

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]
KUMARİN İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kibar TAŞKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2010

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]
KUMARİN İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kibar TAŞKIN
(520808012)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL 2010

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma, 7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin içeren metalli (Zn, Co, Ni, Cu) ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlerini ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

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

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

Tanıştığımız günden beri fikir ve yardımlarıyla yanımda olan İbrahim Ahabab' a
Benden hiçbir desteği esirgemeyen değerli dostum ve çalışma arkadaşım Gürcan AŞCI' ya

Laboratuar çalışmalarım ve bilimsel hazırlık aşamasında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma;

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemde çok büyük emeği bulunan, maddi ve manevi her türlü desteği veren sevgili AİLEME sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

KASIM, 2010

Kibar TAŞKIN

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	x
YENİLİK BEYANI.....	xii
SEMBOLLER.....	xiii
KISALTMALAR.....	xiv
ŞEKİLLER.....	xvi
TABLolar.....	xxiii
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	2
II.1. KUMARİNLER.....	2
II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	3
II.2.1. Basit Kumarinler.....	4
II.2.2. Furanokumarinler.....	5
II.2.3. Piranokumarinler.....	6
II.2.4. Piron-Süstitüe Kumarinler.....	6
II.3. KUMARİNLERİN İSİMLENDİRİLMESİ.....	7
II.4. KUMARİN SENTEZ METODLARI.....	8
II.4.1. Knoevenagel Kumarin Sentezi.....	8
II.4.1.1. Mikrodalga Işın Kullanarak Kumarinlerin Knoevenagel Kondensasyonu İle Sentezi.....	9
II.4.1.2. Suda 7-Hidroksi-3-karboksikumarinin Tek Kap (One-Pot) Sentezi.....	10

II.4.1.3. 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetrametilguanidinyum Trifloroasetat İyonik Sıvısında Knoevenagel Kondenzasyon ReaksiyonuYoluyla Kumarin Sentezi.....	11
II.4.2. Perkin Kumarin Sentezi.....	11
II.4.3. Pechmann Reaksiyonuyl Kumarin Sentezi.....	13
II.4.3.1. Çözücüsüz Şartlar Altında Non-kloroalüminat Asid İyonik Sıvılarda Pechmann Reaksiyonu.....	15
II.4.3.2. Etil Asetoasetat ile Fenollerin Pechmann Kondenzasyonu Yoluyla Kumarinlerin SiO ₂ -NaHSO ₄ Katalizli Sentezi.....	16
II.4.3.3. Moleküler AgOTf veya İyotla Katalizlenen Pechmann Reaksiyonu Yoluyla Kumarin Sentezi.....	16
II.4.3.4. Katalizör olarak Nafion Reçine/Silika Nanokompositleri Kullanarak Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksi kumarinlerin Sentezi.....	17
II.4.3.5. İndiyum (III) Klorür Katalizi Kullanılarak Von Pechmann Reaksiyonu İle 4-Sübstitüe Kumarinlerin Sentezi.....	18
II.4.3.6. ZrCl ₄ -katalizli Pechmann Reaksiyonu: Çözücüsüz Şartlarda Kumarinlerin Sentezi.....	19
II.4.4. Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi.....	19
II.4.5. Oksazolon Metoduyla Kumarin Sentezi.....	20
II.4.6. Houben Hoesch Kumarin Sentezi.....	21
II.4.7. Reformatski Kumarin Sentezi.....	21
II.4.8. o-İyodofenollerle İç Alkinlerin Paladyum–Katalizli Kumarin Sentezi.....	22
II.4.9. Well-Dawson Heteropoliasit Katalizi Kullanarak Kumarinlerin Solventsiz Sentezi.....	23
II.4.10. Ketokumarinlerin Sentezi.....	24
II.4.11. Heteropoliasitler Kullanarak Kumarin-3-Karboksilik Asitler ve 3-Asetil- Kumarin Türevlerinin Sentezi.....	24
II.4.12. DCC/DMSO Kullanarak 3-Fenil, 4-Metil -3-fenil ve 3-Fenil-4-stiril Kumarinlerin Sentezi.....	25
II.4.13. 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi.....	27
II.4.14. 3-Sübstitüe Kumarinlerin Sentezi.....	27
II.4.15. Dipirenillenmiş Kumarinlerin Tek Kap (One-pot) Sentezi:	

Gravelliferon, Balsamiferon ve 6,8 –Diprenilumbelliferon.....	29
II.5. KUMARİN TÜREVLERİNE UYGULANAN BAZI	
REAKSİYONLAR.....	30
II.5.1. Açıl- ve Formil- Kumarinler.....	30
II.5.2. Nitrolama.....	31
II.5.3. Halojenleme.....	31
II.5.4 Sülfolama.....	32
II.5.5. Alkilasyon.....	32
II.5.6. Kumarinlerin Grignard Reaktifleri İle Muamele Edilmesi.....	33
II.5.7. Kumarinlerden Taç Eterlerin Sentezi.....	34
II.5.8. Merkürasyon.....	35
II.5.9. Kumarinlerin Bazla Muamelesi.....	36
II.5.10. Arsonasyon.....	36
II.6. KUMARİNLERİN YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ.....	37
II.6.1. İzolasyon.....	37
II.6.2. Spektroskopik Metodlar.....	37
II.6.2.1. UV Spektroskopi.....	37
II.6.2.2. Infrared Spektroskopi.....	38
II.6.2.3. ¹ H-Nukleer Magnetik Rezonans Spektroskopi.....	39
II.6.2.4. Kütle Spektroskopi.....	40
II.7. FTALOSİYANİNLER.....	42
II.7.1. Ftalosiyaninler.....	42
II.7.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	44
II.7.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri.....	45
II.7.4. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	47
II.8. FTALOSİYANİNLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	48
II.8.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	48
II.8.1.1. Metalli Ftalosiyaninlerin (MPc) Sentezi.....	48
II.8.1.2. Metalsiz Ftalosiyaninin(H ₂ Pc) Sentezi.....	49
II.8.1.3. Sandviç Ftalosiyaninlerin(MPc ₂) Sentezi.....	50
II.8.2. Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	51
II.8.2.1. Benzo-sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	51
II.8.2.2. Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	52
II.8.2.3. Oktasübstitüe Ftalosiyaninler.....	57

II.8.3. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş Ftalosiyeninler.....	60
II.8.3.1. Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler.....	60
II.8.3.2. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc.....	60
II.8.4. Naftalosiyeninler (NPc).....	61
II.8.5. Asimetrik Ftalosiyeninler.....	62
II.9. FTALOSİYANİNLERİ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	65
II.10. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ.....	66
II.10.1. UV-Vis Spektroskopisi.....	66
II.10.2. Infrared (IR) Spektroskopisi.....	68
II.10.3. H-NMR Spektroskopisi.....	68
II.11. FLOR GRUBU İÇEREN ÇEŞİTLİ YAPILARIN İNCELENMESİ..	68
II.11.1. Florlu Aromatik Bileşikler.....	68
II.11.2. Çeşitli Flor-Süstitüe Ftalosiyenin Örnekleri.....	69
BÖLÜM III	73
III.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	73
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	73
III.2.1. 3-Nitroftalimid Sentezi (1).....	73
III.2.2. 3-Nitroftalamid Sentezi (2).....	74
III.2.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi (3).....	75
III.2.4. 4-Nitroftalimid Sentezi (4).....	76
III.2.5. 4-Nitroftalamid Sentezi (5).....	77
III.2.6. 4-Nitroftalonitril Sentezi (6).....	78
III.2.7. 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi (7).....	79
III.2.8. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) Sentezi.....	81
III.2.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (9).....	84
III.2.10. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) (10) Sentezi.....	86
III.2.11. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato nikel (II) (11) Sentezi.....	89
III.2.12. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) (12) Sentezi.....	91

III.2.13. 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi (13).....	94
III.2.14. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (14).....	96
III.2.15. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin Sentezi (15).....	99
III.2.16. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato nikel (II) Bileşiğinin (16) Sentezi.....	101
III.2.17. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi.....	104
BÖLÜM IV. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME	107
IV.1. 7-HİDROKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN (7).....	108
IV.2. 7-(3,4-DİSİYANOFENOKSİ)-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL] KUMARİN (8).....	108
IV.3. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (9)	109
IV.4. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (10).....	110
IV.5. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (11).....	112
IV.6. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (12).....	113
IV.7. 7-(2,3-DİSİYANOFENOKSİ)-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL) FENİL]KUMARİN (13).....	114
IV.8. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (14).....	115

IV.9. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (15).....	116
IV.10. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (16).....	117
IV.11. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLORO METİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (17).....	118
KAYNAKLAR.....	119
EK.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ÖZET

7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanin bileşikler kumarin türevi içermektedir. Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) tonka fasulyesi, karanfil ve lavanta çiçeği içeren temel yağlar ve yüksek bitkilerin çoğunun yapısında vardır. Bazı türevleri, kumarinlerin çeşitli biyolojik aktiviteleri antikoagulantlar, yiyecek ve kozmetikte katkı maddeleri, böcek ilaçlarının hazırlanmasında, optik parlaticılar ve flouresans yayan lazer boyalar olarak kullanılır. Kumarinlerin farklı biyolojik aktiviteleri, antikoagülant, antitrombotik, antimikorbiyal, antikanser ve anti-HIV olarak bilinir.

Ftalosiyanin ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o-siyano benzamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ftalosiyaninler genellikle yüksek sıcaklıklarda sentezlenirler. Ftalosiyaninler ısıya, ışığa ve asitlere karşı dayanıklılıklarına rağmen düşük çözünürlüğe sahiptirler. Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, farklı zincir uzunluklarında ya da dallanmış alkil ya da alkoksi grupları gibi süstituentlerin yapıya eklenmesiyle arttırılabilmektedir. Böylece farklı yapıda çözünür ftalosiyaninler sentezlenmektedir.

Bu çalışmada, öncelikle 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşikler literatüre göre sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan 7-hidroksi-3-[3,5-bis(trifloro metil)fenil]kumarin ile 4- nitroftalonitril ve 3- nitroftalonitril bileşikler ayrı ayrı reaksiyona sokularak; sırasıyla 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5- bis(triflorometil) fenil]kumarin sentezlenmiştir. Bu bileşikler ile çinko (II), kobalt (II), nikel (II) ve bakır (II) ftalosiyanin kompleksleri (M: Zn, Co, Ni, Cu) sentezlenmiştir. Sentezlenen

ftalosiyenin bileşikleri, çeşitli organik çözücülerle yıkanmış ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yeni sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu IR, UV-Vis ve Kütle spektrumlarıyla yapılmıştır.

KASIM, 2010

Kibar TAŞKIN

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLO PHTHALOCYANINES BEARING 7-OXY-3-[3,5- BIS(TRIFLOUROMETHYL)PHENYL]COUMARIN

In this study, synthesized phthalocyanine compounds bears a coumarin derivative. Coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) is a constituent of many higher plants and essential oils, including tonka beans, sweet clover and lavender. Some derivatives are used as anticoagulants, additives in food and cosmetics, in the preparation of insecticides, optical brighteners and dispersed fluorescent, laser dyes. The diverse biological activities of coumarins are well known as anticoagulant, antithrombotic, antimicrobial, antibacterial, anticancer and anti-HIV activities.

The first synthesis of phthalocyanines was reported by Braun and Tcherniac in 1907 during o-cyanobenzamide synthesis from phthalimid and acetic anhydride in high temperature, phthalocyanines were obtained as a by coproduct. Generally phthalocyanine can be performed synthesis in high temperature. Although phthalocyanines have strength against heat, light and acid, their solubility are highly low. Their solubility can be improved by the incorporation of substituents, such as alkyl or alkoxy groups of different chain lengths, or branched systems. Thus different soluble phthalocyanines can be synthesized.

In experimental study, at first 4-nitrophthalonitrile and 3-nitrophthalonitrile were synthesized according to the known literature. Then the 7-hydroxy-3-[3,5-bis(triflouromethyl)phenyl]coumarin compound which was synthesized by Knoevenagel reaction treated with 4- and 3-nitrophthalonitrile respectively 7-(3,4-dicyanophenoxy)-3-[3,5-bis(triflourometyl)phenyl]coumarin and 7-(2,3-dicyanophenoxy)-3-[3,5-bis(triflourometyl)phenyl]coumarin were obtained. Zinc (II), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) phthalocyanine complexes were

synthesized from these compounds. The compounds obtained were purified by washing with various solvents and using silica gel column chromatography. Novel compounds were characterized by UV-Vis, FT-IR and Mass spectroscopy.

NOVEMBER, 2010

Kibar TAŞKIN

YENİLİK BEYANI

7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN İÇEREN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (7), 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8), 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (13) ve (8) ve (13) bileşikleri kullanılarak sentezlenen metalli ftalosiyanın [(EK bölümünde açık formülleri ve isimleri belirtilmiştir.) (9), (10), (11), (12), (14), (15) (16) ve (17)] bileşikleri şimdiye kadar sentezi ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olup kumarin türevi ftalosiyanın sınıfına ait orjinal bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve Kütle Spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

KASIM, 2010

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Kibar TAŞKIN

SEMBOLLER

Ar	: Aril grubu
Bu	: Bütil grubu
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
C	: Karbon
M	: Metal
MW	: Mikro dalga
Ni	: Nikel
OR	: Alkoksi grubu
pH	: Asitlik-bazlık derecesi
Pr	: Propil grubu
Py	: Piridin
R	: Alkil grubu
X	: Değişken grup
Zn	: Çinko
ϵ	: Molar absorpsiyon kat sayısı
γ (cm ⁻¹)	: Frekans
λ (nm)	: Dalga boyu
δ (ppm)	: Kimyasal kayma
J (Hz)	: Yarılma sabiti
°C	: Santigrad derece
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
sa	: saat
π	: Pi sayısı

KISALTMALAR

Ac₂O	: Asetik andidrid
AgOTf	: Gümüş Triflat
CaCl₂	: Kalsiyum Klorür
CAN	: Seryum(IV) Amonyum Nitrat
CuCN	: Bakır(I) Siyanür
DBN	: 8-Diazabisiklo(4.3.0)non-5-ene
DCC	: Disikloheksilkarbodiimid
DMF	: N,N-Dimetilformamid
EtOH	: Etil Alkol
FCuPc	: Heksa-dekaflo-ro Bakır Ftalosiyanin
FET	: Alan Etkili Transistör
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
H-BEA	: Hidrojen Tipi Beta Zeolit
HCl	: Hidrojen Klorür
HCONH₂	: Formamid
HNO₃	: Nitrik Asit
HPA	: Heteropoliasit
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
H₂Pc-op-CN	: Okta-siyanoftalosiyanin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
InCl₃	: İndiyum(III) Klorür
LB	: Langmuire-Blodgett
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
MPc₂	: Sandviç Ftalosiyanin
MPc-onp-C_n	: Non-periferale Okta Alkil-süstitüe Ftalosiyanin
MPc-t-cp	: Tetra-kümilfenoksi Ftalosiyanin
MPc-t-np	: Tetra-neopentoksi Ftalosiyanin
MPc-t-tb	: Tetra-terciyer-butil Ftalosiyanin
NaHCO₃	: Sodyum Bikarbonat

NH₄OH	: Amonyum Hidroksit
NPc	: Naftalosiyeninler
Pc	: Ftalosiyenin
SOCl₂	: Tiyonil Klorür
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMGT	: 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetrametillguanidinyum trifloroasetat
UV-Vis	: Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
WD	: Well-Dawson
ZnPcF₁₆	: Flor-süstitüe Çinko Ftalosiyenin

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1 α -Piron Halkası.....	2
Şekil II.2 Kumarinin Moleküler (a) ve Üç Boyutlu (b) Yapısı.....	3
Şekil II.3 Bazı Basit kumarin Türevlerinin Yapısı.....	4
Şekil II.4 Lineer Furanokumarinlerin Yapısı.....	5
Şekil II.5 Lineer Dihidrofuranokumarinlerin Yapısı.....	5
Şekil II.6 Açısal Furanokumarinlerin Yapısı.....	5
Şekil II.7 Doğrusal ve Açısal Piranokumarinlerin Yapısı.....	6
Şekil II.8 Warfarin Molekülünün Yapısı.....	7
Şekil II.9 Kumarin Yapısının Numaralandırılması.....	7
Şekil II.10 Knoevenagel Reaksiyonunun Genel Mekanizması.....	8
Şekil II.11 Mikrodalga Işın Altında Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarinlerin Sentezi.....	9
Şekil II.12 7-Hidroksi-3-karboksikumarin Sentezi İçin Reaksiyon Yolu.....	10
Şekil II.13 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetrametilguanidinyum Trifloroasetat İyonik Sıvısında Benzaldehit Türevleriyle Knoevenagel Reaksiyonu.....	11
Şekil II.14 Perkin Reaksiyonunun Kumarin Oluşum Mekanizması.....	12
Şekil II.15 Umbelliferonun Perkin Reaksiyonu.....	13
Şekil II.16 4-Metil-7-hidroksikumarinin Pechmann Reaksiyonu ile Sentezi.....	13
Şekil II.17 7-Hidroksikumarinin Pechmann Reaksiyonu ile Sentezi.....	14
Şekil II.18 4-Metil-7-hidroksikumarinin Pechmann Kondenzasyonu ile Sentezinin Mekanizması.....	14
Şekil II.19 Umbelliferonun Malonaldehit ve Resorsinol İle Sentez Reaksiyonu....	14
Şekil II.20 Farklı İyonik Sıvılarda Resorsinol ve Metil asetoasetatla Pechmann Reaksiyonu.....	15
Şekil II.21 Pechmann Kondenzasyonunda Kullanılan Dört Non-kloroalüminat Asidik İyonik Sıvı.....	15

Şekil II.22 [MBsIm][CF ₃ SO ₃] İyonik Sıvısında Fenol ve Metil asetoasetatın Pechmann Reaksiyonu.....	16
Şekil II.23 Etil Asetoasetat ile Fenollerin SiO ₂ -NaHSO ₄ Katalizli Pechmann Reaksiyonu.....	16
Şekil II.24 Moleküler İyotla Katalizli Fenol (1)'ün β-keto esterlerle (2) Reaksiyon.....	16
Şekil II.25 AgOTf ile Katalizli Fenol (1)'ün β-keto esterlerle (2) Reaksiyonu.....	17
Şekil II.26 Resorsinol ile Etilasetoasetatın 7-Hidroksi-4-metilkumarin Sentezi Reaksiyonu.....	18
Şekil II.27 InCl ₃ Katalizi ile Fenol ve β-Ketoesterden von Pechmann Kumarin Sentezi.....	18
Şekil II.28 Fenol ve β-keto esterlerin ZrCl ₄ -katalizli Pechmann Reaksiyonu.....	19
Şekil II.29 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi.....	19
Şekil II.30 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyon.....	20
Şekil II.31 3-Hidroksikumarinin Oksazolon Metoduyla Sentez Reaksiyonu.....	20
Şekil II.32 4,7-Dihidroksi kumarinin Hoesch Reaksiyonuyla Sentezi.....	21
Şekil II.33 3,4-Dialkil Sübstitüe Kumarin Sentezi.....	22
Şekil II.34 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi.....	22
Şekil II.35 İç Alkinlerden Palladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi.....	23
Şekil II.36 Well-Dawson Heteropoliasit Katalizli Kumarin Sentezi.....	23
Şekil II.37 Ketokumarinlerin Sentezi.....	24
Şekil II.38 Ketimin Türevi Oluşturarak Heteropoliasitle Kumarin-3-karboksilik asit ve 3-Asetil-kumarin Türevlerinin Sentezi Reaksiyonu.....	25
Şekil II.39 Heteropoliasitlerle Kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-Asetil-kumarinlerin Genel Sentez Reaksiyonu.....	25
Şekil II.40 DCC/DMSO Kullanarak 3-Fenil, 4-Metil-3-fenil ve 3-Fenil-4-stirilkumarinlerin Sentezi.....	26
Şekil II.41 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi.....	27
Şekil II.42 3-Sübstitüe Kumarinlerin Sentezi.....	27
Şekil II.43 3-Fenilkumarinin Sentez Mekanizması.....	28
Şekil II.44 Gravelliferone 1, Balsamiferone 2 ve 6,8-Diprenilumbelliferone 3 Bileşiklerinin Yapıları.....	29

Şekil II.45 Gravelliferon İçin Sentetik Plan.....	30
Şekil II.46 Bazı Açıl- kumarinlerin Sentezi.....	30
Şekil II.47 7-Hidroksi-4-metil kumarinin Nitrolanma Reaksiyonu.....	31
Şekil II.48 Bazı Kumarin Türevlerinin Seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) Reaktifİ İle Nitrolanma Reaksiyonu.....	31
Şekil II.49 4-Klorometil-7-Hidroksikumarini Bromlama Reaksiyonu.....	32
Şekil II.50 7-Hidroksi kumarin Türevinin Sülfolanması.....	32
Şekil II.51 7-Hidroksi kumarinlerin Alkilasyon Reaksiyonu	33
Şekil II.52 Kumarinlerin Grignard Reaktifİ İle Karbinol (a) Üzerinden Kroman Oluşumu.....	33
Şekil II. 53 3- Fenil-4-(p-asetoksifenil)-7-metoksi kumarinin Grignard Reaksiyonu.....	34
Şekil II.54 Kumarin Türevleri Üzerinden Sentezlenen Bazı Taç Eterler.....	35
Şekil II.55 Kumarinin Merkürasyon Reaksiyonu.....	35
Şekil II.56 Kumarinin Bazla Muamelesi Reaksiyonu.....	36
Şekil II.57 6-Aminokumarinin Arsonasyonu.....	36
Şekil II.58 Kumarin 1 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	37
Şekil II.59 Kumarinin IR Spektrumu.....	38
Şekil II.60 Kumarinin NMR Spektrumu.....	39
Şekil II.61 Kumarin, Furanokumarin ve Piranokumarinin Parçalanma Reaksiyonları.....	40
Şekil II.62 Kumarin (A) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	41
Şekil II.63 Metalsiz Ftalosiyanın (1) ve Metalli Ftalosiyanınin (2) Moleküler Yapısı.....	42
Şekil II.64 Moleküler Modellemeyele Belirlenmiş (1) Bileşiğinin 3- Dimensiyonal Konfigürasyonu ve Metalli Ftalosiyanınin (2) Üç Boyutlu Yapısı.....	43
Şekil II.65 Ftalosiyanınin Porfirin Sistemi İle Olan İlişkisi.....	44
Şekil II.66 Triflorometilfenoksi Süstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi.....	46
Şekil II.67 Dilityumlu Ftalosiyanıninden MPc Sentezi.....	48
Şekil II.68 Metalli Ftalosiyanınlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	49
Şekil II.69 H ₂ Pc'nin Sentez Şeması.....	50
Şekil II.70 Lutesyum Sandviç Kompleksi.....	51
Şekil II.71 Pc'nin Süstitüsyon Yapabilen Atomların Numaralandırılması.....	52

Şekil II.72 Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	52
Şekil II.73 MPc-t-tb'nin Sentezi.....	53
Şekil II.74 2(3)-Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} Simetrileri Gösteren Yapısal İzomerler ve 2(3)-Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s Simetrileri Gösteren Yapısal İzomerler.....	54
Şekil II.75 Periferel Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	55
Şekil II.76 Periferel Tetrasüstitüe MPc Sentezi İçin Ftalikanhidrit Yolu.....	55
Şekil II.77 1(4)-tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri.....	56
Şekil II.78 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	57
Şekil II.79 H_2Pc -op-CN ve Türevlerinin Sentezi.....	58
Şekil II.80 Non-periferel Oktasüstitüe Ftalosiyaninler (H_2Pc -onp- C_n).....	59
Şekil II.81 Non-periferel Oktasüstitüe Pc ve NPc'ler.....	59
Şekil II.82 Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi.....	61
Şekil II.83 NPc Sentezi.....	62
Şekil II.84 Asimetrik Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezinin Genel Şeması.....	63
Şekil II.85 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi.....	64
Şekil II.86 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi.....	65
Şekil II.87 B ve Q Bandlarını Gösteren Bir Metaloftalosiyaninin Klasik Elektronik Absorpsiyon Spektrumu.....	67
Şekil II.88 Alkil ve Perfloroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyanin Bileşikleri.....	69
Şekil II.89 $ZnPc$ ve $ZnPcF_{16}$ Bileşiklerinin Alüminyum Elektrotlar Üzerine Vakum Buharlaştırılması Yoluyla Kaplanması.....	70
Şekil II.90 Heksadekafloro Bakır Ftalosiyanin, $FCuPc$ Bileşiğinin Yapısı.....	71
Şekil II.91 Üç Boyutlu Perfloroftalosiyanin Bileşiğinin Yapısı.....	72
Şekil III.1 3-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi.....	73
Şekil III.2 3-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi.....	74
Şekil III.3 3-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi.....	75
Şekil III.4 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi.....	76
Şekil III.5 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi.....	77
Şekil III.6 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi.....	78
Şekil III.7 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Sentezi....	79
Şekil III.8 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarinin Bileşiğinin (7) FT-IR Spektrumu.....	80

Şekil III.9 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarinin Bileşiğinin (7) Kütle Spektrumu.....	81
Şekil III.10 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi.	81
Şekil III.11 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (8) FT-IR Spektrumu.....	82
Şekil III.12 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (8) Kütle Spektrumu.....	83
Şekil III.13 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin UV Spektrumu.....	83
Şekil III.14 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi.....	84
Şekil III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (9) FT-IR Spektrumu.....	85
Şekil III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato çinko (II) Bileşiğinin (9) UV-Visible Spektrumu.....	86
Şekil III.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (10) Sentezi.....	87
Şekil III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (10) FT-IR Spektrumu.....	88
Şekil III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) Bileşiğinin(10) UV-Visible Spektrumu.....	88
Şekil III.20 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) (11) Sentezi.....	89
Şekil III.21 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) Bileşiğinin (11) FT-IR Spektrumu.....	90
Şekil III.22 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) Bileşiğinin(11) UV-Visible Spektrumu.....	91
Şekil III.23 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyaninato bakır (II) (12) Sentezi.....	92

Şekil III.24 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) (12) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil III.25 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (13) UV-Visible Spektrumu.....	92
Şekil III.26 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi.....	92
Şekil III.27 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (13) FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil III.28 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (13) Kütle Spektrumu.....	95
Şekil III.29 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin UV Spektrumu.....	94
Şekil III.30 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) Sentezi.....	96
Şekil III.31 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) FT-IR Spektrumu.....	98
Şekil III.32 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) UV-Visible Spektrumu.....	96
Şekil III.33 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (15) Sentezi.....	99
Şekil III.34 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (15) FT-IR Spektrumu.....	100
Şekil III.35 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (15) UV-Visible Spektrumu.....	101
Şekil III.36 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) Sentezi.....	102

Şekil III.37	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) FT-IR Spektrumu.....	103
Şekil III.38	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) UV-Visible Spektrumu.....	103
Şekil III.39	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi.....	104
Şekil III.40	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) FT-IR Spektrumu.....	105
Şekil III.41	1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) UV-Visible Spektrumu.....	106
Şekil IV.1	(9) ve (14) Bileşiğinin 10^{-5} M THF Çözelti Ortamında UV-Vis Spektrumundaki Değişimler.....	110
Şekil IV.2	(11) ve (15) Bileşiğinin 10^{-5} M THF Çözelti Ortamında UV-Vis Spektrumundaki Değişimler.....	111
Şekil IV.3	(12) ve (17) bileşiğinin 10^{-5} M THF Çözelti Ortamında UV-Vis Spektrumundaki Değişimler.....	113

TABLÖLAR

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 Dört Ana Kumarin Alt Türleri.....	3
Tablo II.2 Mikrodalga Işın Altında Knoevenagel Kondenzasyonunda R ₁ , R ₂ , R ₃ Grupları.....	9
Tablo II.3 3-Süstitüe Kumarinlerin Sentezindeki Süstitüentler ve Oluşan Ürünlerin Verimleri.....	28
Tablo II.4 Kumarinler İçin ¹ H-NMR Kimyasal Değişmeler.....	39
Tablo III.1 3-Nitroftalimid Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	74
Tablo III.2 3-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi.....	75
Tablo III.3 3- Nitroftalonitril Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	76
Tablo III.4 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	77
Tablo III.5 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	77
Tablo III.6 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	78
Tablo III.7 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	80
Tablo III.8 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	82
Tablo III.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	85
Tablo III.10 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) (10) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	87
Tablo III.11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) (11) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	90

Tablo III.12 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) (12) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	92
TabloIII.13 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	94
Tablo III.14 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) Deneysel Sonuçları.....	97
Tablo III.15 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin (15) Deneysel Sonuçları.....	100
Tablo III.16 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) Deneysel Sonuçları.....	102
Tablo III.17 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Deneysel Sonuçları.....	105

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Kumarinler benzopiranlar olarak bilinen bileşiklerin grubuna aittir. Bir piron halkasına bağlı bir benzen halkasından oluşur. Kumarin sisteminde, 3- ve 7-pozisyonunda uygun süstitüentlerin flouresans özelliği önemli derecede artırdığı bilinmektedir. 7-pozisyonunda hidroksil, amino ve metoksi gruplar gibi elektron vericiler ve 3-pozisyonunda triflorometil kumaril süstitüenti, benziazol, benzoksazol ve benzimidazol gibi elektron alıcı heterosiklik halkalar içeren kumarinler belirgin batokromisite ve güçlü flouresansa neden olmaktadır [1].

Ftalosiyaninler, tetrapirel türevi olan birçok metal iyonu bağlayabilecek büyüklükte merkezi boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş makro halkalı bileşiklerdir. Ftalosiyaninler tetrabenzoporfirazin içermektedir. Bu yüzden de düzlemsel 18π elektronuna sahip oldukları için aromatik davranış göstermektedir [2].

Ftalosiyaninlerin kullanım alanları her geçen gün hızla artmaktadır. Özellikle boya ve pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra, lazerlerde, fotodinamik kanser tedavisinde, optik veri depolama sistemlerinde, fotokopi makinelerinde, sıvı kristal malzemelerinde, non-lineer optik malzemelerde ve elektronik gösterge cihazlarında da kullanılabilmektedirler [3,4].

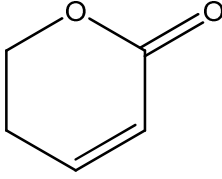
Bu çalışmada 7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin içeren metalli ftalosiyanin bileşiklerinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü incelenerek, sentezlenen yeni tip metalli ftalosiyanin komplekslerin yapıları spektral yöntemler ile aydınlatılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. KUMARİNLER

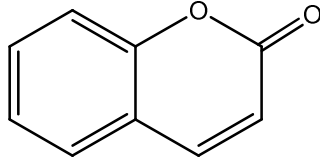
Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), saf kristalin beyaz bir katı olup daha çok kokulu sabunlar ve deterjanlar ve parfüm için bir koku kimyasalı olarak kullanılır. Kumarin, daha çok doğal ürünlerde yaygın bir oluşuma sahiptir ve laktonların bir temsilcisidir. Kumarinler, benzo α -pironlar olarak adlandırılır [5].



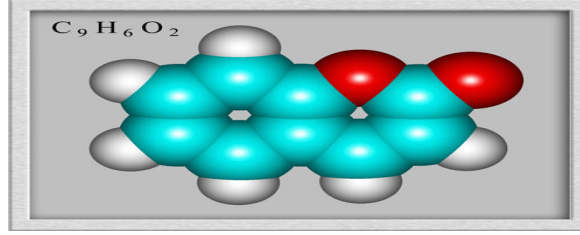
Şekil II.1 α -Piron Halkası

Bir parfümde-Fougère Royale (Houbigant) kullanabilmek için ilk sentetik olan kumarin, parfümeride önemli bir geçmişe sahiptir. Sentetik kumarinler, parfümlerde büyük hacimlerde kullanılırlar [5].

Kumarin vanilyaya benzeyen kokusuyla tanınan bir fitokimyasaldır. Kumarin tonka fasülyesi ağacı, meyankökü, lavanta, çilek, kayısı, kiraz, tarçın ve tatlı yonca gibi birçok bitkide bulunur. Yeni biçilmiş çimlerin hoş kokmasının sebebi yapısındaki kumarindir. Kumarin, serbest veya glikozla kombine (kumarin glukozit) şekilde bulunabilir. Genellikle yapay aromalarda, aroma bileşeni olarak kullanılır [6].



(a)



(b)

Şekil II.2 Kumarinin Moleküler (a) ve Üç Boyutlu (b) Yapısı

$C_9H_6O_2$ yapı formülüne sahip olan kumarinin bağıl moleküler kütlesi 146 g/mol'dür. Kumarinin 20 °C'deki yoğunluğu 0.935 g/cm³ tür. Kumarinin erime noktası 71°C iken kaynama noktası 301.7 °C'dir [7].

Kumarin; anti-tümör, anti-koagülant, anti-trombosit ve anti-fungal etkilere sahiptir. Anti-koagülantlar kullanırken kumarin alınmamalıdır. Kumarin toplardamarlardaki kan akışını artırır ve kılcal damar geçirgenliği azaltır. Kumarin yüksek dozda uzun süre kullanıldığında toksik olabilir [8].

