**) bileşiğinin spektrumunda 2227 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**23**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**23**)'ün FT-IR spektrumunda 2954, 2915,2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik -CH piki, 1709 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki,1509 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1213 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



Şekil 2.63. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**23**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 3363.863 [MH]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

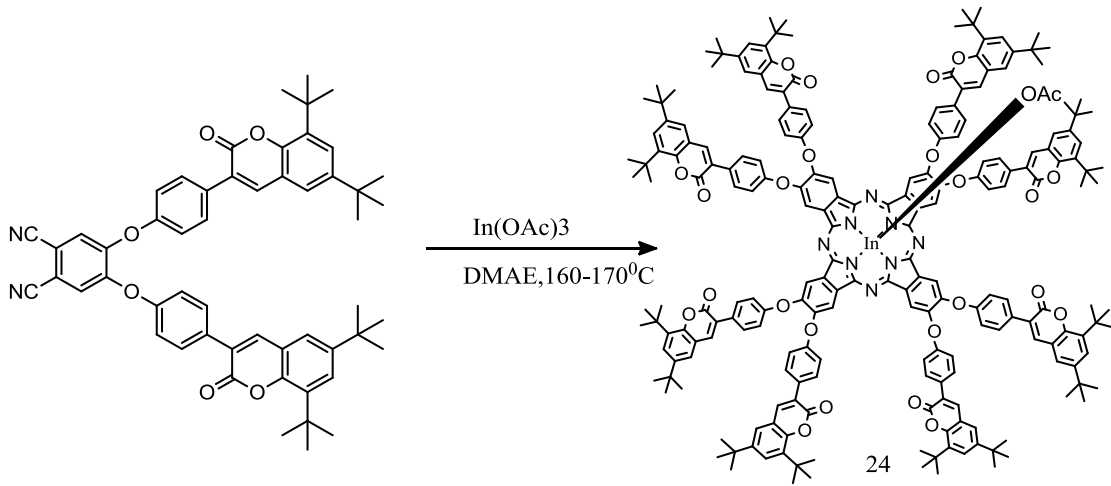


**Şekil 2.64.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyanın(**23**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**23**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 678-610 nm arasında, Soret bandları ise 346 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 346 nm'de ( $\log \epsilon = 4.92$ ) ve Q bandı bölgesinde 678 nm'de ( $\log \epsilon = 5.04$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınlar UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**23**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanınların bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

### 2.2.23.2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin Sentezi(24)

0.1 g ( $1.21 \times 10^{-4}$  mol) bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarino)ftalonitril(16) ve 0.01 g ( $5.5 \times 10^{-5}$  mol) In(III)(OAc)<sub>3</sub> schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat reaksiyon karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelekler santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanole çöktürülür. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.65.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(24) sentezi

**Tablo 2 .13.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**24**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>218</sub>H<sub>209</sub>N<sub>8</sub>O<sub>24</sub>In

**Erime Noktası:** >300°C

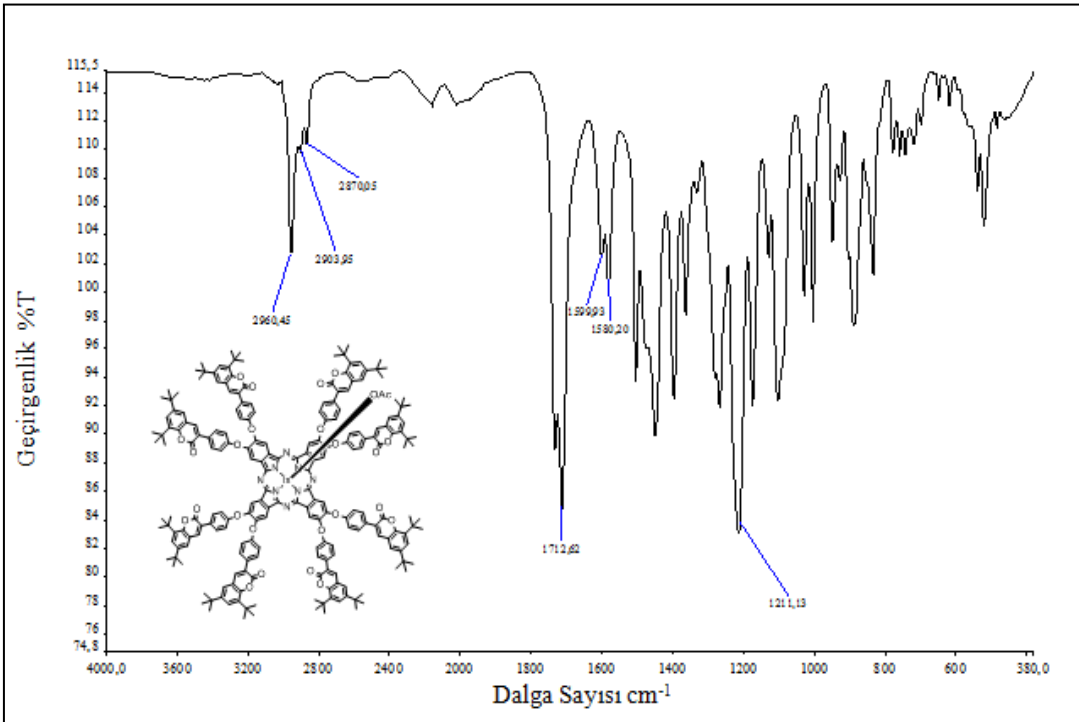
**Verim:** 0.043g (%43)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

**MA:** 3439.752 g/mol

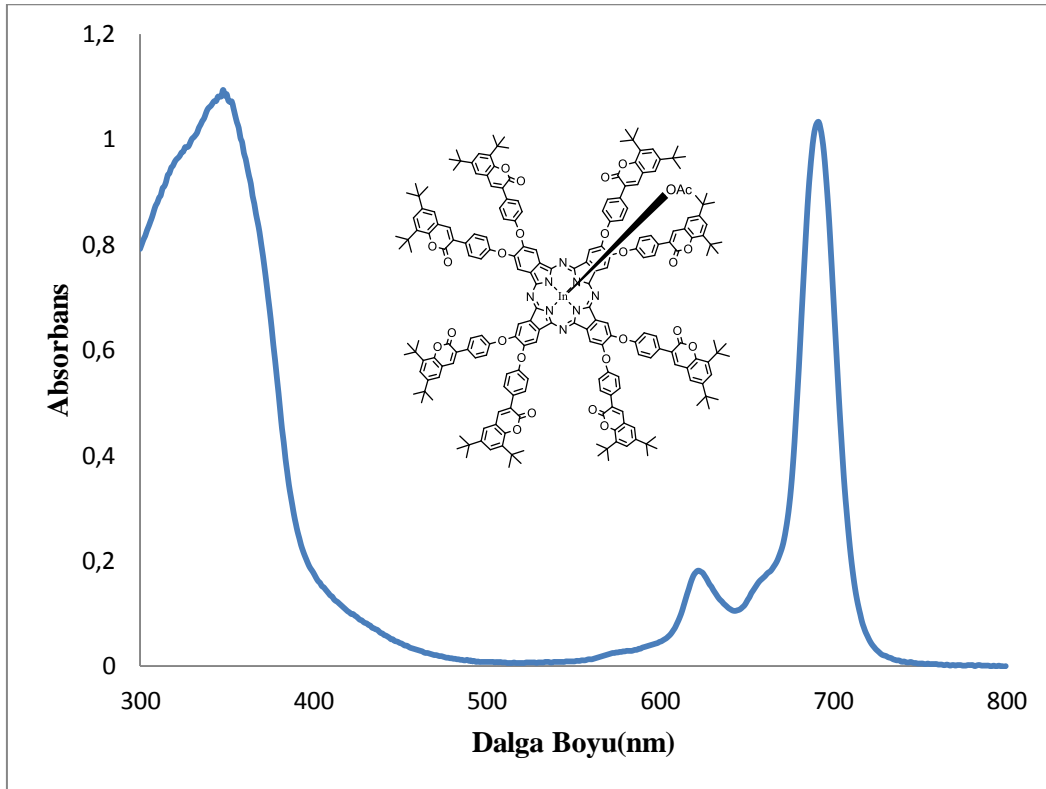
**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3039-3062 (Aromatik CH), 2960-2870 (Alifatik CH), 1712 (-C=O), 1580 (C=C), 1211 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 692 (2.84), 346 (2.53)



**Şekil 2.66.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(**24**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak bis(6,8-di-*tert*-bütil-3-fenoksi kumarin) ftalonitril(**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**25**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**16**) bileşiğinin spektrumunda 2227 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**24**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**24**)' in FT-IR spektrumunda 2960, 2903,2870 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1712 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1580 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1211 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.

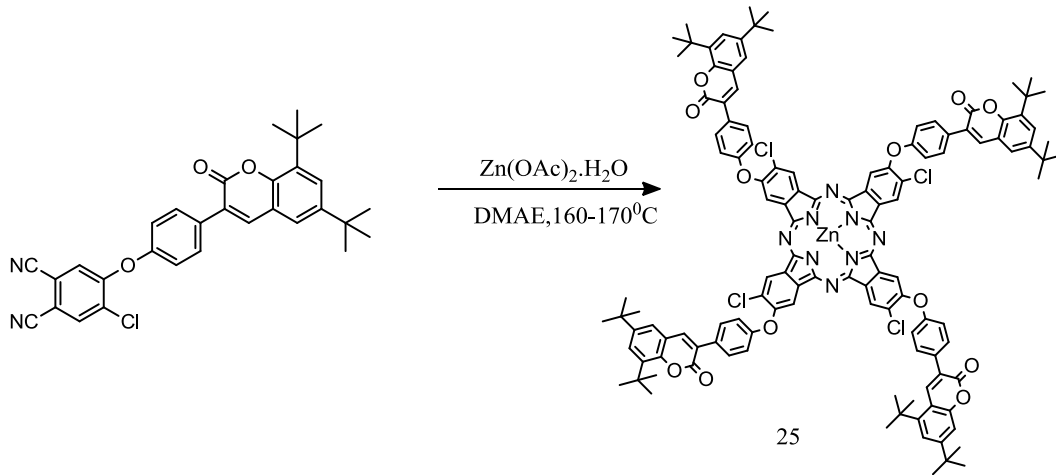


**Şekil 2.67.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**24**) bileşiğinin DMF de 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(24) bileşiminin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 691-622 nm arasında, Soret bandı ise 348 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 348 nm’de ( $\log\epsilon=5.03$ ) ve Q bandı bölgesinde 691 nm’de ( $\log\epsilon=5.01$ ) görülmektedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (24) bileşiminin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanınlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

#### 2.2.24. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın Sentezi(25)

0.1 g ( $1,96 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-ditertbütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(14) ve 0.04 g  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C’da 24 saat reaksiyon karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya çöktürülür. Oluşan çökelekler için santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF’de çözülüp sıcak metanole çöktürülür. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.68.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(25) sentezi

**Tablo 2 .14.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin (**25**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>124</sub>H<sub>106</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>ZnCl<sub>4</sub>

**Erime Noktası:** >300°C

**Verim:** 0.059 (%59)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

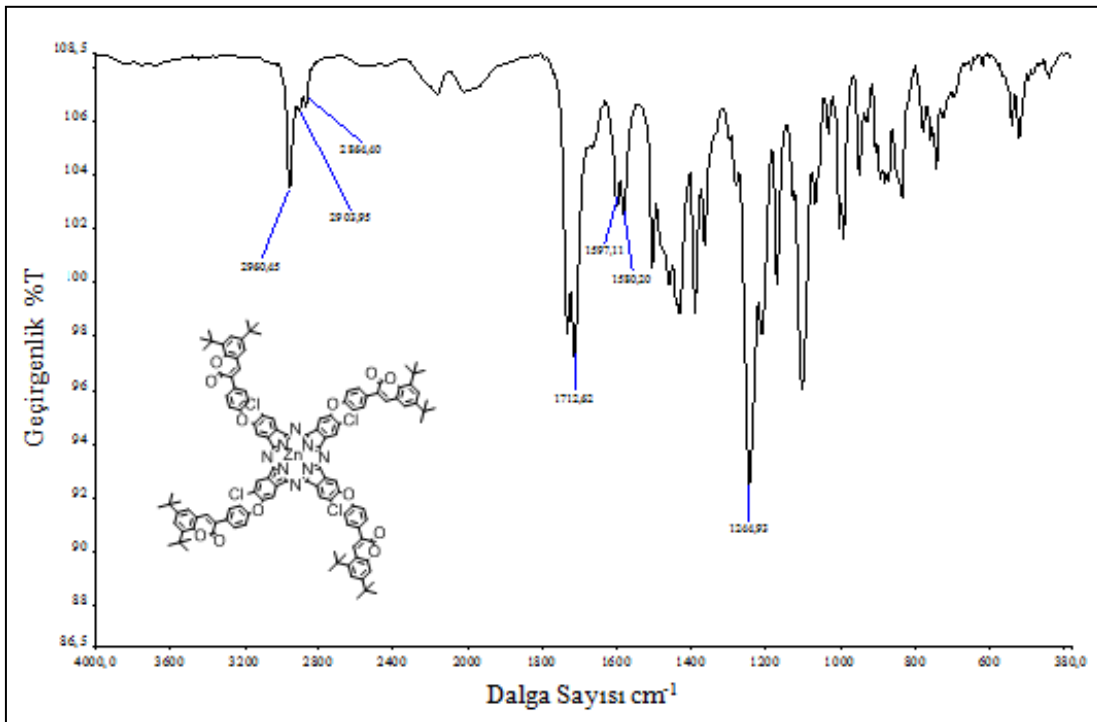
**MA:** 2106.08 g/mol

**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** (3033-3062) (Aromatik CH), 2960-2864 (Alifatik CH), 1712 (-C=O), 1597 (C=C), 1244 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 677 (2.83), 347 (2.54)

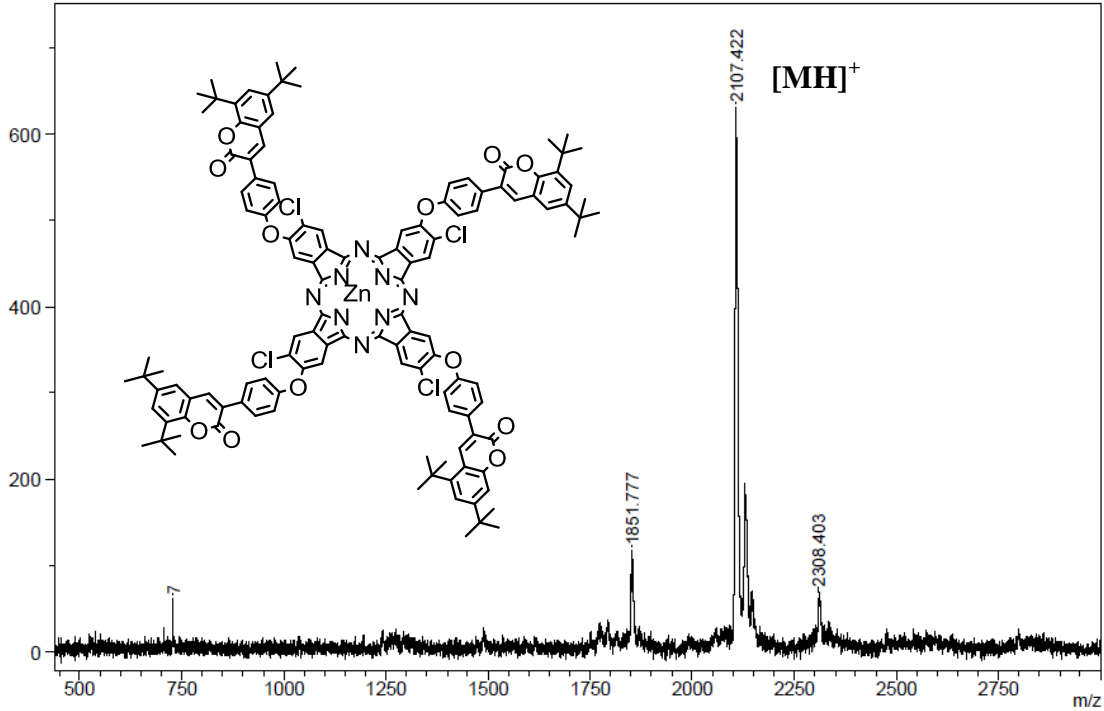
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ :692 nm, (EX) (1.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ :680 nm (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 2107.422 [MH]<sup>+</sup>



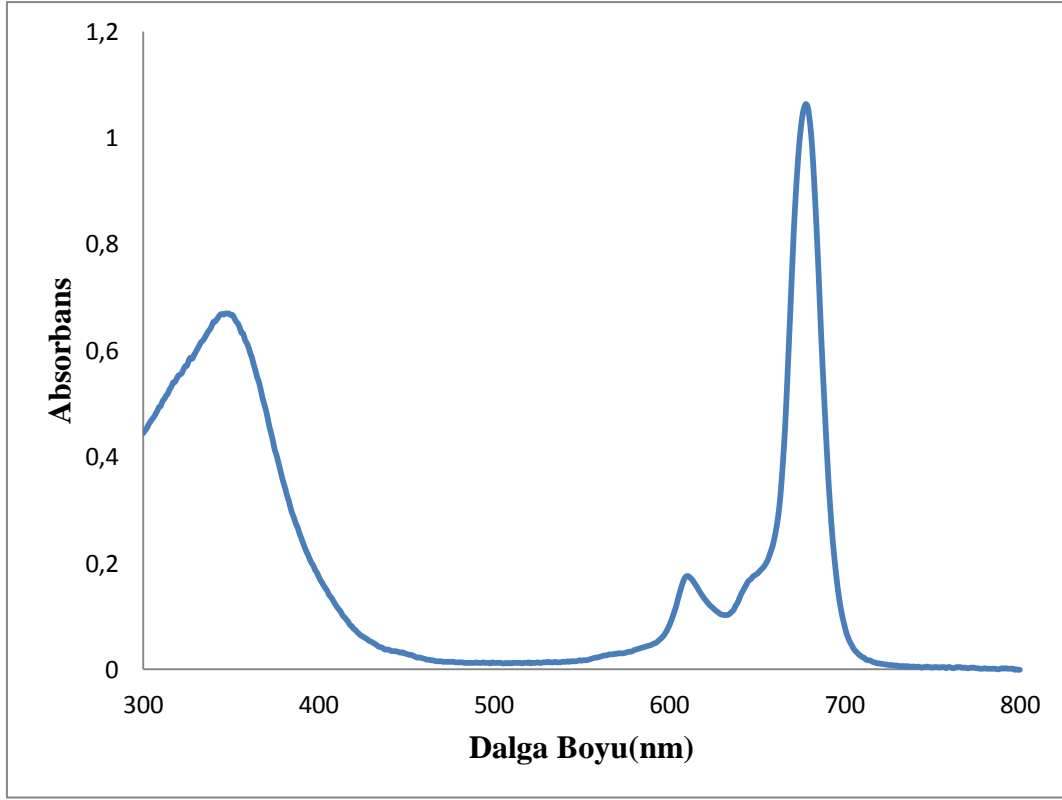
**Şekil 2.69.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(**25**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil] kumarin(**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(**25**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**14**) bileşiğinin spektrumunda 2222  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**25**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**25**)' in FT-IR spektrumunda 2960, 2903, 2864  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH piki, 1712  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (-C=O) piki, 1597  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik (-C=C) piki, 1244 $\text{cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.70.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(**25**) kütle spektrumu

Kütle spetrumunda 2107.422 [MH]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