II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

Tablo II.1 Dört Ana Kumarin Alt Türleri [9]

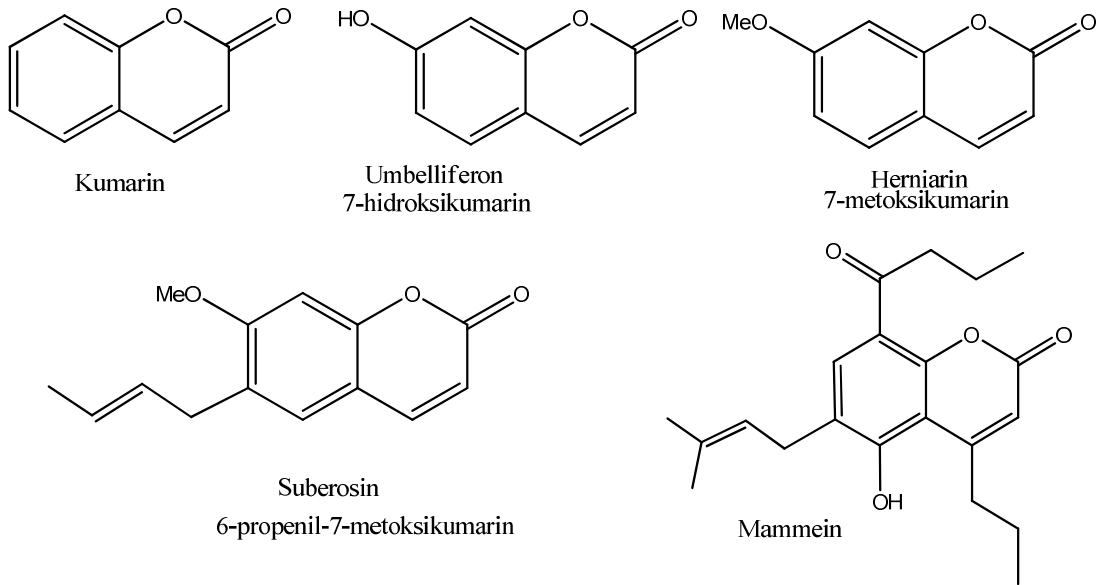
Sınıflandırma	Özellikler	Örnekler
Basit Kumarinler	Benzen halkası üzerinde hidroksillenmiş, alkillenmiş veya alkoksilenmiş.	7-hidroksikumarin
Furanokumarinler	5-üyelili furan halkası, benzen halkasında etkileşir: Doğrusal ve açısall.	Psoralen ve Angelisin
Piranokumarinler	6-üyelili piran halkası, benzen halkasında etkileşir: Doğrusal ve açısall.	Seselin ve Ksantiletin
Piron-süstitüe Kumarinler	Piron halkasında süstitüsyon, genellikle 3-C ya da 4-C pozisyonlarında.	Warfarin

II.2.1. Basit Kumarinler

Kumarin; o-Hidroksi-cis-sinamik asitin laktonudur. Kumarin canlı bitkide kokusuzdur ve o-hidroksi-trans veya cis sinamik asitin o-heteroziti halinde bulunur. Bitki parçalandığında heterozit parçalanır ve serbest kumarik asitin laktonu teşekkül eder. Bu şekilde laktonlu kumarinler, karakteristik kokuya sahiptirler. En basit kumarin, genel olarak C-7'de bir OH grubu taşır, diğer OH grubu veya metoksil grupları çoğunlukla C-6 da veya daha az olarak da C-5, C-8 veya C-4 de bulunur.

Kumarinler genellikle mavi veya mavi-yeşil floresans verirler. Bu maddeler, önceleri eczacılıkta ve gıda sanayisinde tat ve koku düzeltici olarak kullanılmışlardır. Kumarinler büyük miktarda veya devamlı kullanılması halinde karaciğeri tahrip ederler. Basit kumarinler: Apiaceae, Fabaceae, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae, Solanaceae ve Poaceae'de yaygın olarak bulunur [10].

5,6-benzen-2-piron iskeletiyle basit kumarinler, hem benzen hem de piron halkasında hidroksil, alkoksi ve alkil süstitüentler içerirler [11].



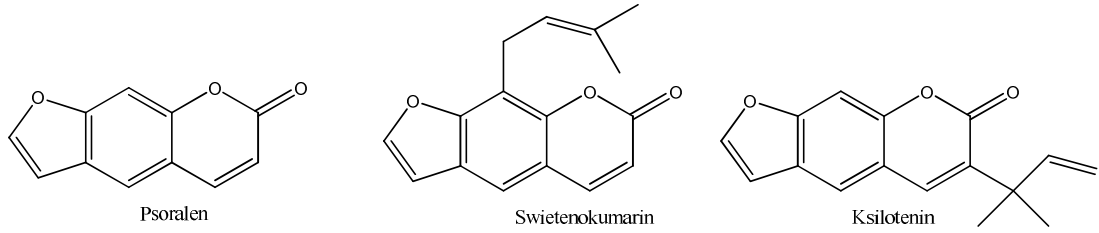
Şekil II.3 Bazı Basit Kumarin Türevlerinin Yapısı

II.2.2. Furanokumarinler

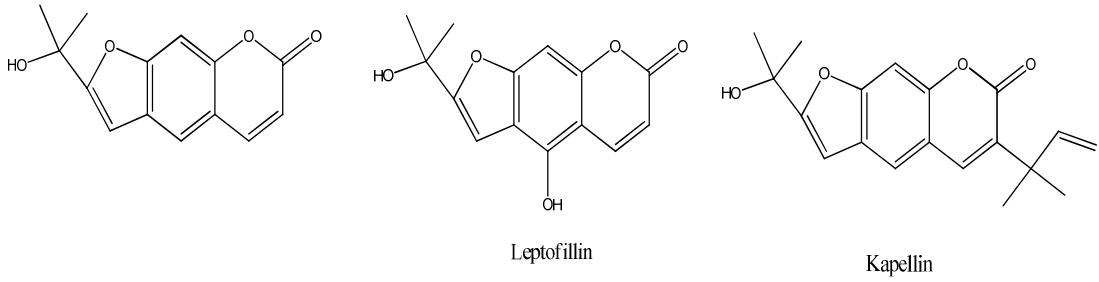
Furanokumarinlerde kumarin bileşiği furan halkası ile kondanze olmuştur. Furan halkasının bağlanışına göre angelisin (7,8) veya psoralen (6,7) tipi olarak ikiye ayrılır. Furanokumarinler lipofilik solventlerde çözünebilen bileşiklerdir. UV ışığı altında floresans verir [10].

Lineer furanokumarin psoralen türevleri olan furanokumarinler, yapısal olarak çoğunlukla çeşitli doğal bileşiklerdir. Furanokumarinlere artan ilginin nedeni; onların yüksek biyolojik aktiviteleri, bitkiler ve hayvanların yaşam proseslerinde önemli rol oynamalarıdır [12].

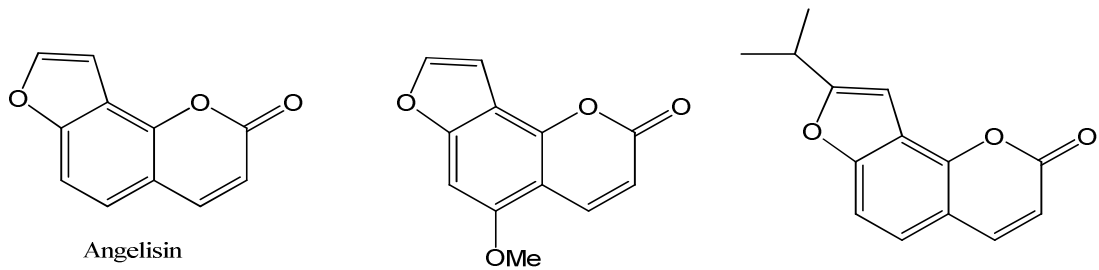
Furanokumarinler, dihidrofuranokumarinler dahil benzen çekirdeği ve piron halkası üzerindeki süstitüentle doğrusal veya açısalları kapsar [11].



Şekil II.4 Lineer Furanokumarinlerin Yapısı



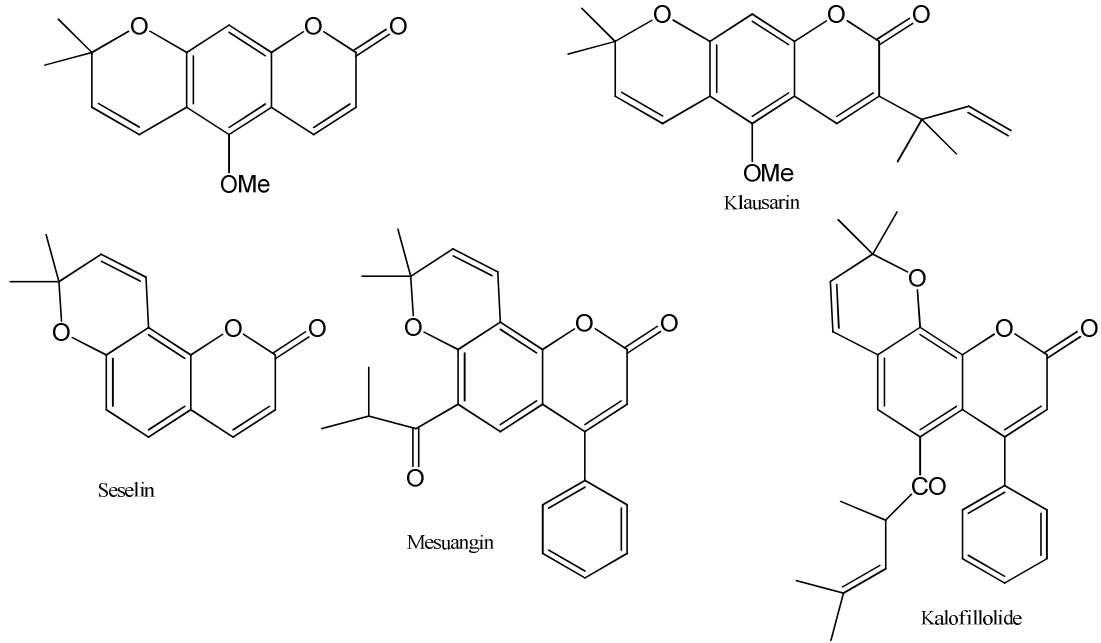
Şekil II.5 Lineer Dihidrofuranokumarinlerin Yapısı



Şekil II.6 Açısalları Furanokumarinlerin Yapısı

II.2 3. Piranokumarinler

Piranokumarinler, benzen ve piron halkasında sübstitüentlerle birlikte doğrusal ve açısall türleri içerir [11].

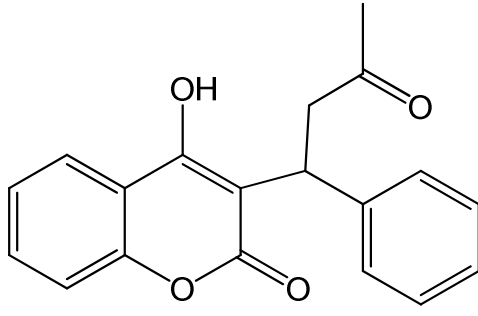


Şekil II.7 Doğrusal ve Açısall Piranokumarinlerin Yapısı

Piranokumarin üyeleri, furanokumarinlere benzer fakat altı üyeli halka içerirler. Piron halkasının kumarin halkasına kondensasyonuna göre ksantiletin tipi (6,7-piranokumarin) ve seselin tipi (7,8-piranokumarin) olarak farklılık gösterir [10].

II.2.4. Piron-Sübstitüe Kumarinler

Piron-sübstitüe kumarinler, genellikle piron halkası üzerinde 3-C veya 4-C pozisyonlarında oluşmuşlardır. Piron halkasında sübstitüe kumarinler, 4-hidroksikumarin içerirler. Sentetik kumarin olan warfarin, bu kumarin tipine aittir [9].

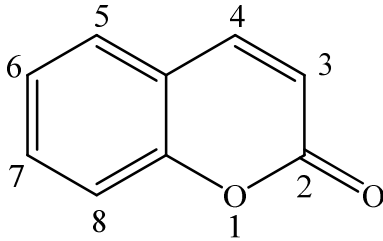


Şekil II.8 Warfarin Molekülünün Yapısı

Warfarin antikoagülant bir maddedir. Warfarin, Coumadin, Jantoven, Marevan, ve Waran marka adlarıyla da bilinir. Kalp ve damar sisteminde pıhtılaşmaya karşı kullanılan bir ilaçtır. Antiagregan (kanı sulandırıcı) etkisi vardır. Aynı etkiyi gösteren ilaçların en eski kuşağındandır ve çok ekonomiktir [13].

II.3 KUMARİNLERİN İSİMLENDİRİLMESİ

Basit olarak kumarin, 2H-Kromen-2-on (daha eski adı 1,2-benzopiron) olarak adlandırılır ve süstitüsyon yoluyla kumarin türevleri oluşur [14].



Şekil II.9 Kumarin Yapısının Numaralandırılması

Kumarin yapısına ait genel isimler şunlardır:

Tonka bezelye kâfuru

Coumarinac lakton

2H-1-Benzopiran-2-on

1,2-Benzopiron

2-Okso-1,2-benzopiran

3-(2-hidroksifenil)-delta lakton-2-propenoik asid

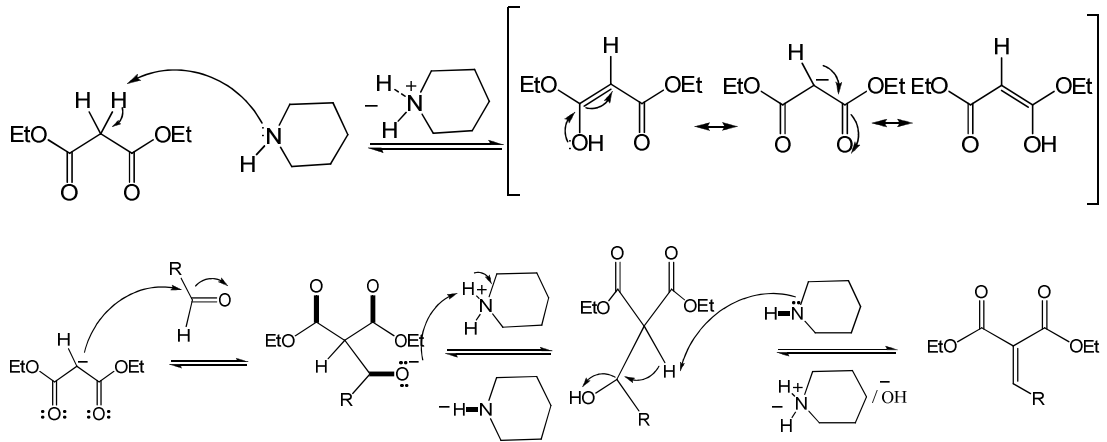
cis-o-kumarik asid lakton

2-Okso-2H-1-benzopiran

Benzo-alfa-piron
o-Hidroksisinnamik asid delta lakton
o-Hidroksisinnamik asid lakton
o-Hidroksisinnamik lakton
2H-benzopiran-2-on
Benzo-2-piron
Benzopiran-2-on
3-(2-hidroksifenil)-2-propenoik asid
Delta-lakton [15]
2-Okso-2H-kromen [16]
Coumarou [17].

II.4. KUMARİN SENTEZ METODLARI

II.4.1. Knoevenagel Kumarin Sentezi



Şekil II.10 Knoevenagel Reaksiyonunun Genel Mekanizması

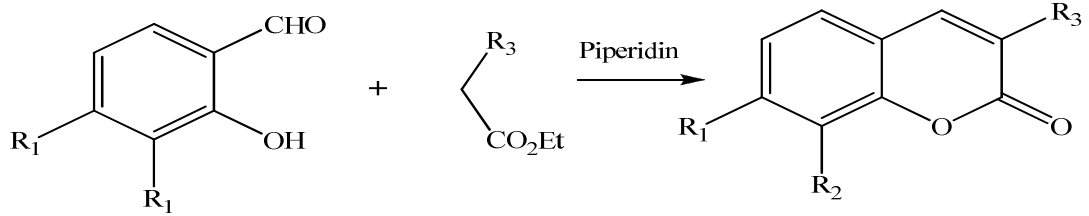
Knoevenagel reaksiyonu, o-hidroksialdehitlerin; piperidin, piridin veya diğer zayıf organik bazlar varlığında etil malonat, etil asetoasetat, etil siyanoasetat gibi ester türevleri kondenzasyonları sonucu kumarin türevlerinin sentezini mümkün kılmaktadır [18].

II.4.1.1. Mikrodalga Işın Kullanarak Kumarinlerin Knoevenagel

Kondenzasyonu ile Sentezi

Mikrodalga ışın altında Knoevenagel kondenzasyon çok sayıda kumarinin sentezi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır ve bu metodun kapsamı oldukça geniştir. Piperidin varlığında solventsiz şartlar altında salisilaldehidin ve onun türevlerinin etil asetatın çeşitli türevleriyle kondenzasyonu kumarin sentezine yol açtığı çok basit, hızlı ve genel bir prosedür olduğu bildirilmiştir (R_3 : CO_2Et , COMe , CN , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ gibi.) (Şekil II.11).

Mikrodalga ışıma altında solventsiz şartlarda başka avantajlar da sağlar: Solventler yüksek kaynama noktasıyla aprotik dipolar solventler olması durumunda uzaklaştırmak çoğu kez zor, toksik, pahalıdır ve bu çözücüler çevre kirlenme ajanlarıdır [19].



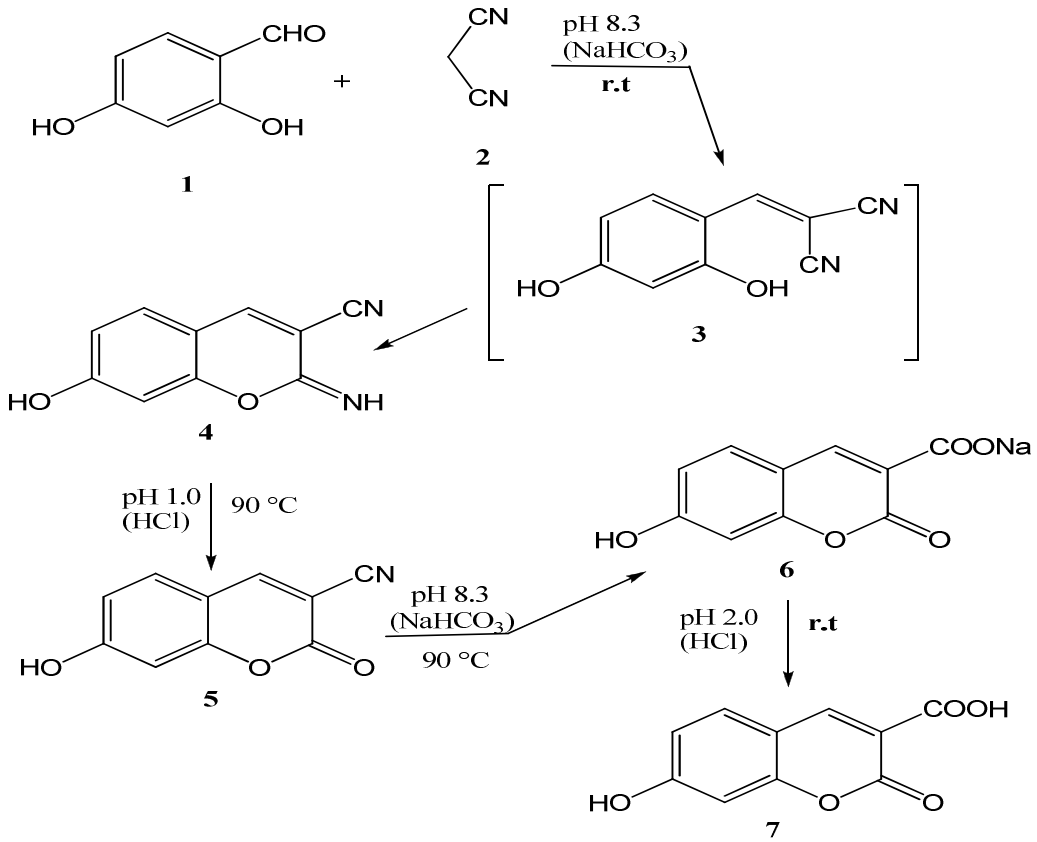
Şekil II.11 Mikrodalga Işın Altında Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarinlerin Sentezi

Tablo II.2 Mikrodalga Işın Altında Knoevenagel Kondenzasyonunda R_1 , R_2 , R_3 Grupları

	R_1	R_2	R_3
3a	H	H	CO_2Et
3b	H	H	COMe
3c	H	H	CN
3d	H	H	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
3e	H	OMe	CO_2Et
3f	H	OMe	COMe
3g	H	OMe	CN
3h	H	OMe	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
3i	Et_2N	H	CO_2Et
3j	Et_2N	H	COMe
3k	Et_2N	H	CN
3l	Et_2N	H	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$

II.4.1.2. Suda 7-Hidroksi-3-karboksikumarinin Tek Kap (One-Pot) Sentezi

2,4-dihidroksibenzaldehid ve malononitrilden başlayarak one-pot birbirini takip eden reaksiyonlarla heterojen şartlar altında tamamen suda gerçekleştirilerek 7-hidroksi-3-karboksikumarin hazırlanmıştır. Dört temel adım içeren deney: (Şekil II.12): (i) Knoevenagel reaksiyonu (**1**, **2** → **3**, aldol-tipi kondenzasyon) ve Pinner reaksiyonu (**3** → **4**); (ii) imino fonksiyonunun asit katalizli hidrolizi (**4** → **5**); (iii) siyano grubunun bazik hidrolizi (**5** → **6**); ve (iv) asid-baz dengesi (**6** → **7**). Knoevenagel kondenzasyonu ve pinner reaksiyonu oda sıcaklığında susuz NaHCO_3 çözeltisinde gerçekleştirilir. İminosiyannürün **4** hidrolizi asidik şartlarda 1 saat boyunca 90°C de ısıtılması gerekirken bu reaksiyon 1,5 saatte tamamlanır. Bu aşamada; ara reaksiyonun pH 1 siyanolakton **5** i hidroliz etmek için tekrar değiştirilir (pH 8.3; 2 saat; 90°C). Oda sıcaklığında son çözeltinin asidifikasyonu ile % 98 lik saf 7-hidroksi-3-karboksikumarin **7**, adi süzmeyle yaklaşık % 85 verimle elde edilir [20].

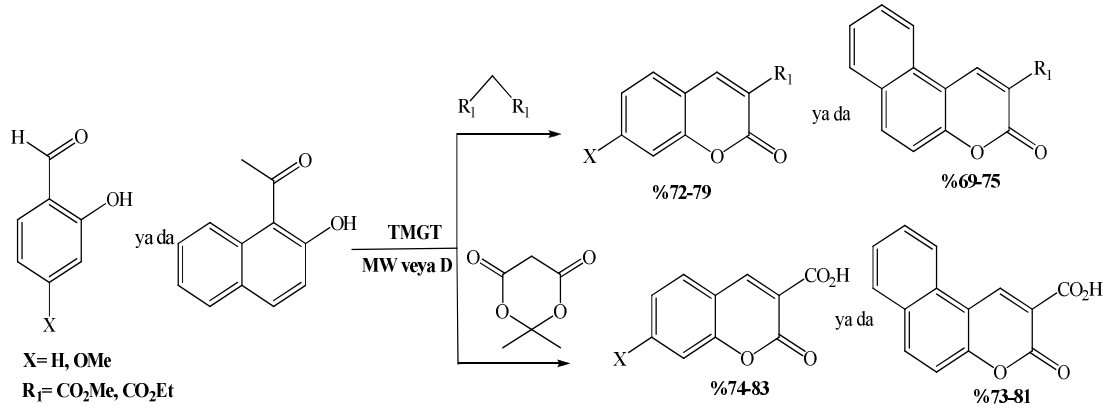


Şekil II.12 7-Hidroksi-3-karboksikumarin Sentezi İçin Reaksiyon Yolu

II.4.1.3 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetrametilguanidinyum Trifloroasetat İyonik

Sıvısında Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonu Yoluyla Kumarin Sentezi

1,1,3,3-N,N,N',N'-tetrametilguanidinyum trifloroasetat (TMGT) kullanarak kumarin 3-karboksilik asitlerin veya onların ester türevlerinin salisilaldehid gibi bir orto-hidroksiaril aldehidin kondenzasyonu veya 2-hidroksi-1-naptaldehid dialkilmalonat gibi aktiflenmiş β -dikarbonil C-H asitler veya klasik ısıtma şartları altında veya mikrodalga ışıma kullanarak Meldrum asidi ile sentezi için Knoevenagel reaksiyonu modifiye edilmeye çalışılmıştır (Şekil II.13) [21].



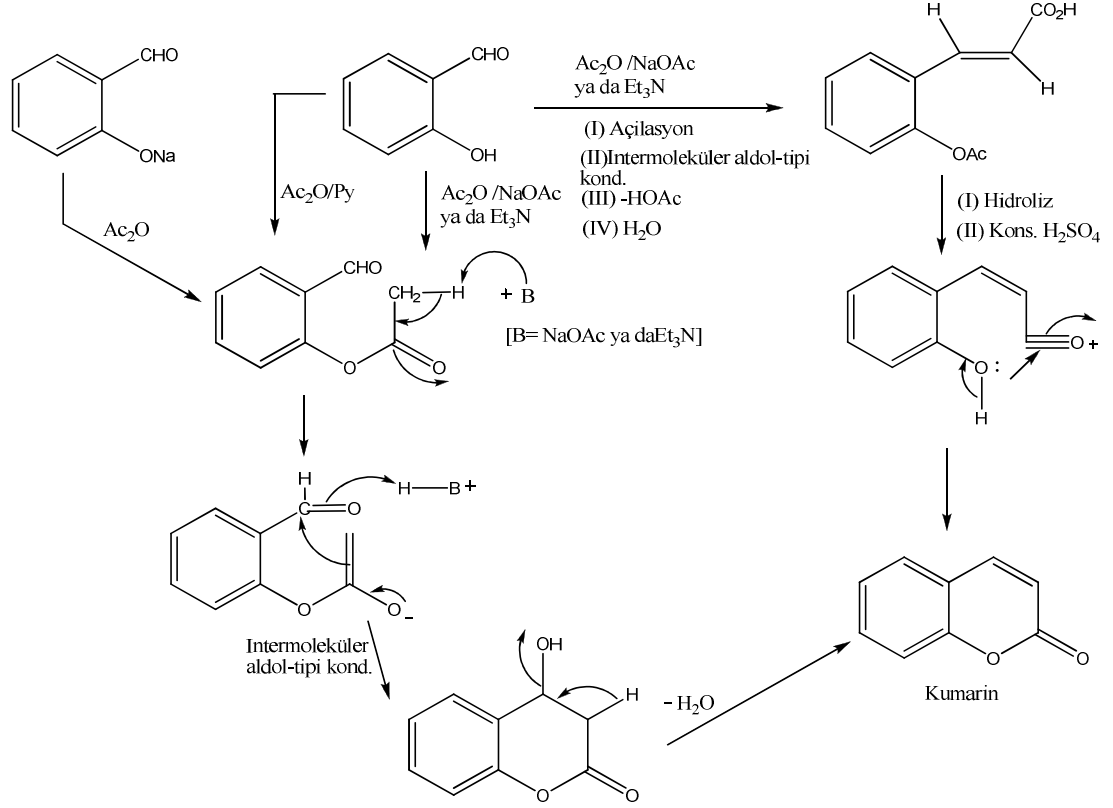
Şekil II.13 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetrametilguanidinyum Trifloroasetat İyonik Sıvısında Benzaldehit Türevleriyle Knoevenagel Reaksiyonu

II.4.2. Perkin Kumarin Sentezi

Perkin reaksiyonu ilk örneği kumarinin sentezi olmasına rağmen 1868' de Perkin' in kendisi tarafından Ac_2O ile salisilaldehidin sodyum tuzunun reaksiyonu ile kumarinin sentezlendiğini bildirmiştir ve daha sonra da erimiş sodyum veya potasyum asetat veya Et_3N varlığında salisilaldehidin reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar kumarin oluşumunun gerçek mekanizması açıkça izah edilmemiştir ve bu genel olarak kabul edilmiş Perkin reaksiyonunun intermoleküler mekanizmasıyla açıklamak zordur. Bu α,β -doymamış aromatik asitle birlikte Ac_2O ile salisilaldehidin intermoleküler normal aldol-tipi kondanzasyonla oluşturulabileceği düşünülmektedir. Oluşan bileşik trans-konfigürasyona sahiptir ve reaksiyon şartları altında laktonize etmek pek mümkün değildir [22].

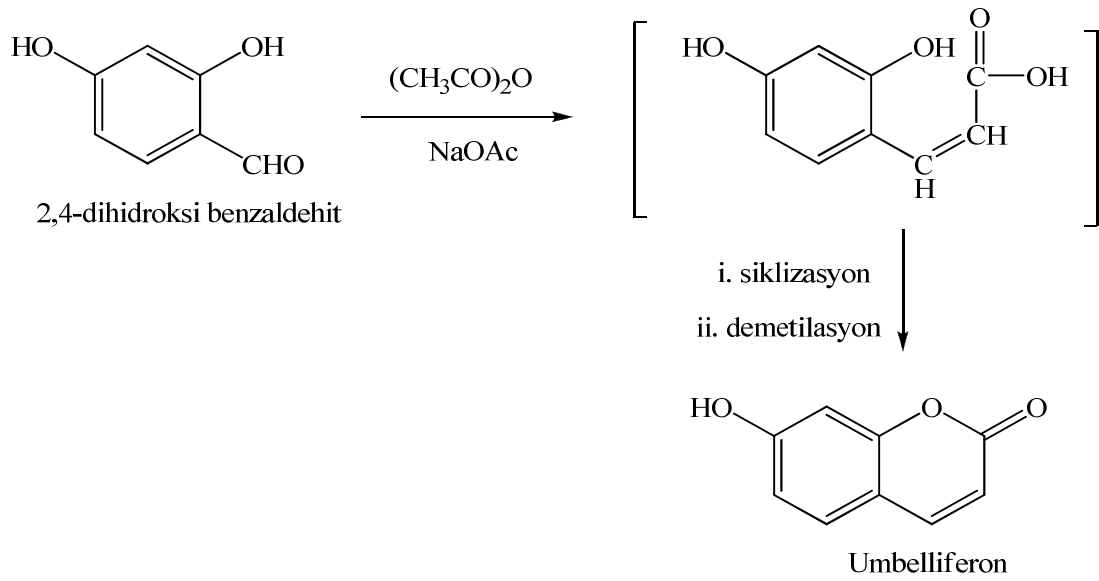
Later Crawford and Shaw, kumarin oluşumunu hem intramoleküler olarak hem de intermoleküler olarak gerçekleştirmişlerdir. Laktonizasyon önceden H_2O ve $HOAc$ eliminasyonu için yapılır. Onlar intramoleküler mekanizmayı destekleyici

bazı ikna edici kanıtlar elde etmişlerdir. Aşağıdaki reaksiyonda o-asetil kumarik asitin oluşumu ancak Perkin reaksiyonunun genel olarak kabul edilen intermoleküler mekanizmasıyla açıklanabilir.



Şekil II.14 Perkin Reaksiyonunun Kumarin Oluşum Mekanizması

α,β -doymamış karboksilik asit, benzer anhidridin sodyum veya potasyum tuzlarının varlığında alifatik anhidrid (asetik anhidrid gibi) ile ısıtıldığında aromatik aldehidlerle benzer sinnamik asit verir. Bu reaksiyonda bir o-hidroksibenzaldehid kullanılırsa benzer o-hidroksisinnamik asit siklizasyon oluşturur ve kumarin verir [23].



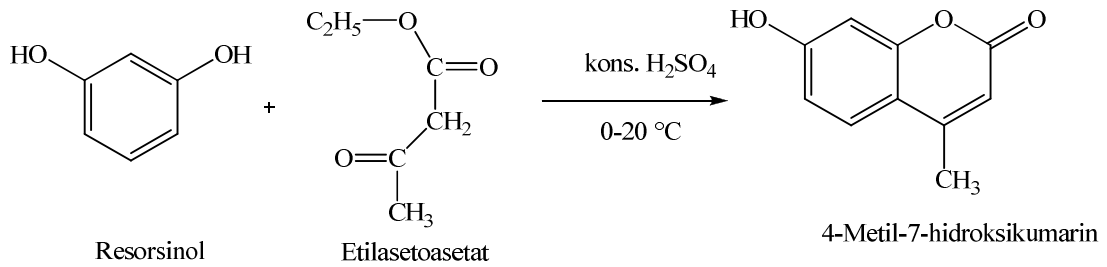
Şekil II.15 Umbelliferonun Perkin Reaksiyonu

II.4.3. Pechmann Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi

Pechmann reaksiyonu çok yaygın olarak kullanılan bir metottur çünkü reaksiyon basit başlangıç maddelerinin kullanımını içerir. Çeşitli asitler, bu reaksiyonu gerçekleştirmek için kullanılır. Geleneksel Pechmann reaksiyonu H_2SO_4 , HCl , CF_3COOH gibi asidik reaktiflerle katalizlenmiştir.

Geçmiş yıllarda InCl_3 , AlCl_3 , nBPC, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, ZrCl_4 , GaI_3 ve $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ gibi asidik iyonik sıvı olarak bilinen Lewis asitleri Pechmann reaksiyonlarını katalize etmek için kullanılmıştır. Fakat bu Lewis asitlerinin bazıları neme duyarlıdır ve elle dokunmada ve depolamada özel dikkat gerektirir. Bu metotların bazıları hala yüksek bir reaksiyon sıcaklığı veya uzun reaksiyon zamanına ihtiyaç duyar [24].

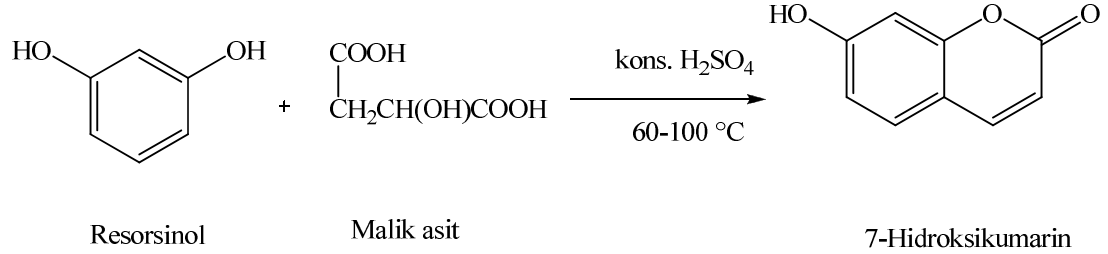
Konsantre sülfürik asit veya diğer kondanze ajanlarının varlığında β -ketoester veya malik asitle fenollerin kondenzasyonu benzer kumarin verir. Metot, etil asetoasetatla resorsinolün kondenzasyonu örneklerle anlatılmıştır [23].



Şekil II.16 4-Metil-7-hidroksikumarinin Pechmann Reaksiyonuyla Sentezi

2-metilasetoasetat ya da etil benzoil asetatın(etilasetoasetatın yerine) kullanımı ile 4-fenil veya 3,4-dimetil kumarin elde edilir.

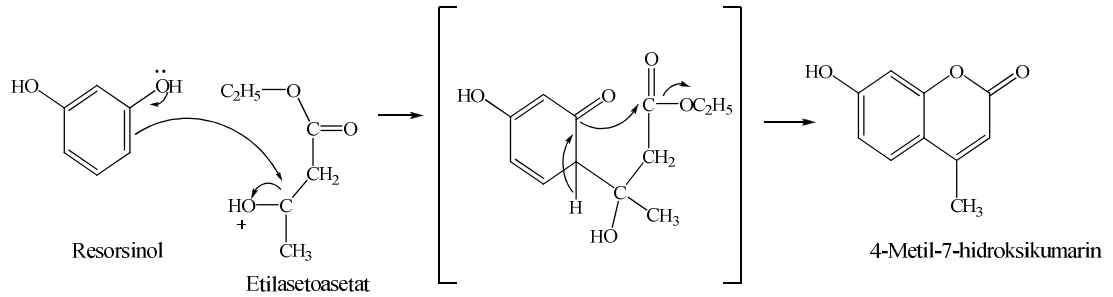
Bazı kumarinler, piron halkasında hiç sübstituent olmaksızın konsantre sülfürik asit varlığında malik asitle fenollerin kondenzasyonu ile hazırlanır.



Şekil II.17 7-hidroksikumarinin Pechmann Reaksiyonu ile Sentezi

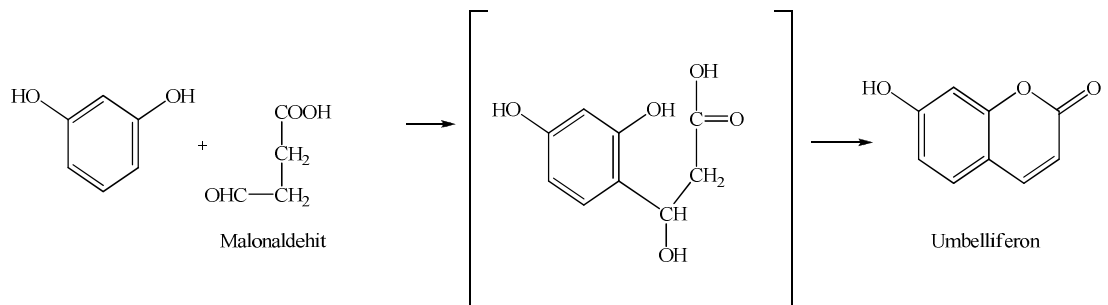
Mekanizma

β-ketoesterlerle reaksiyon durumunda, reaksiyon kumarin vermesi için siklik ve dihidratlar olan β-hidroksiesterin oluşumu ile ilerler.



Şekil II.18 4-Metil-7-hidroksikumarinin Pechmann Kondenzasyonu ile Sentezinin Mekanizması

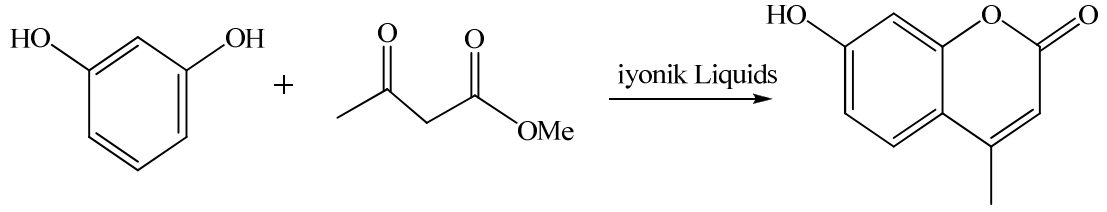
Benzer kumarin vermesi için fenollerle reaksiyon veren malik asit yerine malonaldehit kullanılırsa da aynı ürün oluşur [23].



Şekil II.19 Umbelliferonun Malonaldehit ve Resorsinol ile Sentez Reaksiyonu

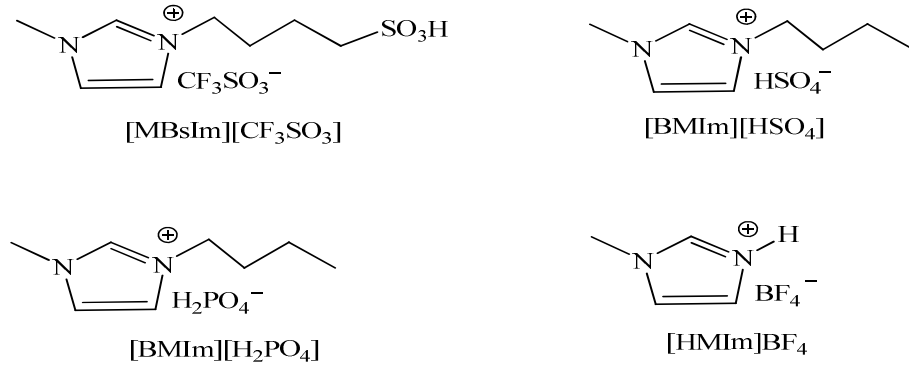
II.4.3.1. Çözücüsüz Şartlar Altında Non-kloroalüminat Asid İyonik Sıvılarda

Pechmann Reaksiyonu



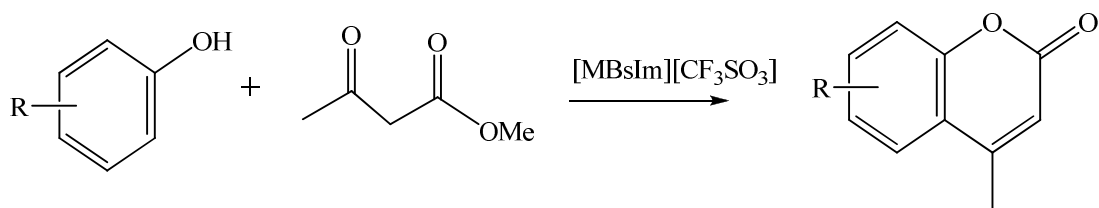
Şekil II.20 Farklı İyonik Sıvılarda Resorsinol ve Metil asetoasetatla Pechmann Reaksiyonu

Pechmann kondenzasyonu, resorsinol ve metil asetoasetat arasında 80 °C de çözücüsüz şartlarda gerçekleşir. Reaksiyonda [MBsIm][CF₃SO₃], [BMIm][HSO₄], [BMIm][H₂PO₄] ve [HMIm]BF₄ içeren dört non-kloroalüminat asidik iyonik sıvı kullanılmıştır (Şekil II.21).



Şekil II.21 Pechmann Kondenzasyonunda Kullanılan Dört Non-kloroalüminat Asidik İyonik Sıvı

Dört non-kloroalüminat asidik iyonik sıvı, çözücüsüz şartlar altında fenollerin Pechmann kondenzasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. Hava ve neme dayanıklı olan non-kloroalüminat asidik iyonik sıvı asidik şartlarda uygulanmış ve bu nedenle geliştirilmiştir [25].

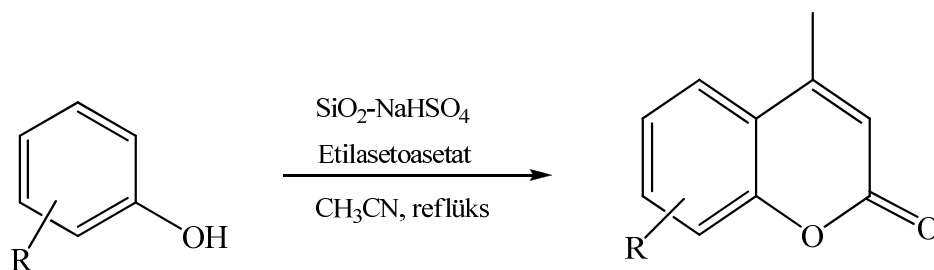


Şekil II.22 [MBsIm][CF₃SO₃] İyonik Sıvısında Fenol ve Metil asetoasetatın Pechmann Reaksiyonu

II.4.3.2. Etil Asetoasetat ile Fenollerin Pechmann Kondenzasyonu Yoluyla Kumarinlerin SiO₂-NaHSO₄ Katalizli Sentezi

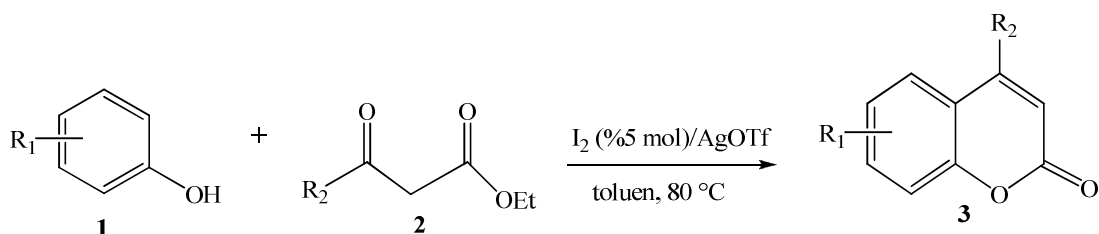
Katalizörün Hazırlanışı:

Katalizör destile edilmiş suda NaHSO₄.H₂O'nun bir çözeltisiyle silikagelin karıştırılmasıyla hazırlanır. Elde edilen karışım, silikagelin yüzeyinde NaHSO₄ı absorbe etmek için 30 dakika boyunca karıştırılır [24].



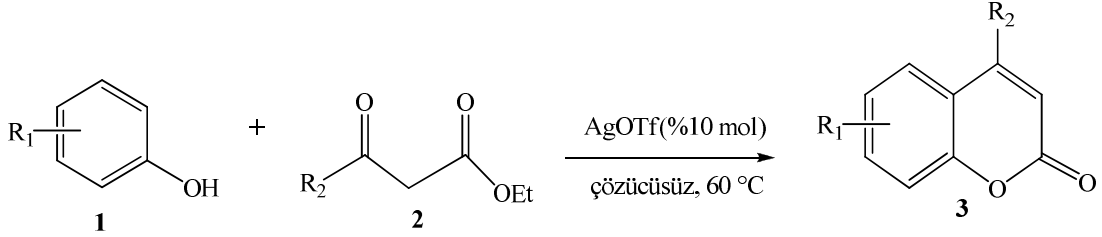
Şekil II.23 Etil Asetoasetat ile Fenollerin SiO₂-NaHSO₄ Katalizli Pechmann Reaksiyonu

II.4.3.3. Moleküler AgOTf veya İyotla Katalizlenen Pechmann Reaksiyonu Yoluyla Kumarin Sentezi



Şekil II.24 Moleküler İyotla Katalizli Fenol (1)'ün β-keto esterlerle (2) Reaksiyonu

Metal tuzlarının serisi, 60 °C de çözücüsüz şartlar altında Şekil II.25 de gösterilen reaksiyonlar için kolayca uygulanabilir. Çeşitli metal tuzları arasında bu dönüşüm için çalışılmıştır. AgOTf de reaksiyon için aktif bulunmuştur. Bu proses, çeşitli fenollerin **1** ve β-keto esterlerin **2** 60 °C de AgOTf nin % 10 u kullanılarak gerçekleştirilir (3-10 saat).



Şekil II.25 AgOTf ile Katalizli Fenol (1)'ün β-keto esterlerle (2) Reaksiyonu

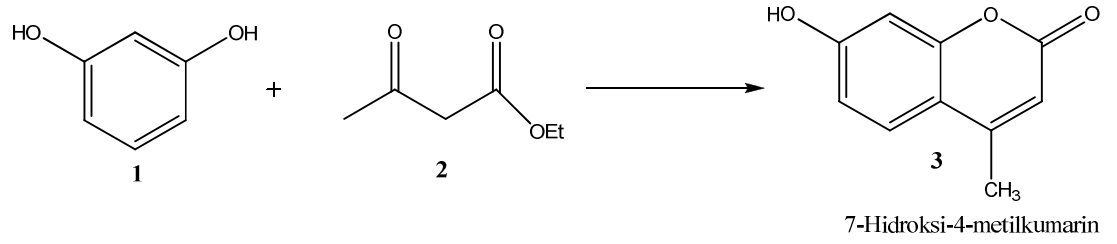
Katalizör (metot A; iyot, %5 mol; metod B: AgOTf, %10 mol) bir hava atmosferinde (metot A: toluen, 80 °C; metod B: solventsiz, 60 °C) fenol 1 ve β-keto esterin 2 karışımına eklenir [26].

II.4.3.4. Katalizör olarak Nafion Reçine/Silika Nanokompozitleri Kullanarak Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksi kumarinlerin Sentezi

Pechmann reaksiyonu ile kumarinlerin geleneksel sentezinde katalizör olarak derişik sülfürik asit kullanılır. Bu proses daha uzun reaksiyon zamanına ihtiyaç duyar ve korozyon problemlerinin ortaya çıktığı ürünlerin oluşumuna yol açar. Bu reaksiyonlar üzerinde heterojen katalizli sentez yolları ve çevreye zarar vermeyen alternatifler bulmak için birçok deneme yapılmıştır. Avantajlı oldukları düşünülen heterojen asit katalizleri korozyonu indirgeyerek kontaminasyonu minimize etmektedir. Nafion H, H-BEA Zeolit, Amberlisit 15 ve diğer katı asitler Pechmann reaksiyonunda bu amaçla kullanılmaktadır. Örneğin; toluen içinde Zeolit H-BEA üzerinde gerçekleşen rezorsinol (1) ve etilasetoasetatın Pechmann reaksiyonundan 7-hidroksi-4-metilkumarin oluştuğunu ilk defa Bekkum ve arkadaşları ispatlamışlardır [27].

Toluendeki Pechmann reaksiyonu için yeni keşfedilen alternatif bir kataliz Nafion Reçine/Silika nanokompozitleridir. Saf nafion hidrofilik bölgeler kadar iyi (-SO₃H) hidrofobikliğe sahip (-CF₂-CF₂-) çok yüksek derecede sülfonik asit gruplu bir iyonomerdir. Şişmenin olmadığı solventlerde ya da gaz fazında bu maddenin

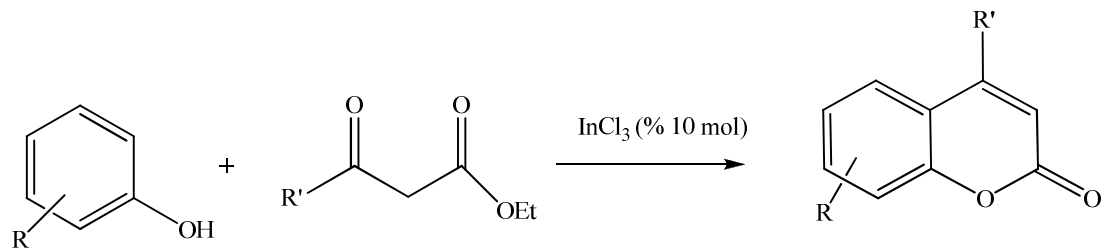
aktivitesi yüzey alanının düşük olmasından dolayı azdır. Bu durum bir asit katalizi olarak saf nafionun kullanımını kısıtlamıştır [27].



Şekil II.26 Resorsinol ile Etilasetoasetatın 7-Hidroksi-4-metilkumarin Sentezi Reaksiyonu

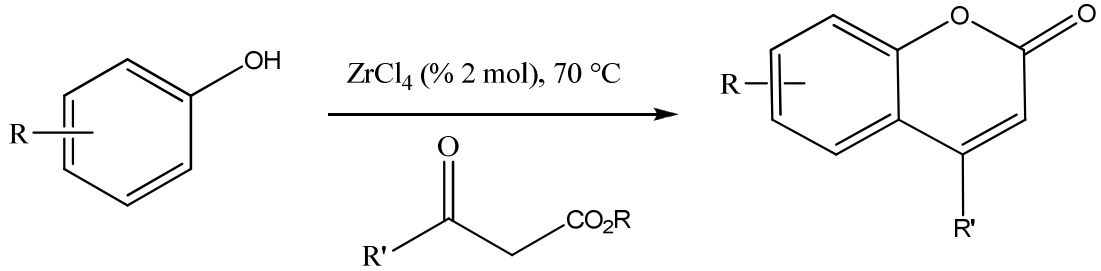
II.4.3.5. İndiyum (III) Klorür Katalizi Kullanılarak Von Pechmann Reaksiyonu ile 4-Süstitüe Kumarinlerin Sentezi

von Pechmann reaksiyonu kumarinlerin sentezinde kullanılan basit ve önemli bir metottur. Klasik olarak proses çeşitli belirteçlerin varlığında fenoller ile β ketoesterlerin kondensasyonundan oluşmaktadır ve iyi verimde 4-süstitüe kumarinleri verir. von Pechmann reaksiyonunda sülfürik asit, alüminyum klorür, fosfor pentaoksit, trifloroasetikasit ve daha pek çok asit katalizi kullanılmıştır. Bazı durumlarda süstitüe fenoller, β -ketoesterler ile asit katalizlerinin karışımı 150 °C'nin üzerine ısıtılmış ve izole edilen kumarinlere ek olarak kromonlar gibi istenmeyen yan ürünler de oluşmuştur. InCl_3 kararlı oluşundan ve sulu solventlerdeki reaktivitesinden dolayı Friedel Craft reaksiyonu, Diels-Alder ve Aldol kondensasyonu gibi çeşitli kimyasal dönüşümlerde güçlü Lewis asit katalizörü olarak kullanılmıştır. InCl_3 ile olan Pechmann kumarin sentezi fenol ile β -ketoesterlerin (etilasetoasetat, etil 4,4,4-trifloroasetoasetat, etil 4-kloroasetat) kondensasyonunu içermektedir [28].



Şekil II.27 InCl_3 Katalizi ile Fenol ve β -Ketoesterden von Pechmann Kumarin Sentezi

II.4.3.6. $ZrCl_4$ -katalizli Pechmann Reaksiyonu: Çözücüsüz Şartlarda Kumarinlerin Sentezi



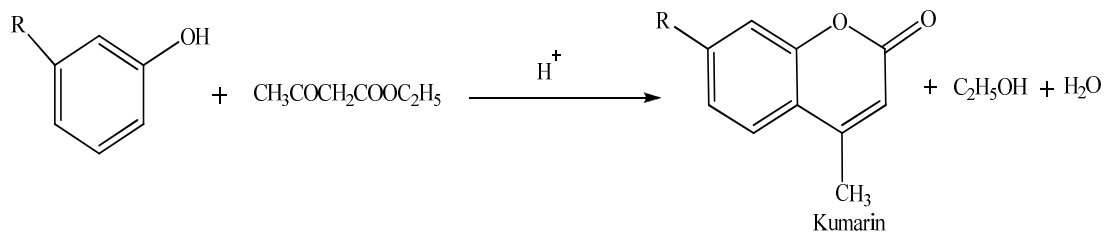
Şekil II.28 Fenol ve β -keto esterlerin $ZrCl_4$ -katalizli Pechmann Reaksiyonu

Fenol ve β -keto esterlerin $ZrCl_4$ -katalizli Pechmann kondenzasyonu yoluyla kumarinlerin sentezi için etkili ve basit bir metottür.

Bu metotta 8 dakika boyunca 70 °C de çözücüsüz şartlarda % 2 mol $ZrCl_4$ ün varlığında etil asetoasetatla resorsinolün muamelesi, % 95 verimle 7-hidroksi-4-metil kumarin verir [29].

II.4.4. Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi

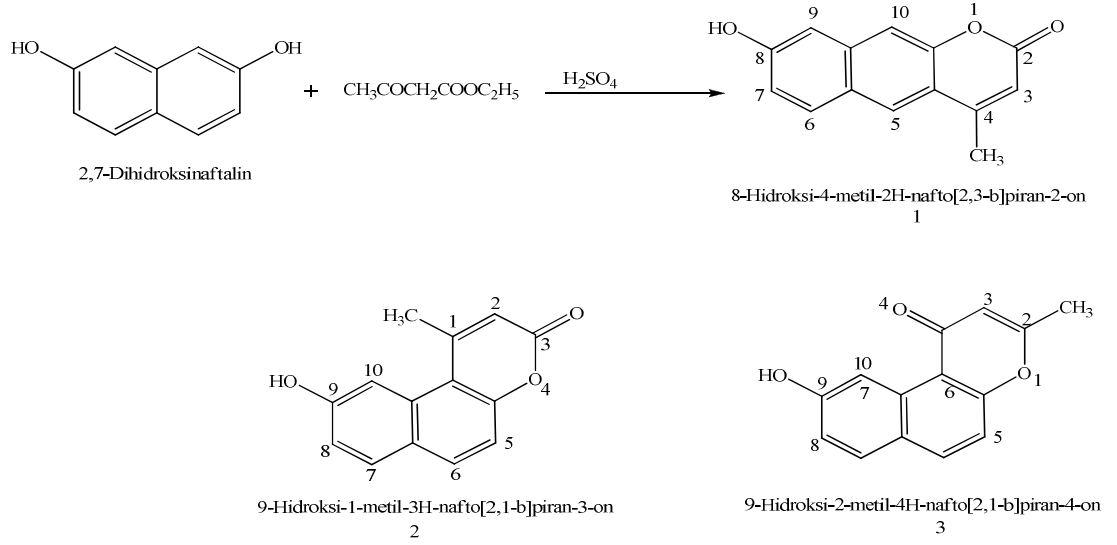
Pechmann ve Duisberg sülfürik asit varlığında β -ketoesterler ile fenollerin kondanse olduklarını tespit etmişlerdir. Bu reaksiyon piron halkasına süstitüe olan çeşitli kumarin türevlerinin sentezinde kullanılmıştır. Örneklerin hepsinde sülfürik asit kondensasyon ajanı olarak davranmaktadır [30].



Şekil II.29 Pechmann-Duisberg Kumarin Sentezi

Sülfürik asit çözeltisi varlığında 2,7-dihidroksinaftalin ve etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg kondensasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buu-Hoi ve Lavit kondensasyon ajanı olarak kuru HCl kullandığında açılal benzokumarin (2) sentezlemişlerdir. Pardanani ve Sethna % 80 H_2SO_4 ile lineer

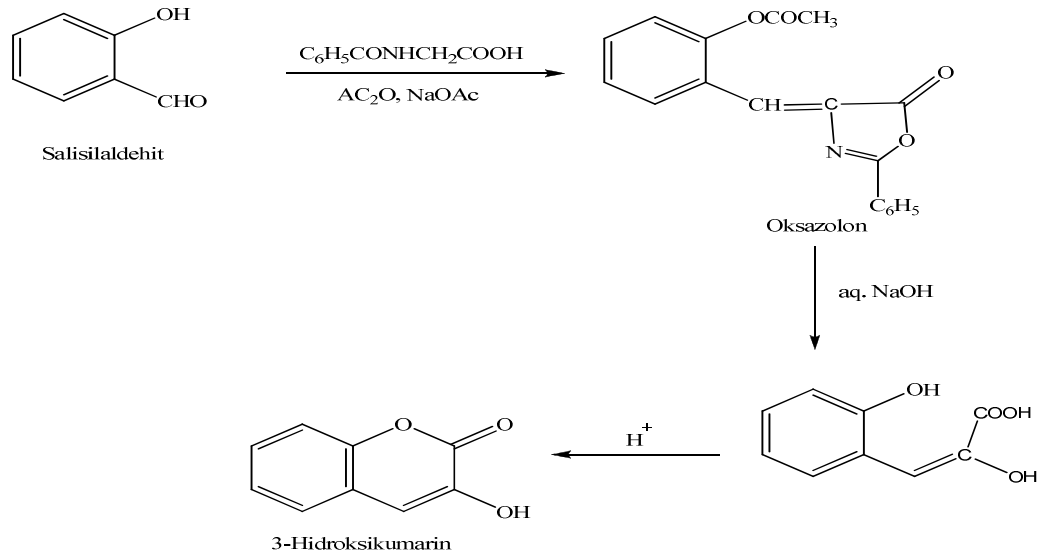
benzokumarin (1)'i sentezlemişler, benzer bir grupta difenileter ile reflüks sonucu benzokromon (3)'ü bulmuşlardır [30].



Şekil II.30 2,7-Dihidroksinaftalin ve Etilasetoasetatın Pechmann-Duisberg Kondensasyon

II.4.5. Oksazolon Metoduyla Kumarin Sentezi

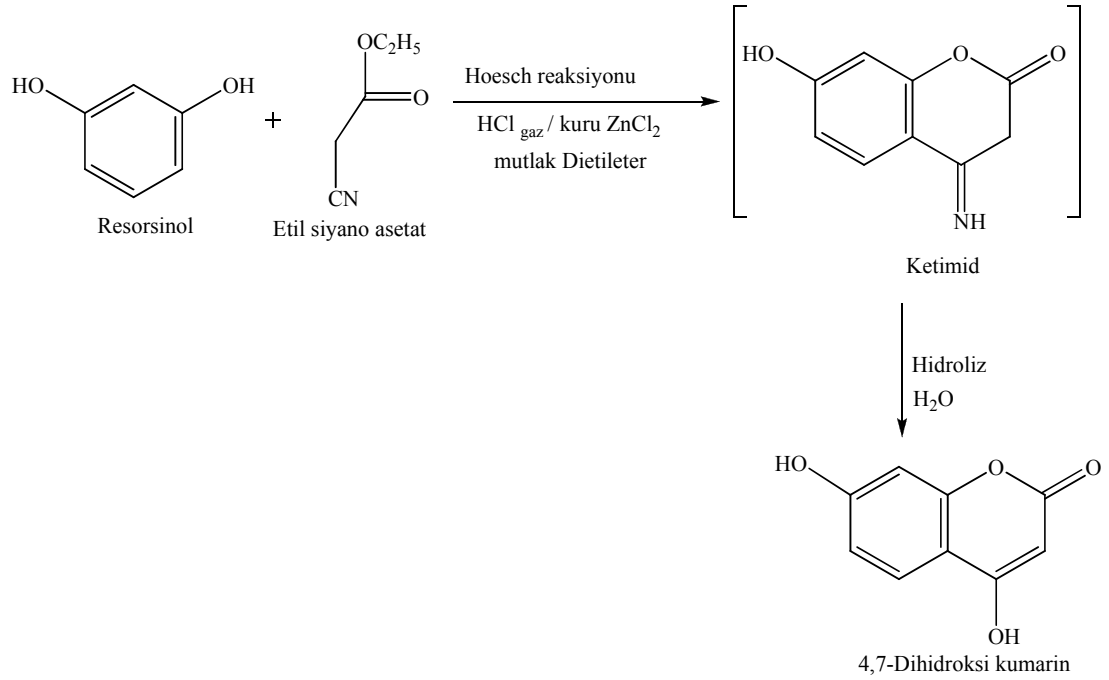
Bu metot 3-hidroksikumarinlerin sentezi için kullanılır. Bu metotta bir o-hidroksibenzaldehid, asetik anhidrid ve sodyum asetatın varlığında hippurik asitle ısıtıldığında oksazolonu verir [23].



Şekil II.31 3-Hidroksikumarinin Oksazolon Metoduyla Sentez Reaksiyonu

II.4.6. Houben Hoesch Kumarin Sentezi

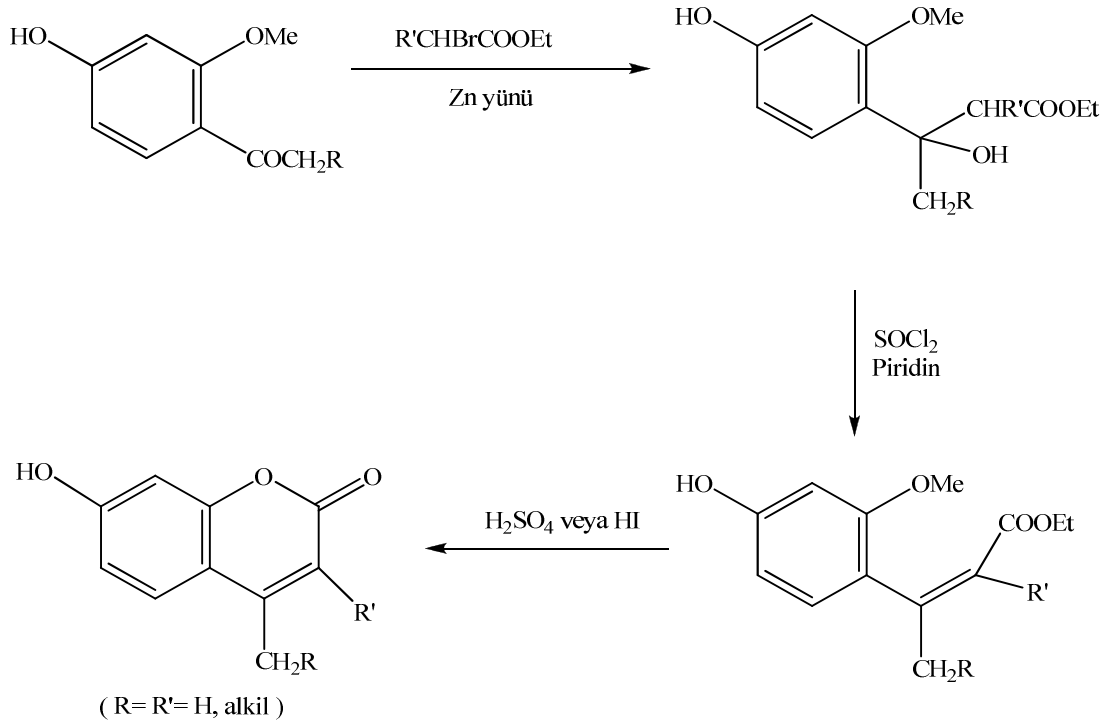
Etilsiyanoasetatla bir fenolün Hoesch reaksiyonu, ketimid ara ürününün hidroliziyle 4-hidroksikumarini verir [23].



Şekil II.32 4,7-Dihidroksi kumarinin Hoesch Reaksiyonuyla Sentezi

II.4.7. Reformatski Kumarin Sentezi

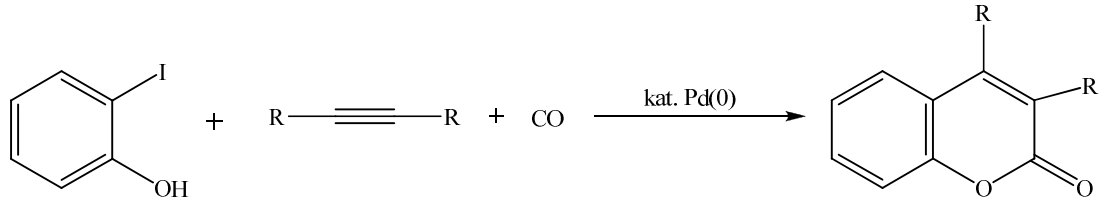
Reformatski ajanları, benzer α -bromoesterler susuz şartlar altında kuru benzende iyotun bir tutamı ve çinko yünüyle ısıtılarak hazırlanır ve son olarak sülfürik asit ilave edilerek kumarin elde edilir. Bu reaksiyon şartları sonucunda 3,4-dialkil sübstitüentli kumarinler oluşur [31].



Şekil II.33 3,4-Dialkil Sübstütü Kumarin Sentezi

II.4.8. o-İyodofenollerle İç Alkinlerin Paladyum–Katalizli Kumarin Sentezi

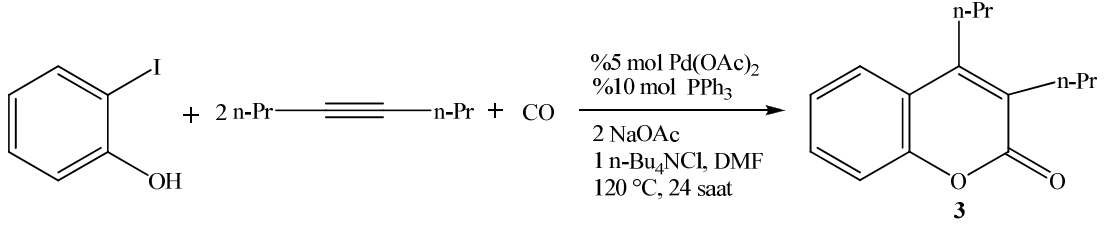
Sübstütü kumarinlerin bir çeşiti, 1 atm karbon monoksit ve iç alkinlerle o-iyodofenollerin paladyum katalizi bağlanmasıyla iyi bir verimde hazırlanmıştır. Paladyum-katalizli alkinlerin karbonilasyonu, diğer çalışmaların aksine iç alkin yerleşimi CO' nun yerleşimine bağlı oluşur.