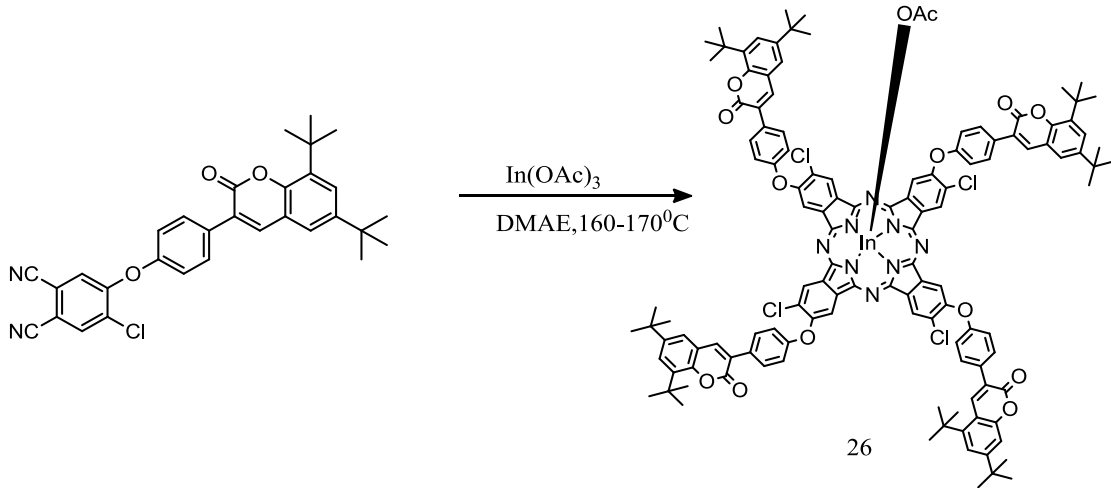


**Şekil 2.71.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil) kumarino]çinko ftalosiyanın(**25**) bileşiğinin DMF de  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**25**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandı 678-609 arasında, Soret bandı ise 347 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 347 nm'de ( $\log \epsilon = 4.81$ ) ve Q bandı bölgesinde 677 nm'de ( $\log \epsilon = 2.83$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik band vermektedirler. (**25**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

**2.2.25. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın Sentezi(26)**

0.1 g ( $1.96 \times 10^{-4}$  mol) 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi) fenil] kumarin(**14**) ve 0.01 g ( $5,5 \times 10^{-5}$  mol) In(III)(OAc)<sub>3</sub> schelenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilip vakum altında kum banyosunda 160-170°C'da 24 saat karıştırılır. 24 saatin sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulup suya çöktürülür. Oluşan çökelekler santrifüj yapılır ve ayrılır. Ayrılan ürün kurumaya bırakılır. Ürün DMF'de çözülüp sıcak metanole çöktürülür. Ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü çözücü olarak önce diklorometan daha sonra klorofom kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.72.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**26**) sentezi

**Tablo 2 .15.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**26**) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>126</sub>H<sub>109</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>InCl<sub>4</sub>

**Erime Noktası:** >300°C

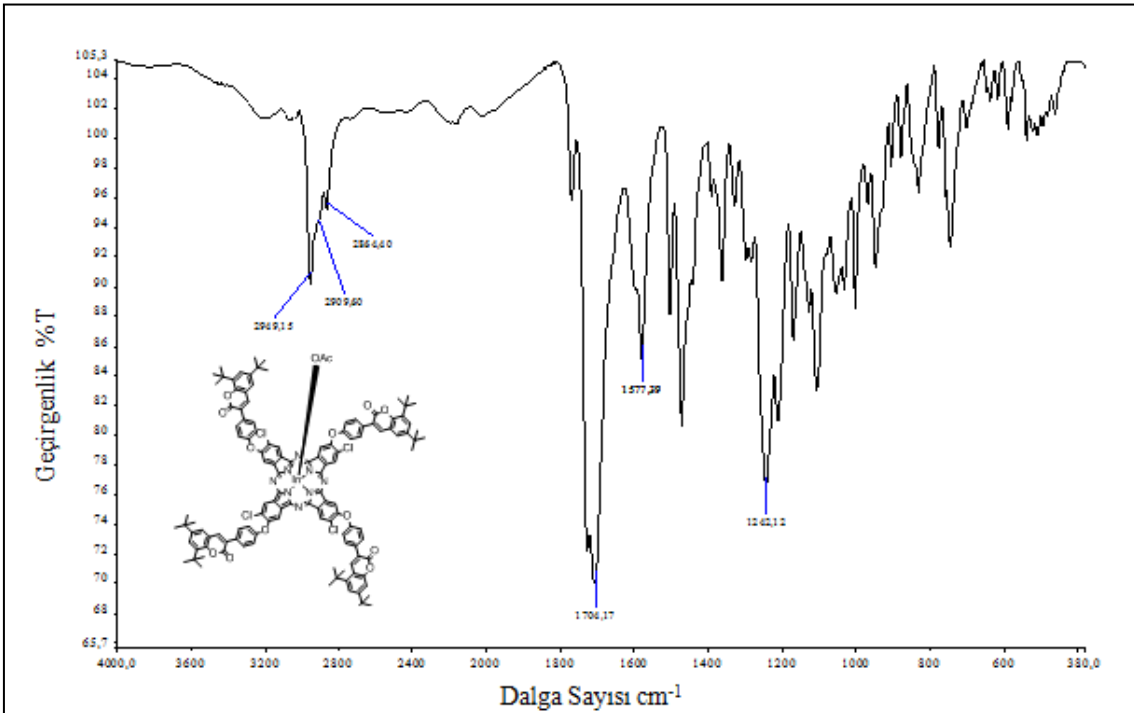
**Verim:** 0.043g (%43)

**Çözünürlük:** Kloroform, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

**MA:** 2183.68 g/mol

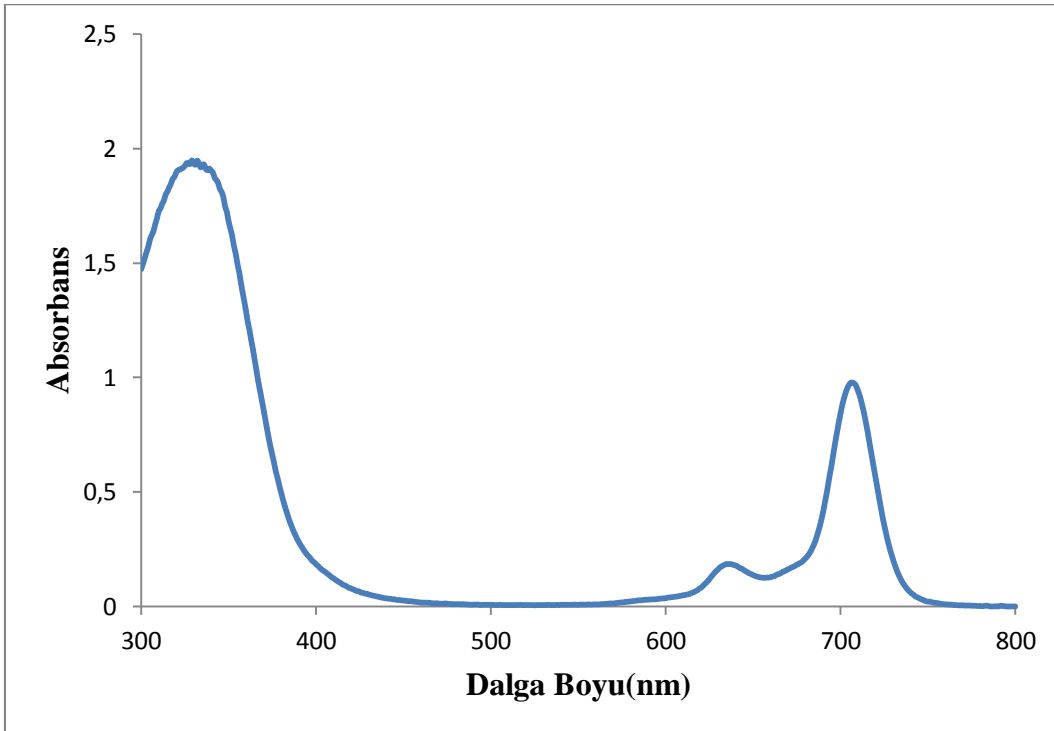
**IR  $\gamma_{max}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3033-3062 (Aromatik CH), 2949-2864 (Alifatik CH), 1704 (-C=O), 1577 (C=C), 1242 (Ar-O-C)

**UV-vis (DMF, 1.286.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) (nm):** 703 (2.84), 332 (2.52)



**Şekil 2.73.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil) kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**26**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olarak 6,8-di-*tert*-bütil-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**26**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**14**) bileşiğinin spektrumunda 2222 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (-CN) piki (**26**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**26**)'nın FT-IR spektrumunda 2949, 2909, 2864 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (-CH) piki, 1704 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (-C=O) piki, 1577 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (-C=C) piki, 1242 cm<sup>-1</sup>'de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.74.** 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(**26**) bileşiğinin DMF de 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu

(**26**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 706-635 arasında, Soret bandı ise 330 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) B bandı

bölgesinde 330 nm'de ( $\log\epsilon=5.23$ ) ve Q bandı bölgesinde 706 nm'de ( $\log\epsilon=4.93$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik band vermektedirler. **(26)** bileşiminin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

### 3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 3-nitroftalimid(1), 3-nitroftalamid(2), 3-nitroftalonitril(3), 4-nitroftalimid(4), 4-nitroftalamid(5), 4-nitroftalonitril(6), 4,5-dikloroftalikanhidrit(7), 4,5-dikloroftalimid(8), 4,5-dikloroftalamid(9), 4,5-dikloroftalonitril(10), 6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) başlangıç maddeleri sentezlendi. 6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) ile 3-nitroftalonitril(3) reaksiyonundan 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(13), 4-nitroftalonitril(6) ile reaksiyonundan ise 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) sentezlendi. 6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin(11) ile 4,5-dikloroftalonitril(10) ile reaksiyonundan bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin)ftalonitril(16) sentezlendi. 4,5-dikloroftalonitril (10) ile 4-hidroksifenilasetikasit ile reaksiyonundan 4-kloro,5-(4-feniloksiasetikasit)ftalonitril(15) sentezlendi. 4-kloro-5-(4-feniloksiasetikasit)ftalonitril(15) ile 3,5-di-*tert*-bütül-2-hidroksibenzaldehit'in reaksiyonundan 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(14) sentezlendi.

Sentezi tamamlanan bu nitril bileşiklerinden ftalosiyanın bileşikleride sentezlendi. 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12) bileşiğinden; 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın (20), 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(21) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyanın sentezi(22) sentezlendi.

6,8-di-*tert*-bütül-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(13)'den 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(17), 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(18), 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]ftalosiyanın(19) sentezlendi.

Bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin)ftalonitril(16)'den 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(23) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(24) sentezlendi.

6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyano-6-klorofenoksi)fenil]kumarin(14)'den 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyanın(25) ve 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyanın(26) sentezlendi.

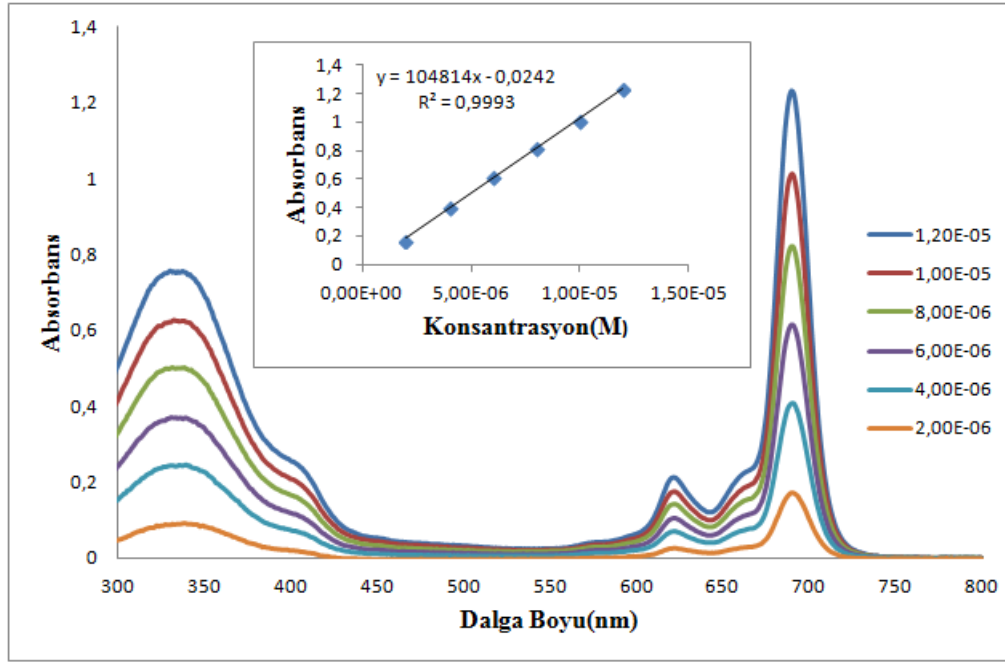
Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-vis ve FT-IR spektrofotometresi ile <sup>1</sup>H-NMR ölçümlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi, floresans kuantum verimi, floresans ömürleri ölçülerek belirlenmiştir.

### **3.1.Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi**

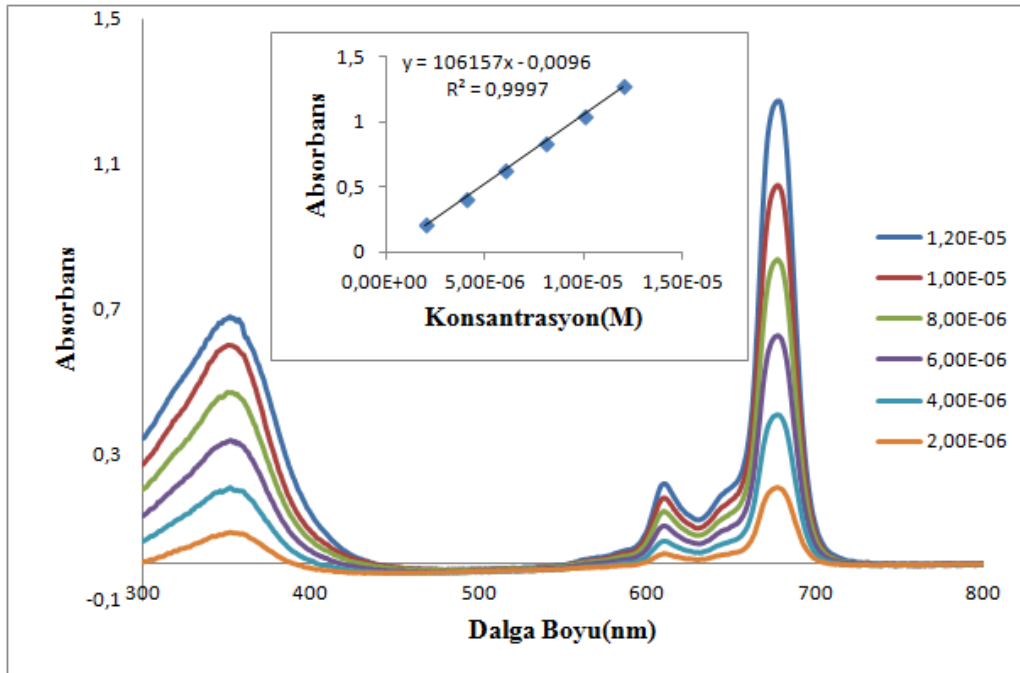
Bu çalışmada sentezlenip karakterizasyonu tamamlanan 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin PDT ile kanser tedavisi alanında kullanılmaya ne derece uygun olduklarının tayini için bileşiklerin agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel özellikleri arasında fluoresans kuantum verimleri ve ömürleri, fotokimyasal özellikleri arasında singlet oksijen kuantum verimleri ve fotobozunma kuantum verimleri bulunmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması sırasında UV-vis ve floresans spektrofotometre ölçümlerinden yararlanılmıştır.

#### **3.1.1 Agregasyon Ölçümleri**

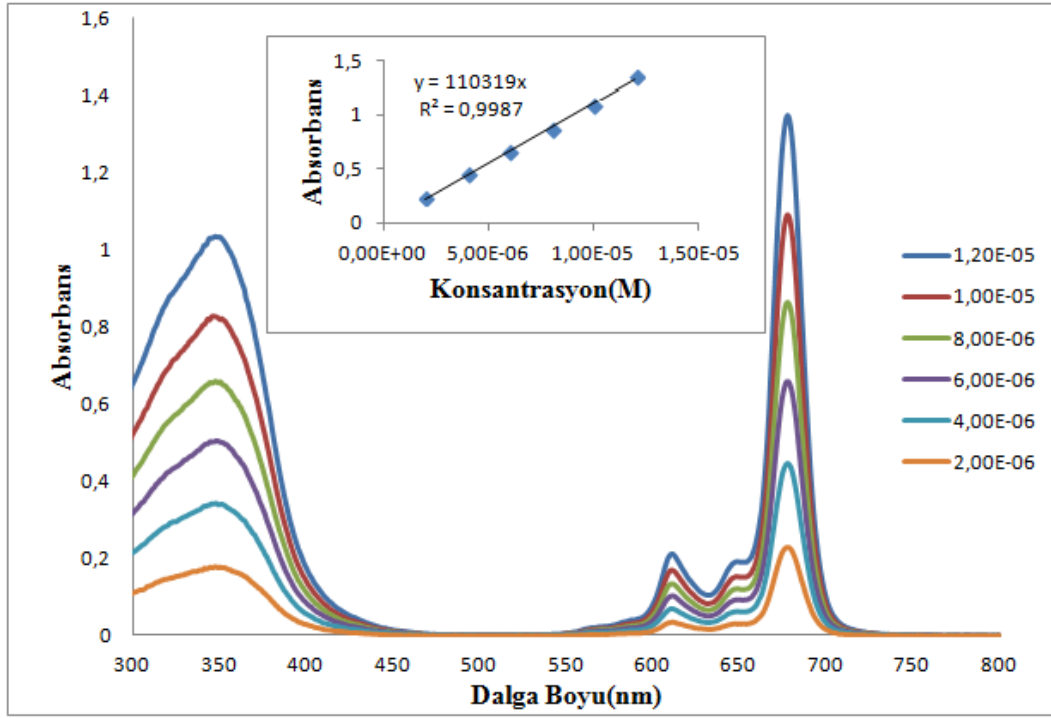
Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları DMF 'de 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyundaki absorpsiyonla ile konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki Lambert-Beer yasasına uygun doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen bileşiklerin 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları belirlenmiştir.