Şekil II.34 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

1 atm karbon monoksit varlığında 4-oktin ve iyodofenolün reaksiyonu, 3,4-di-n-propilkumarin oluşumuyla sonuçlanır. İsoimerik 2,3-di-n-propilkromon saptanmamıştır fakat istenilen kumarinin verimi düşüktür. Optimal reaksiyon şartlarını bulmak amacıyla çeşitli reaksiyon parametrelerinin (baz, fosfin, klorür kaynağı, stokiyometri, sıcaklık vb.) etkisi üzerinde çalışılmıştır. Optimal reaksiyon şartları; 120 °C de 2 eşdeğer piridin, 1 atm CO, %5 mol Pd(OAc)₂, 5 eşdeğer alkin, 1

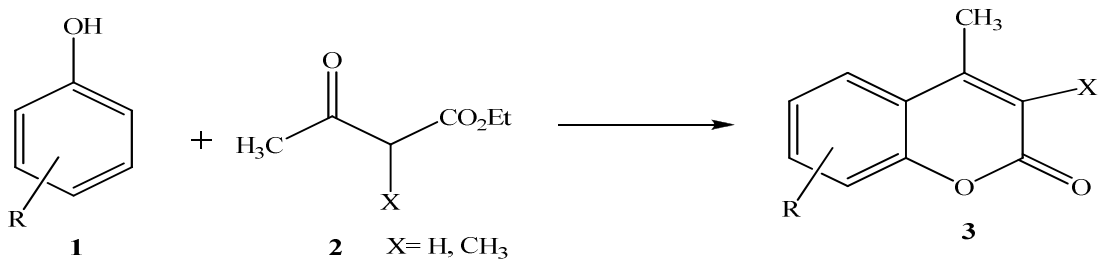
eşdeğer o-iyodofenol ve DMF’ de 1 eşdeğer n- Bu₄NCl olarak elde edilmiştir. Baz olarak piridinin kullanılması reaksiyonun başarısı için çok önemlidir. Kumarin **3** bileşiğinin düşük verimleri, sadece baz olarak inorganik bazlar veya tersiyer alkilaminler kullanıldığında elde edilmiştir. Karbon monoksitin 1 atmosferi reaksiyon için yeterlidir. Nitekim karbon monoksitin yüksek basınçlarda kullanımı, tanımlanamayan ürünlerin çok fazla sayıda oluşmasıyla sonuçlanır [32].



Şekil II.35 İç Alkinlerden Palladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

II.4.9. Well-Dawson Heteropoliasit Katalizi Kullanarak Kumarinlerin Solventsiz Sentezi

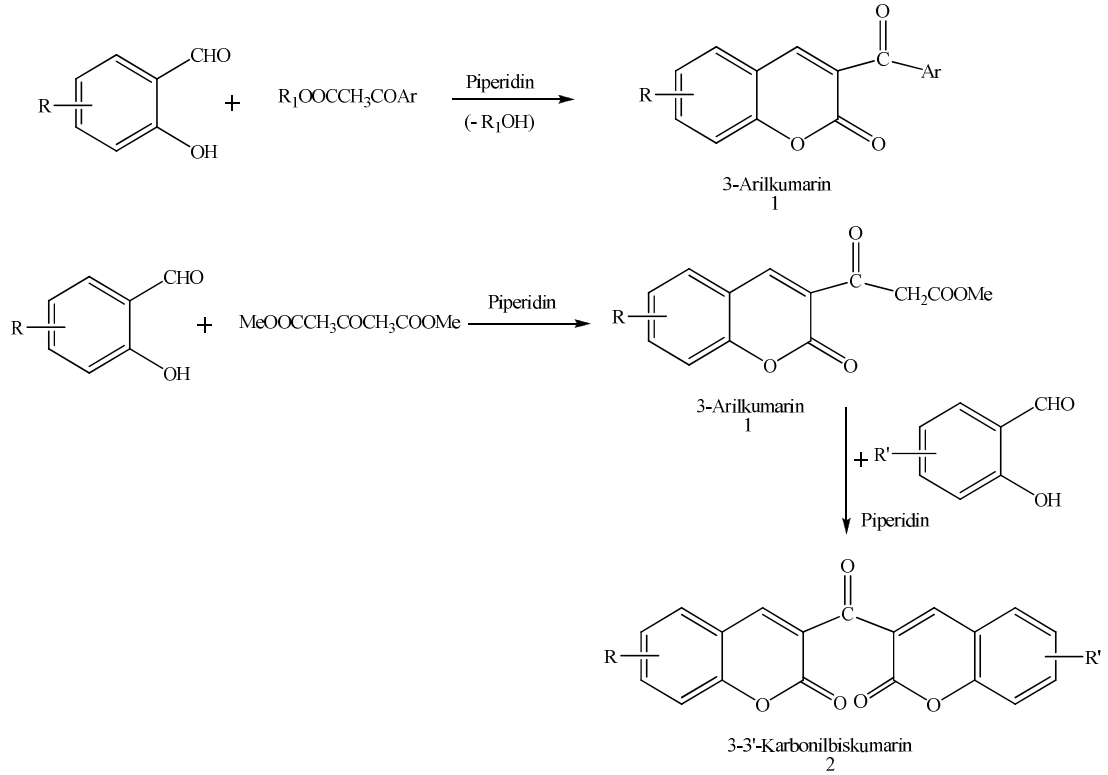
Heteropoliasitler, yararlı katı katalizlerdir, zira süper asidik özelliklere sahiptirler. Bu amaçla kumarinlerin sentezi için bir heteropoliasit olan Well-Dawson (WD) heteropoliasit katalizi (H₆P₂W₁₈O₆₂·24H₂O) kullanılmıştır. Reaksiyonda süstitüe fenoller (1) ve etilasetoasetatlar (2) ile çalışılmıştır. Sıcaklık, zaman, çözelti konsantrasyonu ve substrata göre (substrat olarak resorsinol kullanılmıştır) WD asit oranı kontrol edilmiştir. Deneyler fenol tükenene kadar solventsiz ve toluen solventi kullanılarak devam ettirilmiştir. Bu yöntem 4-süstitüe kumarinlerin hazırlanmasında kullanılan temiz ve hızlı bir yöntemdir. Hemen hemen bütün substratlar için reaksiyon zamanı klasik metotlardan farklı olarak şiddetli bir biçimde indirgenmiştir. Katalizör aktivitesinin yüksek oluşu, zamandan tasarruf, asit katalizinin geri kazanılması ve çevreye verdiği zararın düşük olmasından dolayı mükemmel bir yöntemdir [33].



Şekil II.36 Well-Dawson Heteropoliasit Katalizli Kumarin Sentezi

II.4.10. Ketokumarinlerin Sentezi

Ketokumarinler, salisilaldehid ile β -ketokumarinlerin kondenzasyonu sonucu oluşur. İnce polimer fimlerde triplet sensibilizatör olarak da kullanılırlar [34].



Şekil II.37 Ketokumarinlerin Sentezi

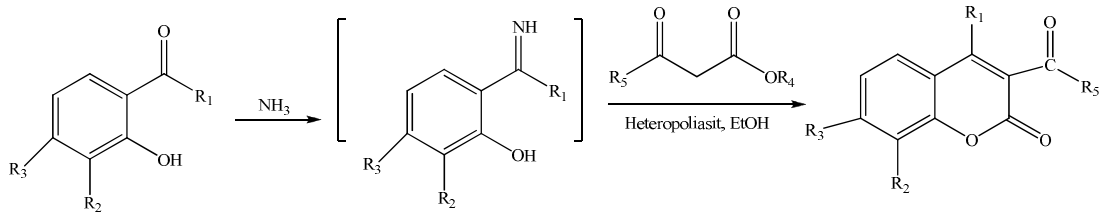
Aril grubu çeşitlidir; fenil, metoksifenil, siyanofenil gibi gruplar olabilir.

R=R' ise simetrik bileşik tek basamakta oluşur.

R $\neq$ R' ise asimetrik bileşik iki basamakta oluşur.

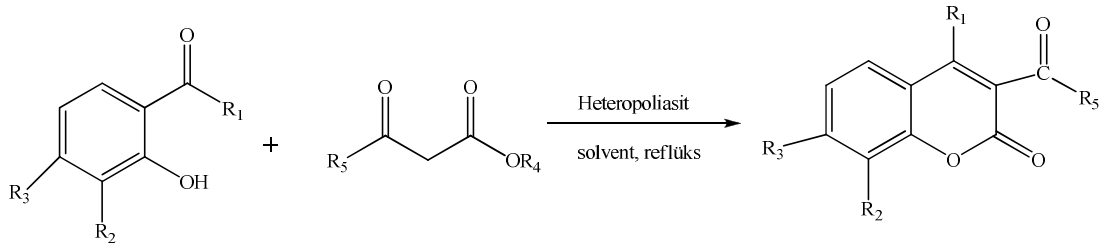
II.4.11. Heteropoliasitler Kullanarak Kumarin-3-Karboksilik Asitler ve 3-Asetil-Kumarin Türevlerinin Sentezi

Kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-asetil-kumarinler, orto-hidroksibenzaldehitler ve etilasetoasetat veya malonik asitten katalitik miktarda farklı bir heteropoliasitin (HPA) varlığında etanolde 2 saat reflüks edildikten sonra aşırı saflıkla birlikte yüksek bir verimle elde edilir. Daha az reaktif 1-(2-hidroksi-fenil)-etanon ketimin oluşması için amonyakla ilk olarak reaksiyona girer ve sonra 4-metilkumarin-3-karboksilik asitler ve 4-metil-3-asetil-kumarinler oluşturmak için etilasetoasetat veya malonik asitle kondanze olur [35].

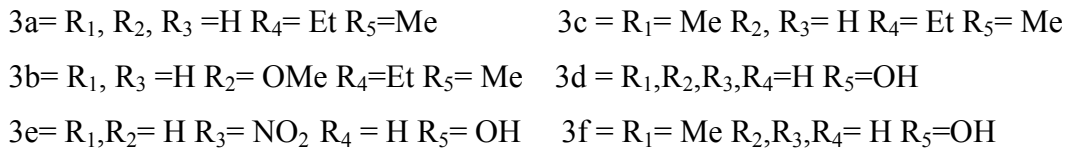


Şekil II.38 Ketimin Türevi Oluşturarak Heteropoliasitle Kumarin-3-karboksilik asit ve 3-Asetil-kumarin Türevlerinin Sentezi Reaksiyonu

Kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-asetil-kumarinler, $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$, $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ve $H_6[P_3W_{18}O_{62}]$ içeren HPA'ların farklı türlerinin katalitik miktarda 2-hidroksilbenzaldehit türevlerinin ve etilasetoasetat veya malonik asitin siklizasyonu ile sentezlenirler (Şekil II.39)[35].



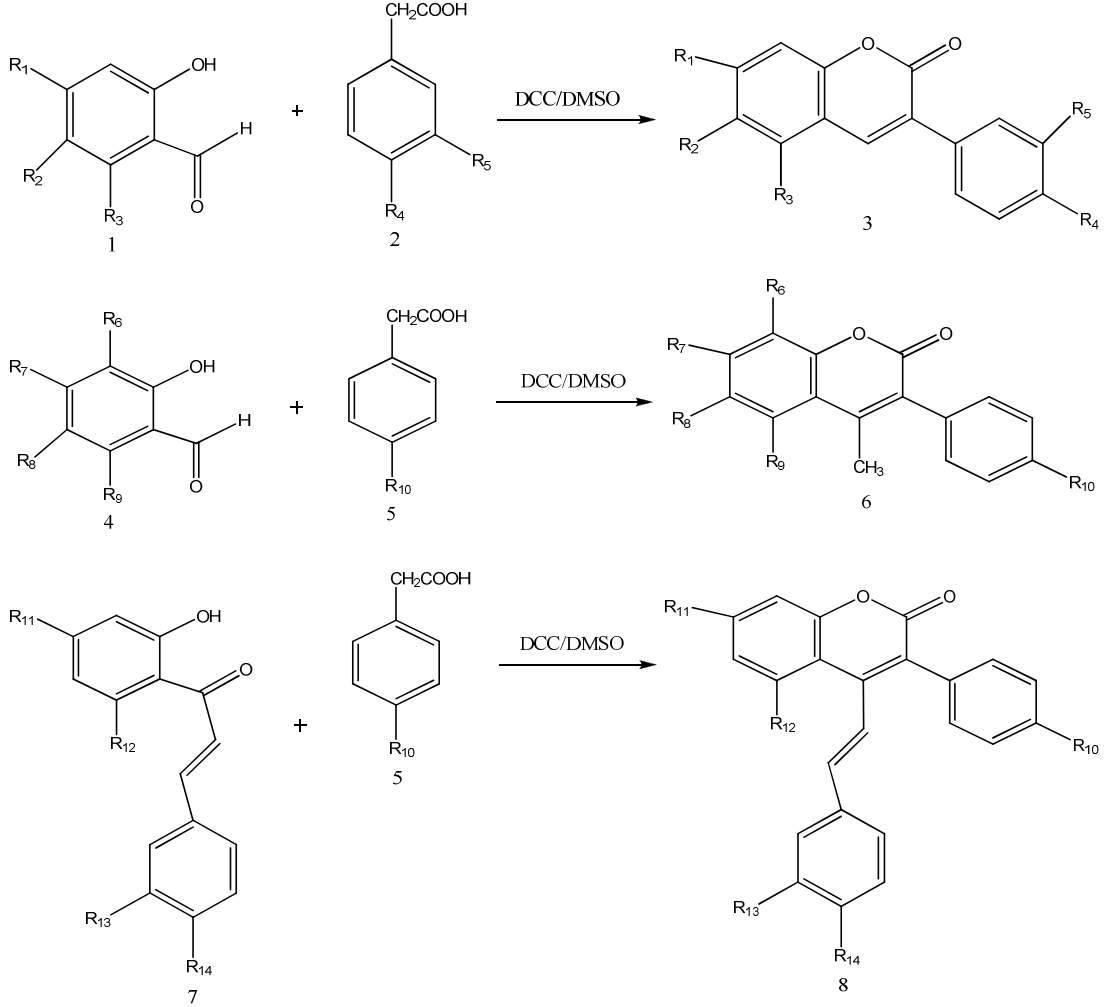
Şekil II.39 Heteropoliasitlerle Kumarin-3-karboksilik asitler ve 3-Asetil-kumarinlerin Genel Sentez Reaksiyonu



II.4.12. DCC/DMSO Kullanarak 3-Fenil, 4-Metil -3-fenil ve 3-Fenil-4-stiril Kumarinlerin Sentezi

Fenilkumarinler çeşitli metodlarla sentezlenmektedir, ancak Perkin metodu ile fenilasetikasit ve 2-hidroksibenzaldehidin direkt kondenzasyonu iyi verimde istenen ürünü vermemektedir. Bunun için 3-fenilkumarinlerin (3) sentezi, DMSO içinde disikloheksilkarbodiimid (DCC)'in varlığında fenil asetik asit ya da metoksi türevleri (2) ile 2-hidroksibenzaldehit (1) arasındaki reaksiyonla gerçekleşmektedir. 4-Metil -3-fenilkumarinler (6); susuz potasyum karbonat ya da faz transfer katalizi varlığında uygun bir solvent ortamında fenil asetil klorür (5) ve 2-hidroksiasetofenon'un (4)

reflüsü ile sentezlenmektedir. 2'-Hidroksikalkonlar (7) DCC/DMSO da; 4-metoksi türevi (5) ya da fenil asetik asit ile reaksiyona girdiğinde 3-fenil-4-stirilkumarinleri (8) vermektedirler [36].



Şekil II.40 DCC/DMSO Kullanarak 3-Fenil, 4-Metil-3-fenil ve 3-Fenil-4 stilrikumarinlerin Sentezi

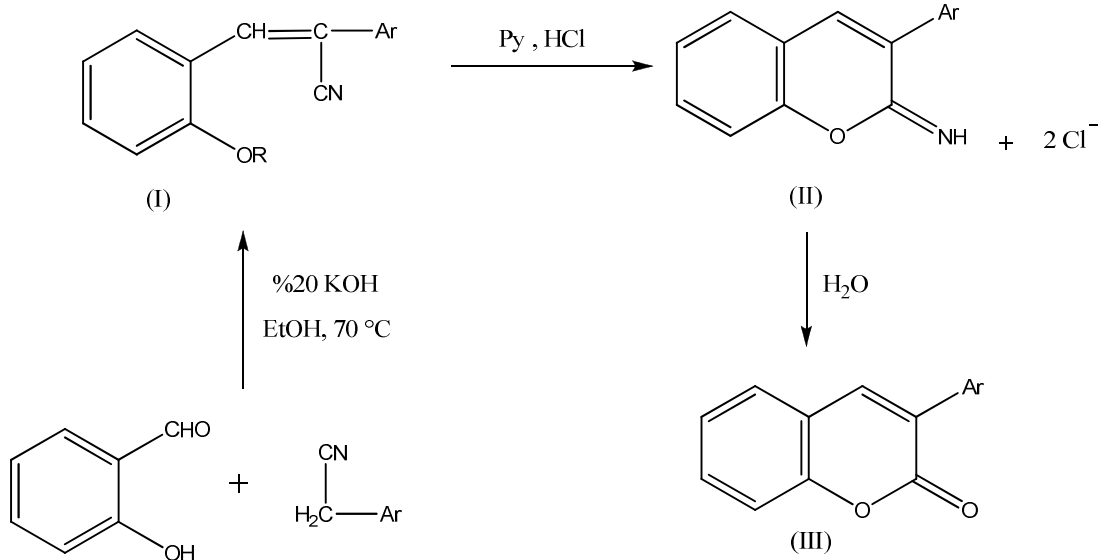
3-fenilkumarin (3) için; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ = H, CH₃

4-metil-3-fenilkumarin (6) için; R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ = H, CH₃

3-fenil-3-stirilkumarin (8) için; R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ = H, CH₃

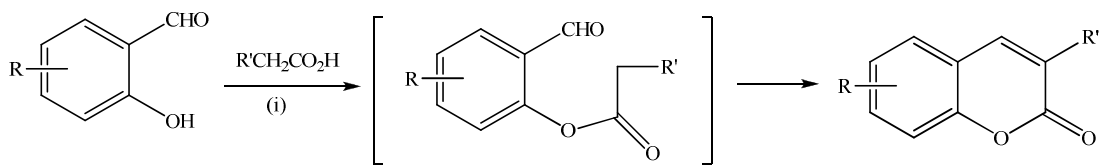
II.4.13. 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi

Orto-alkoksi süstitüenti taşıyan 1,2-diarilakrilonitril (I) kaynayan piridin hidroklorür ile imino-lakton ara ürünü (II) üzerinden kolayca 3-arilkumarinlere (III) dönüşmektedir. Bir ya da birkaç fenolik grup taşıyan yeni 3-aril ve 3-piridil kumarinler potansiyel spazmolitik ve ürikosürik ajan olarak farmakolojide kullanılmaktadır [37].



Şekil II.41 3-Aril ve 3-Piridil Kumarinlerin Sentezi

II.4.14. 3-Süstitüe Kumarinlerin Sentezi



Şekil II.42 3-Süstitüe Kumarinlerin Sentezi

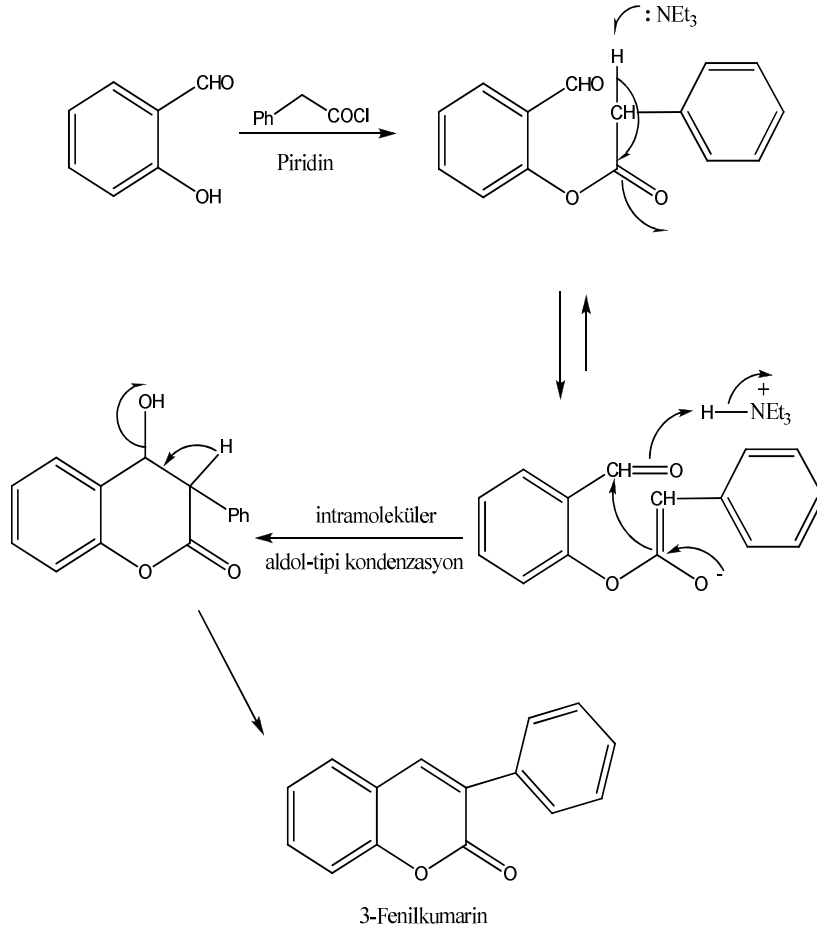
Reaktif ve şartlar : (i) 2-kloro-1-metilpiridinyum iyodür / (C₂H₅)₃N ün eşdeğeri ve CH₃CN, Δ, N₂.

Kristalize 2-kloro-1-metilpiridinyum iyodürün 2 eşdeğeri ve trietilaminin aşırısı içeren kuru CH₃CN'de hem salisilaldehit hem de fenilasetik asite bir test reaksiyonu uygulanmıştır. Reaksiyon 2 saat boyunca N₂ altında reflüks edildikten sonra istenen ürün elde edilmiştir. 3-Fenilkumarinler, % 81 verimle elde edilmiştir. 2-kloro-1-

metilpiridinyumun 2 eşdeğerinden az kullanımı ve kuru THF, dioksan veya DMF vb. diğer çözücülerde 3-fenilkumarinin düşük verimlerde elde edilmesiyle sonuçlanır [38].

Tablo II.3 3-Süstitüe Kumarinlerin Sentezindeki Süstitüentler ve Oluşan Ürünlerin Verimleri

	Ürün	R	R'	% Verim
1	1a	H	C ₆ H ₅	81
2	1b	H	4-MeOC ₆ H ₄	78
3	1c	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	91
4	1d	H	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	75
5	1e	H	2-thienil	68
6	1f	H	-OC ₆ H ₅	25
7	1g	H	-SC ₆ H ₅	75
8	1h	6-NO ₂	C ₆ H ₅	89
9	1i	6-Br	C ₆ H ₅	72
10	1j	7-NMe ₂	C ₆ H ₅	75
11	1k	7-NEt ₂	4-NO ₂ C ₆ H ₄	80
12	1l	6-NO ₂	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	91
13	1m	6-CHO	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	80

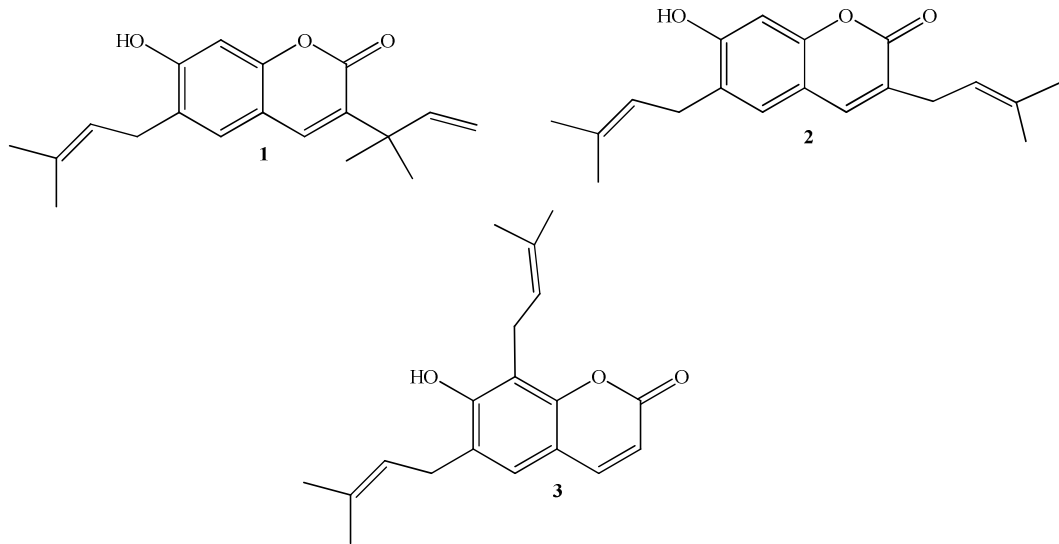


Şekil II.43 3-Fenilkumarinin Sentez Mekanizması [22]

II.4.15. Diprenillenmiş Kumarinlerin Tek Kap (One-pot) Sentezi:

Gravelliferon, Balsamiferon ve 6,8-Diprenilumbelliferon

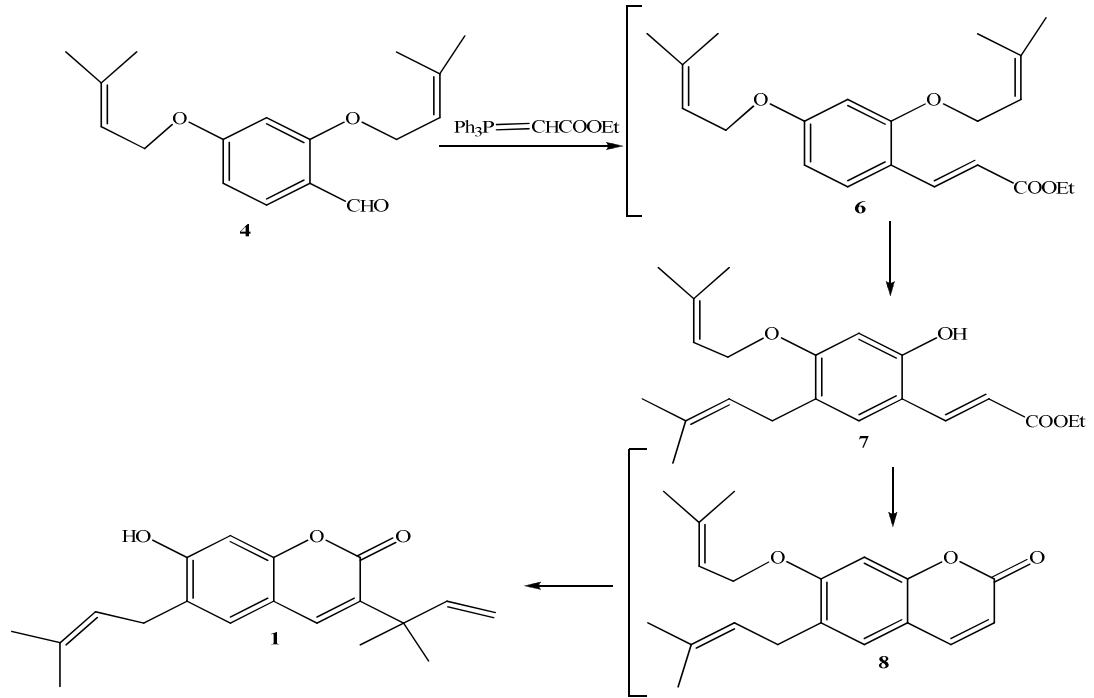
Cascade, domino veya tandem reaksiyonlar zaman, fiyat ve enerji kazanmak için birkaç adımda kompleks moleküler çalışmada önemli bir rol oynar. 2002’ de Schobert ve Gordon, biaktif heterosiklikler için domino Wittig ve perisiklik reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Taylor and Quesada bir tandem Horner-Wadsworth-Emmons olefinasyon/ Claisen düzenleme/hidroliz sırası bildirmişlerdir. Diels alder, elektrolitik oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla birleşme Wittig reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. 2,4-dipreniloksibenzaldehit **4** bileşiğinden, gravelliferon **1**, balsamiferon **2** ve 6,8-diprenilumbelliferon **3** bileşiklerinin doğal olarak oluşumu bir Cascade Wittig reaksiyon, double Claisen & Cope düzenlemesi uygulanarak one-pot sentezlenmiştir [39].



Şekil II.44 Gravelliferone **1**, Balsamiferone **2** ve 6,8-Diprenilumbelliferone **3** Bileşiklerinin Yapıları

Gravelliferon **1** için tüm bilinen sentetik yollarda, piran halkasında bir prenil grubunun girmesi için tek Claisen-Cope düzenleme kullanılır. İskelette iki prenil grubu bulunması iki ardışık Claisen-Cope düzenleme oluşturulursa gerçekleşebildiği savunulmuştur. **1** bileşiği için kısa bir yol geliştirilebilecektir. Böylece, etil sinnemat **6** bileşiğinin 2-preniloksi grubu, 7-preniloksi-6-prenil kumarin **8** yoluyla **1** bileşiğinin oluşumu sırasında sterik engellemeye bağlı olarak 4-preniloksi grubu

üzerine tercihli Claisen-Cope düzenlenmesine maruz kalır. 8 bileşiği gravelliferonun sentezi için iyi bilinen bir ara üründür (Şekil II.45) [39].

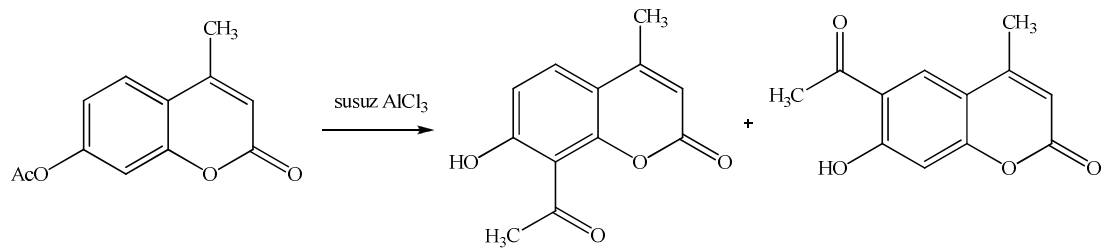


Şekil II.45 Gravelliferon İçin Sentetik Plan

II.5. KUMARİN TÜREVLERİNE UYGULANAN BAZI REAKSİYONLAR

II.5.1 Açıl- ve Formil- Kumarinler

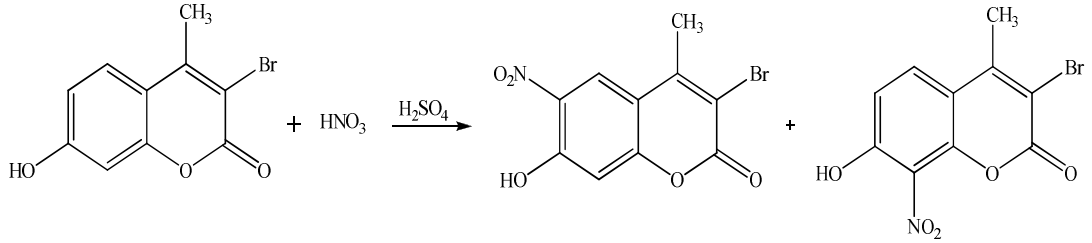
Friedel-Craft reaksiyonu ile asetil kumarin oluşturmak üzere, 7-Hidroksi ve 7-metoksi-4-metilkumarinlerin açılme reaksiyonu deneysel olarak gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte, 7-asetoksi-4-metil kumarine Fries göçü ile susuz alüminyum klorür katalizörlüğünde, az miktarda 7-Hidroksi-6-asetil- 4-metilkumarin ile beraber 7-hidroksi-8-asetil-4-metilkumarin elde edilmiştir [40].



Şekil II.46 Bazı Açıl- kumarinlerin Sentezi

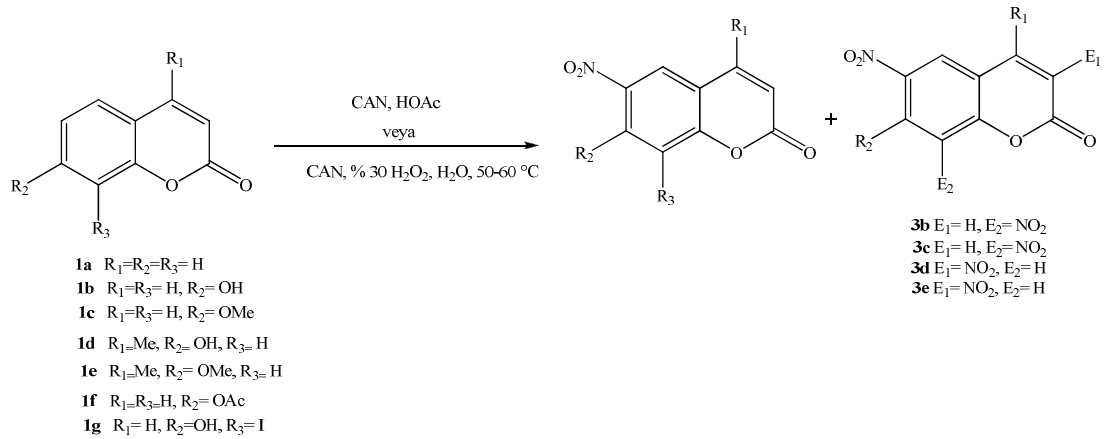
II.5.2. Nitrolama

Klasik nitrolama reaksiyonları ile kumarinlerin nitrolanması sonucunda ürünlerin izomerik karışımı elde edilmektedir [40].



Şekil II.47 7-Hidroksi-4-metil kumarinin Nitrolanma Reaksiyonu

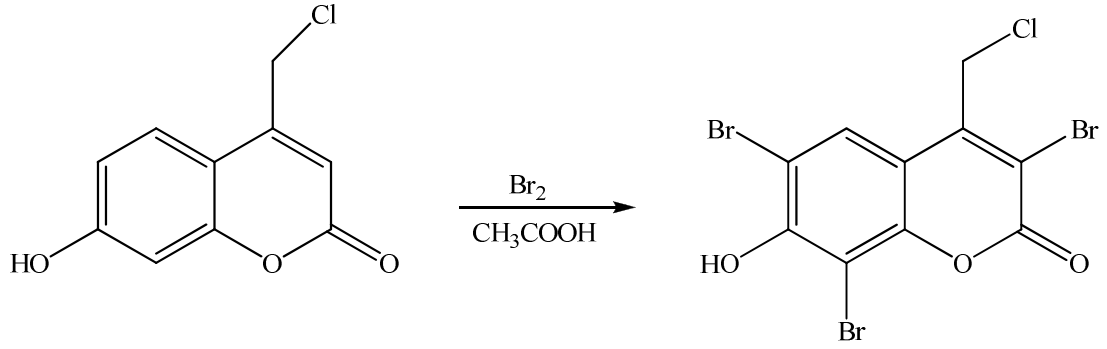
Kumarinlerin etkili olarak nitrolanması için yeni metotlar geliştirilmektedir. Yeni tip nitrolama reaktifi olan seryum(IV) amonyumnitrat (CAN) ile nitrolama reaksiyonu son zamanlarda geliştirilen yeni tip nitrolama yöntemlerinden biridir [41].



Şekil II.48 Bazı Kumarin Türevlerinin Seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) Reaktifi İle Nitrolanma Reaksiyonu

II.5.3. Halojenleme

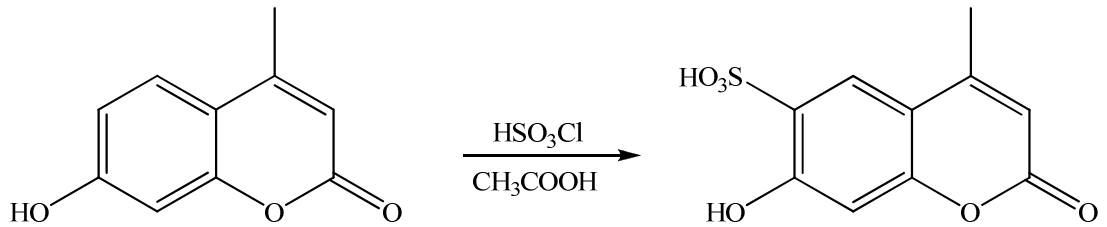
Kumarinlerin halojenleme reaksiyonlarında, halojen atomu ilk olarak kumarinin 3. pozisyonuna bağlandıktan sonra benzen çekirdeğine bağlanır [40].



Şekil II.49 4-Klorometil-7-Hidroksi kumarini Bromlama Reaksiyonu

II.5.4 Sülfolama

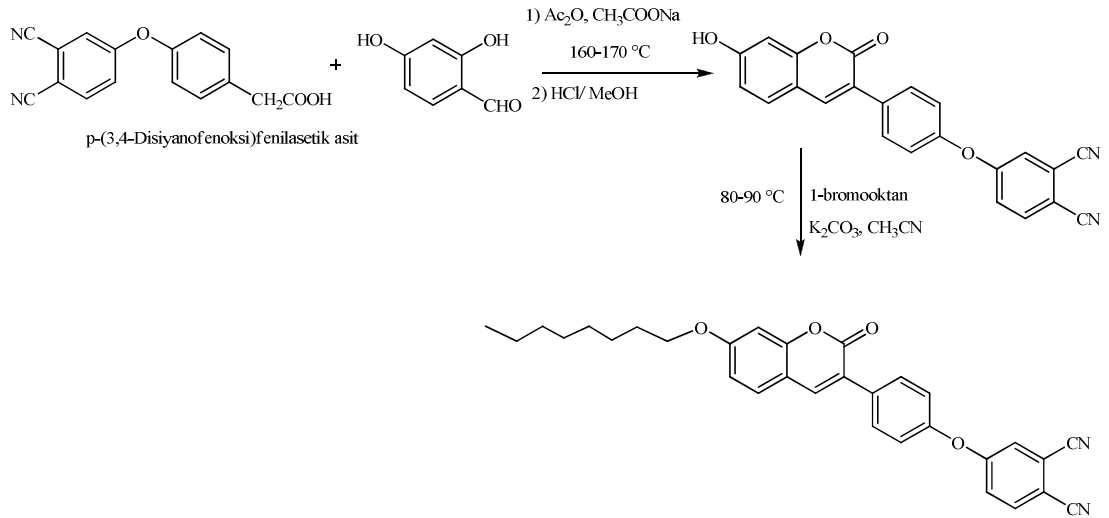
Kumarin sülfolama reaksiyonlarında sülfolama ajanı olarak genellikle klorosülfonik asit kullanılmaktadır. Kumarin türevlerinden, özellikle 7-Hidroksi kumarinlerin 6. pozisyonları sülfolamaya karşı en reaktif pozisyonudur. Bu reaktivite sırasını 3. ve 8. pozisyonları takip etmektedir. Diğer yandan, kumarin sülfonil klorürlerin oluşması için 8. pozisyonu uygun değildir. 7-Hidroksi kumarinlerde ise 6. pozisyonu 3. pozisyonundan daha reaktiftir. Kumarinlerin 100 °C ve altında sülfolanması ile monosülfo kumarin türevleri oluşmaktadır [40].



Şekil II.50 7-Hidroksikumarin Türevinin Sülfolanması

II.5.5. Alkilasyon

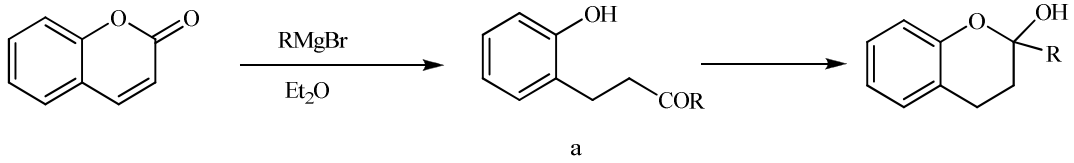
Kumarinlerin çözünürlüklerini arttırmak amacıyla, özellikle 7-hidroksikumarinlerde alkilasyon reaksiyonu ile zincir uzatma işlemi gerçekleştirilmiştir. 7-Hidroksi kumarinlerin alkilleme reaksiyonlarında alkilleme ajanı olarak genellikle 1-bromohekzan veya 1-bromooktan gibi uzun zincirli alkil halojenür bileşikleri kullanılmaktadır [42].



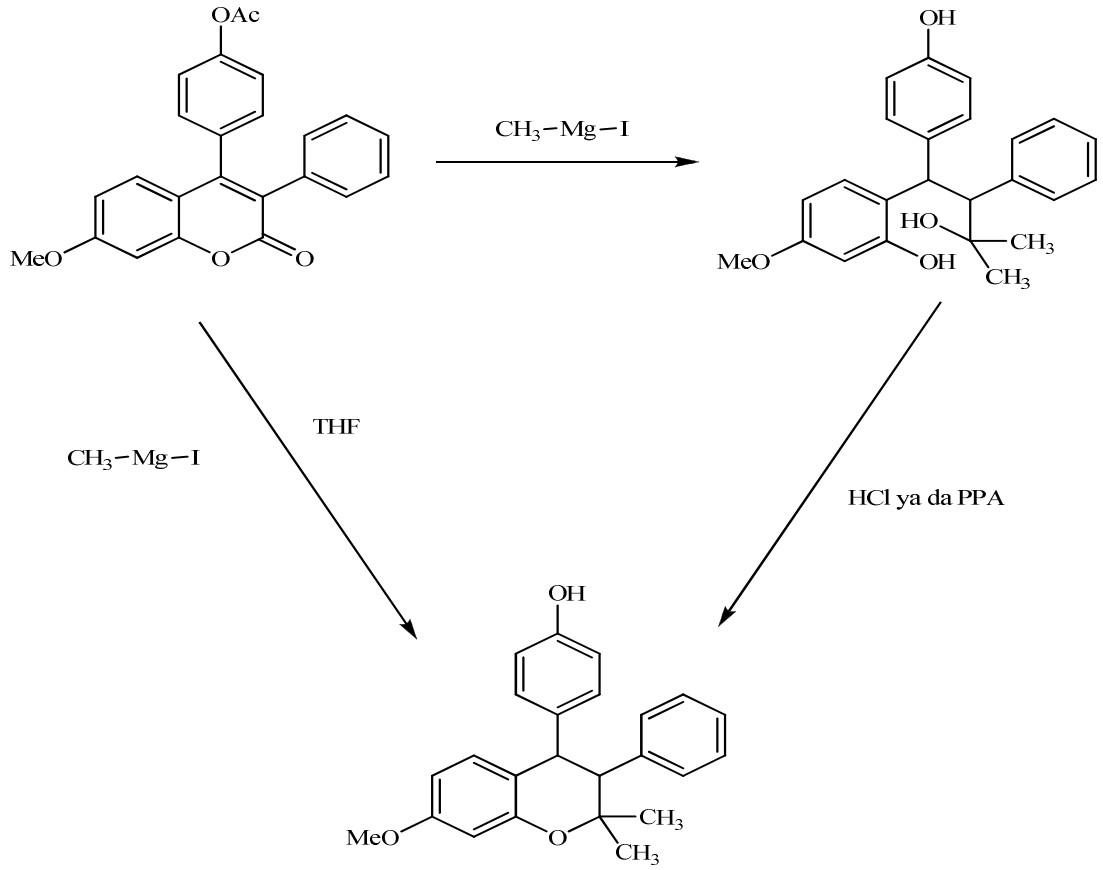
Şekil II.51 7-Hidroksi kumarinlerin Alkilasyon Reaksiyonu

II.5.6. Kumarinlerin Grignard Reaktifleri ile Muamele Edilmesi

Grignard reaktifleri ile kumarinler reaksiyona girdiklerinde, halka kapanması ile 2,2-dialkilkromanlar oluşturabilen karbinoller (a) elde edilir [40].



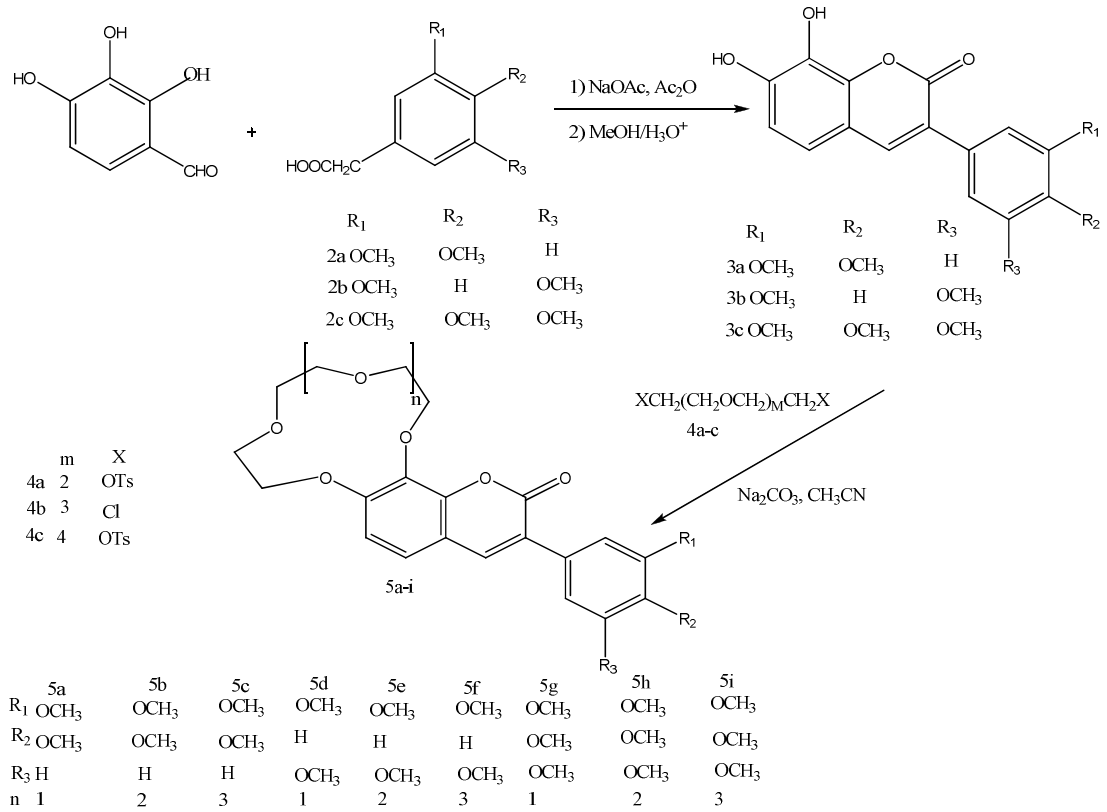
Şekil II.52 Kumarinlerin Grignard Reaktifi İle Karbinol (a) Üzerinden Kroman Oluşumu



Şekil II. 53 3-Fenil-4-(p-asetoksifenil)-7-metoksi kumarinin Grignard Reaksiyonu

II.5.7. Kumarinlerden Taç Eterlerin Sentezi

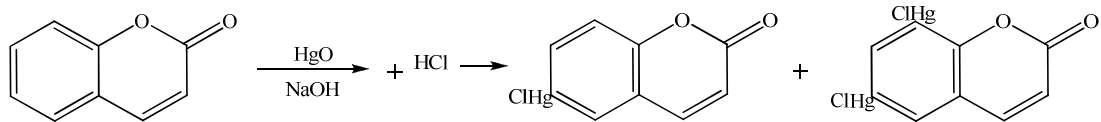
İlk kez Pederson tarafından tesadüfen keşfedilen taç eterler keşfedildiklerinden bugüne kadar sentetik olarak kullanıldıkları pek çok reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kumarin türevleri üzerinden taç eterlerin sentezi, o-dihidroksi kumarinlerin polietilen glikol ditosilat veya polietilen glikol diklorür ile alkali metal karbonat varlığındaki reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [43].



Şekil II.54 Kumarin Türevleri Üzerinden Sentezlenen Bazı Taç Eterler

II.5.8. Merkürasyon

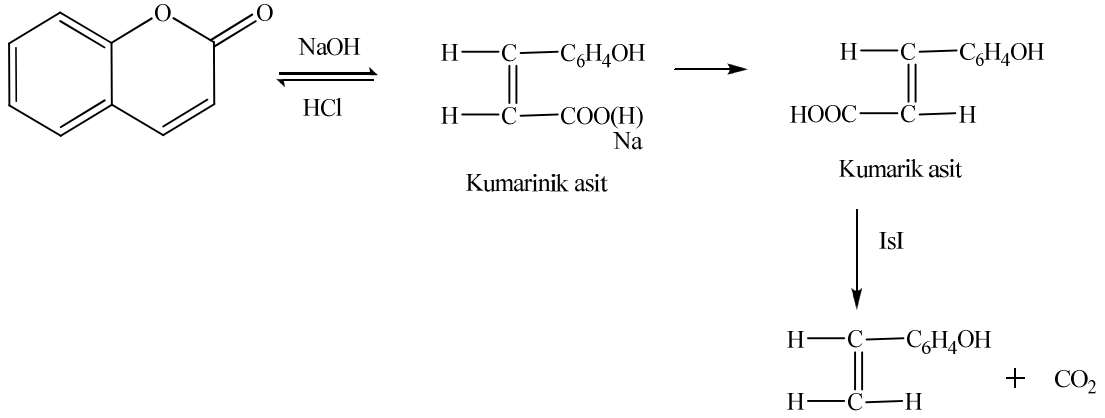
Sen ve Chakravarti, kumarinlere cıva uygulanmasında başarılı olmuşlardır. Organik bileşiklerin merkürasyonunda, genel reaktiflerle etkili olarak çalışmışlar ve suda, alkolde veya asetik asit çözeltisinde kumarini cıvalamayı başaramamışlardır. Ancak, lakton halkası kırıldığında açık ve saklı hidroksil grubu öne çıkmıştır. Merkürasyon, cıva oksit ve cıva asetatla kolayca gerçekleştirilmiştir. Bazda sarı cıva oksitle kumarinin seyreltik çözeltisi kaynatılarak monokloro- ve dikloro-merkürükumarinler saf elde edilmiştir [40].



Şekil II.55 Kumarinin Merkürasyon Reaksiyonu

II.5.9. Kumarinlerin Bazla Muamelesi

o-hidroksisinnamik asitlerin laktonları olan kumarinler, asitleştirmede kumarinlere dönen ilgili kumarinik asitlerin tuzlarını bazla muamelesi vermektedir. Bu nedenle kumarinik asitler cis bileşiklerdir.

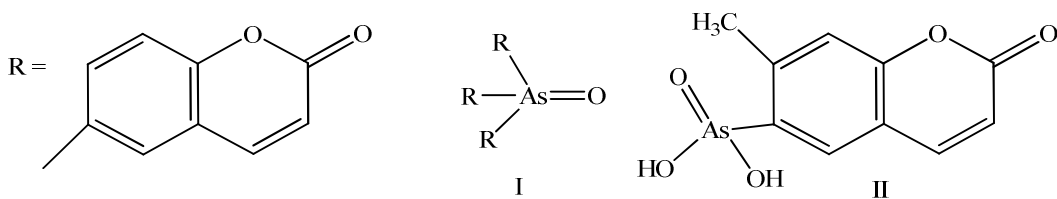


Şekil II.56 Kumarinin Bazla Muamelesi Reaksiyonu

Bu reaksiyonda, ilk kumarinik asidin alkali tuzunun oluşumu gerçekleşmektedir. Daha sonra reaktif etkisi altında inversiyona uğramaktadır. Bu değişiklik, büyük ölçüde piron halkasının çift bağında bir ek olarak rol alan bazı reaktiflerin eklenmesiyle kolaylaştırılmıştır. Sodyum hidrojen sülfid veya cıva bileşikler gibi maddeler trans izomere inversiyon etkisi başarılı olarak çalışılan yöntemler tasarlanmıştır [40].

II.5.10. Arsonasyon

Goswami ve and Das-Gupta, 6-aminokumarinlere Bart reaksiyonu uygulayarak arsenikle bilgi edinilebilmesi için ilk girişimleri yapmışlar ve trikumarilarsenik oksit (I) elde edilmiştir. Reaksiyon, sadece mono türevleri veren diğer kumarin türevleri için kumarin halka sistemi biçiminde genişletilmiştir (II) [40].



Şekil II.57 6-Aminokumarinin Arsonasyonu

II.6. KUMARİNLERİN YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ

II.6.1. İzolasyon

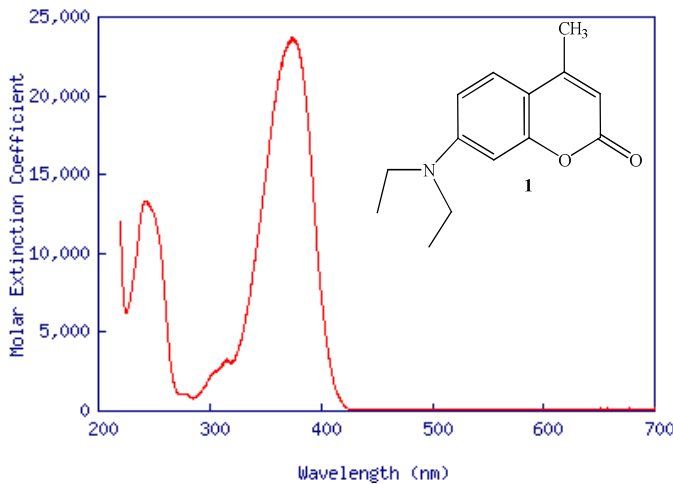
Kapiler elektroforez, santrifüj ayırma, iki boyutlu düzlemsel kromatografi ve çok yönlü yüksek basınç sıvı kromatografi içeren farklı kromatografik teknikler gibi ayırma teknikleri izolasyonu kolaylaştırmaktadır. Benzer şekilde özellikle yüksek alan nükleer magnetik rezonans spektroskopisi güçlü modern spektroskopik teknikler yeni kumarin yapılarının aydınlatılmasında etkindir. Kapiler gaz kromatografi-kütle spektrofotometresi yapı aydınlatması için diğer önemli tamamlayıcı bir araçtır [11].

II.6.2. Spektroskopik Metodlar

II.6.2.1. UV Spektroskopisi

Kumarin, α -pironlar için beklendiği gibi 300 nm’ de UV ışığı absorplar ve bu dalga boyunda farklı süstitüentlerin etkisine bağlı olarak değişir. 7-hidroksikumarin ~217 nm ve 315-330 nm (log ϵ 4.2) de güçlü bandlar verirken bir unsüstitüe kumarin, sırasıyla benzen ve piron halkalarına ait 274 nm ve 311 nm (log ϵ 4.03 ve 3.72) de absorpsiyon bandları gösterir.

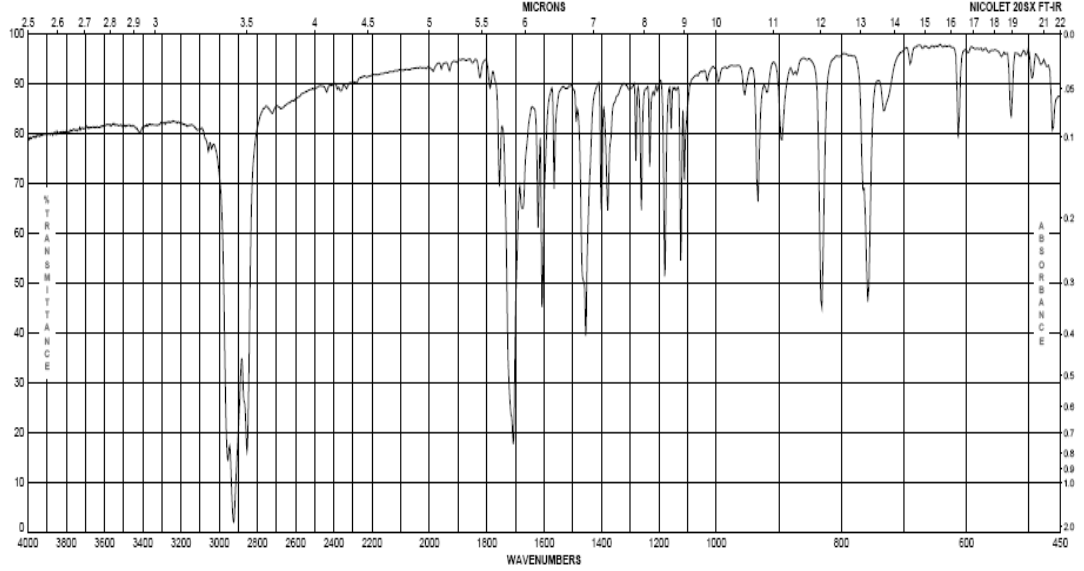
Doğrusal ve açısıl furanokumarinler, ancak UV spektroskopisiyle birbirlerinden kolayca ayrılabilirler. Açısıl kumarinlerde hem 204-255 nm hem de 260-270 nm’ de bantlar vermezken doğrusal furanokumarinler, dört dalga boyunda yani 205-225 nm değerlerinde (log ϵ 4.06-4.13) absorblanırlar [11].



Şekil II.58 Kumarin 1 Bileşiğinin UV Spektrumu

Bu grafik, etanolde çözülmüş kumarin 1 bileşiğinin molar absorpsiyon katsayısının bir grafiğidir. Kumarin 1 bileşiği, 373.25 nm’de $23,500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ molar absorpsiyon katsayısına sahiptir [44].

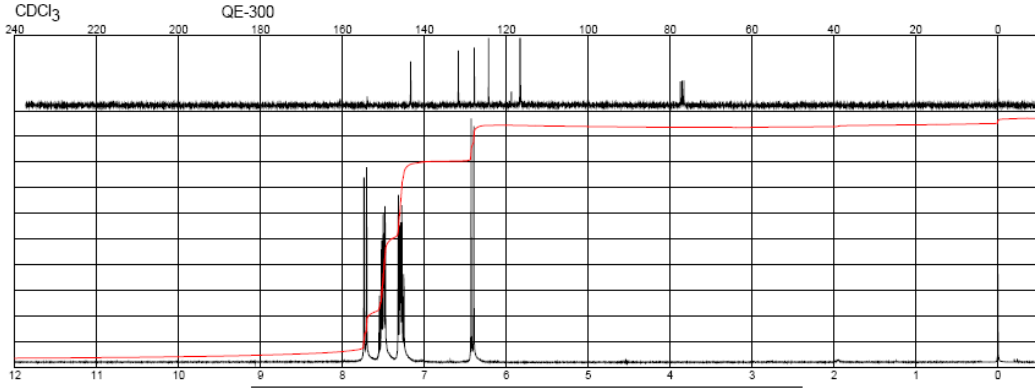
II.6.2.2. Infrared Spektroskopi



Şekil II.59 Kumarinin IR Spektrumu

IR spektrumunda $1700\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde piron karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme bandı, $1600\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$ ’de $\text{C}=\text{C}$ iskelet etkileşimlere bağlı olarak güçlü absorpsiyon bantları gözlenir. Buna ek olarak aromatik halkaya bağlı olarak 1500 cm^{-1} ’de bandlar da gözlenir [11].

II.6.2.3. ¹H-Nukleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi



Şekil II.60 Kumarinin NMR spektrumu

Kumarinin NMR spektrumunda H-3 ve H-4 protonlar, sübstütüe kumarinleri birbirlerinden ayırmak için etkin olan karakteristik kimyasal değişimler göstermektedir [11].

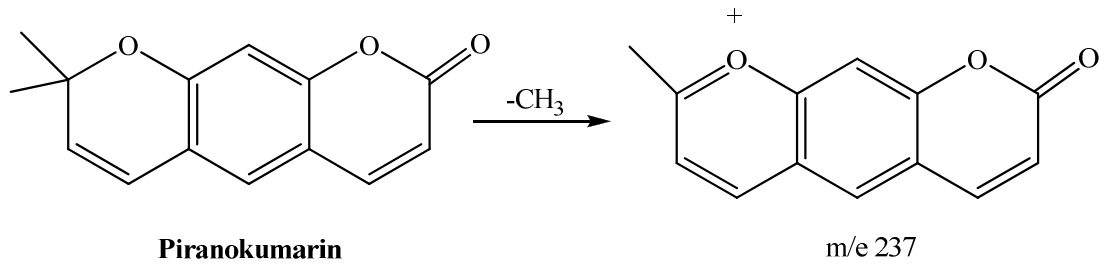
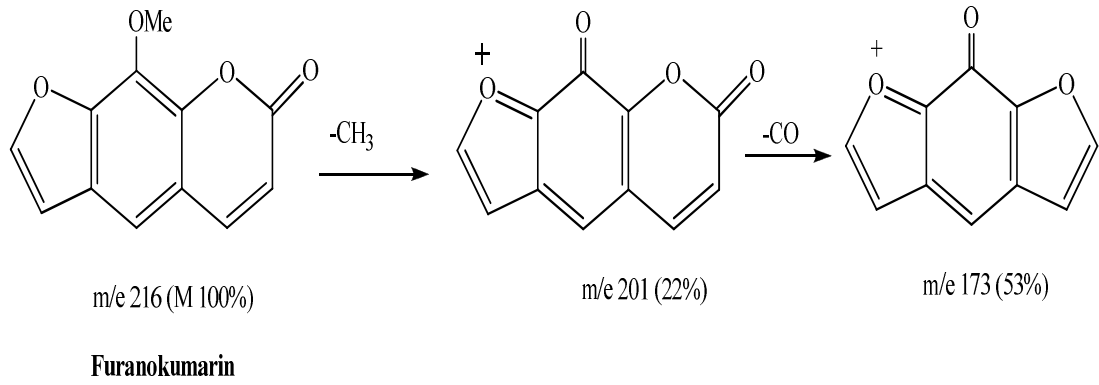
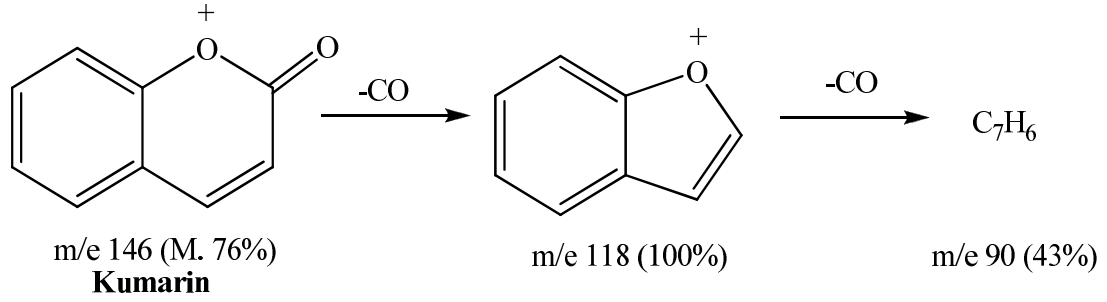
Tablo II.4 Kumarinler İçin ¹H-NMR Kimyasal Değişmeler

Kumarin türevleri	H3- δ (ppm)	H4- δ (ppm)	J (Hz)
Kumarin	6.1-6.4 (d)	7.5-7.9 (d)	9.5
5-oksijene	6.1-6.4 (d)	7.9-8.2 (d)	9.5
7-oksijene	6.2-6.5 (d)	7.6-7.8 (d)	9.5
8-sübstütüe	6.6-6.9 (d)	7.1-7.5 (d)	8.5
5,7-disübstütüe	6-7 (d)	6-7 (d)	2.5
6- sübstütüe	6.7-7.2 (d)	7.5-7.7 (d)	2.5
Açısalifuranokumarin	7.5-7.7 (d)	6.7-7.2 (dd)	2.5,1

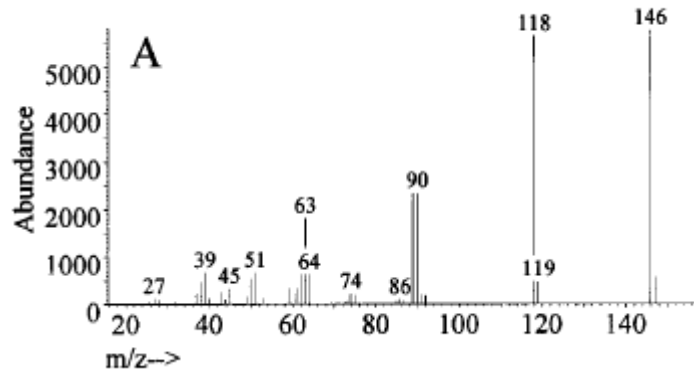
Kumarinlerle karşılaştırılarak 7-oksijene kumarinlerde H-3 protonun ~ 0.17 ppm'in yüksek alan değişimi, C-3'de elektron yoğunluğuyla sonuçlanan elektron salıvermeye bağlıdır. Buna karşılık C-5 değişimlerde bir oksijen veya alkil sübstütient H-4'ün rezonansı, peri etkiye bağlı olarak 0-3 ppm olarak aşağı alanda yer alır [11].

II.6.2.4. Kütle Spektroskopi

Elektron etkisinde kumarin, m/e 146 (%76)'da güçlü bir moleküler iyon pik verir ve 28 kütle birim CO kaybı olarak m/z 118(%100)'de bir temel pik oluşur. Furano ve pirano kumarinlerin kütle spektral parçalanma modeli, benzer bir biçimde takip eder [11].