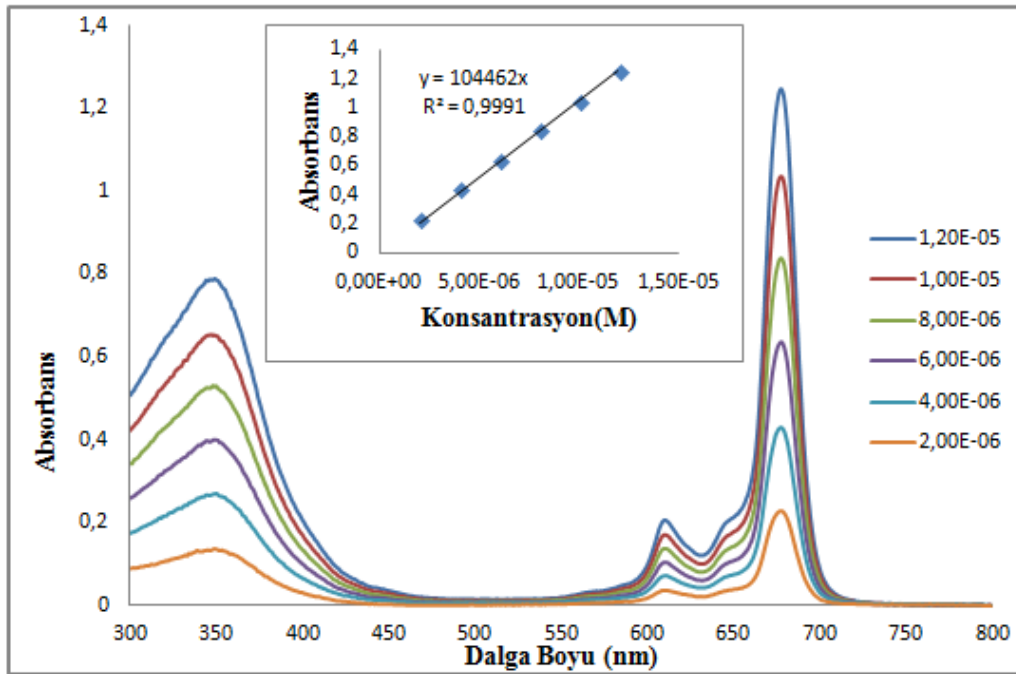
Şekil 3.1. 17 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



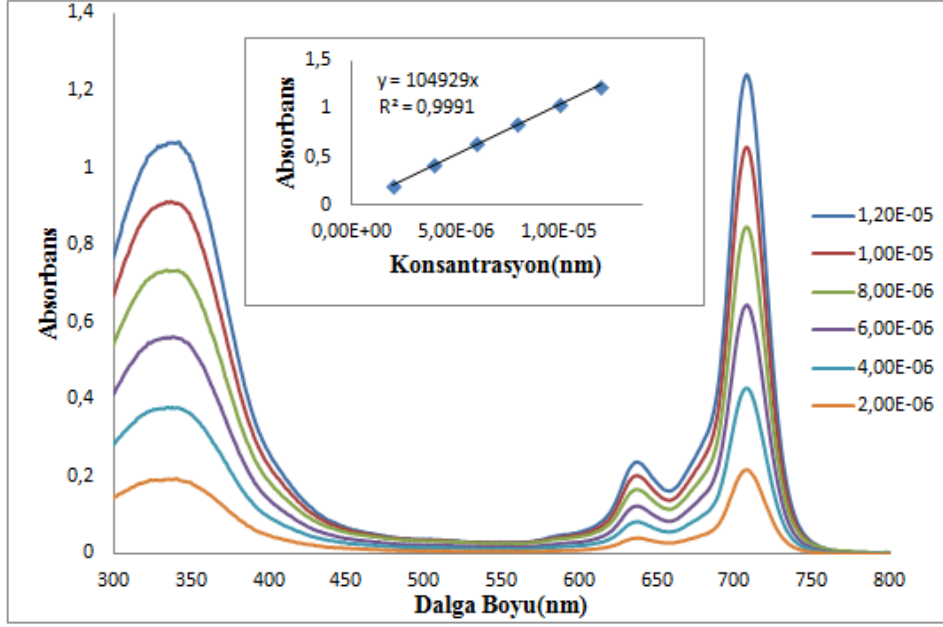
Şekil 3.2. 20 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



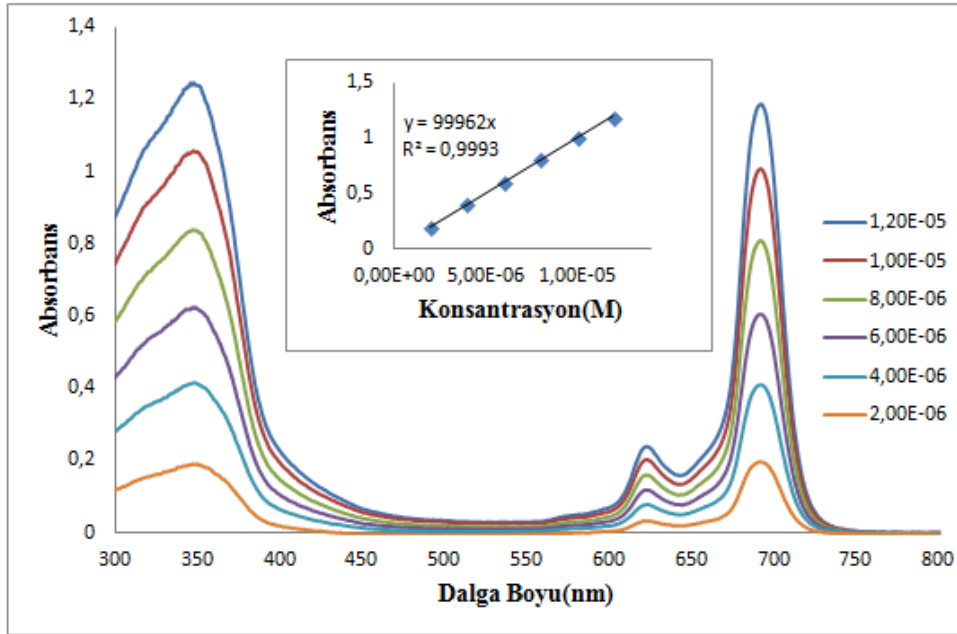
Şekil 3.3. 23 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



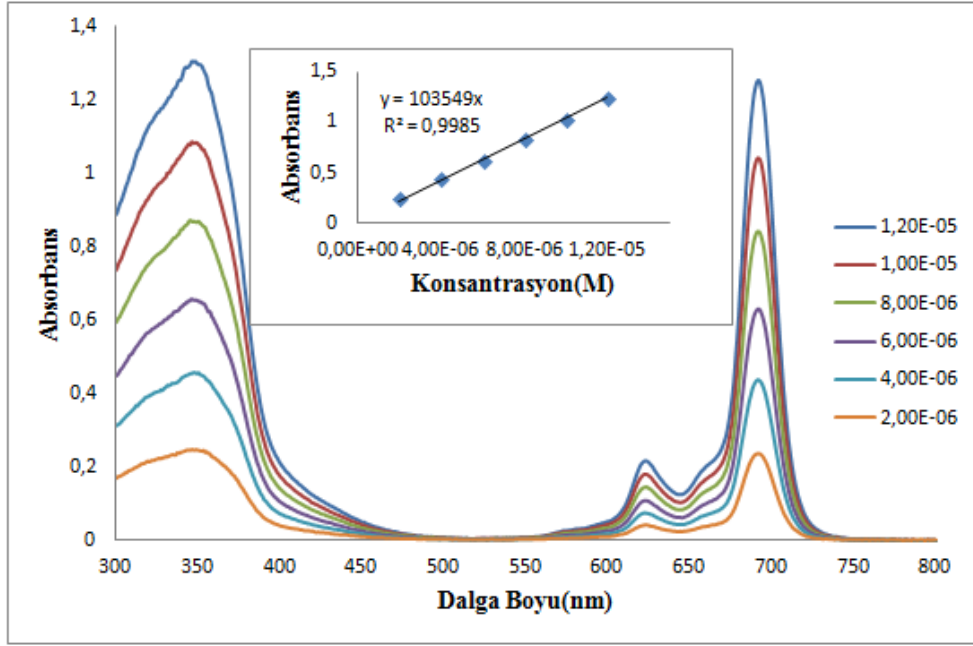
Şekil 3.4. 25 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



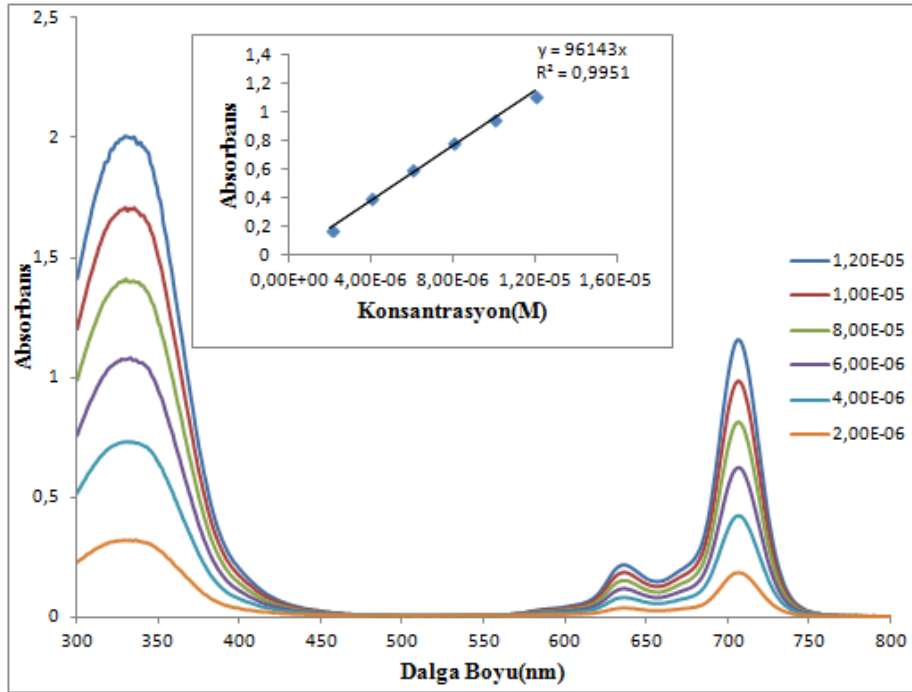
**Şekil 3.5. 18** Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



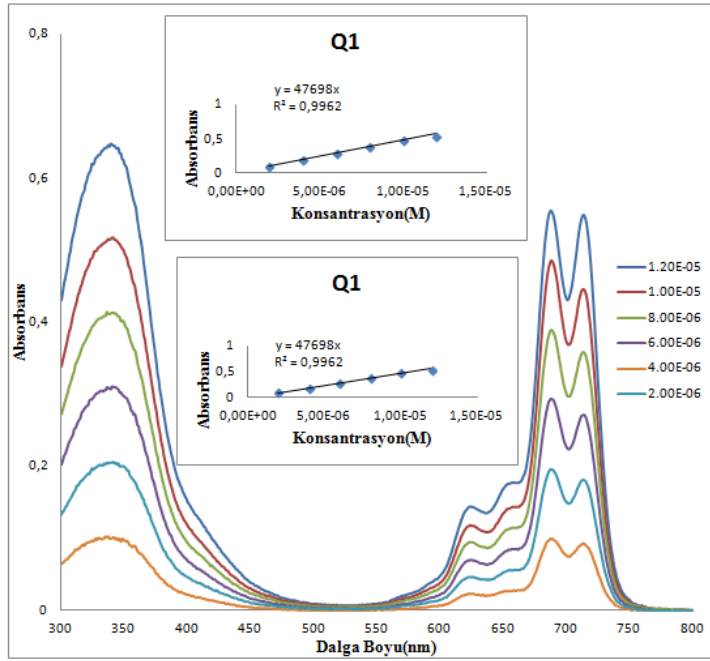
**Şekil 3.6. 21** Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları(DMF)



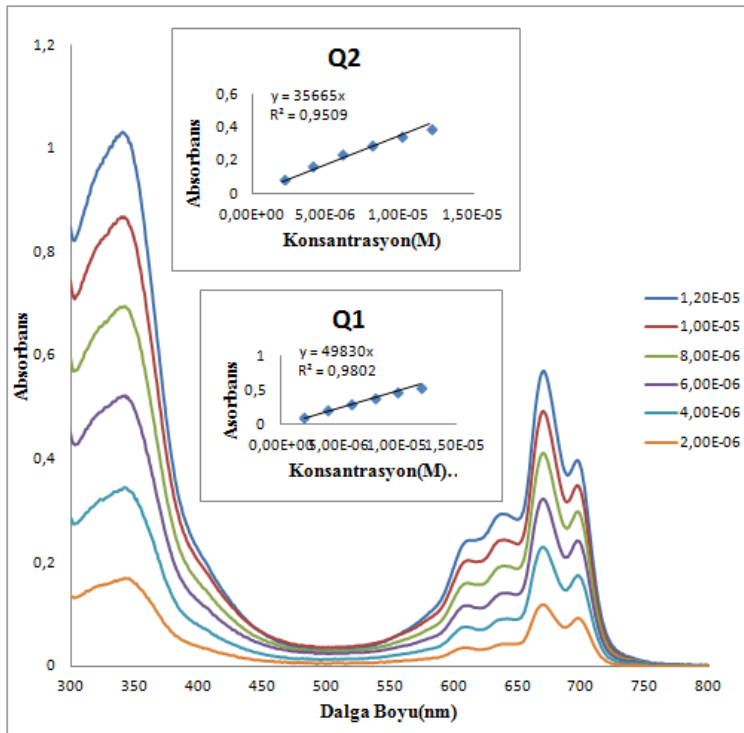
Şekil 3.7. 24 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



Şekil 3.8. 26 Bileşiminin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



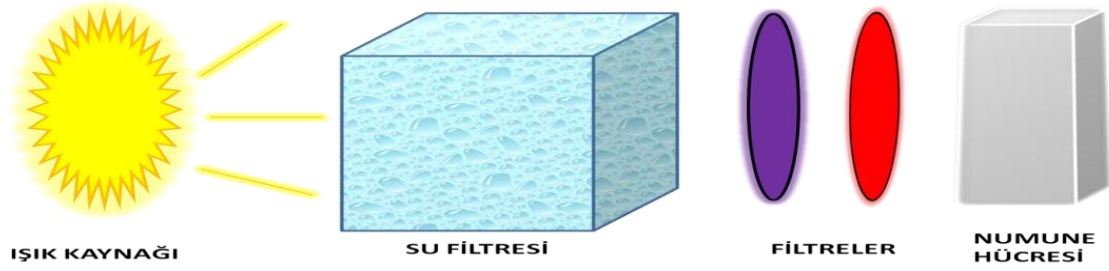
Şekil 3.9. 19 Bileşiğinin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)



Şekil 3.10. 22 Bileşiğinin DMF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları (DMF)

### 3.1.2. Fotokimyasal Ölçümler

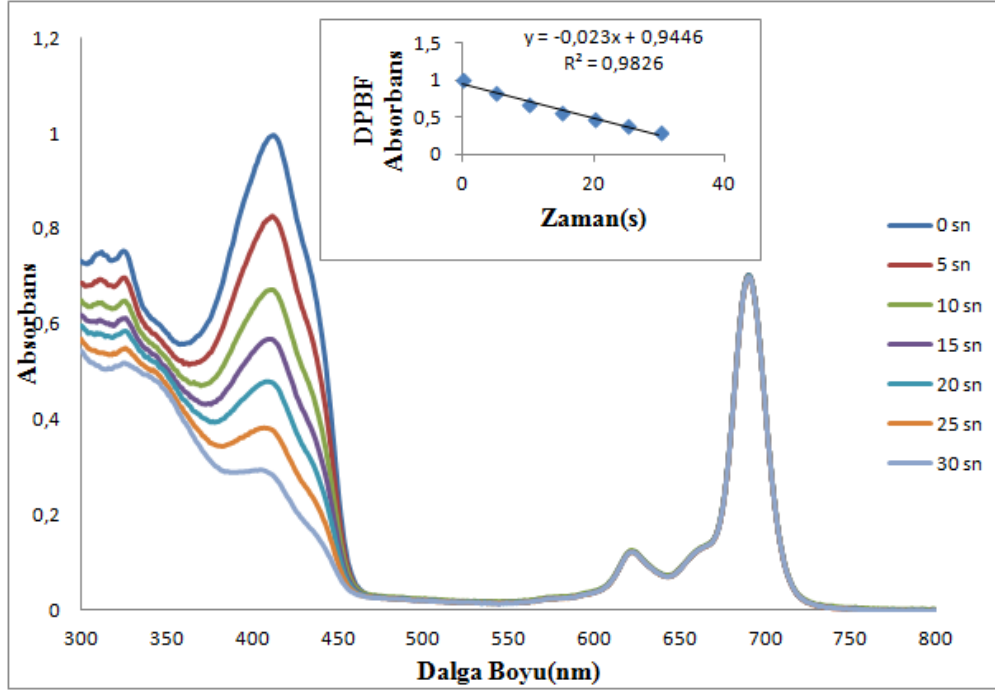
Fotokimyasal ölçümleri yapmak amacı ile şekil 3.11’de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 300 Watt’lık General Electric Quartz lamba, Ultraviyole ve infrared radyasyonları filtre etmek için 600 nm’lik bir filtre ve su filtresi ayrıca ölçülecek olan ftalosiyanın bileşiği için istenilen dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla 670 nm’lik ışığı geçirebilen bir filtre kullanılmıştır.



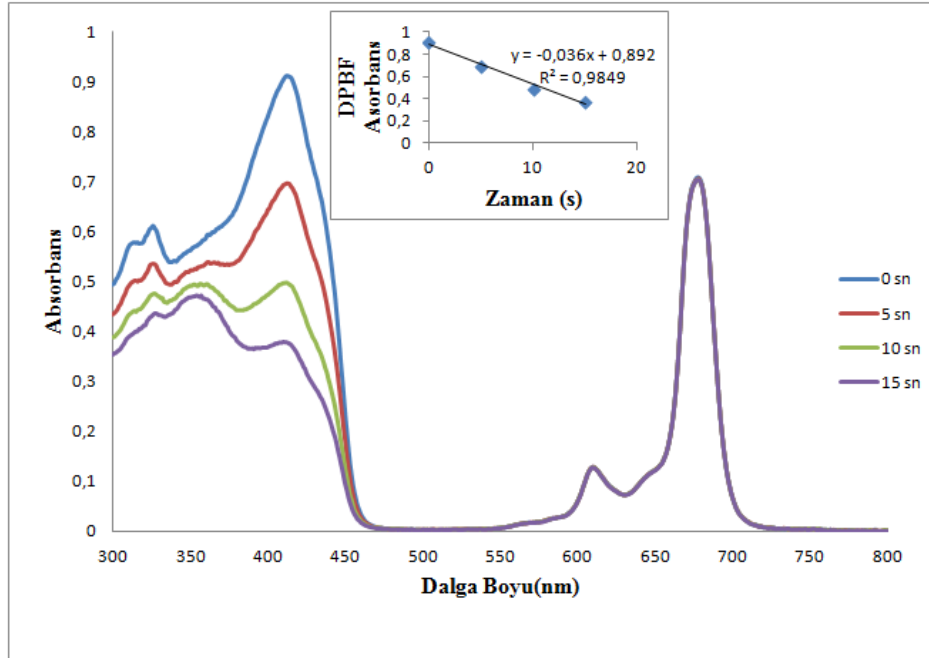
Şekil 3.11. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

#### 3.1.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_A$ )

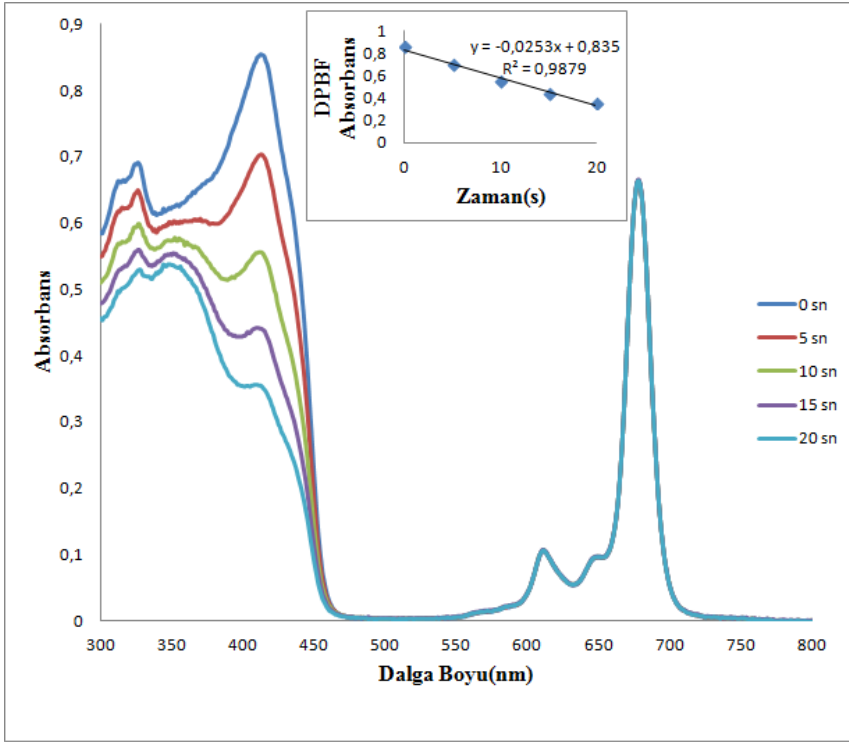
Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 ftalosiyanın bileşikler DMF içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edildi. DPBF bileşiğinin konsantrasyonu  $3 \times 10^{-5}$  M olarak ayarlandı. Daha sonra bu karışım 5 er saniye aralıklarla  $2,115 \times 10^{15}$  photons  $s^{-1}cm^{-2}$  şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak UV-vis spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm’deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. (Şekil 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20) DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlandı.