Şekil II.61 Kumarin, Furanokumarin ve Piranokumarinin Parçalanma Reaksiyonları



Şekil II.62 Kumarin (A) Bileşiğinin Kütle Spektrumu [45]

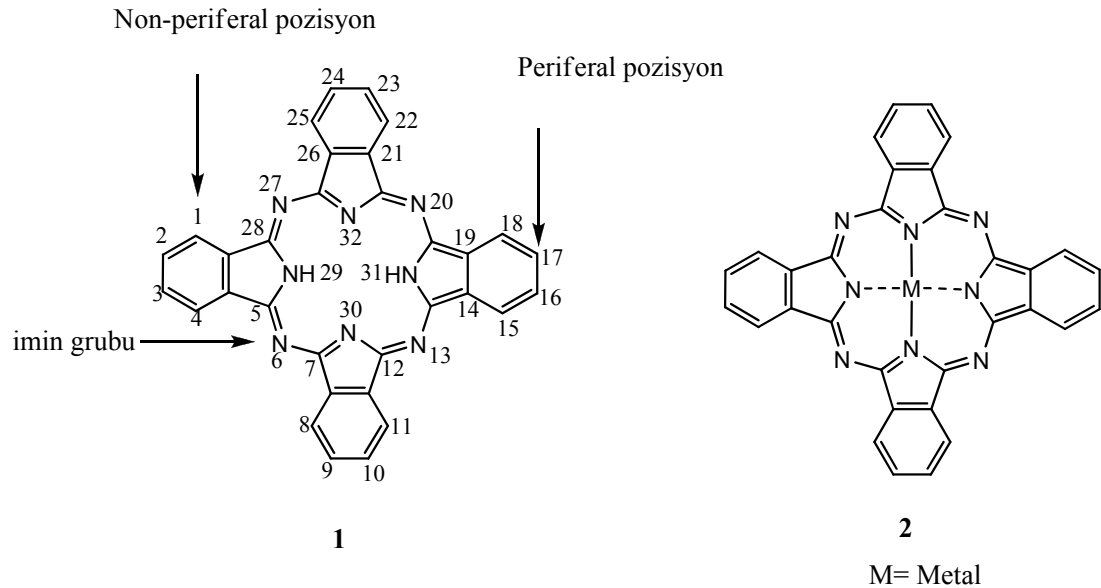
II.7 FTALOSİYANİNLER

II.7.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin olarak isimlendirilen bileşik, ilk olarak bazı 1,2-disübstitute benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde oldukça renkli yan ürün olarak elde edilmiştir. Braun ve Tcherniac ftalimid ve asetik asitten orto-siyano benzamidin hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde gözlenmiştir. Benzer olarak De Diesbach ve Von der Weid, dibromo benzen ile bakır siyanürün reflaks sıcaklığındaki piridin içerisinde reaksiyonu sırasında % 23 verimle oldukça kararlı, mavi madde elde etmişlerdir. Hintsight bu yan ürünleri sırasıyla metalsiz ve bakır ftalosiyenin olarak yorumlamıştır [46].

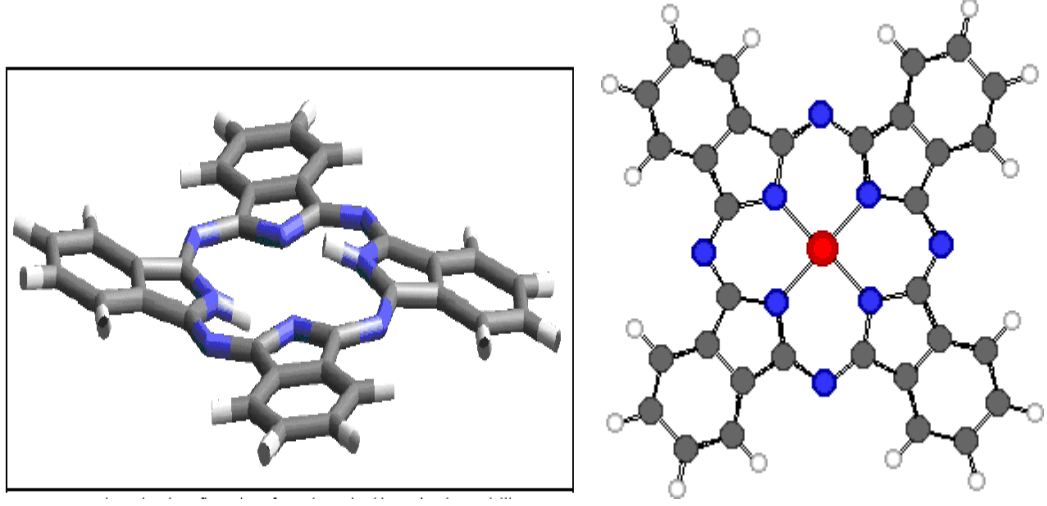
1929-1933 yılları arasında Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyeninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği belirlenmiştir [46].

Ftalosiyenin (Pc), doğal olarak oluşan porfirinlerle yakından ilişkili, simetrik 18 π -elektrona sahip aromatik bir makrohalkadır. Pc makrohalkaya, 70 den fazla farklı metal iyon onun merkez boşluğuna yerleştirilebilir [47].



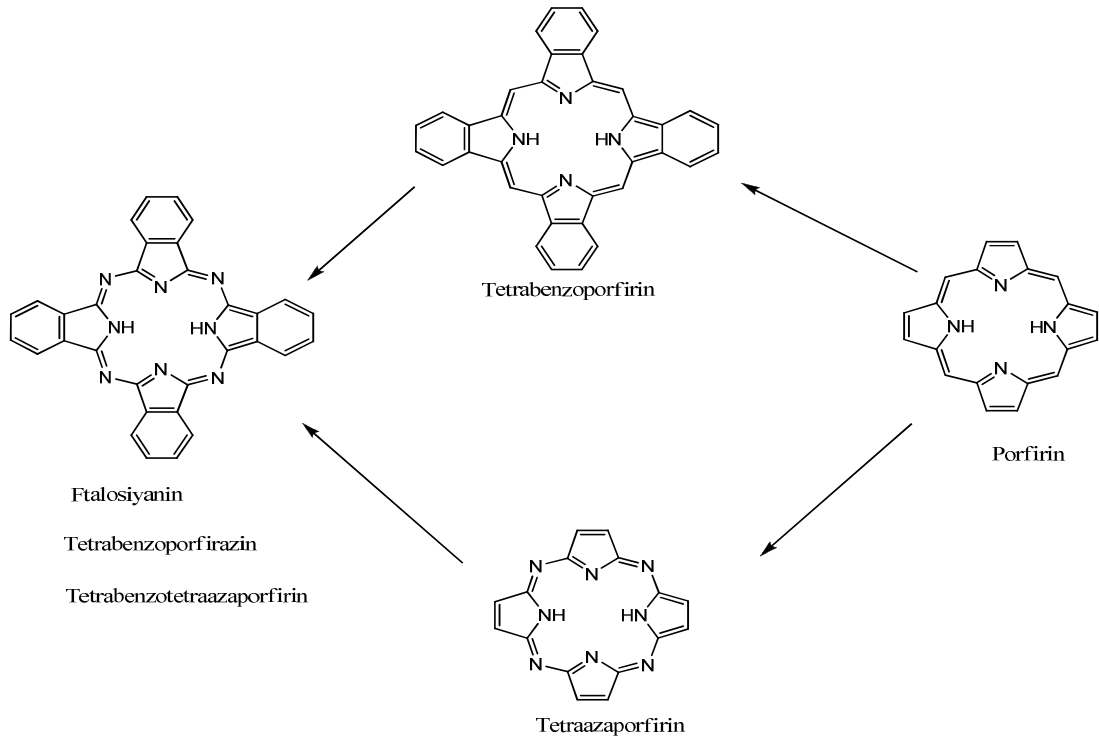
Şekil II.63 Metalsiz Ftalosiyenin (1) ve Metalli Ftalosiyenin (2) Moleküler Yapısı

Pc (1) üzerinde numaralandırma sistemi ve sübstitüsyon pozisyonları Şekil II.63 de verilmiştir [48].



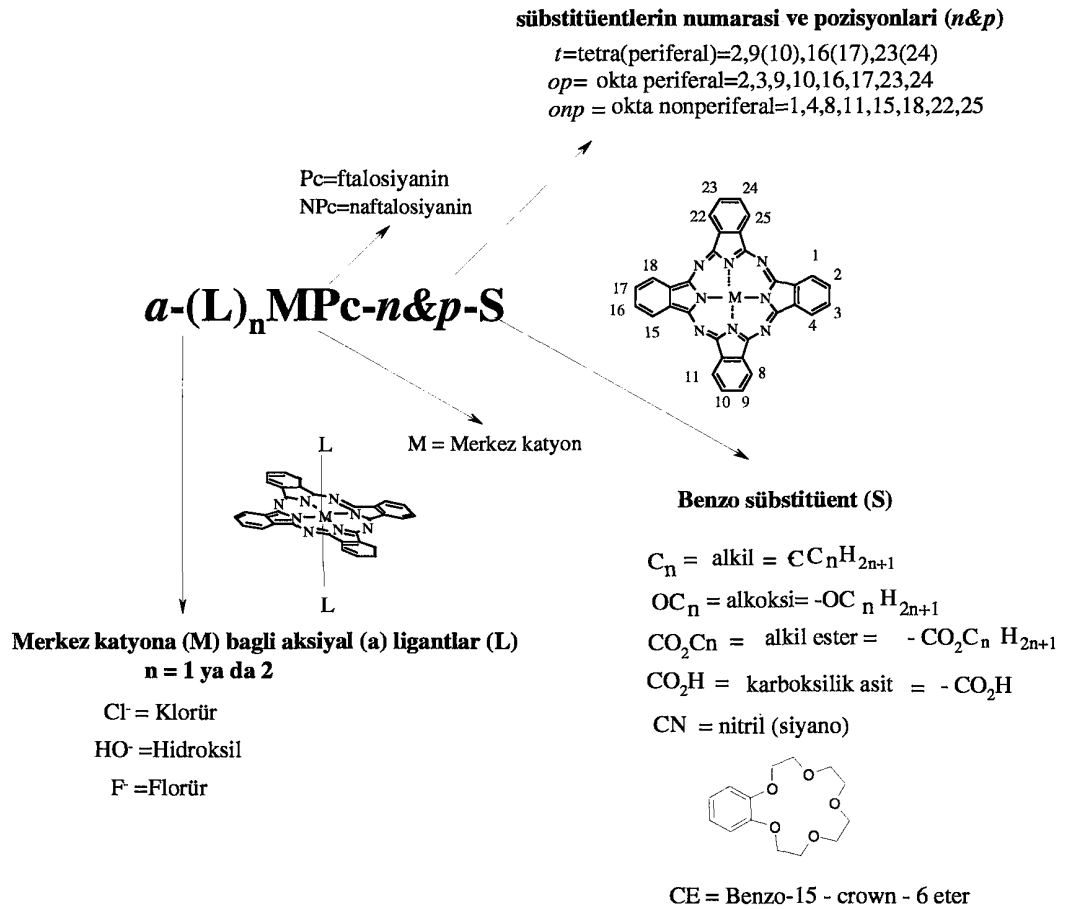
Şekil II.64 Moleküler Modellemeyle Belirlenmiş (1) Bileşiğinin 3- dimensiyonal Konfigürasyonu ve Metalli Ftalosiyaninin (2) Üç Boyutlu Yapısı

Ftalosiyaninler, yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Farklılıklar 4-benzo alt üniteleri ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden ftalosiyanin genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır [49].



Şekil II.65 Ftalosiyenin Porfirin Sistemi İle Olan İlişkisi

II.7.2 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

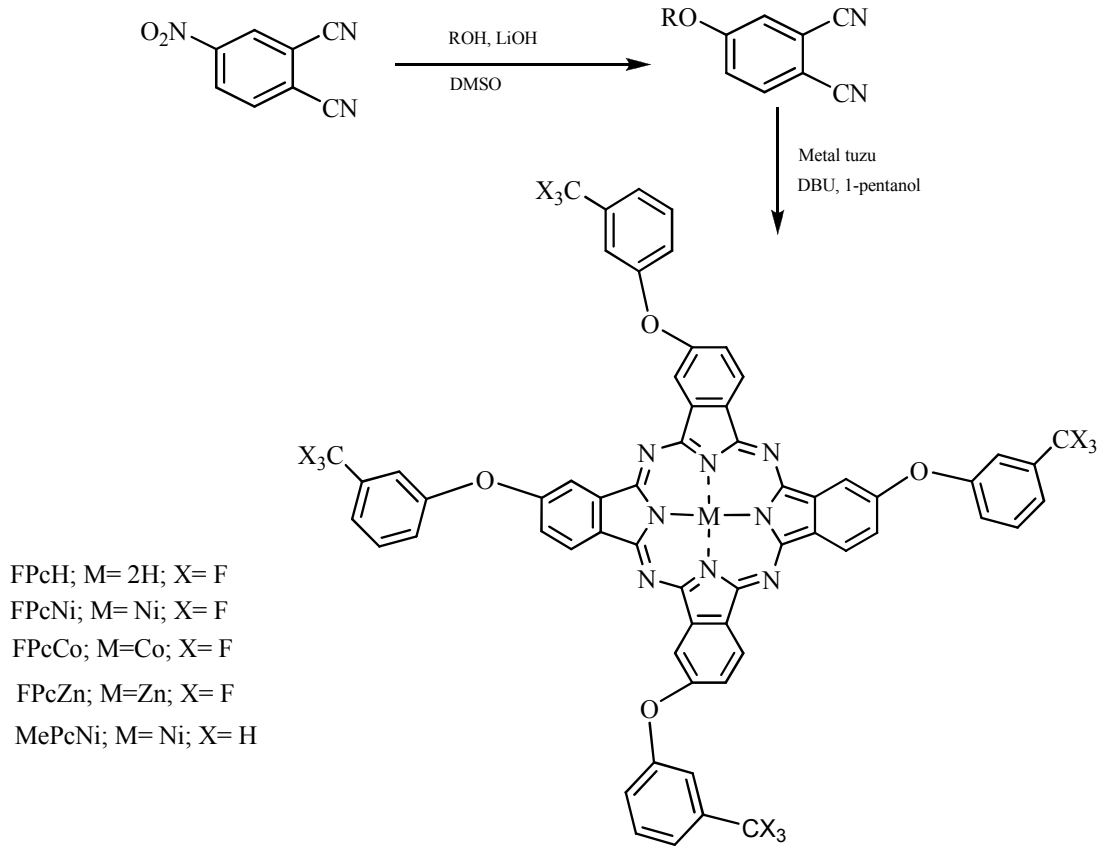


II.7.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamış ftalosiyeninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücünde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Periferel pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyeninlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyeninlerin sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

Ftalosiyeninler, halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değıştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosiklinin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar [50].

Ftalosiyeninlerin çözünürlükleri geliştirilmeye uygundur. Çözünürlükleri ftalosiyenin halkasının çevresel ve aksiyel pozisyonlarına çözünürlüğü arttırıcı fonksiyonel grupların takılması ile arttırılabilir. Örneğin; yapıya alkil, alkoksi fenoksi gibi lipofil grupların eklenmesi çözünürlüğü arttırırken dimerleşme sterik engelden dolayı çözünürlüğü azaltır. Elektron donör süstitüent taşıyan ftalosiyeninler, özellikle flor atomu içerenler polar aprotik çözücülerde çözülebilir ve kimyasal sensör olarak kullanılırlar. Aşağıda böyle bir ftalosiyenin olan triflorometil fenoksi süstitüe Pc (ftalosiyenin)'nin sentezi gösterilmektedir [51].



Şekil II.66 Triflorometilfenoksi Süstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük kısmı 900 °C den önce dekompoze olmaz, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidanların (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.

Makrosiklik halkadaki 18 π elektronundan dolayı oluşan π sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bundan dolayı metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla düşüktür.

Ftalosiyaninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılırlar. Örneğin, kobalt ftalosiyanin sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyaninler benzin içindeki kükürtün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca

uzaklaştırabilir. Ftalosiyanimler kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar.

Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metalli ftalosiyanimlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyanimler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanimler elde edilir [52].

II.7.4. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

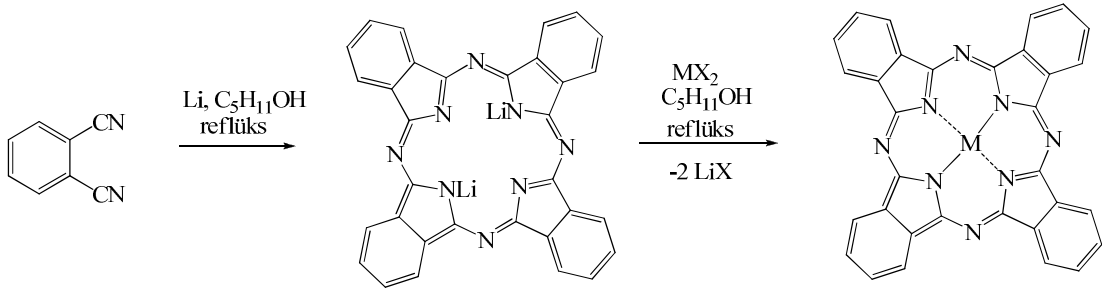
Önemli mavi ve yeşil boyalar olan ftalosiyanimler;

- mürekkeplerde (tükenmez kalem),
- tekstillerde
- metal yüzeyler plastikler için renklendirmede
- fotokondükt ajanlar olarak fotokopi makinelerinde
- algılama elementleri olarak kimyasal sensörlerde
- kanser terapisi için ve diğer tıbbi konular için fotodinamik tedavide
- elektrokromik gösteri aletlerinde
- nonlinear optiklerde
- Langmuire-Blodgett filmler
- petrolün oktan oranını yükseltmede
- optik okuyucu yazıcı disklerde
- yakın-IR de taşıyıcı üretim materyalleri [53]
- spektrofotometrik analizlerde
- merkaptanın oksidasyonunda
- reaksiyon katalizlemede
- CO₂' nin formik aside indirgenmesinde [54]
- kromatografik ayırmada
- nükleer kimyada
- iletken ve yarı iletken polimerlerde [55]
- fotovoltaiik ve solar hücrelerde
- sentetik metallerde
- moleküler elektroniklerde
- sıvı kristallerde kullanılırlar [56].

II.8. FTALOSİYANİNLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

Ftalosiyanimler koordinasyon boşluklarına periyodik tablodaki hemen hemen bütün metalleri bağlayarak kompleks oluşturabilirler. Bunun için ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden biri, bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin, ftalosiyanim türevini oluşturur [57].

Alkali-metal ftalosiyanimlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyanimler (MPc) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyanimler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanim verirler. Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyanimli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyanimler (H₂Pc) oluşur.



Şekil II.67 Dilyumlu Ftalosiyanimden MPc Sentezi

Ftalosiyanim sentezindeki önemli bir husus da reaksiyona girmemiş başlangıç bileşikleri ve yan ürünleri ortamdan dikkatli bir şekilde uzaklaştırmaktır. Sentez süresince istemeyerek de olsa metal iyon safsızlıklarının olması, ftalosiyanimin elektronik davranışını etkiler.

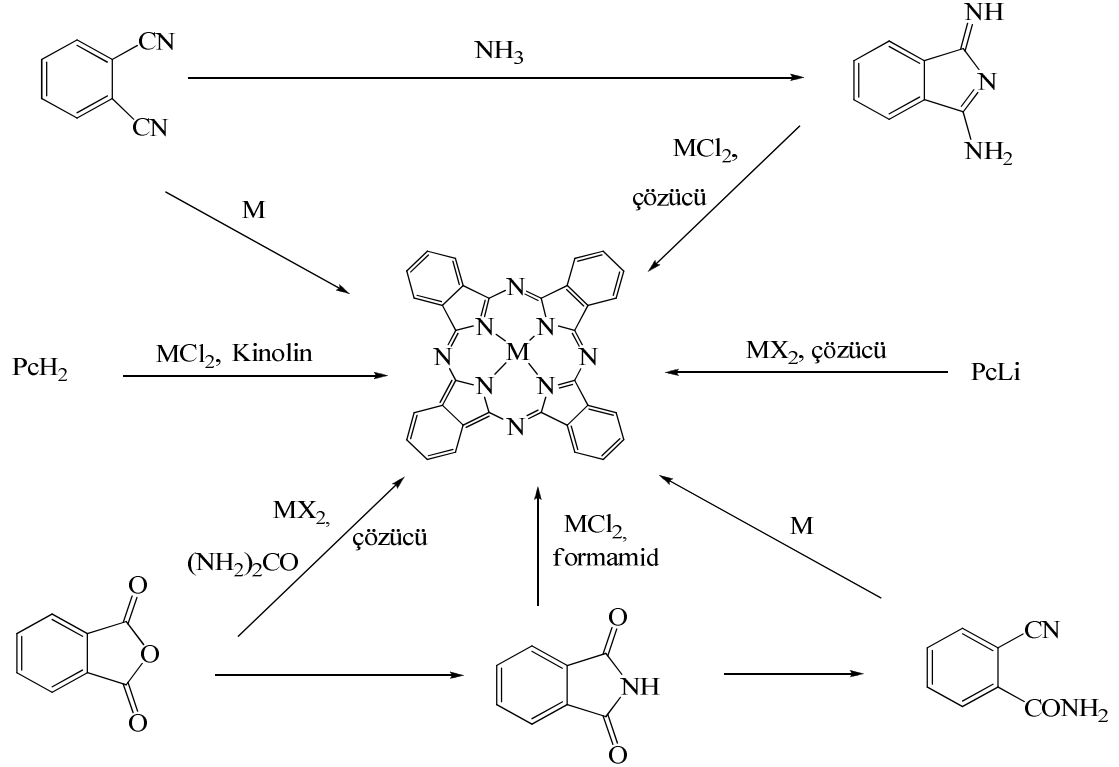
Aşağıda çeşitli ftalosiyanimler hazırlamak için uygun sentez yöntemleri belirtilmiştir:

II.8.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi

II.8.1.1. Metalli Ftalosiyanimlerin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanim, metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı

varlığında ftalik anhidrid veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da $LiPc$ ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [57,58].

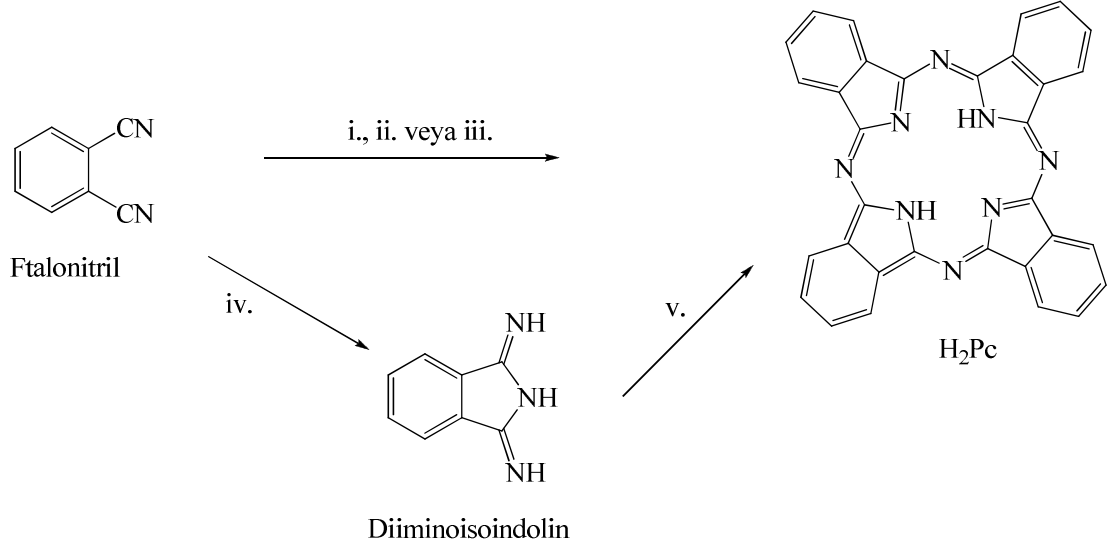


Şekil II.68 Metalli Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

II.8.1.2. Metallsız Ftalosiyenin(H₂Pc) Sentezi

Ftalosiyenin sentezi için laboratuarlarda çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır [59] (Şekil II.69). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo(4.3.0)non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eritilerek siklotetramerizasyonu için etkili bir bileşiktir. Diğer bir yöntem de pentanolde

çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece LiPc hazırlanabilir. Bu Li₂Pc' nin sulu asit çözeltisi kullanılarak H₂Pc hazırlanabilir [58].

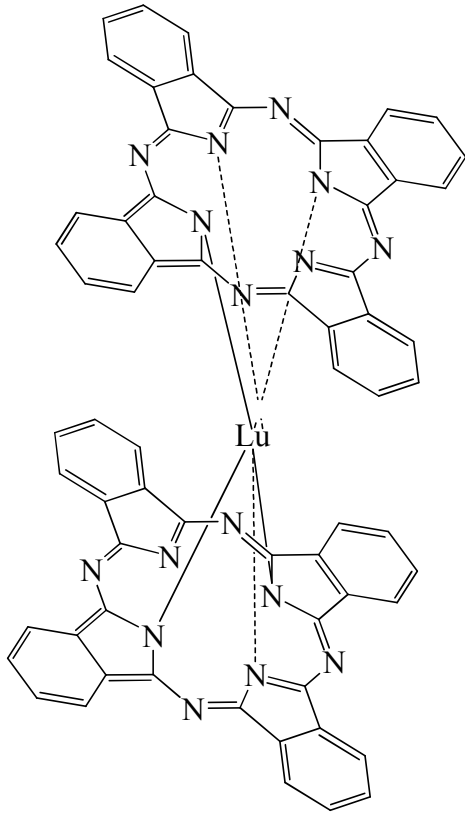


Şekil II.69 H₂Pc'nin Sentez Şeması

i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo(4.3.0)non-5-en (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama sıcaklığına sahip bir alkol içerisinde kaynatma.

II.8.1.3. Sandviç Ftalosiyaninlerin(MPc₂) Sentezi

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu⁺³ gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler [58].

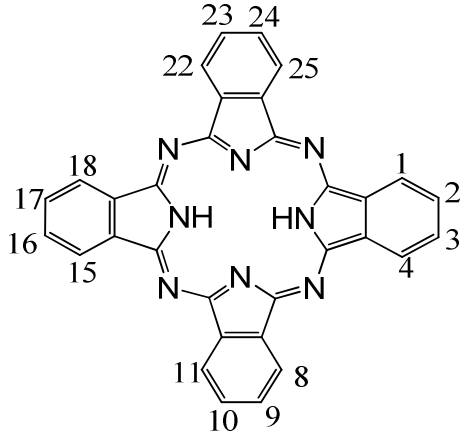


Şekil II.70 Lutesyum Sandviç Kompleksi

II.8.2. Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.8.2.1. Benzo-sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

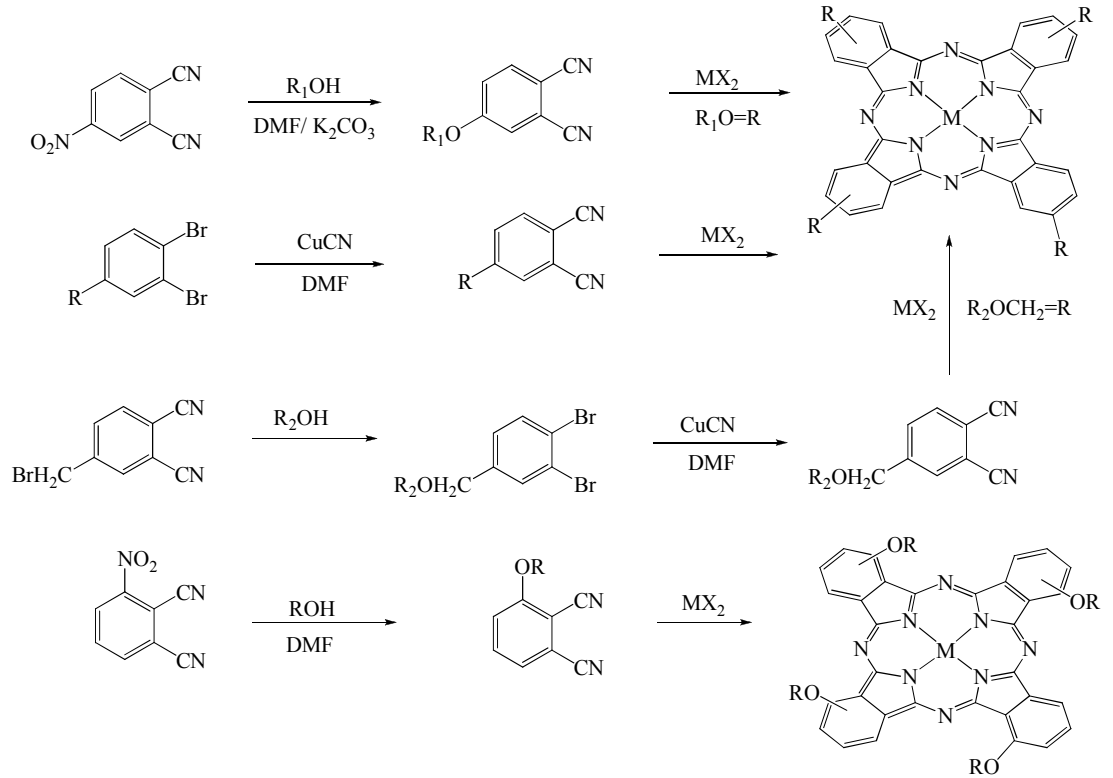
Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferel olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir [58].



Şekil II.71 Pc'nin Sübstütüsyon Yapabilen Atomların Numaralandırılması

II.8.2.2. Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılır: Periferel sübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferel sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır [58].

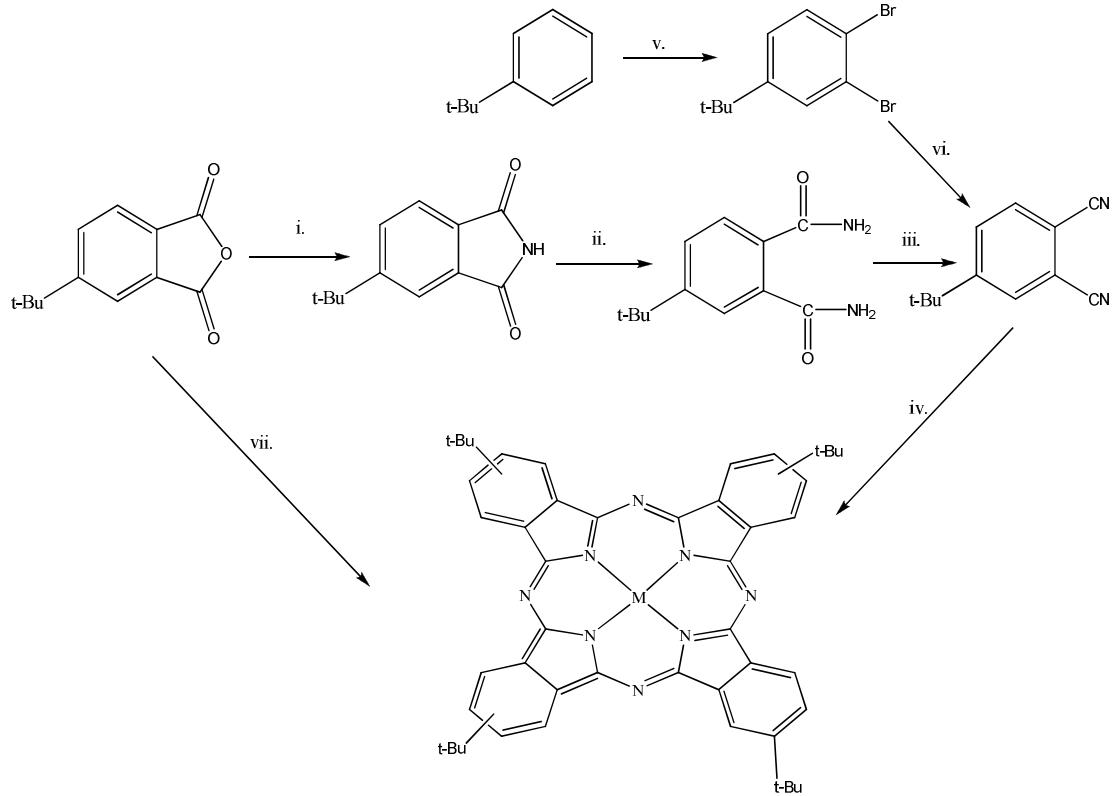


Şekil II.72 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması, diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film gerekiyorsa dezavantajı vardır [58].