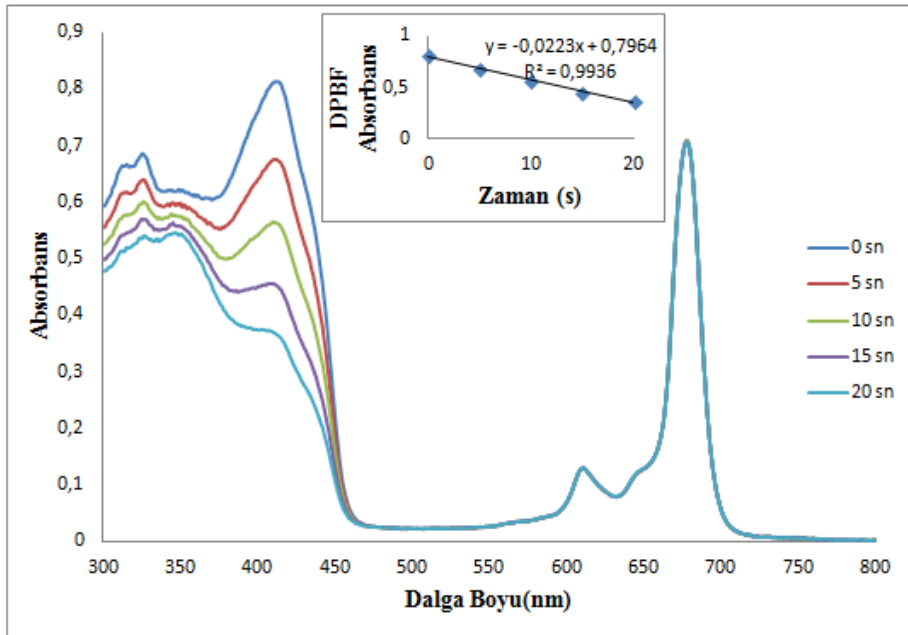
Şekil 3.12 17 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



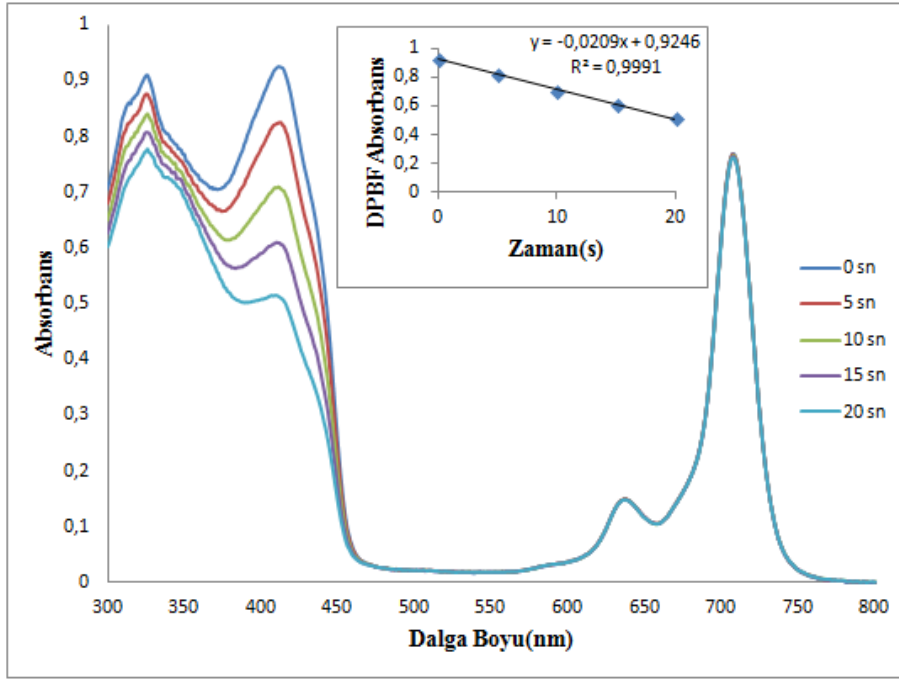
Şekil 3.13 20 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



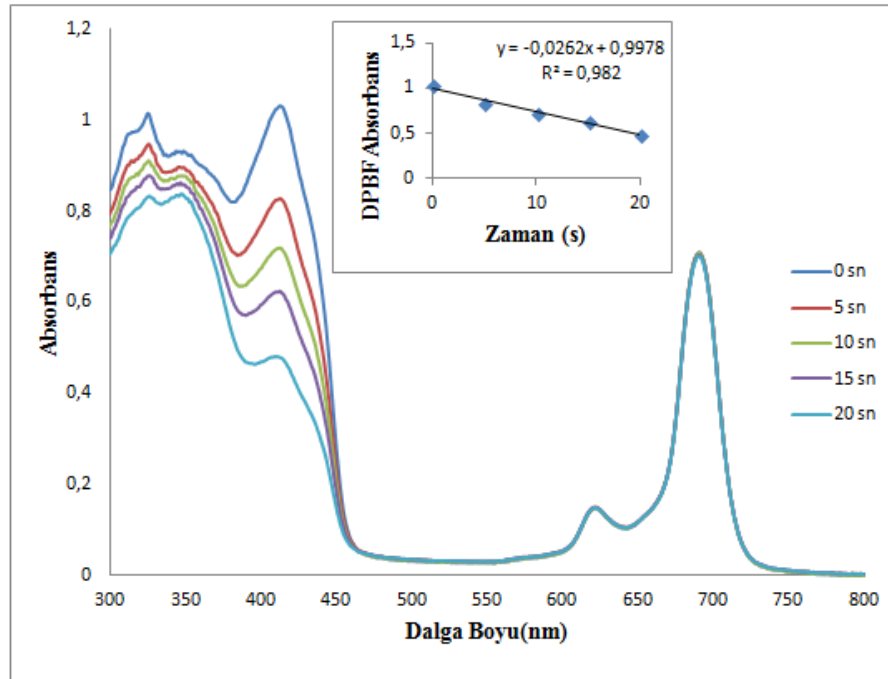
Şekil 3.14 23 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



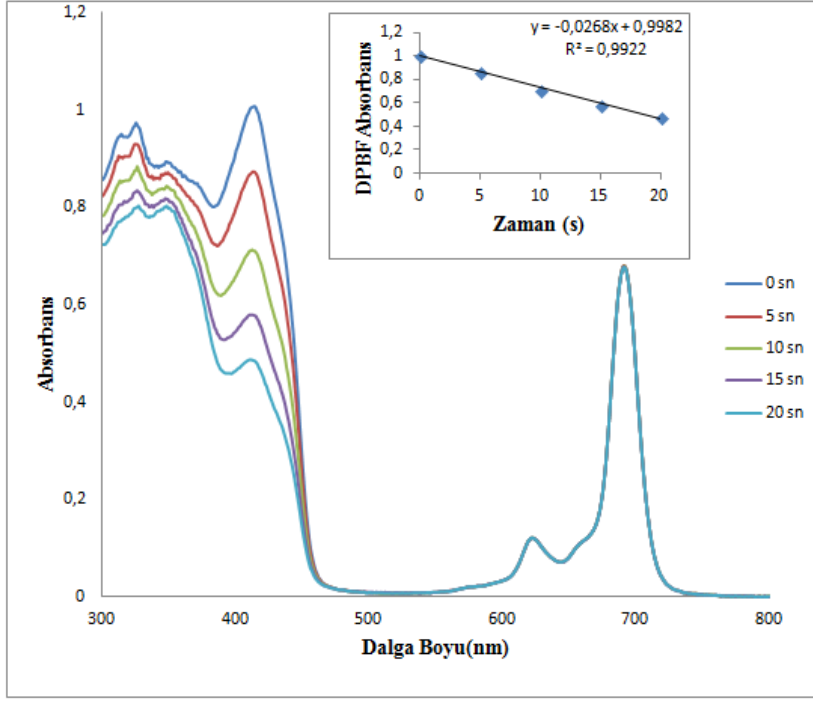
Şekil 3.15 25 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



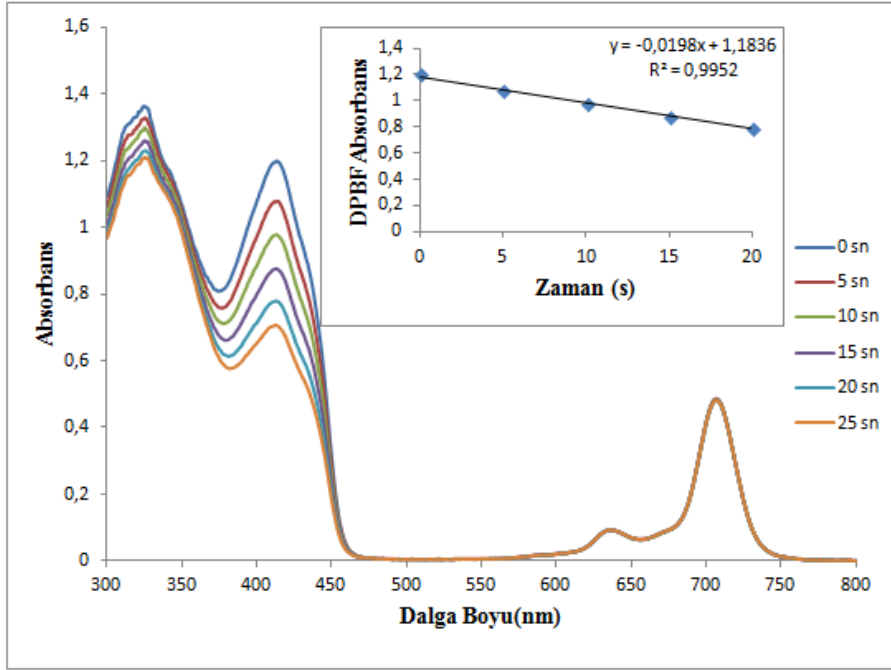
Şekil 3.16 18 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



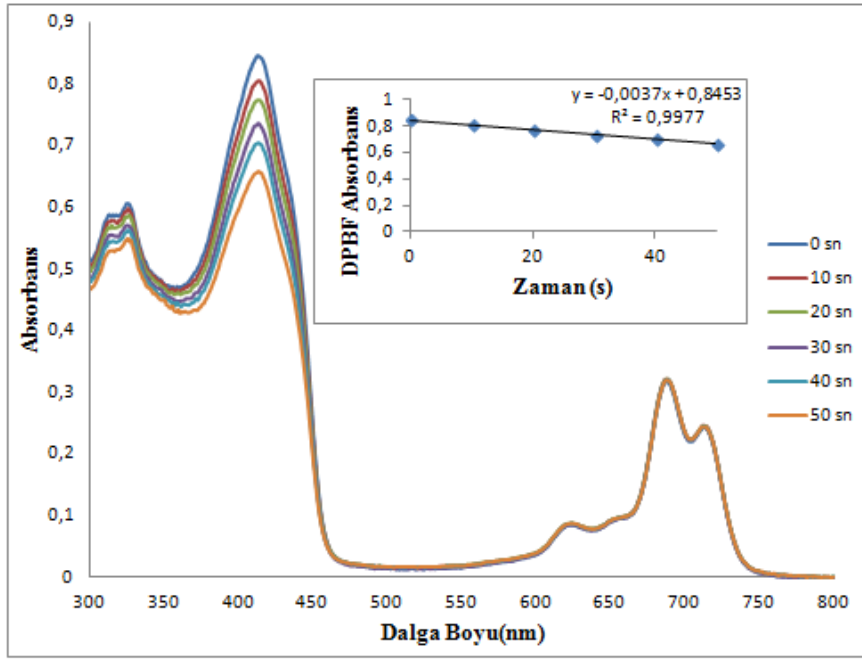
Şekil 3.17 21 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



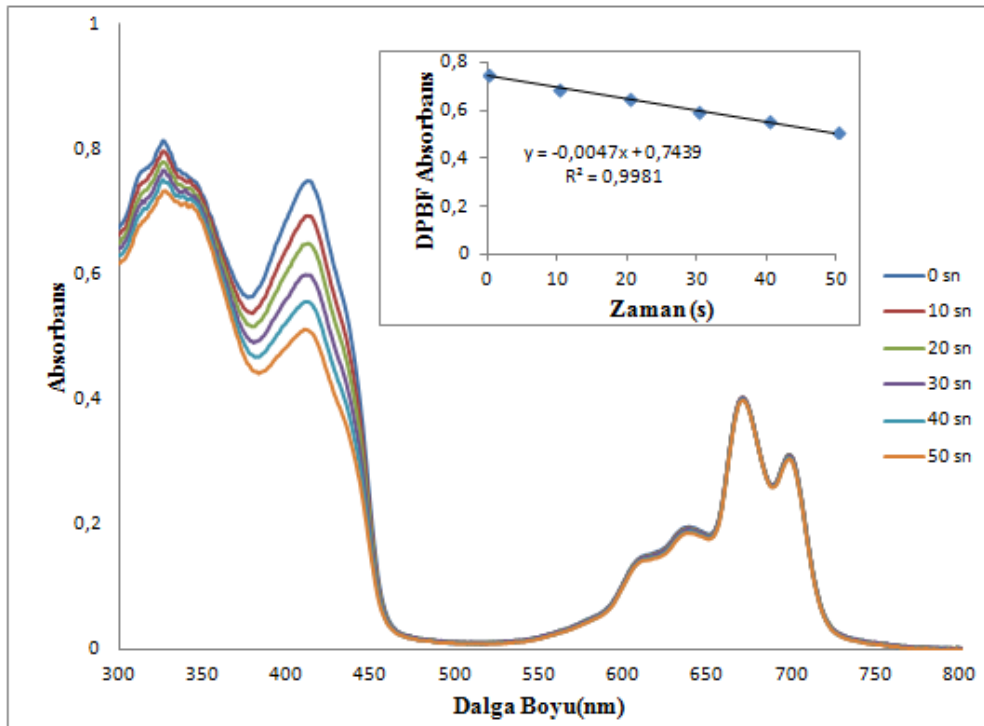
Şekil 3.18 24 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



Şekil 3.19 26 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



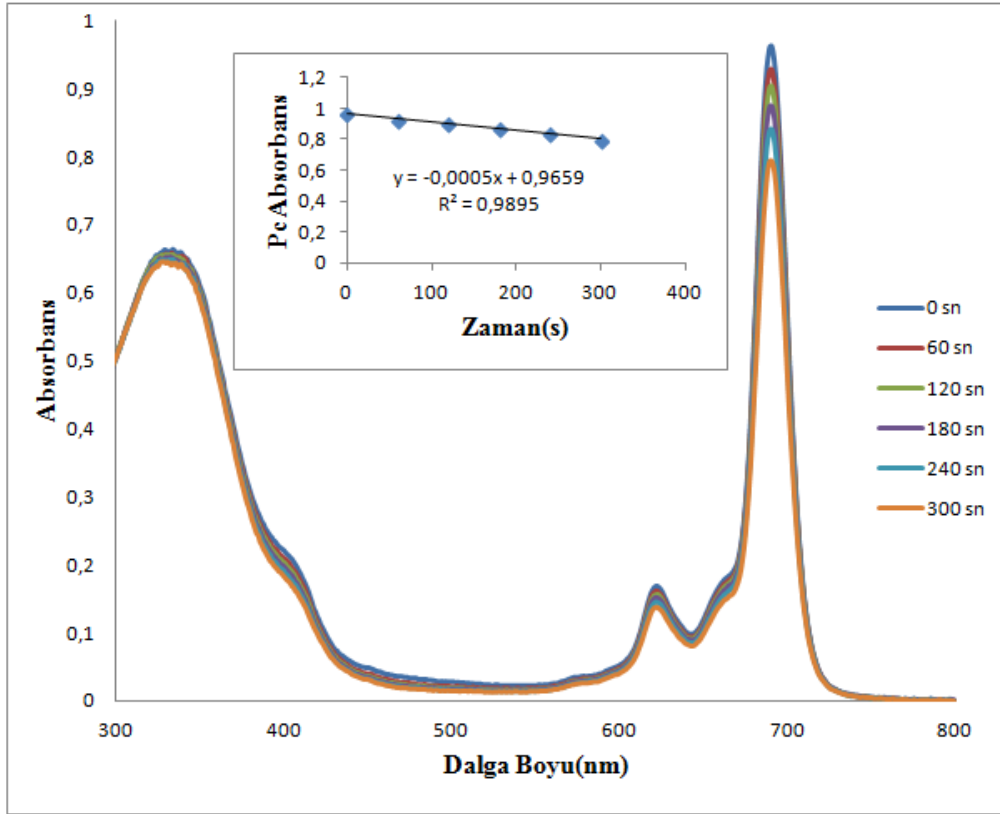
Şekil 3.20 19 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



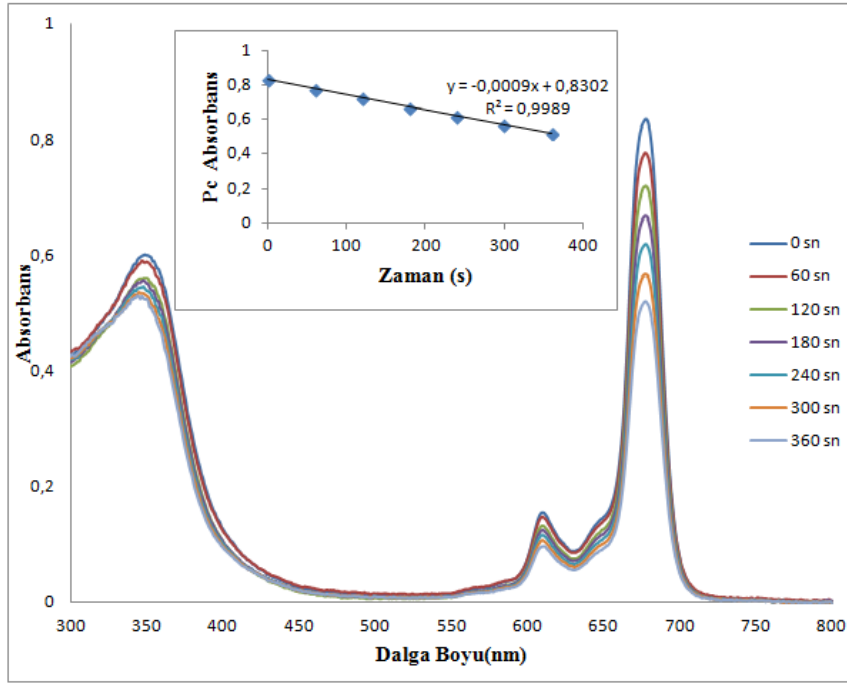
Şekil 3.21 22 Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)

### 3.1.2.2.Fotobozunma (photodegradation) Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ )

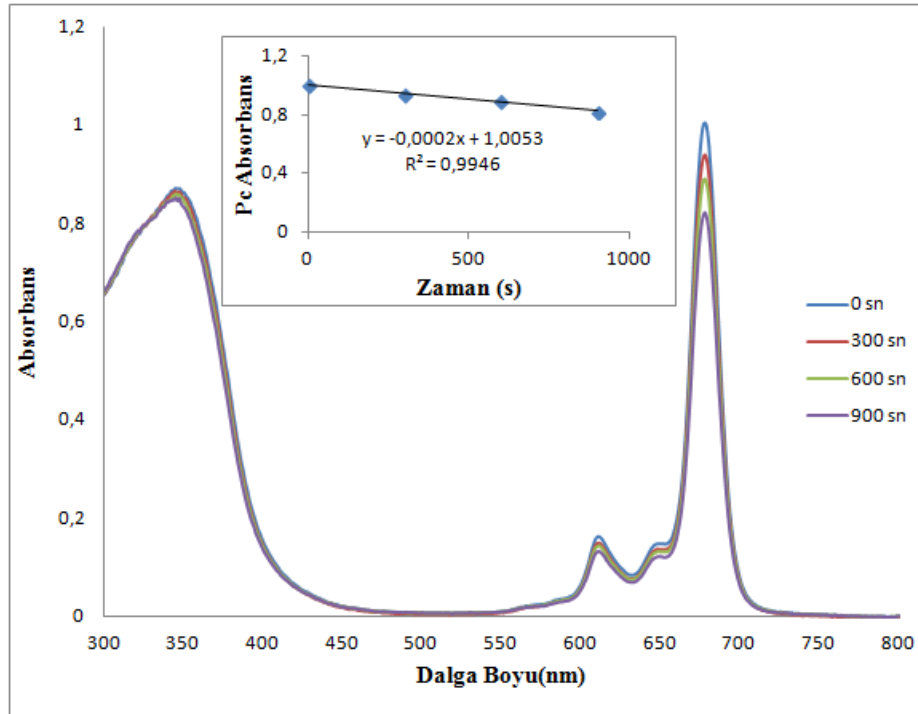
Sentezlenen 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 bileşikleri DMF içerisinde çözüldükten sonra belli zaman aralıklarında  $7.05 \times 10^{15}$  photons  $s^{-1}cm^{-2}$  ışığa maruz bırakılıp UV-vis spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelendi (Şekil 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.28, 3.29, 3.30). Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmüş oldu.



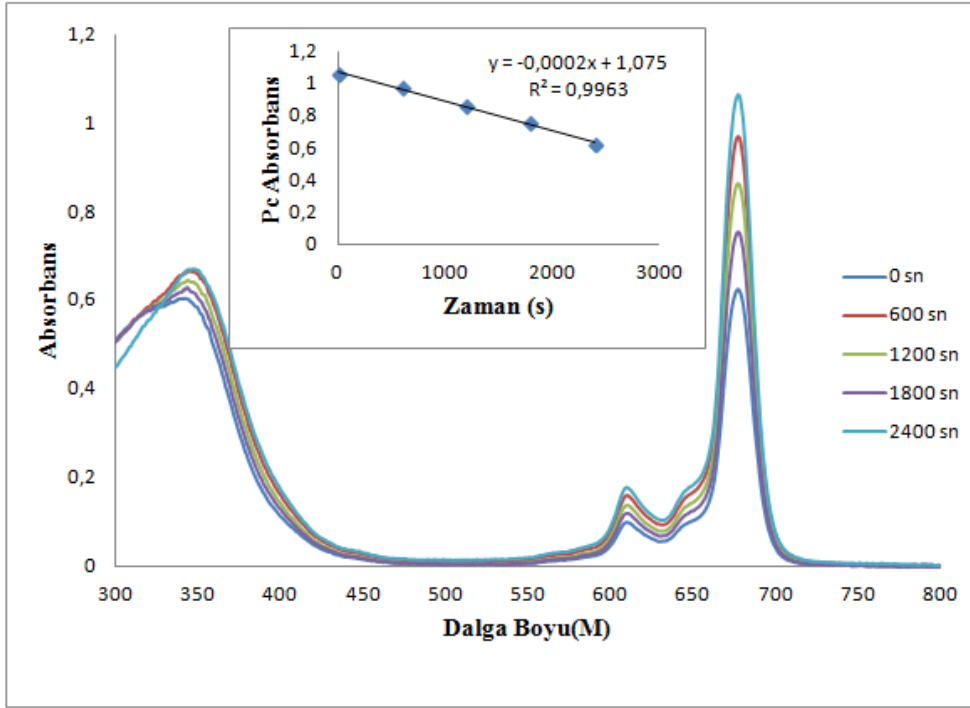
Şekil 3.22 17 Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi ÖlçümLeri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



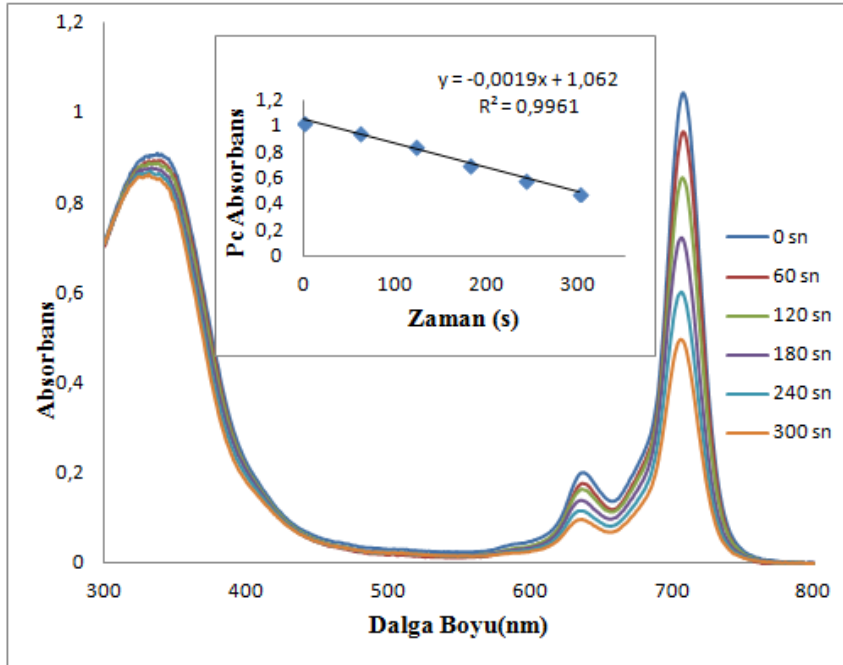
Şekil 3.23 20 Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



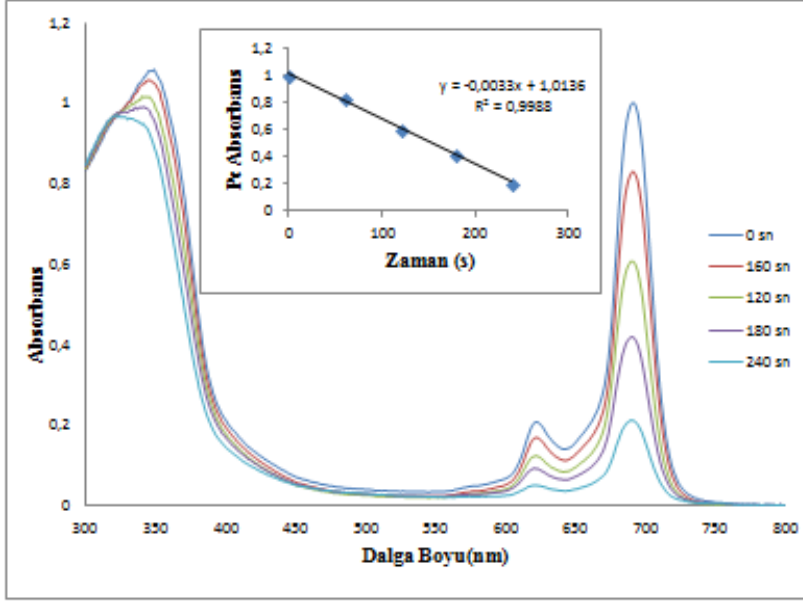
Şekil 3.24 23 Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



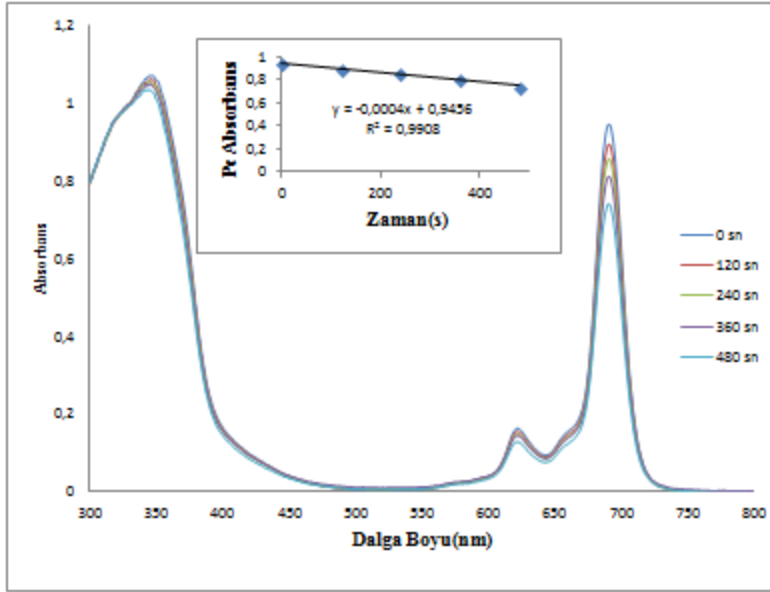
Şekil 3.25 25 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



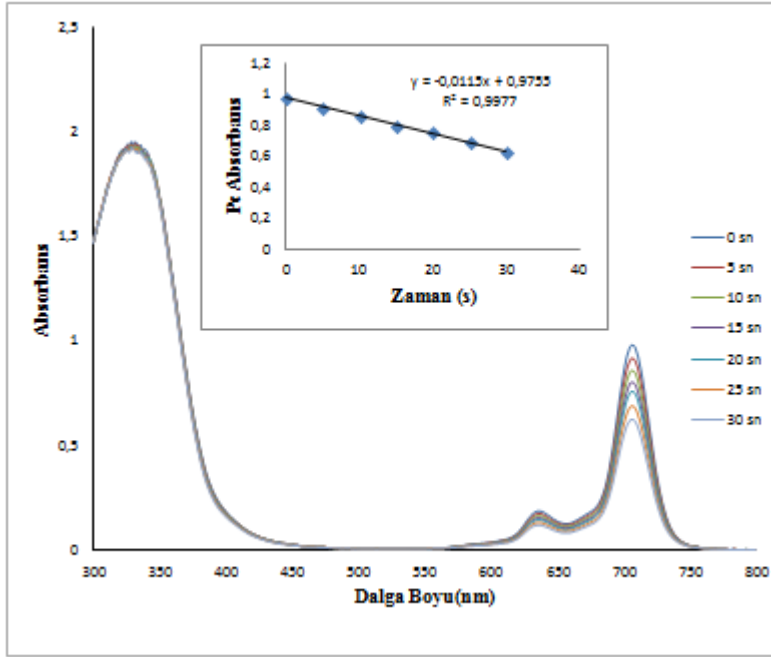
Şekil 3.26 18 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



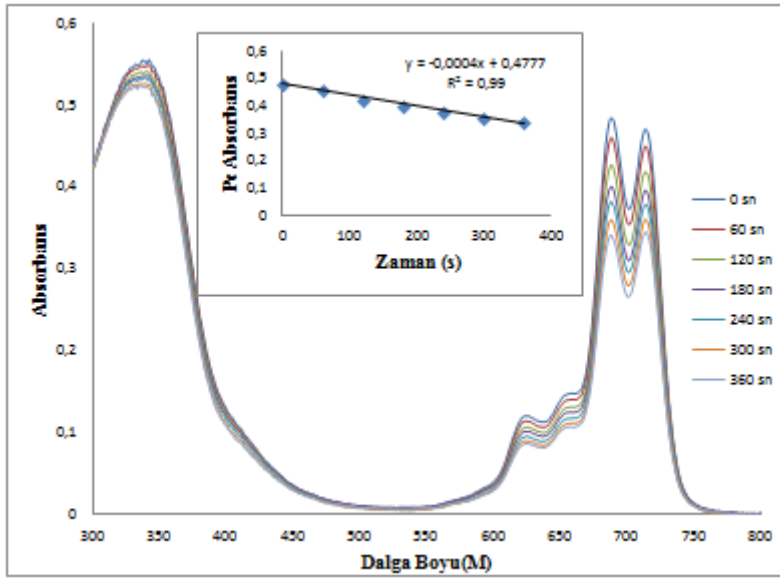
Şekil 3.27 21 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



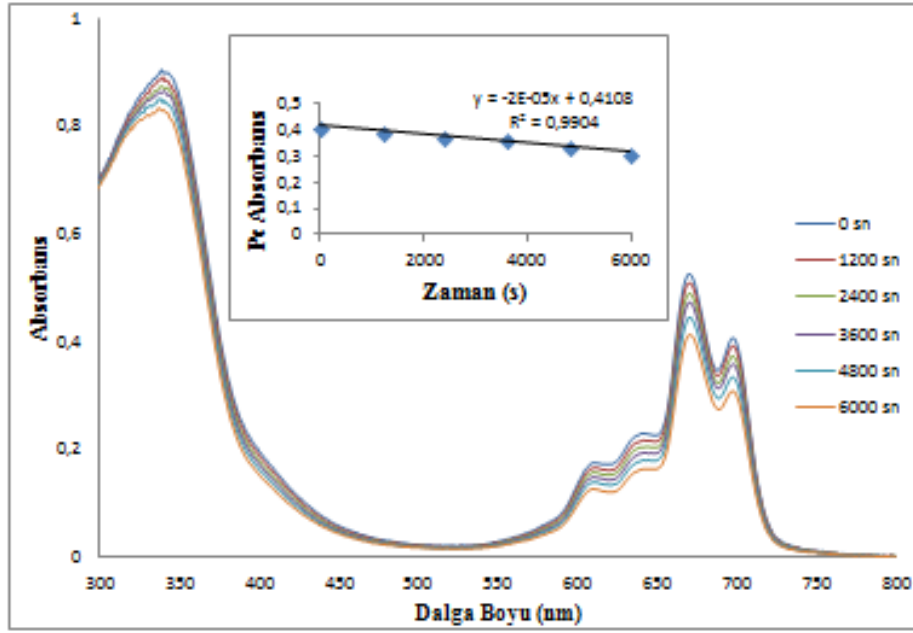
Şekil 3.28 24 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



Şekil 3.29 26 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)



Şekil 3.30 19 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)

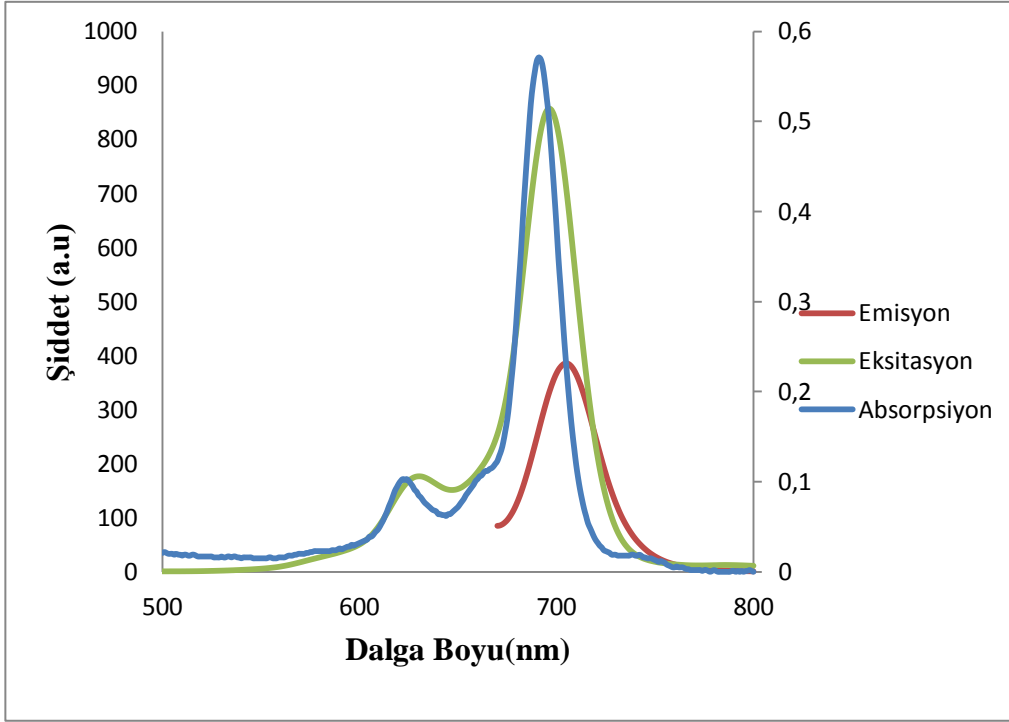


Şekil 3.31 22 Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi (DMF)

### 3.1.3. Fotofiziksel Ölçümler

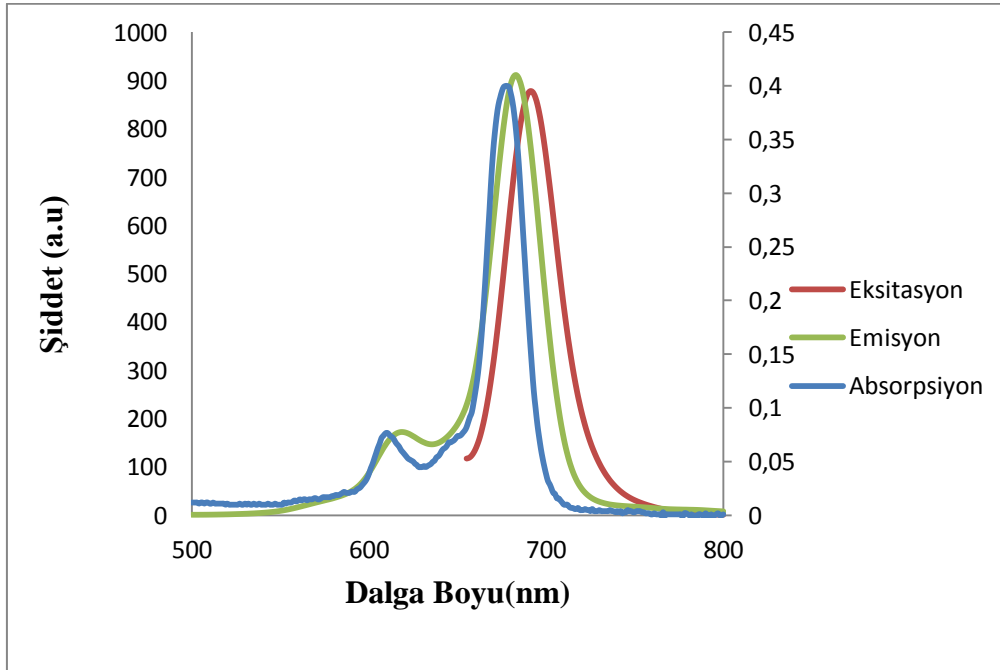
#### 3.1.3.1. Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri ve ömürleri tespit edildi. 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38, 3.39, 3.40 verilmiştir.