I-Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

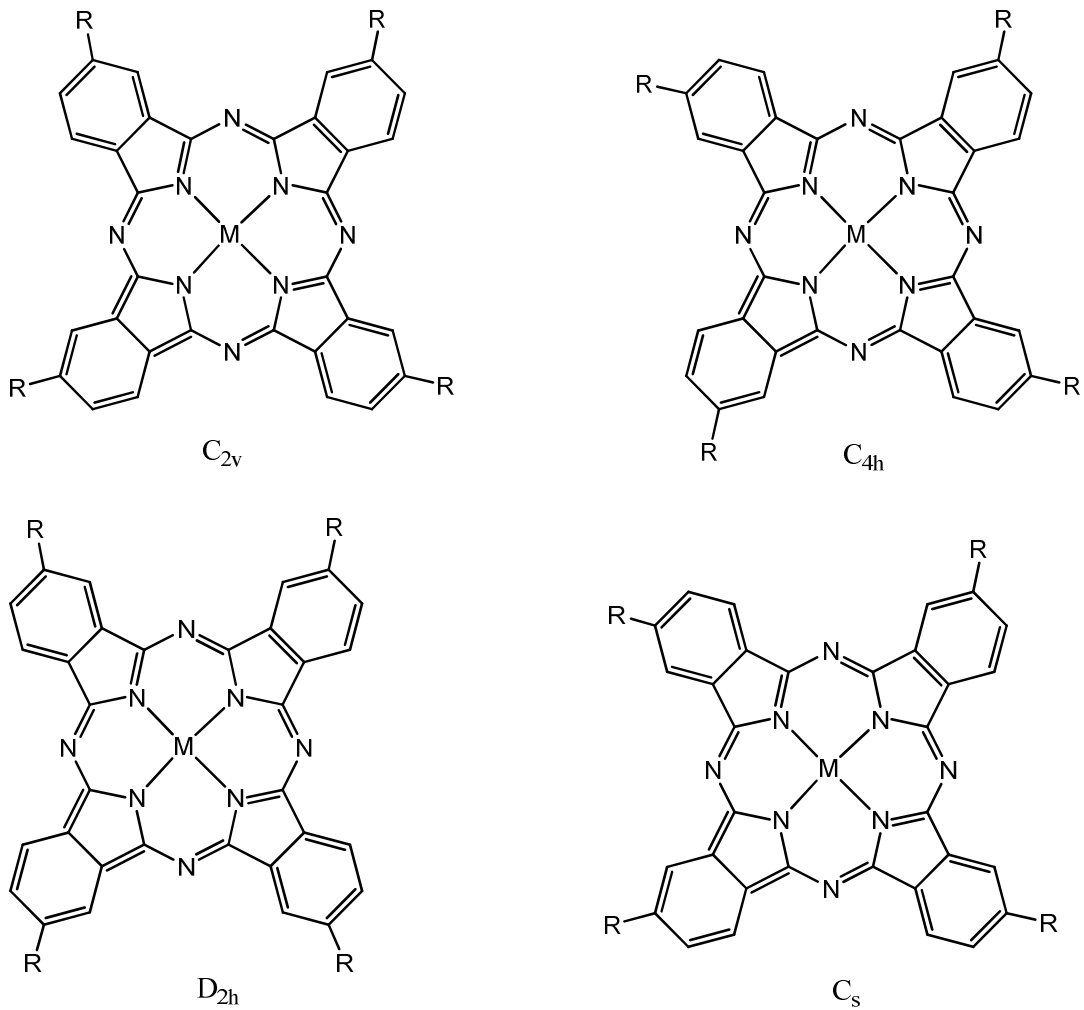
Tetra-terciyer-butil ftalosiyanin(MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstütentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca terciyer-butil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Luk' yanets' in grubu tarafından aşağıdaki şekilde gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir ve bu sentezlere ilaveler 1982' de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Alternatif 4-terciyer-butilftalik anhidritten de MPc-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır [58].



Şekil II.73 MPc-t-tb'nin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon. iv. Ftalonitril tetramerizasyon. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

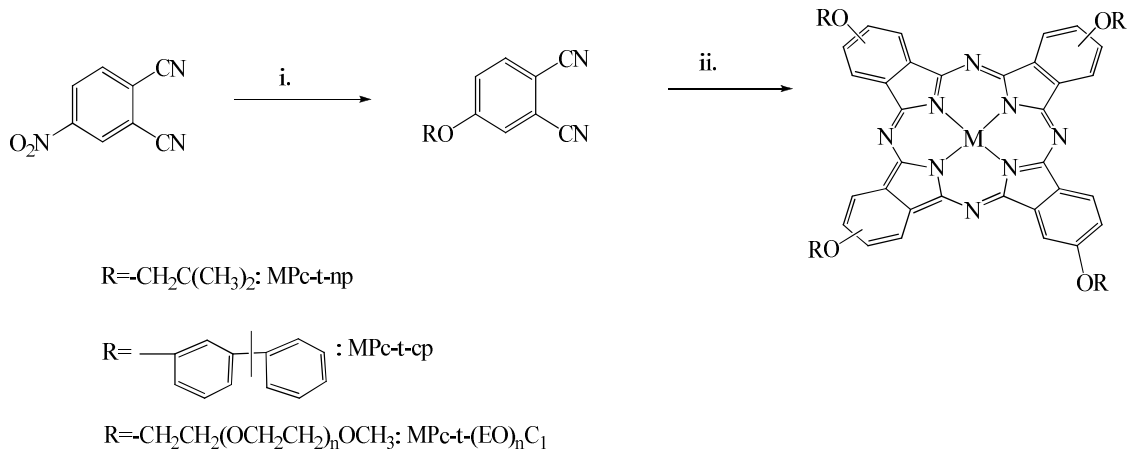
MPc-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır. İzomerik karışımlar 4-terciyer-butylftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler [58].



Şekil II.74 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler ve 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrileri gösteren yapısal izomerler

2(3)-tetrasüstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları; %12.5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12.5 D_{2h} ’dır.

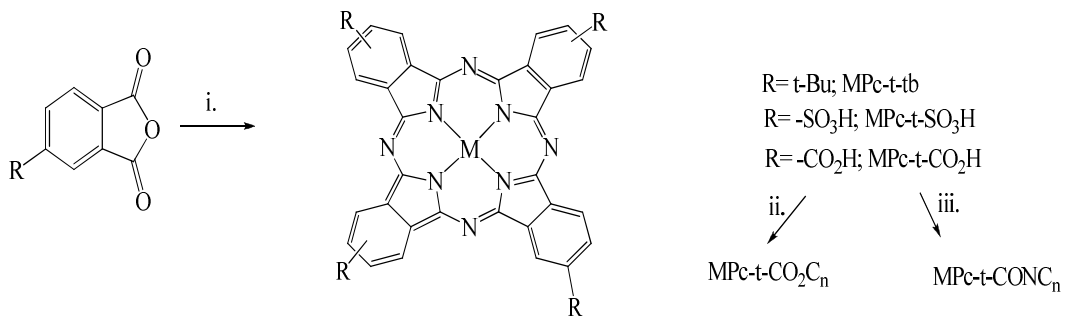
Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yöntem ise ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirmesi reaksiyonu sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil II.75). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine sahip birçok ftalosiyanin bu yolla hazırlanmaktadır. Özellikle tetra-kümilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninler (MPc-t-np) ileri teknolojik malzemeler olarak kullanımının önemi büyüktür [58].



Şekil II.75 Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamid, 50 °C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H türevleri gibi tetrasübstitüe metal ftalosiyaninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn vb.) sentezi için uygulanan bir başka yolda sübstitüe edilmiş ftalik anhidridin template siklomerizasyonudur (Şekil II.76). MPc-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir [58].

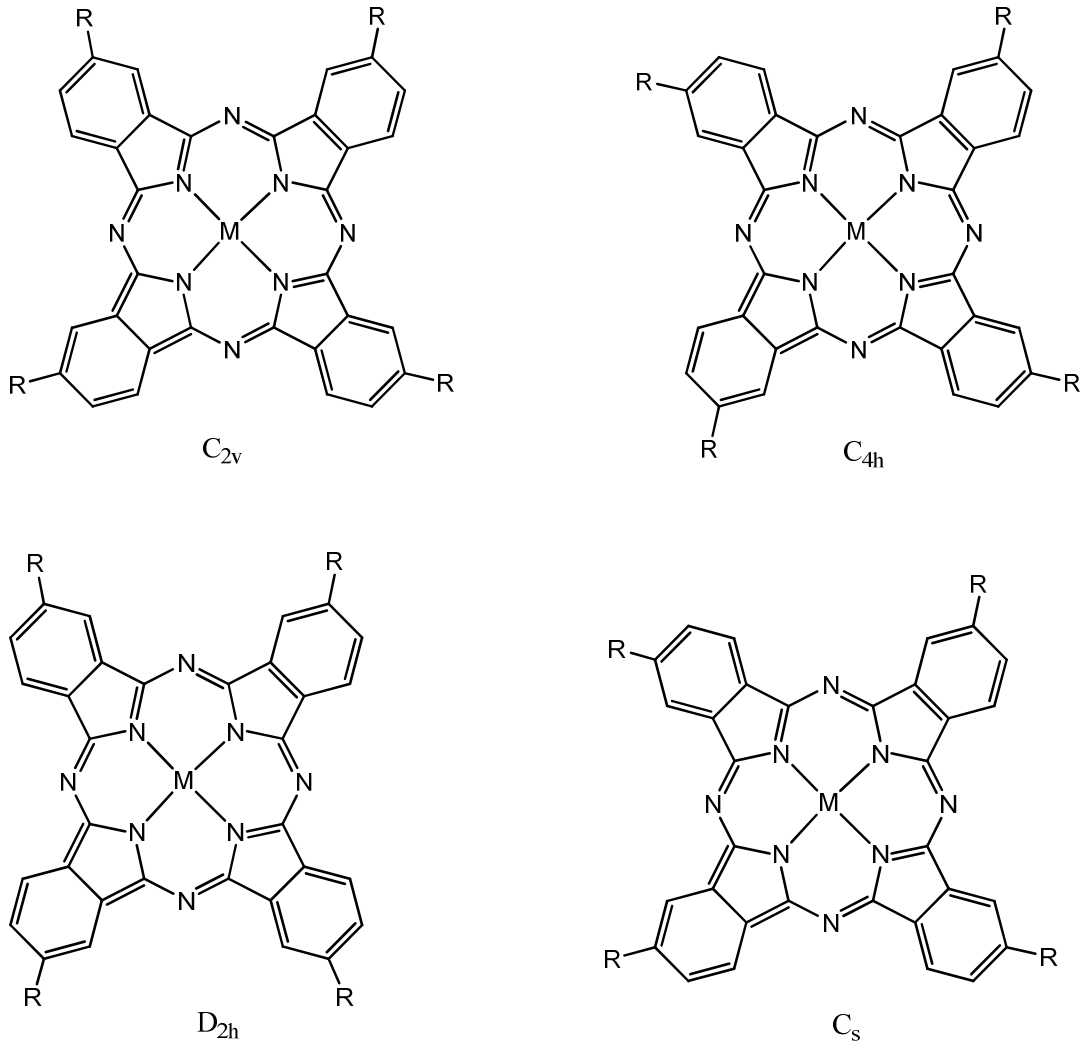


Şekil II.76 Periferel Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalikanhidrit Yolu

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunun ardından uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunun ardından uygun alkil aminle reaksiyon.

II-Non-Periferal Tetrasüstitüe Ftalosiyaninler

Non-periferal tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde dört yapısal izomer olarak elde edilir (Şekil II.77). Burada izomer oranı merkez metal iyonuna ve periferal süstitüentlerin yapısına bağlıdır.



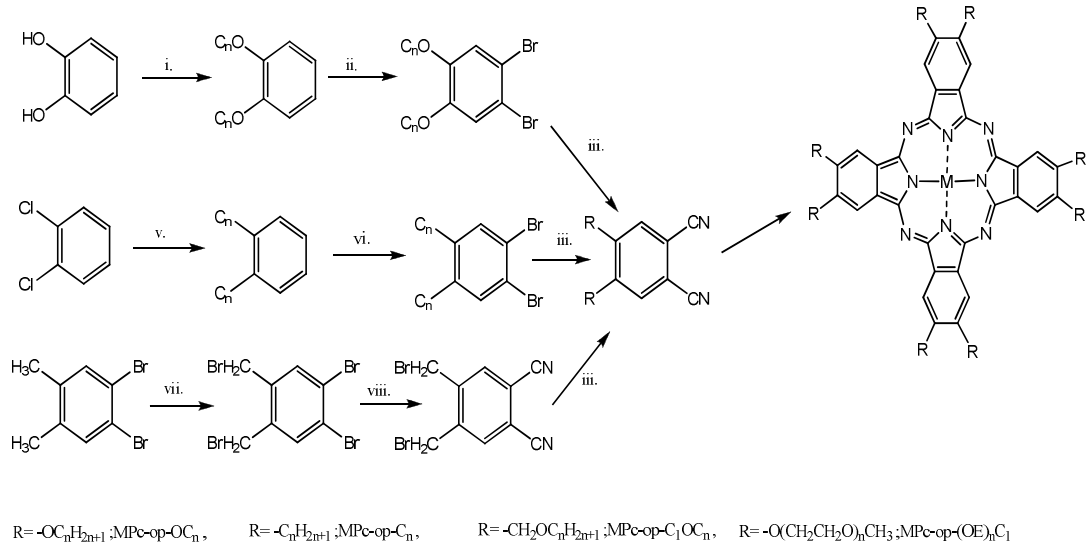
Şekil II.77 1(4)-Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

Non-periferal tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması, nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanılarak HPLC yardımıyla yapılabilir [58]

II.8.2.3. Oktasüstitüe Ftalosiyaninler

I-Periferal Okta(op)-Süstitüe Ftalosiyaninler

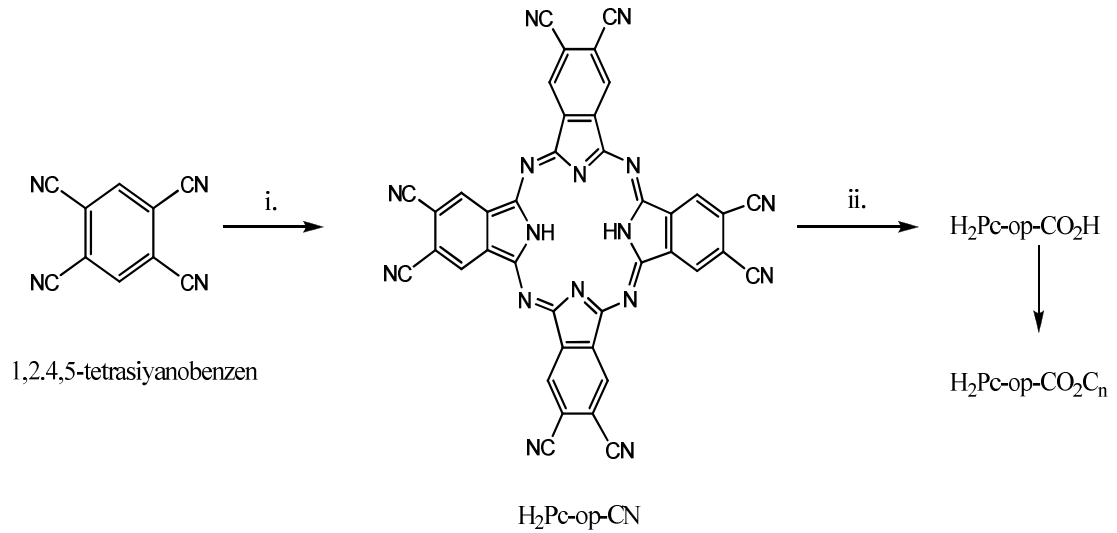
Tek izomerli ftalosiyaninler olan periferel okta(op)-süstitüe ftalosiyaninler, 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve sütümsü sıvı kristal özellik gösterir. 4,5 –Dialkilftalonitrilin sentez metodu, aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op- C_n), bir eter bağı (MPc-op- C_1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op- OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil II.78) [58].



Şekil II.78 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C. ii. Brom, diklormetan, 0 °C. iii. Bakır(I) siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklorometan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışıık, benzoil peroksit, karboneteraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun şartlar altında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil II.79). $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir [58].

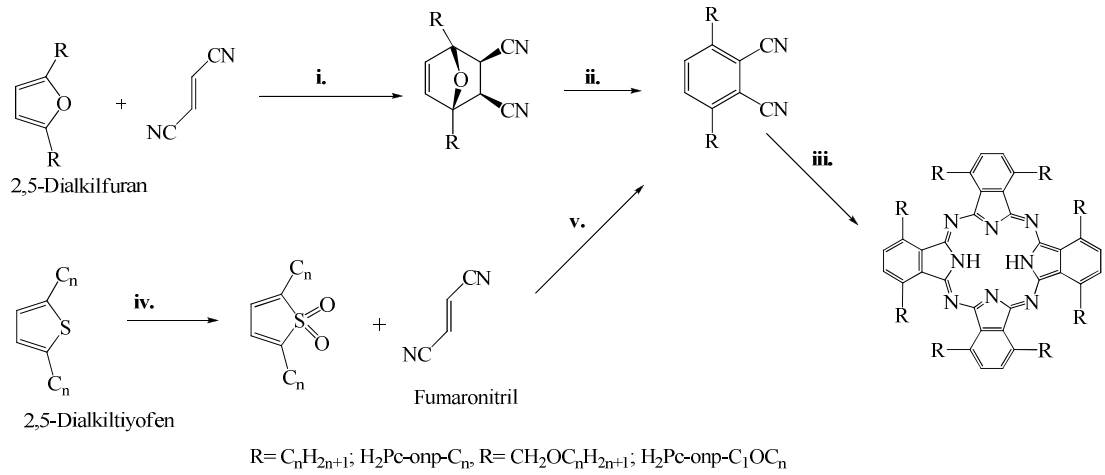


Şekil II.79 $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben alkolle reaksiyon.

II-Non-periferal Okta(onp)-Süstitüe Ftalosiyanınlar

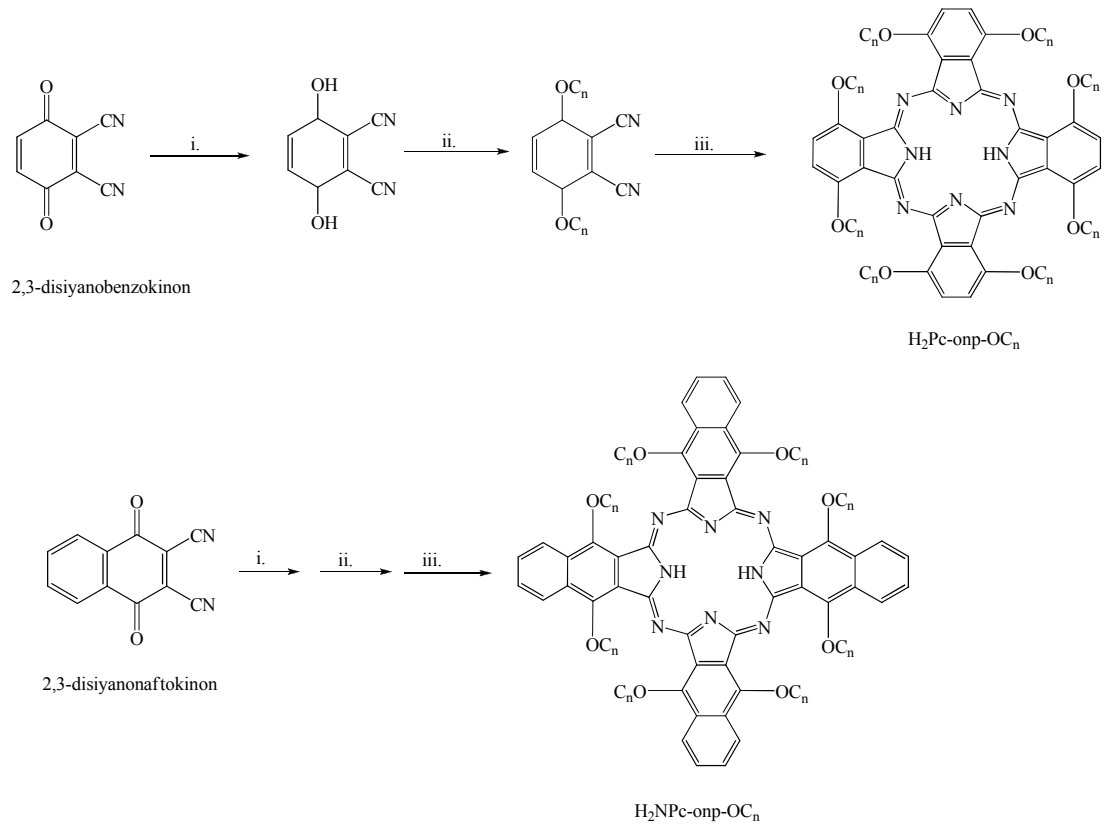
Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta alkil-süstitüe ftalosiyanınleri ($MPc-onp-C_n$) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil II.80). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit $MPc-ONP-C_n$ 'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına müsaade eder [58].



Şekil II.80 Non-periferel Oktasüstitüe Ftalosiyaninler ($H_2Pc-onp-C_n$)

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0 °C. ii. Lityum bis(trimetilsilil) amid, THF, -78 °C, suyla sonlandırma. iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz. iv. Klorbenzoik asit, diklormetan. v. 200 °C.

Aynı araştırma grubu, $MPc-onp-C_n$ serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyanobenzokinonun kullanıldığı etkili bir yol bulunmuştur (Şekil II.81) [58].



Şekil II.81 Non-periferel Oktasüstitüe Pc ve NPc'ler

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme. ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat. iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz.

II.8.3. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninler

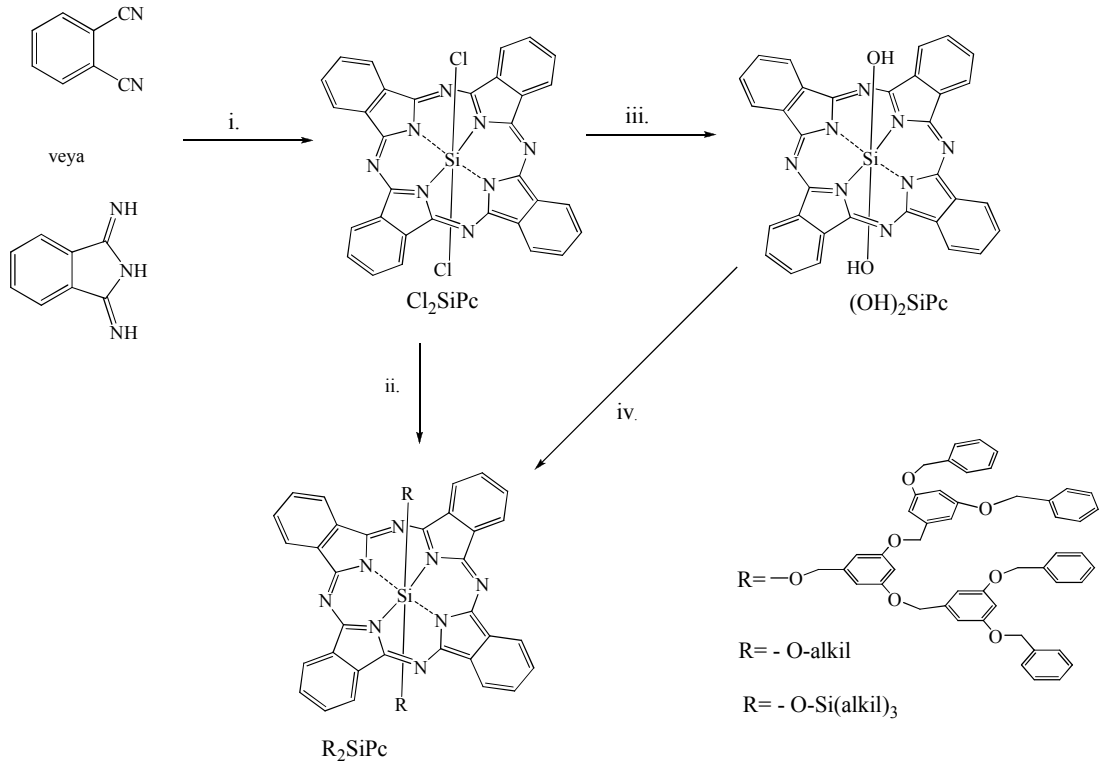
Metalli ftalosiyaninlerde merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu durum molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar 3+ ya da 4+ oksidasyon halinde olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Ayrıca uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar [58].

II.8.3.1. Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisolidin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile α -ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben α -ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile okso-titanyumPc (α -ClTiPc) sentezlenir. Okso-titanyumPc (α -ClTiPc) fotoiletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir. Benzer bir metot α -OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan α -ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile α -HOAlPc elde edilir [58].

II.8.3.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisolidin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. α -(OH)₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -(R)₂SiPc, Şekil II.82). Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir [58].

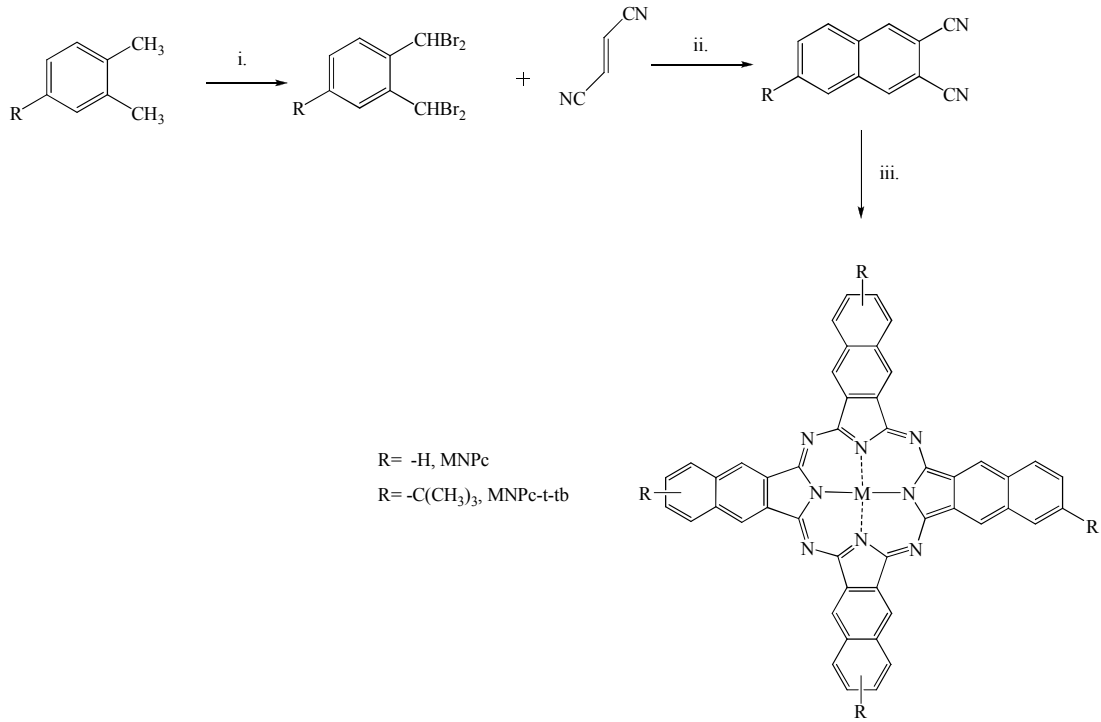


Şekil II.82 Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80 °C'de reaksiyon. iii. Asidik veya bazık şartlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

II.8.4. Naftalosiyeninler (NPc)

Naftalosiyeninler yaygın konjüge bir yapı gösterirler ve çözeltileri yakın IR' ye bile (800 nm civarında) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle fotoelektronik malzeme olarak ilginç özellik gösterirler [58].



Şekil II.83 NPc Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür (solvent). ii. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80 °C. iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

II.8.5. Asimetrik Ftalosiyaninler

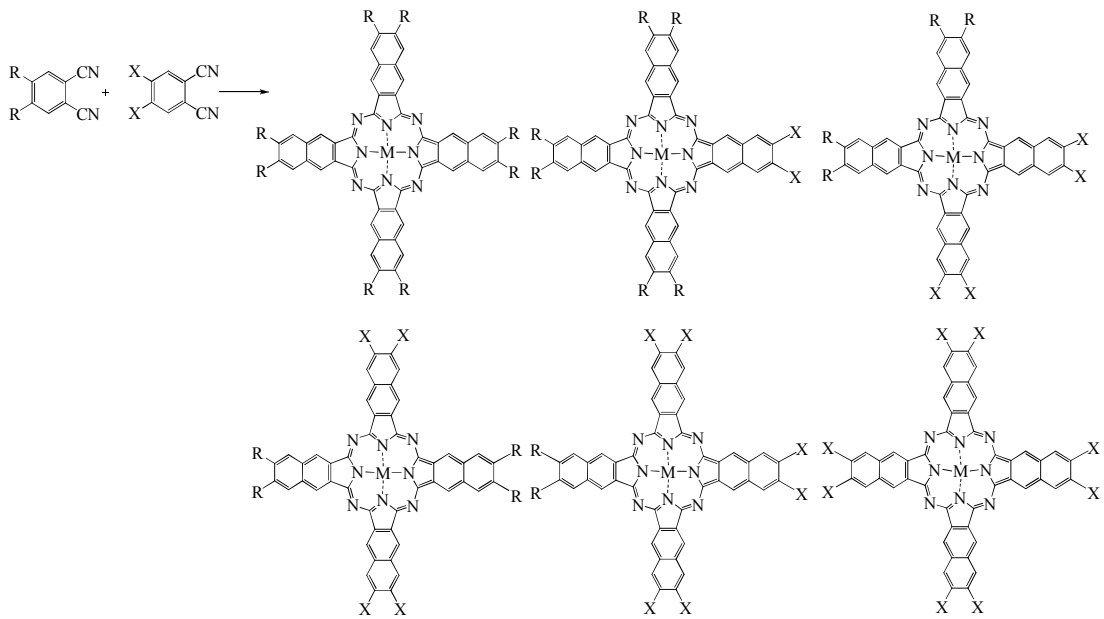
Üzerinde farklı sübstitüent gruplar bulunduran Pc'ler, oligomer ve polimer sentezlerinde ve LB filmlerinin yapımında kullanılır. Asimetrik ftalosiyaninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik taşır. Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyondaki sübstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler, kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedirler.

Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen farklı ftalosiyanin karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Asimetrik ftalosiyaninleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır: Bunlar; istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir.

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı istatistiksel karışım yöntemidir. Buna göre; sübstitüe ftalonitril veya diiminoisoindolin karışımı siklomerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşturur. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür (Şekil II.84). İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanın iyi verimle üretilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranında bir reaktantın aşırısı kullanılır. Böylece reaktantın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanın oluşmasına rağmen istenilen A₃B formasyonundaki asimetrik ftalosiyanın de sentezlenmiş olur [58].



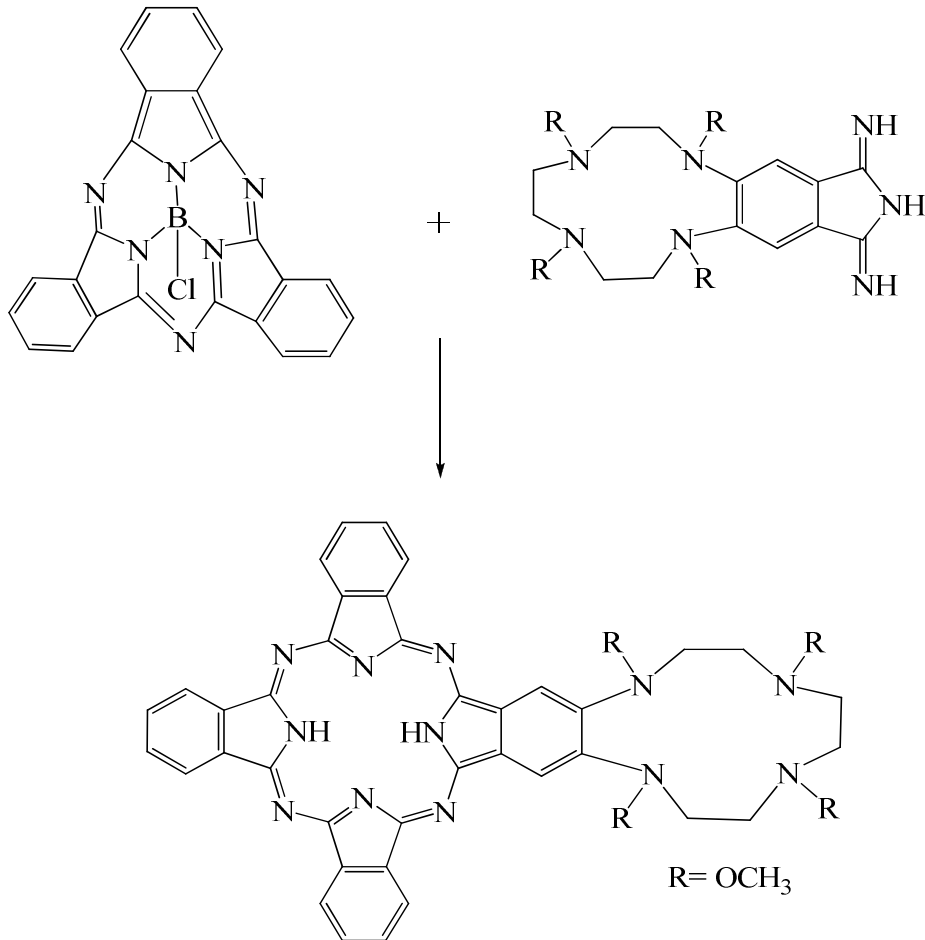
Şekil II.84 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezinin Genel Şeması

İstenilen asimetrik ftalosiyanın, standart kromotografi teknikleriyle reaksiyon karışımlarından ayrılabilir. Bu yöntemde elektronik karakter veya sübstitüentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranlarını belirler.

Asimetrik A₃BPc'nin seçici sentezinde bir diğer yöntem Lenzoff ve grubu tarafından geliştirilen polimer destekli sentez yöntemidir. Bu yöntem 1,3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin çözünmeyen bir polimere bağlanmasını ve ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesini kapsar. Son olarak simetrik ftalosiyanın kopması ile istenilen A₃BPc polimerden sentezlenmiş olur. Bu yöntem yaygın olarak kullanılsa da son yıllarda katı

fazların sentezinde yeni yöntemlerin geliştirilmiş olması bakımından ümit verici olmuştur.