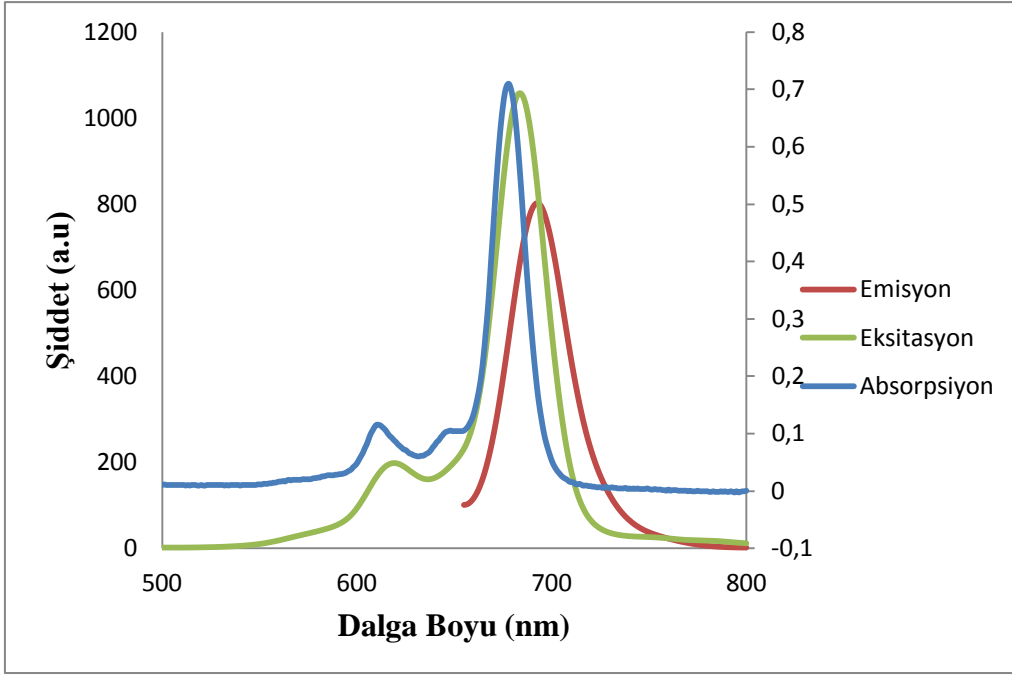
Şekil 3.32 17 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

( $\lambda_{ex}=695nm$ )(DMF)



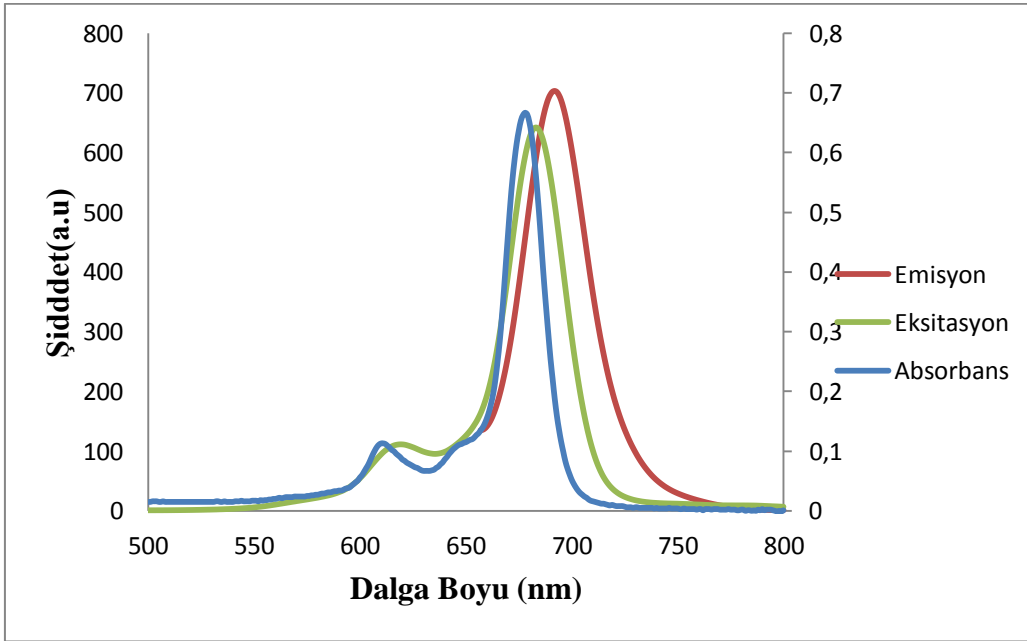
Şekil 3.33 20 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

( $\lambda_{ex}=691 nm$ )(DMF)



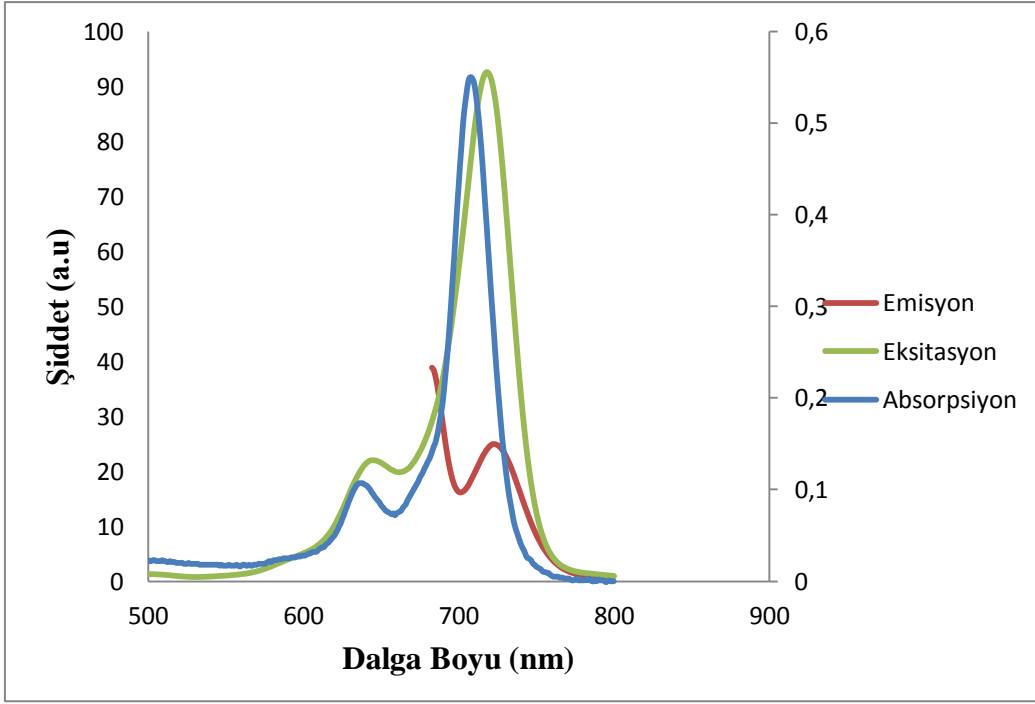
Şekil 3.34 23 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

( $\lambda_{ex}=684$  nm)(DMF)

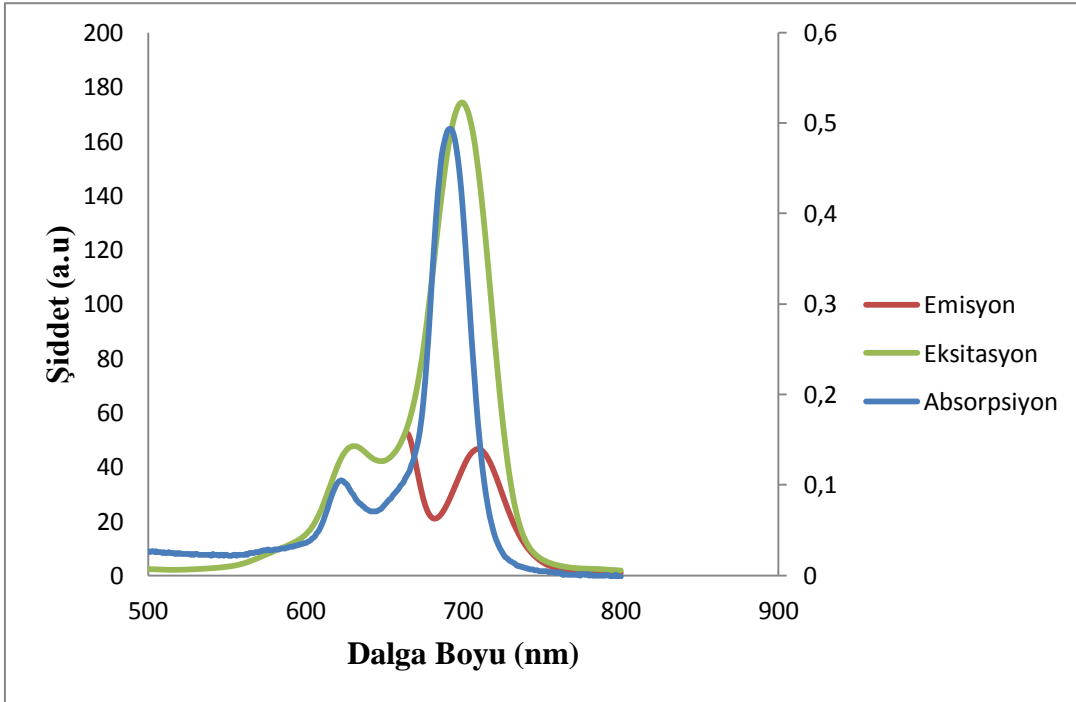


Şekil 3.35 25 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{ex}=680$

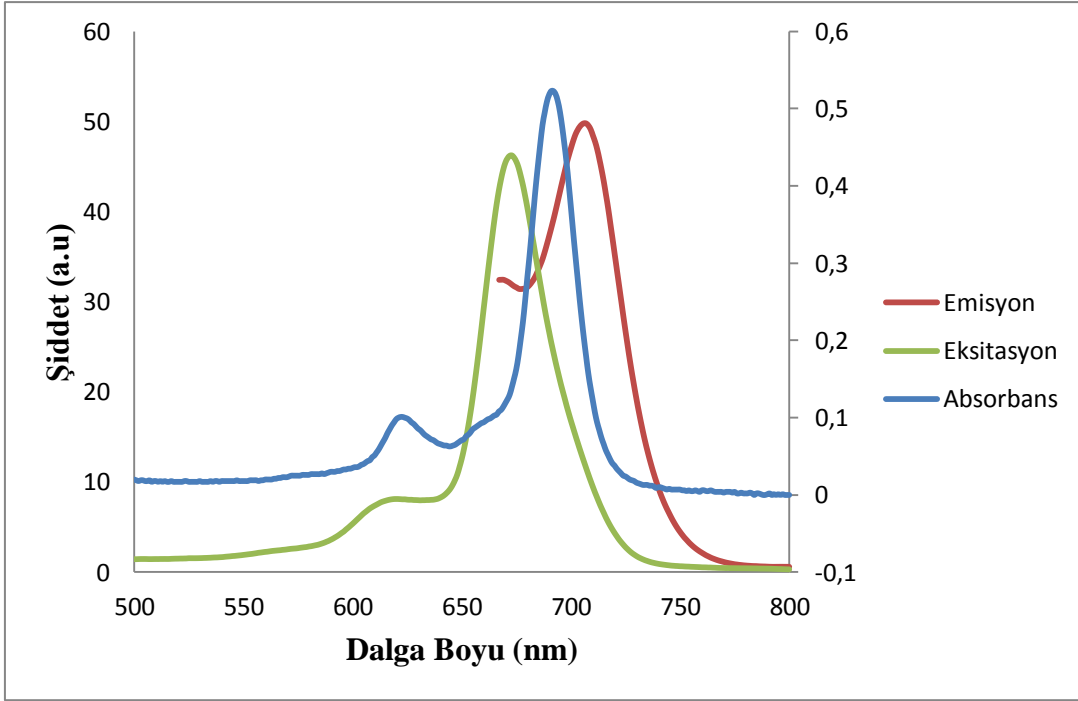
nm)(DMF)



Şekil 3.36 18 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{ex}=718$  nm)(DMF)

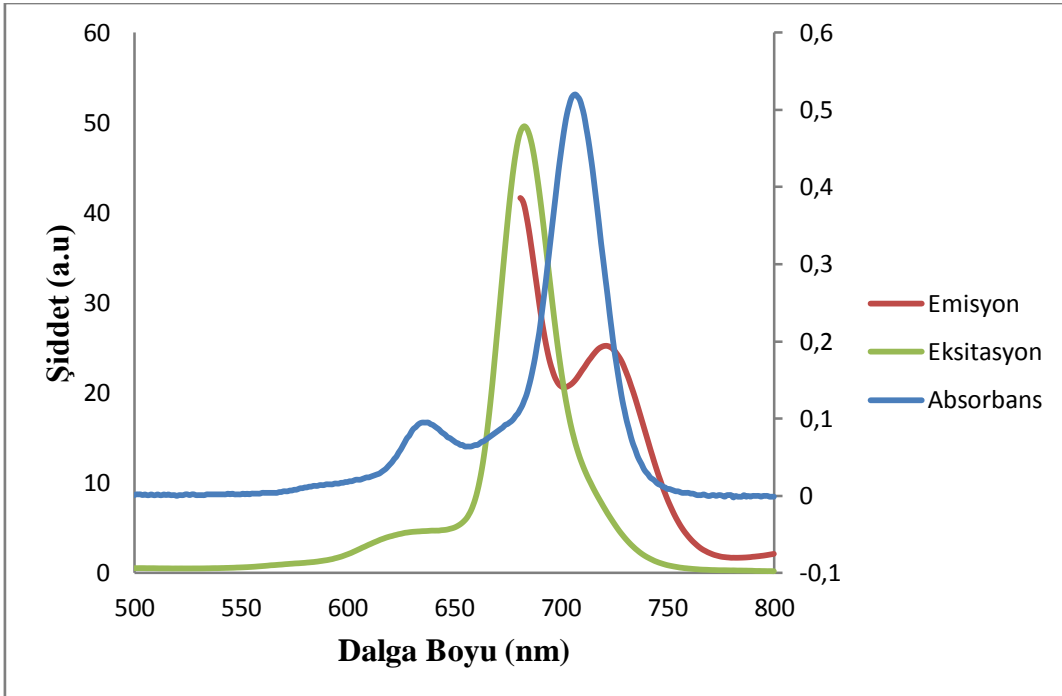


Şekil 3.37 21 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{ex}=699$  nm)(DMF)



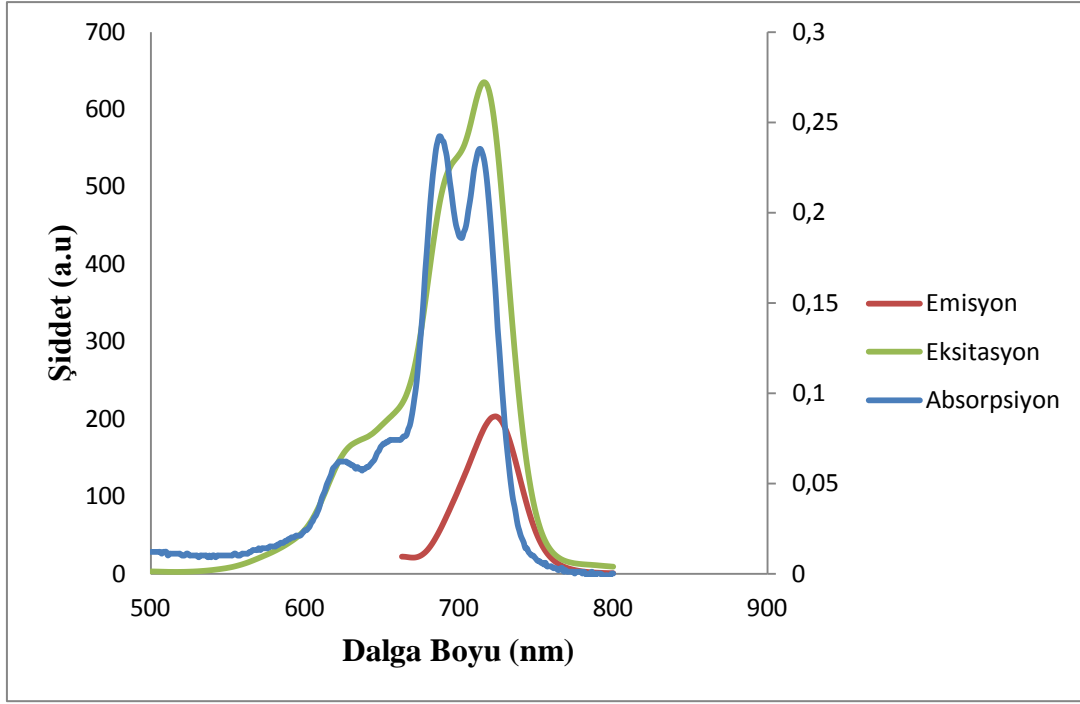
Şekil 3.38 24 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

( $\lambda_{ex}=672nm$ )(DMF)



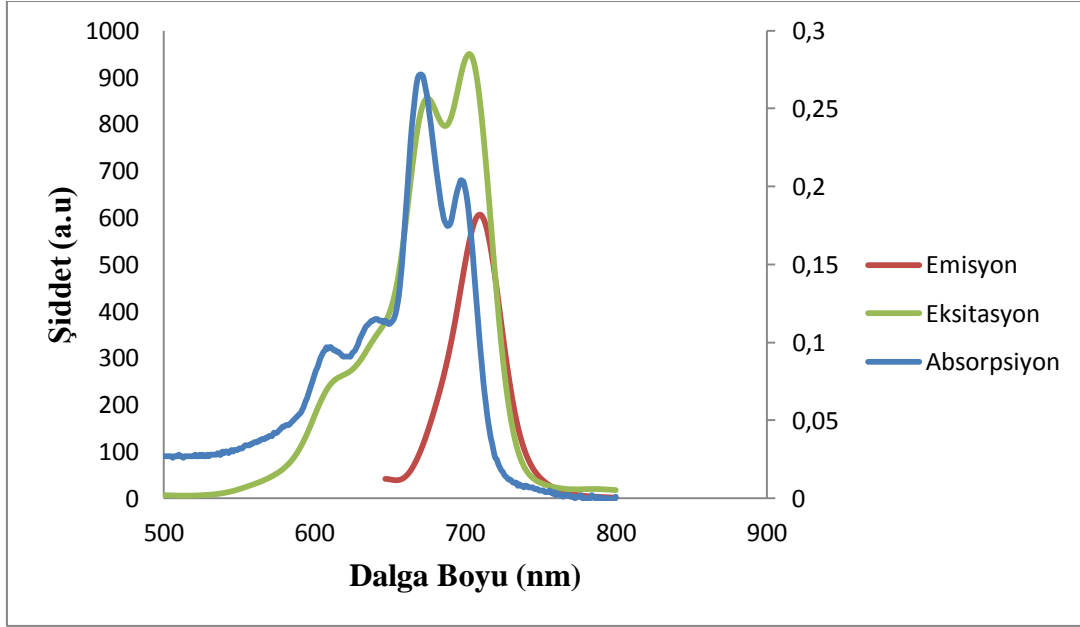
Şekil 3.39 26 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{ex}=683nm$ )

(DMF)



Şekil 3.40. 19 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

( $\lambda_{ex}=712$  nm) (DMF)



Şekil 3.41. 22 Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları

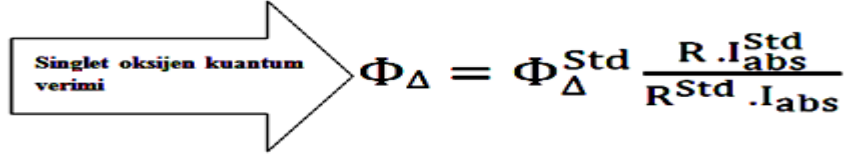
( $\lambda_{ex}=703$  nm) (DMF)

Spektrum 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38, 3.39, 3.40 'te görüldüğü gibi 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin eksitasyon grafiklerinde absorpsiyon grafiğine göre bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Eksitasyon ve absorpsiyon Q bandı maksimumlarının birbirinden farklı dalga boylarında olması, temel ve uyarılmış haldeki türlerin farklılığından kaynaklanabilir.

### 3.1.4.Verilerin Değerlendirilmesi

#### 3.1.4.1.Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) Hesaplamaları

Singlet oksijen kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.



Singlet oksijen kuantum verimi

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

$\Phi^{Std}_{\Delta}$ : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi [Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği(singlet oksijen kuantum verimi DMSO ( $\Phi_{\Delta}$ ) = 0.67) kullanılır]

**R** : DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbans değişimi.

**R<sup>Std</sup>**: DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimi.

**I<sub>abs</sub>** : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.

**I<sup>Std</sup><sub>abs</sub>** : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı.

Şekil 3.42 Singlet oksijen kuantum verimi formülü

### 3.1.4.2. Fotobozunma Kuantum Verimi ( $\Phi_a$ ) Hesaplamaları

Fotobozunma kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

**Fotodegradasyon kuantum verimi**  $\rightarrow \Phi_{pd} = \frac{\Delta A}{\Delta t} \cdot \frac{V}{\epsilon} \cdot \frac{1}{I_{abs}}$

**$\Delta A$**  : Fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değişim  
 **$\Delta t$**  : Zamanda meydana gelen değişim  
 **$V$**  : Kullanılan çözelti hacmini  
 **$\epsilon$**  : Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar absorptivite katsayısı  
 **$I_{abs}$**  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.

Şekil 3.43 Fotobozunma kuantum verimi formül yardımı

### 3.1.4.3. Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) Hesaplamaları

Floresans kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

**Floresans kuantum verimi**  $\rightarrow \Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{Std}}^2}$

**$\Phi_{F(\text{std})}$**  : Standart bileşiğin floresans kuantum verimi  
 **$F$**  : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan  
 **$F_{\text{Std}}$**  : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan  
 **$A$**  : Numunenin absorbansı.  
 **$A_{\text{Std}}$**  : Standart bileşiğin absorbansı.  
 **$\eta$**  : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi  
 **$\eta_{\text{Std}}$**  : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Şekil 3.44 Floresans kuantum verimi formülü

### 3.1.5.Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçüm Sonuçları

Bu çalışma sonucunda sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yukarıda belirtilen ölçümler yardımıyla DMF içerisindeki floresans kuantum verimleri ve ömürleri, singlet oksijen kuantum verimleri ve fotobozunma kuantum verimleri hesaplanmıştır. Standart olarak DMF içerisinde çözülmüş olan süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlarla bileşiklerin fotodinamik terapi yöntemine ne derece uygun oldukları incelenmiştir.

**Tablo 3.1.** 17, 20, 23 ve 25 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Q Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	Emisyon Dalga Boyusu $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{F}}$	$\tau_{\text{F}}$ (ns)	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{d}}$
17	691 (5.02)	695	705	0.08	1.17	0.59	$2.46 \times 10^{-4}$
20	677 (5.02)	691	683	0.26	3.48	0.65	$3.15 \times 10^{-4}$
23	678 (5.04)	684	693	0.17	2.63	0.53	$7.28 \times 10^{-5}$
25	678 (5.01)	680	692	0.13	2.02	0.45	$7.49 \times 10^{-5}$
ZnPc <sup>82</sup>	670 <sup>82</sup>	670 <sup>82</sup>	676 <sup>82</sup>	0.17 <sup>82</sup>	1.03 <sup>82</sup> 2	0.56 <sup>82</sup> 2	$(2.3 \times 10^{-5})^{82}$

**Tablo 3.2.**18, 21, 24 ve 26 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Q Bandı $\lambda_{max}(nm)$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{ex}$ (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{em}(nm)$	$\Phi_F$	$\tau_F$ (ns)	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_d$
18	708 (5.02)	--	--	--	--	0.82	$1.2 \times 10^{-3}$
21	692 (4.99)	--	--	--	--	0.75	$7.84 \times 10^{-4}$
24	691 (5.01)	--	--	--	--	0.66	$1.98 \times 10^{-4}$
26	706 (4.93)	--	--	--	--	0.76	$8.95 \times 10^{-3}$
ClInPc <sup>83</sup>	686 <sup>83</sup> (4.46) <sup>83</sup>	689 <sup>83</sup>	700 <sup>83</sup>	0.018 <sup>83</sup>	0.9 <sup>83</sup>	0.61 <sup>83</sup>	( $9.9 \times 10^{-4}$ ) <sup>83</sup>

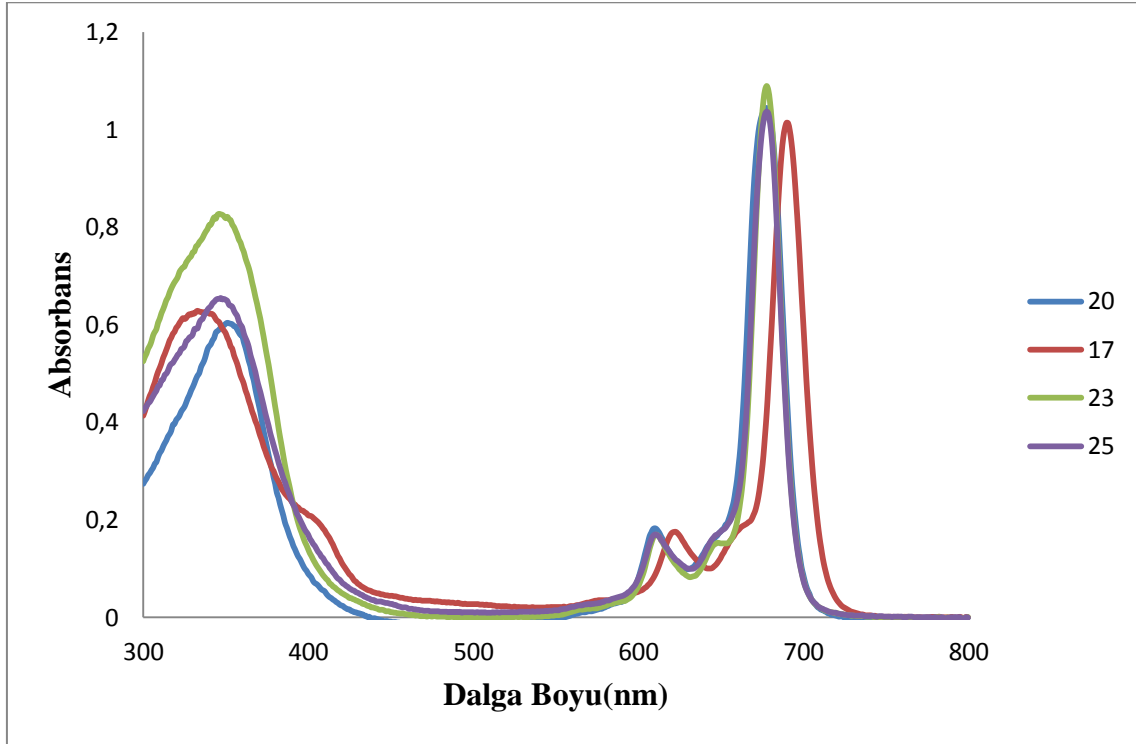
**Tablo 3.3.** 19 ve 22 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Q Bandı $\lambda_{max}(nm)$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{ex}$ (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{em}(nm)$	$\Phi_F$	$\tau_F$ (ns)	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_d$ ( $\times 10^{-3}$ )
19	713-688 (4.67-4.65)	712	729	0.06	1.01	0.11	$5.57 \times 10^{-3}$
22	698-671 (4.69-4.55)	703	709	0.12	1.57	0.09	$2.36 \times 10^{-5}$

[82,83]

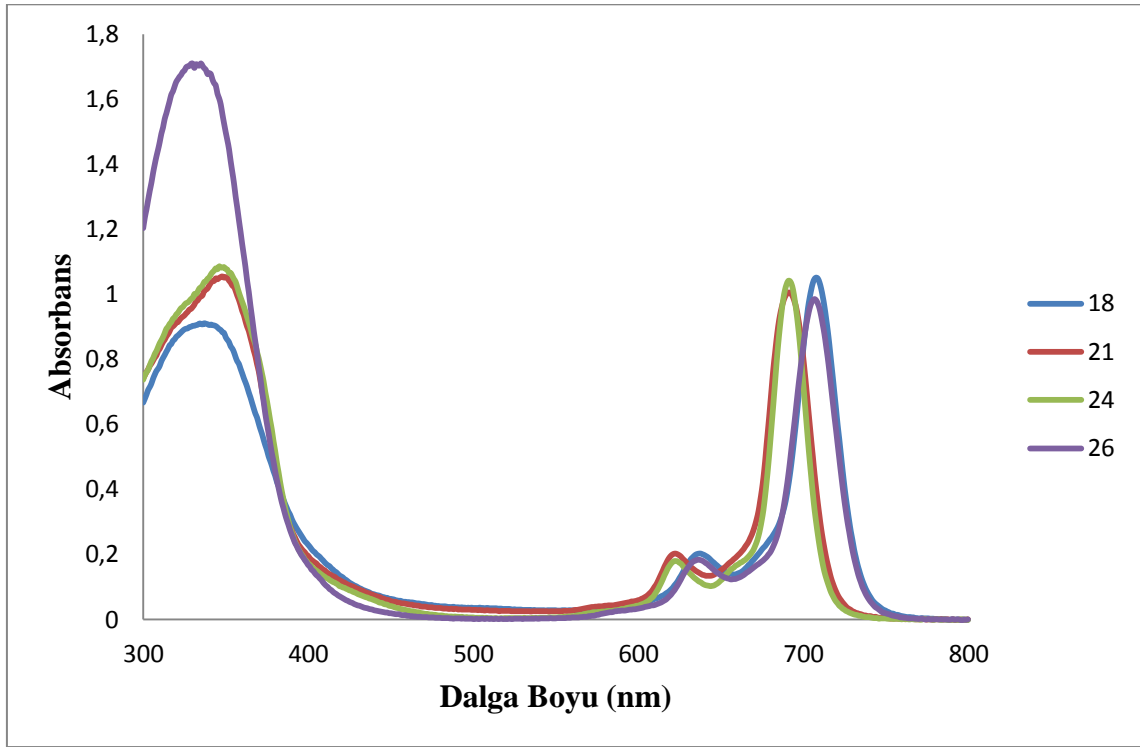
### 3.1.6.Tartışma

Bu çalışmada, 6,8-di-*tert*-bütül-3-(*p*-hidroksifenil)kumarin sentezinden başlanarak 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin,6,8-di-*tert*-bütül-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 6,8-di-*tert*-bütül-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve bis(6,8-di-*tert*-bütül-3-fenoksikumarin) ftalonitril sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerden çinko, indiyum ve metallsiz türevleri sentezlendi. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-vis, NMR ve kütle spektroskopisi verileri ile aydınlatıldıktan sonra bu bileşiklerin fotodinamik terapide uygulanabilirliklerini tespit etmek amacıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.



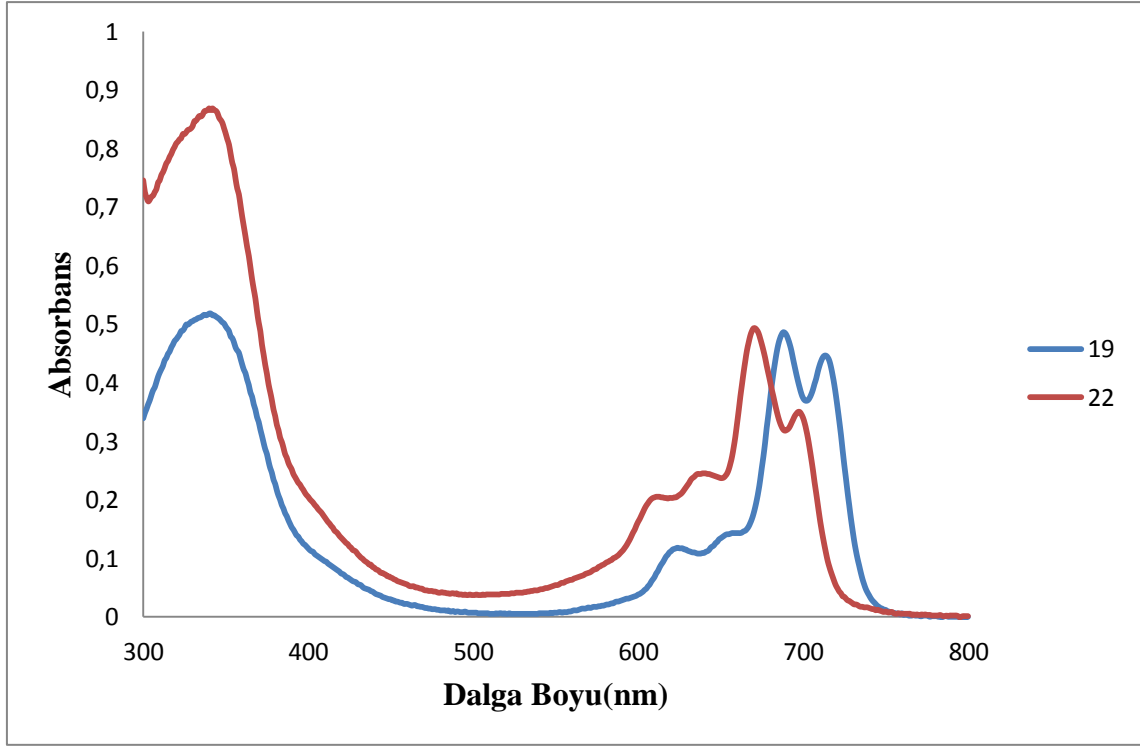
Şekil 3.45. 17, 20, 23 ve 25 ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları (DMF)

UV- vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşikleri (17, 20, 23 ve 25) kıyaslandığında non-periferal (17) ftalosiyenin bileşiğinin periferal (20, 23 ve 25) ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 13 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür Bu farklılık süstitüentin pozisyonundan kaynaklanmaktadır.



**Şekil 3.46.** 18, 21, 24 ve 26 ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları (DMF)

UV- vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş indiyum(III)asetat ftalosiyenin bileşikleri (**18**, **21**, **24** ve **26**) kıyaslandığında non-periferal (**18**) ftalosiyenin bileşiğinin ve periferal (**26**) bileşiğinin periferal (**21**) ve (**24**) ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 15 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür. Bu farklılık (**18**) için süstitüentin pozisyonundan, (**26**) için klor atomundan kaynaklanmaktadır.



**Şekil 3.47.** 19 ve 22 ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları (DMF)

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş metalsiz ftalosiyenin bileşikleri (**19 ve 22**) kıyaslandığında non-periferal (**19**) ftalosiyenin bileşiğinin periferal (**22**) ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 15 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür Bu farklılık süstitüentin pozisyonundan kaynaklanmaktadır.

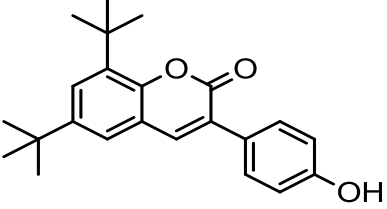
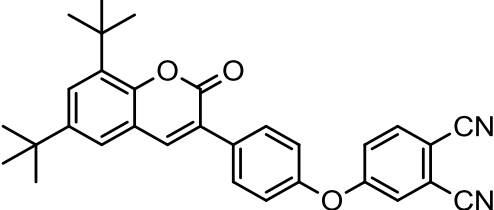
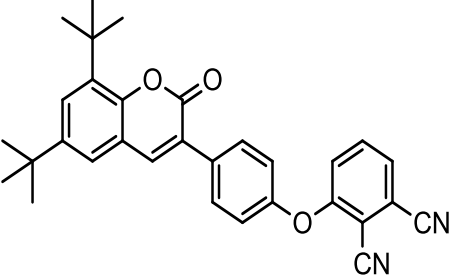
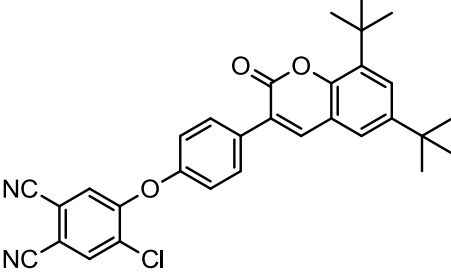
#### 4. SONUÇLAR VE TEZ KONUSUNDA SENTEZLENEN VE SAFLAŞTIRILAN YENİ BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ

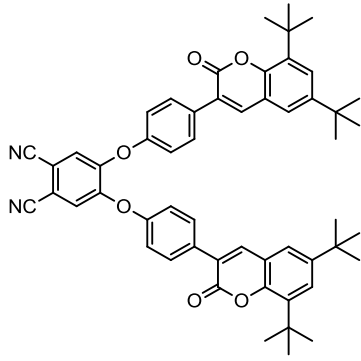
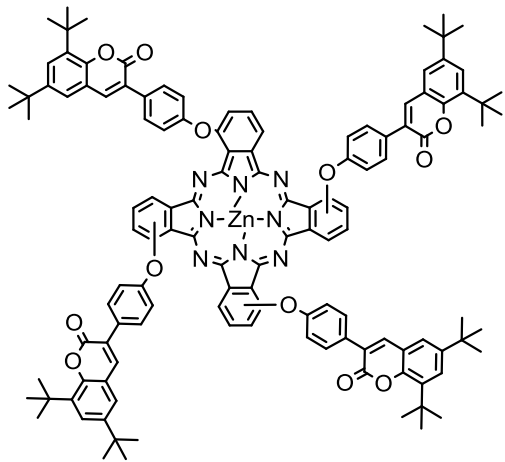
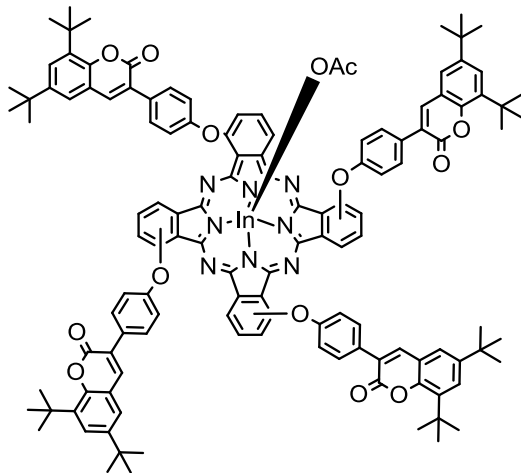
Bu yüksek lisans tez çalışmasında sınırlı çözünürlüğe sahip ftalosiyanın bileşiklerine 3-fenil kumarin birimi süstitüe edilerek çözünürlüğünün arttırılması hedeflenmiştir. Bu sayede sınırlı çözünürlüğe sahip ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlükleri arttırılarak uygulama alanlarının genişletileceği düşünülmektedir. 6,8-di-*tert*-bütil-3-(*p*-hidroksifenil) kumarin(11) biriminin çinko, indiyum ve metallsiz ftalosiyaninlerine süstitüe edilmesiyle yaygın çözücülerde çözünmesi sağlanmış böylece özellikle PDT uygulamalarında kullanımına olanak sağlanmıştır.

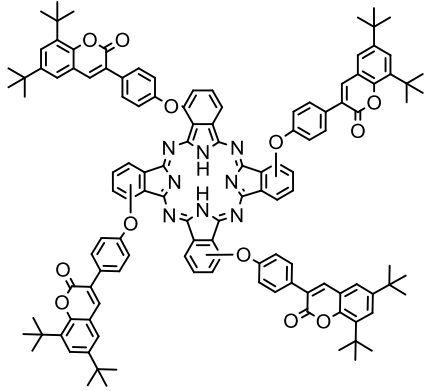
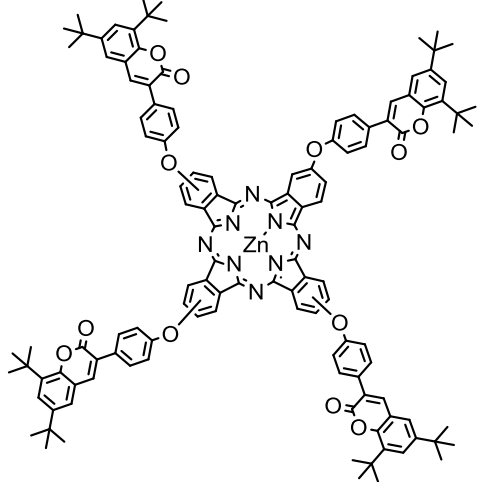
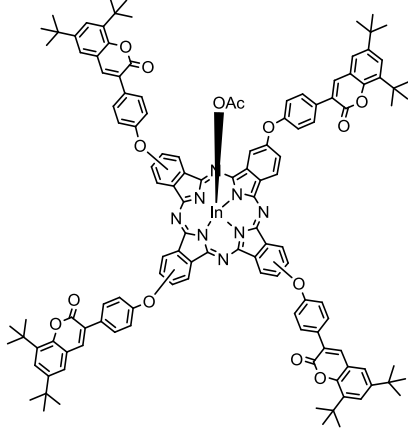
Hem tetrakis hem oktakis kumarino ftalosiyaninlerde çözünürlük sorunu tersiyer grupları sayesinde ortadan kaldırılmıştır.

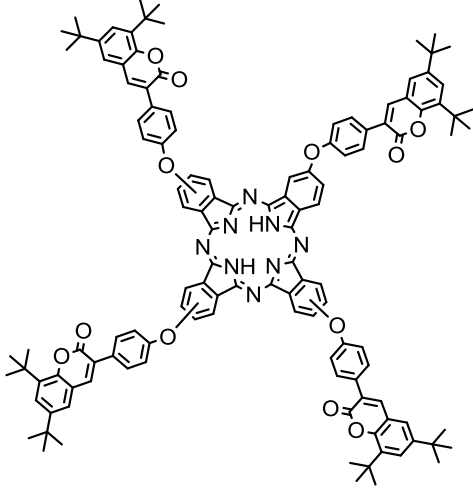
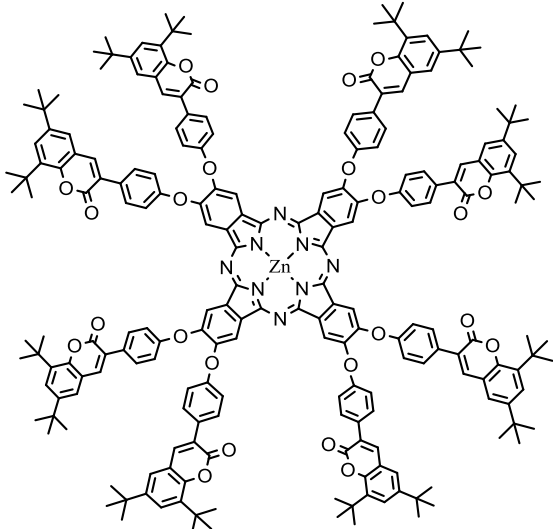
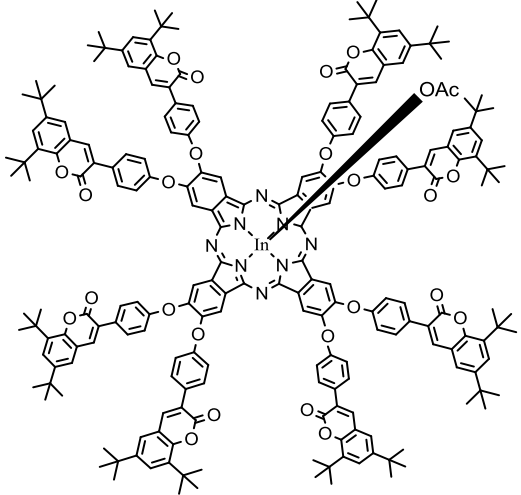
Biyolojik olarak aktif olan kumarinlerin ftalosiyaninlere süstitüe edilmesi ftalosiyaninlerin biyolojik alandaki kullanımını arttırılabilir. Bu çalışmada sentezlenen kumarino ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri, bu bileşiklerin PDT uygulamalarında fotosensitizerler olarak kullanılabilirlikleri açısından umut vericidir.

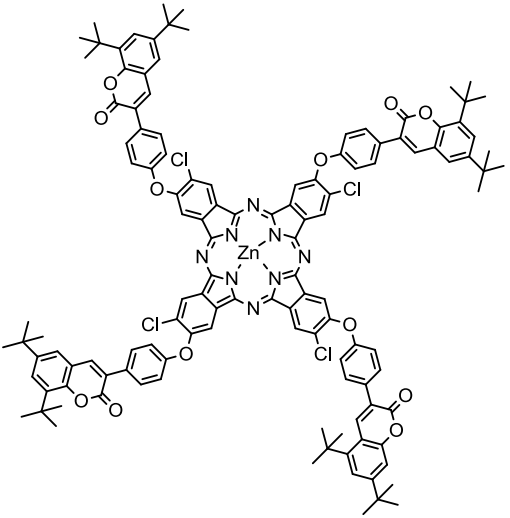
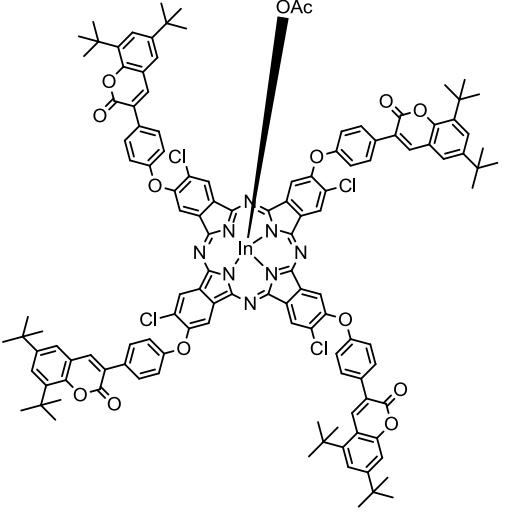
**Tablo 3.4.** Çalışmada sentezlenen yeni bileşikler

<p><b>6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-hidroksifenil)kumarin (11)</b></p>	
<p><b>6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-[(3,4-disiyanofenoksi)fenil]kumarin(12)</b></p>	
<p><b>6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-[(2,3-disiyanofenoksi)fenil] kumarin(13)</b></p>	
<p><b>6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-[(3,4-disiyanano-6-kloro fenoksi)fenil]kumarin(14)</b></p>	

<p><b>Bis(6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-fenoksikumarin) ftalonitril(16)</b></p>	
<p><b>1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(17)</b></p>	
<p><b>1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino] indiyum(III) asetat ftalosiyenin(18)</b></p>	

<p><b>1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino] ftalosiyenin(19)</b></p>	
<p><b>2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(20)</b></p>	
<p><b>2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütil-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino] indiyum(III)asetat ftalosiyenin(21)</b></p>	

<p><b>2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütül-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]ftalosiyenin(22)</b></p>	
<p><b>2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-<i>tert</i>bütül-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]çinko ftalosiyenin(23)</b></p>	
<p><b>2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütül-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin(24)</b></p>	

<p><b>2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24- Tetrakis [6,8-di-<i>tert</i>-bütül-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino] çinko ftalosiyenin(25)</b></p>	
<p><b>2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[6,8-di-<i>tert</i>-bütül-3-(<i>p</i>-oksifenil)kumarino]indiyum(III)asetat ftalosiyenin (26)</b></p>	

## KAYNAKÇA

- [1] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989) Phthalocyanines Properties and Application, VCH, 12, Weinheim
- [2] Linstead, R.P. (1933) Br. Assoc. Adv. Sci. Rep, 465 - 466
- [3] Lever, A.B.P. (1972) Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem., 11, 1578
- [4] Huang, T.H., Reickhoff, K.E., Voight, E.M. (1982) Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, 77, 3424
- [5] Tau, P., Nyokong, T. (2006) Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrakis-Substituted at The A and B Positians with Arylthia Groups, *Dalton Trans.*, 37, 4482-4490
- [6] Lever, A.B.P. (1965) Adv. Inorg. Radiochem., 7, 77
- [7] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989) Phthalocyanines:Properties and Applications, 1, New York
- [8] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1993) Phthalocyanines:Properties and Applications, 2, New York
- [9] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1993) Phthalocyanines:Properties and Applications, 3, New York
- [10] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1996) Phthalocyanines:Properties and Applications, 4, New York
- [11] Bayo, K., Bayo-Bangoura, M., Mossoyan-Deneux, M., Lexa, D., Ouedraogo, G.V. (2007) C. R. Chimie ,10, 482-488
- [12] Hanack, M., Renz, G., Strahle, J., Schmid, S. (1988) Chem. Ber., 121, 1479
- [13] Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R. (1993) *J. Chem.Soc. Chem. Commun.*,58
- [14] Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O. (2009) Polyhedron 28, 233–238
- [15] Durmuş, M., Nyokong, T. (2007) Polyhedron 26, 2767–2776

- [16] Barker, C. A., Findlay, K. S., Bettington, S., Batsanov, A. S., Perepichka, I. F., Bryce, M. R., Beeby, A. (2006) "Synthesis of new axially-disubstituted siliconphthalocyanine derivatives: optical and structural characterisation", *Tetrahedron*, 62, 9433–9439
- [17] <http://www.scienceinafrica.co.za/2001/july/pdt.htm> (Erişim Tarihi: Temmuz 2001)
- [18] McKeown, N. B. (1998) *Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function*, Chapter 1, 1st Edition, Cambridge University Press, 1-35, United Kingdom
- [19] ořut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A., Ahsen, V. (2010) *Polyhedron*, 29, 675–682.
- [20] ořut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A. (2013) *Dyes and Pigments*, 98, 442-449
- [21] Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K., Kobayashi, N. (2012) *Angewandte Chemie*, 51, 44, 11110–11114
- [22] Sesalan, F.U., Okur, A.İ. (1999) *Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 1525
- [23] Thomas, A.L. (1990) *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton: Florida
- [24] Selukođlu, M. (2005) *Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyanimler*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen BilimLeri Enstitüsü, İstanbul
- [25] Thomas, A.L. (1990) *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, BocaRaton, Florida
- [26] Steinbach ,F., Muller H. (1988) *Chem-Ing-Tech.*, 60, 901

- [27] Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroglu, Ö. (1996) *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557
- [28] Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H., Hanack, M. (2000) "Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyanines" *J. Phys. Chem. B*, 104, 7066, 114
- [29] Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M. (1999) "The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 331
- [30] Erbil, H.Y. (1985) "Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları", TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü.
- [31] Gürek, A.G. Bekaroğlu, Ö. (1994) Octakis(Alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 1419-1423
- [32] Iwatsu, F., Kobayashi, T. Uyeda, N. (1980) "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84, 3223 – 3230
- [33] Sharp, H. J., Lardon, M. (1968) "Methods of Interpretation of Tetrakisvalent Niobium Electroresonans Spectra In Solution and Glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72, 3230
- [34] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. ve Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J. (1987) Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4261-4265
- [35] Cook, M. J. (1993) *Spectroscopy of New Materials*, 22, John Wiley&Sons., England
- [36] Nolte, R.J.M., Nostrum, C.F.V. (1996) Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines, *J. Chem. Commun.*, 21, 2385-2392
- [37] Lever, A. B. P. (1965) *Adv. Inorg. Radiochem.*, 7 – 27

- [38] Özçeşmeci, İ. (2010) Tetrakis(hidroksietil)ftalosiyanimler'den Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [39] Dabak, S. (1996) "Yarı Simetrik Ftalosiyanim Ve Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [40] Gouterman, M.(1978) In The Porphyrins (Ed. D. Dolphin). Part A. Physical Chemistry. Academic Press, New York
- [41] Dabak. S., (1996). "Yarı Simetrik Ftalosiyanim Ve Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-39.
- [42] Ceyhan, T. (1997) "Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanimlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [43] Tope, W.D., Shaffer. J.J. (2003) Photodynamic Therapy. Dermatology'de. Ed. Bologna JL, Jorizzo JL, Rapini RP., Elsevier, 2127-2141, Philadelphia
- [44] Luksiene, Z. (2003) MEDICINA, 39 tomas, Nr. 12.
- [45] Hönigsmann, H., Szeimies, R.M., Knobler, R.2008 Photochemotherapy and Photodynamic Therapy. Fitzpatrick's Dermatology in General Medicine'de. Ed. Wolf K, Goldsmith L, Gilchrist B, Paller A, Leffell D.
- [46] Mc Graw Hill, 2008, 2249-2262, New York
- [47] Calzavara, P.G. (1999) Photodynamic therapy: The present and the future. J Eur Acad Dermatol Venereol, 2, 71
- [48] Dilkes, M.G., DeJode, M.L., Rowntree-Taylor, A., McGilligan, J.A., Kenyon, G.S., McKelvie, P. (1996) M-THPS photodynamic therapy for head and neck cancer. Lasers Med Sci., 11, 23-29

- [49] Wang, J.B., Liu, L.X. (2007) Use of photodynamic therapy in malignant lesions of stomach, bile duct, pancreas, colon and rectum. *Hepatogastroenterology*. 54,75, 718-724
- [50] Denzinger, S., Burger, M. (2008) Photodynamic diagnostics of bladder tumors. *Curr Urol Rep.*, 9, 2, 101-105
- [51] Varma, S., Wilson, H., Kurwa, H.A., Gambles, B., Charman, C., Pearse, A.D. (2001) Bowen's disease, solar keratoses and superficial basal cell carcinomas treated by photodynamic therapy using a large-field incoherent light source. *Br J Dermatol*. 144, 3, 567-574
- [52] Jeffes, E.W., McCullough, J.L., Weinstein, G.D., Fergin, P.E., Nelson, J.S. (1997) Photodynamic therapy of actinic keratosis with topical 5-aminolevulinic acid. *Arch Dermatol*, 133, 727-732
- [53] Calzavara-Pinton, P.G., Venturini, M., Sala, R., Capezzer, R., Parrinello, G., Specchia, C., Zane, C. (2008) Methylaminolaevulinate-based photodynamic therapy of Bowen's disease and squamous cell carcinoma. *Br J Dermatol.*, 159, 1, 137-144
- [54] Gold, M.H., Goldman, M.P. (2004) 5-aminolevulinic acid photodynamic therapy: Where we have been and where we are going. *Dermatol surg.*, 30, 1077-1083
- [55] Zelickson, B.D., Goldman, M.P. (2005) Mechanism of action topical aminolevulinic Acid. *Photodynamic therapy*, Philadelphia; Elsevier Saunders., 1, 1-11
- [56] Gold, M.H. (2005) Lasers, Photodynamic therapy and the treatment of medical dermatologic conditions. *Laser Dermatology'de*. Ed. Goldberg DJ. 1. Baskı, Springer, 99-121, Berlin
- [57] Phillips, D. (1997) *Progress in Reaction Kinetics*, 22, 173-300
- [58] Uzm. Dr. Zekayi KUTLUBAY\*, Uzm. Dr. Özer PEHLİVAN\*\*, Doç. Dr. Burhan ENGİN\*\* Fotodinamik Tedavi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Deri ve Zührevi Hastalıkları Anabilim Dalı \*\*Serbest Dermatolog

- [59] Behekar-Sushilkumar, S., Shinde-Devanand, B. (2004) Samarium(III) catalyzed one-pot construction of coumarins, *Tetrahedron Letters*, 45, 7999-8001
- [60] Valizadeh, H., Shockravi, A. (2005) An efficient procedure for the synthesis of kumarin derivatives using  $TiCl_4$  as catalyst under solvent-free conditions, *Tetrahedron Letters*, 46, 3501-3503
- [61] Çakar, B., Dinçel, D., Boğa, M., Topçu, G. 2012 Kaz Dağı Bölgesine Endemik *Ferulago trojana* Bitkisinin Biyoaktif Kumarinleri
- [62] Shilling, W., Longland, R., Crampton, C. (1969) "Metabolism of Coumarin in Man", *Nature*, 221, 664
- [63] Guenther, E. (1975) *The Essential Oils*, D. VON Nontrand Ltd., 2, New York
- [64] Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder, A., Wang, S., Sunder, S., Milne, G.W.A., Pemmier, Y., Burke, T.R. (1997) "Coumarin Based Inhibitors of HIV Integrase", *J. Med. Chem.*, 40, 2, 242-249
- [65] Musa, M.A. (2008) Copperwood, J.S., Khan, M.D.F., "A Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer", *Current Medicinal Chemistry*, 15, 2664-2670
- [66] Weymarn, L.B., Murphy, S.E. (2001) "Coumarin Metabolism by Rat Esophageal Microsomes and Cytochrome P450 2A3", *Chem. Res. Toxicol.*, 14, 1386-1392
- [67] O'Kennedy, R., Lacy, A. (2004) "Studies on Coumarin and Coumarin-Related Compounds to Determine Their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer", *Current Pharmaceutical Designs*, 10, 3797-3811
- [68] Jones, G., Jimenez, J.A.C. (2001) Azole-linked coumarin dyes as fluorescence probes of domain-forming polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology. B*, 65, 5-12
- [69] Orlov, Yu.E. (1977) "Polarography of Coumarins (Chromen-2-ones)", *Russian Chemical Reviews*, 46, 7, 1302-1333
- [70] Kokare, N.D., Sangshetti, J. N., Shinde, D. (2007) "Oxalic acid catalyzed solvent-free one pot synthesis of coumarins", *Chinese Chemical Letters*, 18, 1309-1312

- [71] Michael, S. H., David, C. R. (1998) "The Pechmann Reaction", *J. Chem. Educ.*, 75 12, 1631
- [72] Sethna, S.M., Shah, N.M. (1944) "The Chemistry of Coumarins", 1-62
- [73] Steck, W.; Bailey, B.K.: "Characterization of plant coumarins by combined gas 75 chromatography, ultraviolet absorption spectroscopy, and nuclear magnetic resonance analysis", *Canadian Journal of Chemistry*, 47 (1969) 3577-3583.
- [74] Şener, B. , Mutlugil, A. (1987) *FABAD J. Pharm. Sci.* , 12, 99-114
- [75] Novak, I., Kovac, B. (2000) "UV Photoelectron Spectroscopy of Coumarins", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113, 9-13
- [76] Şener, B., Mutlugil, A. (1987) Naturally Occuring Coumarins and Their Biological Activities, *FABAD J. Pharm. Sci.*, 12, 99-114
- [77] 202.119.189.236:8087/Coumarinsjy.doc (Erişim tarihi: 06.02.2013)
- [78] [http://www.hanhonggroup.com/ir/ir\\_en/B83008.html](http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B83008.html) ( Erişim tarihi:06.02.2013 )
- [79] Şener, B., Mutlugil, A. (1987) "Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities", *Fabad J. Pharm. Sci.* , 12, 99-114
- [80] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A. (2003) "A simple synthesis of 4,5- disubstitüe 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitüed Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196
- [81] Çamur , M., Bulut, M. (2010) Phthalocyanines prepared from 4-chloro-/4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 45-52
- [82] Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2011) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 223, 37– 49.

[83] Yanık, H. (2010) Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER :

**Adı Soyadı :** Okşan SOYER

**Doğum Yeri :** Fatih

**Doğum Tarihi :** 29.10.1989

**Yabancı Dil :** İngilizce

### EĞİTİM DURUMU :

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Organik Kimya (2011-2013)

Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü (2007-2011)

Selimpaşa Atatürk Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi

(2003-2007)