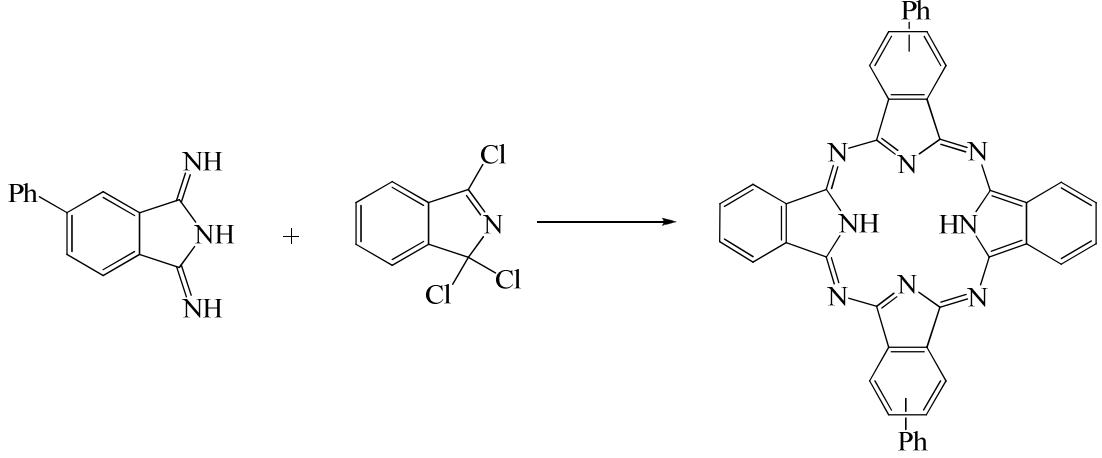
Asimetrik ftalosiyanin sentezinde subftalosiyanin yöntemi Kobayashi tarafından geliştirilmiştir. Subftalosiyaninlerin yapısı uygun diiminoisoindolinle reaksiyona girdiği zaman onları asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde iyi bir sentetik belirleyici yapmaktadır. Üç birimli bir makrohalkanın (SubPc) sübstitüentli bir diiminoisoindolin ile halka genişlemesi yoluyla asimetrik ftalosiyanin sentezlenir. Bu yöntemin izomer karışımı yöntemine göre üstün yönleri; verimin daha iyi olması, asimetrik ftalosiyaninin kolon kromatografisi ile saflaştırılabilmesi ve en önemlisi reaksiyondaki bir ftalosiyaninin seçiciliğidir. Ancak son yıllarda yapılan halka genişlemesi reaksiyonlarında, çözücü gibi pek çok faktöre bağlı olarak seçici olmayan bir yol izlendiği görülmüştür [58].



Şekil II.85 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise herhangi bir iminoisoindolin ile 1,3,3-trikloroizoidolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir. Bunlar

karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroisindolin ile diiminoisindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır[58]. 5-fenil-1,3-diiminoisindolinin trietilamin varlığında 1,3,3-trikloroisindolin ile oda sıcaklığında reaksiyona girdiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanin elde edilir (Şekil II.86) [59].



Şekil II.86 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

II.9. FTALOSİYANİNLERİ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Metalsiz ftalosiyanin ve metalli ftalosiyaninler:

- 550 °C sıcaklığa dek ısıtmaya ve kuvvetli asitlere dayanıklıdırlar.
- Oldukça çözünmez özellikleri yüzünden her zaman ki tekrar kristallendirme ve kromatografik yöntemler saflaştırma için uygulanamaz.

Bu yüzden saflaştırma için;

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

Süstitüe ftalosiyaninler yüksek molekül ağırlıklarından ve süstitüe gruplar arası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon ile saflaştırılamazlar. Bunun için;

- Derişik sülfürik asit içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme
- Amino-süstitüe ftalosiyaninler için derişik hidroklorik asit içinde çözme ve daha sonra buzlu suda çöktürme

- Alümina üzerinde kolon kromatografisi ve çözücü buharlaştırması ya da yeniden kristallendirme
- Normal, flaş ya da vakum yöntemlerini kullanarak silikajel üzerinde kolon kromatografisinden sonra buharlaştırma ya da yeniden kristallendirme
- Jel geçirgen kromatografisi
- Safsızlıkları uzaklaştırıp saflaştırılmış artık elde etmek üzere çözünmeyen sübstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkama
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve çözücünün buharlaşması ya da ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyenini yeniden kristallendirme ile saflaştırılabilirler [57].

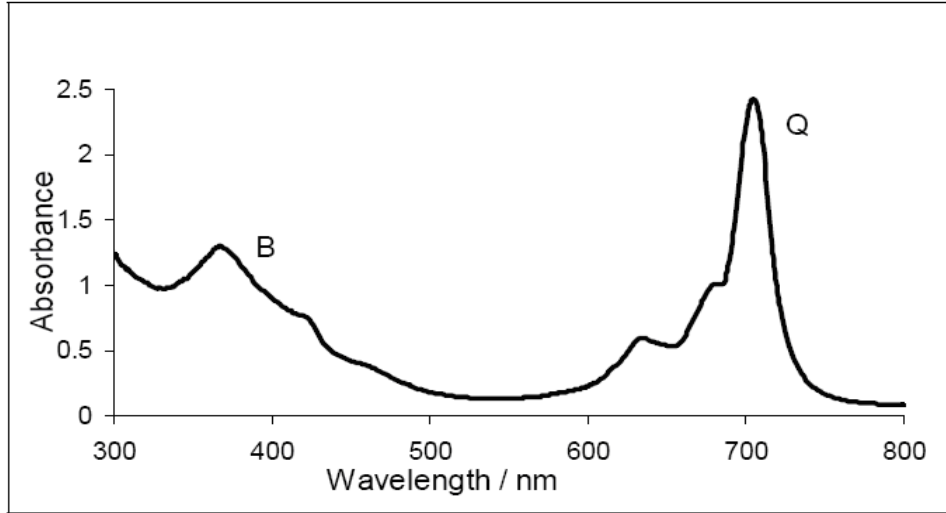
II.10. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

II.10.1. UV-Vis Spektroskopisi

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

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

Tipik metaloftalosiyeninlerin ultraviole-visible (UV-vis) absorpsiyon spektrumu, delokalize ftalosiyenin halka sistem içinde geçişlerden kaynaklanan ayırık bantlarla örneklendirilmiştir. Bir UV-vis spektrumu diyagramı Şekil II.87'de gösterilmiştir [48].



Şekil II.87 B ve Q Bandlarını Gösteren Bir Metalofthalosiyanın Klasik Elektronik Absorpsiyon Spektrumu

B ve Q bantları ftalosiyaninler için karakteristiktir. Ftalosiyaninlerin saflık ve derinliği, spektrumun kırmızıya kayan bölgesinin sonlarına doğru gözlenen Q bandından (izole bandı) kaynaklanmaktadır. Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında önemli bilgiler verirler. Metalli ftalosiyaninler tek bir bant verirken, metalsiz ftalosiyaninlerde bu bant moleküler simetriden dolayı ikiye yarılr. Bu işlem basitçe ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyanin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. İkinci bir absorpsiyon bandı (B bandı) görünür bölgenin maviye kayan kısmında gözlenmektedir [60].

Ftalosiyanin bileşiğinin çevresindeki süstitüentler Q bandında kaymalara neden olabilir. 2,3-naftaloftasiyanin veya 2,3-antrasenftalosiyanın sistemli ftalosiyaninler kırmızıya kaymaya neden olabileceği gibi 1,4 pozisyonunda ya alkoksi veya alkil gruplarının ya da elektron veren grupların (-tiyo, -oksi, vb.) bulunması önemli oranda kırmızıya kaymaya neden olabilir.

Bu geçişler metal iyonun büyüklüğüne, çözücü cinsine, çözücü derişimine, süstitüentlere, elektronik konfigürasyonuna v.s. göre farklılık göstermektedir [60].

II.10.2. Infrared (IR) Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir fakat sistemin büyüklüğü tüm bantların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalsiz ftalosiyeninlerin spektrumunda 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir (-NH) bandı gözlenirken metalli ftalosiyeninlerde bu bant gözükmemektedir.

II.10.3. H-NMR Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumunda, bu bileşiklerin 18 π - elektron sisteminin etkisiyle geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenmektedir. Düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki (-NH) protonları daha kuvvetli alana kaymaktadır. Yüksek alana kayma, büyük halka sistemindeki protonların bağıl pozisyonuna ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır [60].

II.11. FLOR GRUBU İÇEREN ÇEŞİTLİ YAPILARIN İNCELENMESİ

Periyodik cetvelde en elektronegatif element olan flor, Scheele tarafından 1771’de keşfedilmiş ve Moissan tarafından 1886’da bir kalsiyum florit minerali olan florspandan izole edilmiştir [61].

Floro organik bileşikler, 19.yy’ın sonlarından itibaren bilinmektedir. 1927 yılında Balz ve Schiemann tarafından aromatik bir halka içindeki florun tanınması için ilk pratik yöntem geliştirilmiştir. Florokarbonlar, hidrokarbonlara göre yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Flor içeren ilaçlar ve pestisidler dikkate değer fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar florlanmış benzer moleküllerle kıyaslandıklarında çoğunlukla çok daha aktiftirler. Daha iyi sistematik etkiye ve dayanıklılığa sahip olduklarından ve daha düşük dozajda kullanıldıklarından dolayı en çok tercih edilen farmasötikler arasında yer alırlar [62].

II.11.1. Florlu Aromatik Bileşikler

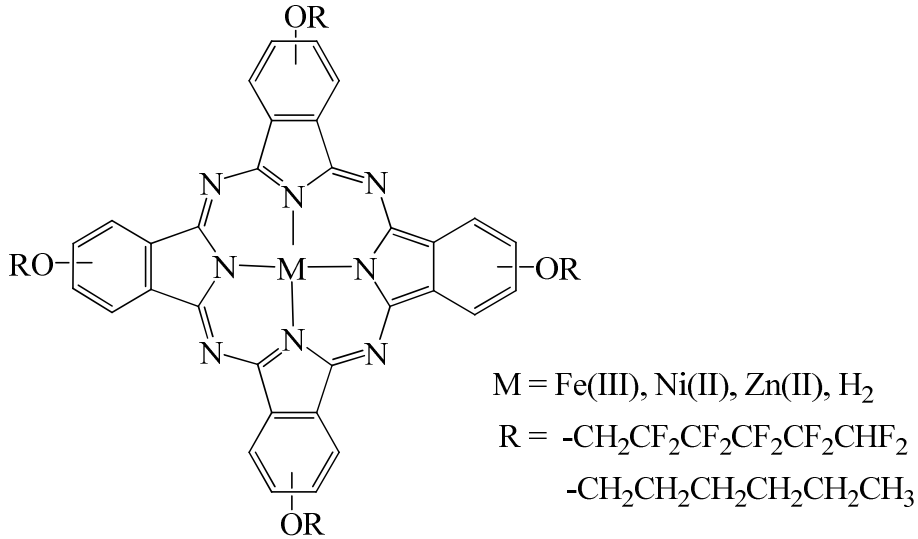
Heksaflorobenzen, pentaflorobenzen, dekaflorobifenil, oktafloronaftalen ve bunların pek çok türevleri geliştirilmiş nicelikleri ile ticari olarak mevcuttur. Bu bileşiklerin kimyası hızla gelişmekte ve bunların uygulama alanları üzerinde dikkate

değer çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları anestezi amaçlı, spazm giderici, bakteri öldürücü, fungusit (mantar öldürücü) ve termal kararlılıklarının iyi olması nedeniyle akışkanların ve polimerlerin hazırlanmasında ara madde olarak kullanılmaktadır [63].

II.11.2. Çeşitli Flor-Süstitüe Ftalosiyenin Örnekleri

Flor süstitüsyonunun ftalosiyenin elektronik yapısı, reaktivitesi ve uygulama alanları üzerine önemli sonuçlar oluşturmaktadır. Çeşitli uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyenin gibi tetrapirel türevlerine uygun çeşitli süstitüentler eklenerek uygulama alanlarındaki çeşitlilik artırılabilir. Bu şekilde uygulama alanları açısından önemli özelliklerin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir.

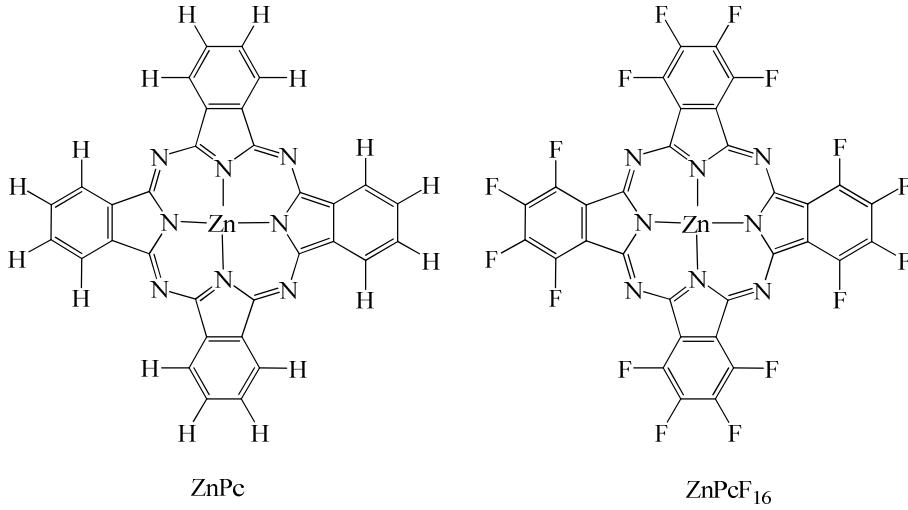
* Sugimori ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptığı çalışmada süstitüent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan fluoroalkilsüstitüe bileşiklerin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, flor atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin en yüksek oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır [64].



Şekil II.88 Alkil ve Perfluoroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyenin Bileşikleri

* Manaka ve Iwanoto'nun 2003'de yaptığı çalışmada metal elektrot üzerine çöktürülmüş süstitüe olmamış ZnPc ve flor-süstitüe çinko ftalosiyenin (ZnPcF_{16})

yüzey potansiyelleri bakımından karşılaştırıldıklarında ZnPcF_{16} 'ın yüzey potansiyelinde negatif kayma gözlenmiştir. Yüzey potansiyel ölçümleriyle ZnPc ve ZnPcF_{16} tabakaları arasında bulunan ara yüzeydeki elektron yer değişirmesi belirtilmektedir. Bu ölçümler sonucunda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi elektron fazlalığının ZnPc 'den ZnPcF_{16} 'e doğru transfer olduğu bulunmuştur.

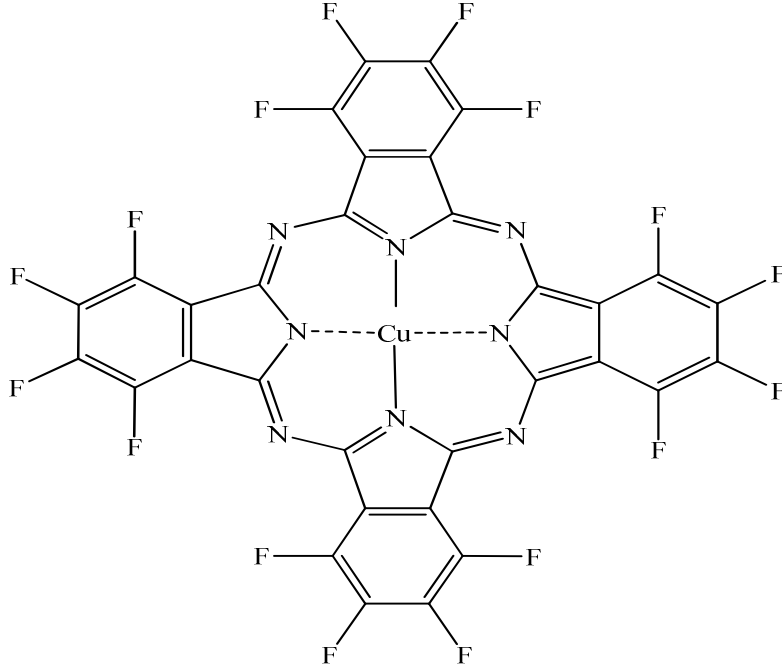


Şekil II.89 ZnPc ve ZnPcF_{16} Bileşiklerinin Alüminyum Elektrotlar Üzerine Vakum Buharlaştırılması Yoluyla Kaplanması

Bu çalışmaya göre, flor-süstitüe Pc molekülleri diğer moleküllerden elektron fazlalığına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden flor-süstitüe ftalosiyanın molekülleri n-tipi yarı iletken eğilimindedir [65].

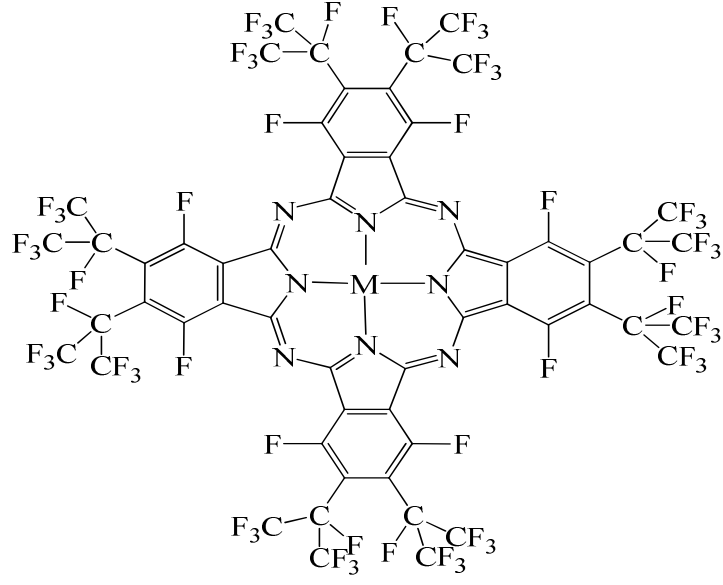
* Mikroelektronik uygulamalar için en ümit verici moleküllerden biri de heksadekafloro bakır ftalosiyanıdır; çünkü bu molekül, biriktirme şartlarına bağlı olan iyi hareketliliğe sahip n-tipi yarı iletken olması nedeniyle ve buharlaştırmayla kolayca biriktirilebildiği için tercih edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı ince film transistorlerinde n-kanalı olarak ve elektriksel temas amacıyla farklı metallerle arayüz oluşturmaları için kullanılmıştır.

Lozzi ve arkadaşları tarafından bu molekül incelenmiş ve SiO₂ yüzeylerine tutturulan FCuPc moleküllerinin SiO₂ ile etkileşimleri nedeniyle FET uygulamalarında elektriksel özellikleri oldukça fazla değiştirdiğini belirtmişlerdir [66].



Şekil II.90 Heksadekafloro Bakır Ftalosiyanın, FCuPc Bileşiğinin Yapısı

* Perhalojenlenmiş hacimli ve sağlam yapılı porfirin ve ftalosiyanın bileşiklerinde bile aromatik halojenlerin nükleofil saldırıya karşı duyarlı olması nedeniyle kararlılıkları sınırlıdır. Buna ilaveten düzlemsel porfirin ve ftalosiyanın bileşikleri kolaylıkla kimyasal reaksiyona girme isteği olmayan μ -okso köprülü iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek amacıyla üç boyutlu perfloroftalosiyanın bileşiklerinin sentezi üzerinde durulmuştur [67].



Şekil II.91 Üç boyutlu perfloroftalosiyanın bileşiğinin yapısı (M = geçiş metali)

BÖLÜM III

III.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

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

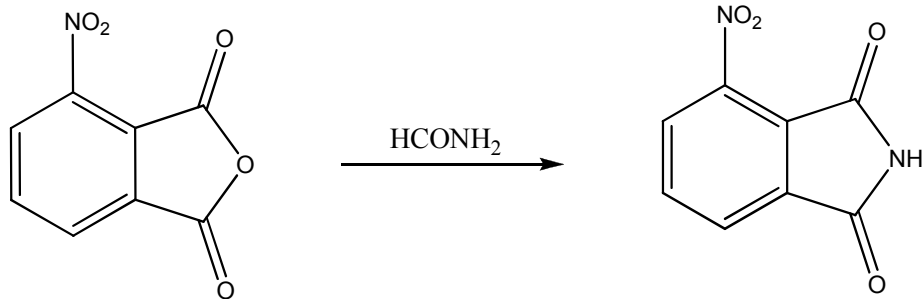
FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazında alınmıştır. UV-Visible Spektrumları; Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

Kütle Spektrumları; İstanbul Üniversitesi Avcılar Kampüsü İleri Araştırma Laboratuvarında alınmıştır.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 3-Nitroftalimid Sentezi (1)

22,2 g (0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 mL formamid (HCONH_2) içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti süzülür ve elde edilen katı madde saf suyla yıkandıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile ürünün saflığı kontrol edilir ve son olarak vakum etüvünde kurutulur.



Şekil III.1 3-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.1 3-Nitroftalimid Bileşığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₄N₂O₄

Molekül Ağırlığı : 192,13 g/mol

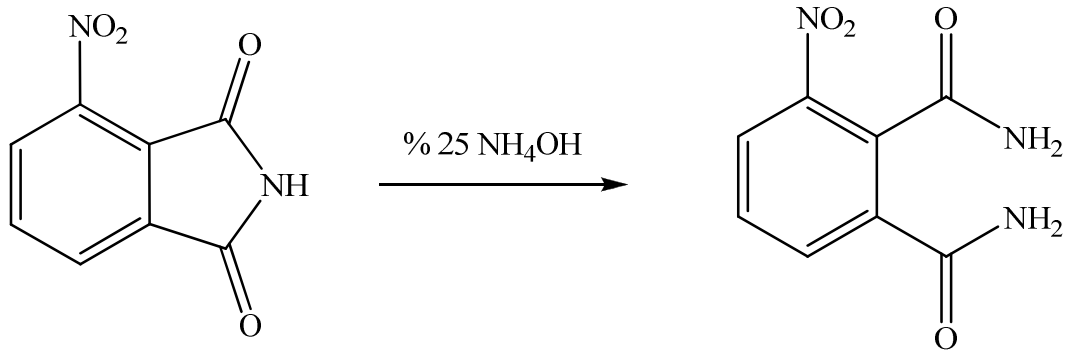
Ürün : 20,32 g

Verim : % 92

Erime Noktası : 213 °C

III.2.2. 3-Nitroftalamid Sentezi (2)

20 g (0.104 mol) 3-Nitroftalimid, 60 mL % 25' lik amonyum hidroksit (NH₄OH) çözeltisine karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahve renkli reaksiyon karışımının 45 °C ye ısıtılır ve 5 saat daha bu sıcaklıkta karıştırılması sağlanır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülür ve elde edilen katı madde soğuk su ile yıkanır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur.



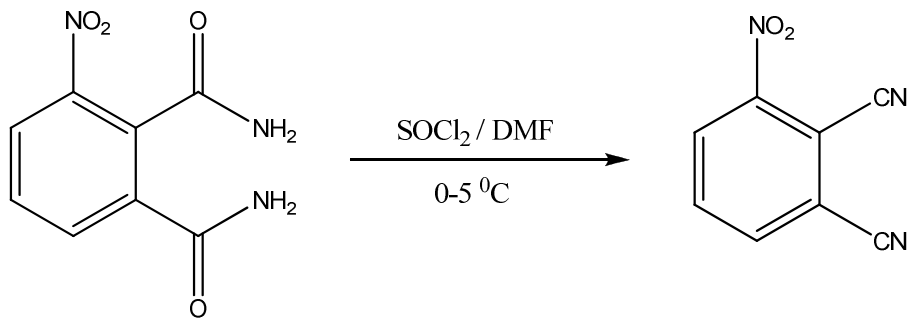
Şekil III.2 3-Nitroftalamid Bileşığının Sentezi

Tablo III.2 3-Nitroftalamid Bileşığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₇ N ₃ O ₄
Molekül Ağırlığı	: 209,20 g/mol
Ürün	: 16,75 g
Verim	: % 77
Erime Noktası	: 223 °C

III.2.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi (3)

250 mL' lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 mL N,N-dimetilformamid (DMF) ilave edilir. Reaksiyon balonu buz banyosu içerisine yerleştirilerek 0 °C ye soğutulur. Reaksiyon karışımına, karışımın sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 25 mL tiyonil klorür (SOCl₂) ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine yine sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde 12,36 g (0.064 mol) 3-nitroftalamid yavaş yavaş ilave edilir. Bu işlemden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur.



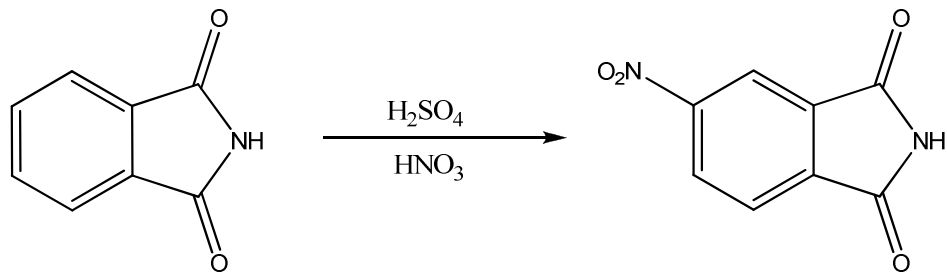
Şekil III.3 3-Nitroftalonitril Bileşığının Sentezi

Tablo III.3 3- Nitroftalonitril Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Molekül Ağırlığı	: 173,1 g/mol
Ürün	: 6,65 g
Verim	: % 60
Erime Noktası	: 165 °C
IR (γmax/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3131-2839 (Ar-CH), 2239 (CN), 1607-1540 (-C=C), 1535 ve 1585 (-NO ₂)

III.2.4. 4-Nitroftalimid Sentezi (4)

200 mL sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı buz banyosunda soğutulur. 40 g (0,27 mol) ftalimid azar azar sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde ilave edildi ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası sıcaklık 35 °C ye yükseltilir. Bu arada sarı renkli tanecikler çözünür ve sonra 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Karışım 0 °C ye soğutulur ve buzlu suya dökülerek çökmesi sağlanır. Çöken sarı renkli ürün, asitliği gidene kadar soğuk su ile yıkanır ve vakum altında süzülür. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur.



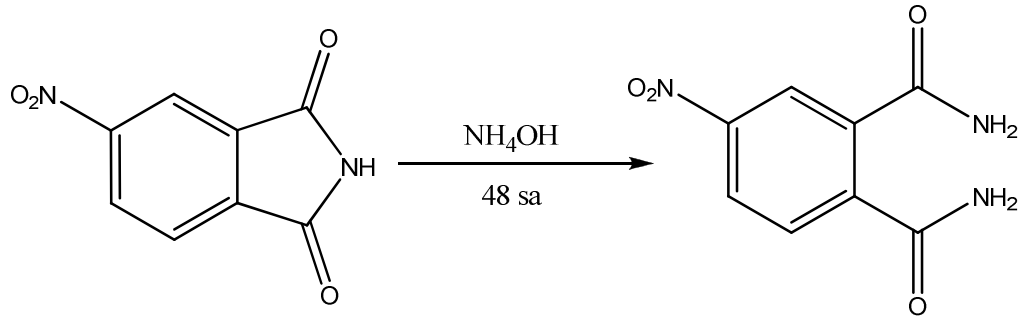
Şekil III.4 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.4 4-Nitroftalimid Bileşığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_8H_4N_2O_4$
Molekül Ağırlığı	: 192,1 g/mol
Ürün	: 33 g
Verim	: % 63
Erime Noktası	: 195 °C

III.2.5. 4-Nitroftalamid Sentezi (5)

32 g (0,167 mol) 4-nitroftalimid, 300 mL % 25' lik amonyum hidroksit (NH_4OH) içinde 24 saat karıştırılır. 176,5 mL % 35' lik amonyum hidroksit ilave edilerek 24 saat daha karıştırılması sağlanır. Oluşan çökelti vakum altında süzülerek suyla nötral oluncaya kadar yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir ve vakum etüvünde kurutulur.



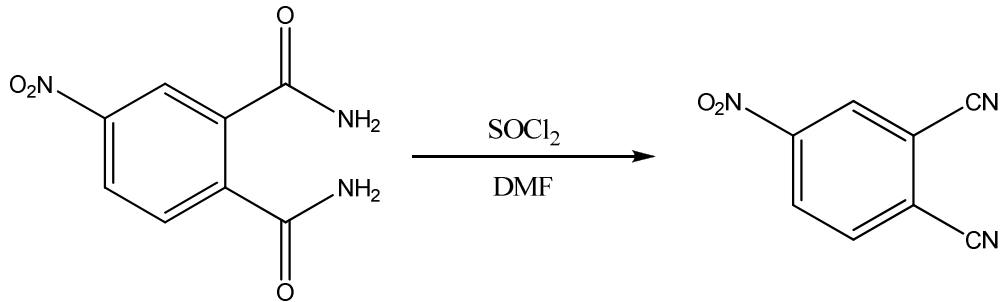
Şekil III.5. 4-Nitroftalamid Bileşığının Sentezi

Tablo III.5 4-Nitroftalamid Bileşığının Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü	: $C_8H_7N_3O_4$
Molekül Ağırlığı	: 209,16 g/mol
Ürün	: 24,40 g
Verim	: % 70
Erime Noktası	: 197 °C

III.2.6. 4-Nitroftalonitril Sentezi (6)

140 mL kuru DMF üç boyunlu balonda argon gazı altındaki tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur ve sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde 14,5 mL SOCl₂ yavaş yavaş eklenir. Balona kalsiyum klorür (CaCl₂) tüpü takıldıktan sonra argon gazı kesilir. Bu sırada çözeltinin rengi sarı olur. 24,30 g (0,116 mol) 4-nitroftalamid argon gazı geçişi devam ederken 0-5 °C arasındaki sıcaklık değerinde porsiyonlar halinde 2 saat süresince karışıma eklenir. Tuz-buz banyosundaki karıştırma, 1 saat daha sürdürülür. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 mL buzlu suya dökülerek çöktürülmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında süzülür, önce saf suyla sonra 250 mL % 5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde 70-80 °C de kurutulur.



Şekil III.6 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.6 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin DeneySEL Sonuçları

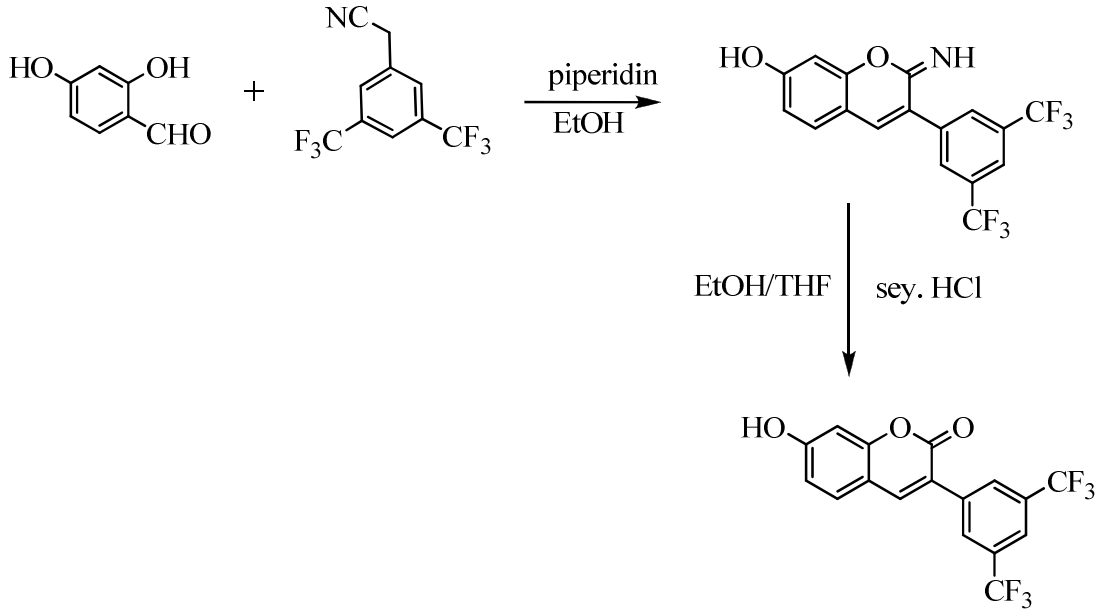
Molekül Formülü	: C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Molekül Ağırlığı	: 173,13 g/mol
Ürün	: 17,70 g
Verim	: % 88
Erime Noktası	: 141 °C
IR (γ_{max} / cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3090-3040 (Ar-CH), 2230 (-CN), 1610 (-C=C), 1536 ve 1587 (-NO ₂)

III.2.7. 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi (7)

100 mL lik bir balona 0, 5476 g 2,4-dihidroksibenzaldehit (3,964 mmol) ve 1,008 g 2-[3,5-bis(triflorometil)fenil]asetonitril (3,964 mmol) alınarak 15 mL kuru etanol ilave edildi. Karışıma 10 damla piperidin eklenerek vakum alındı ve kum banyosunda 60 °C de 7 saat boyunca karıştırılarak ısıtıldı. TLC bakılarak reaksiyon sonlandırıldı. Sonra karışım, asitli buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Çöken ürün, vakumda süzüldü ve suyla yıkanarak nötralleştirildi. Son olarak vakum etüvünde kurutularak sarı renkli ürün elde edildi.

İminokumarinin Asitlendirilmesi

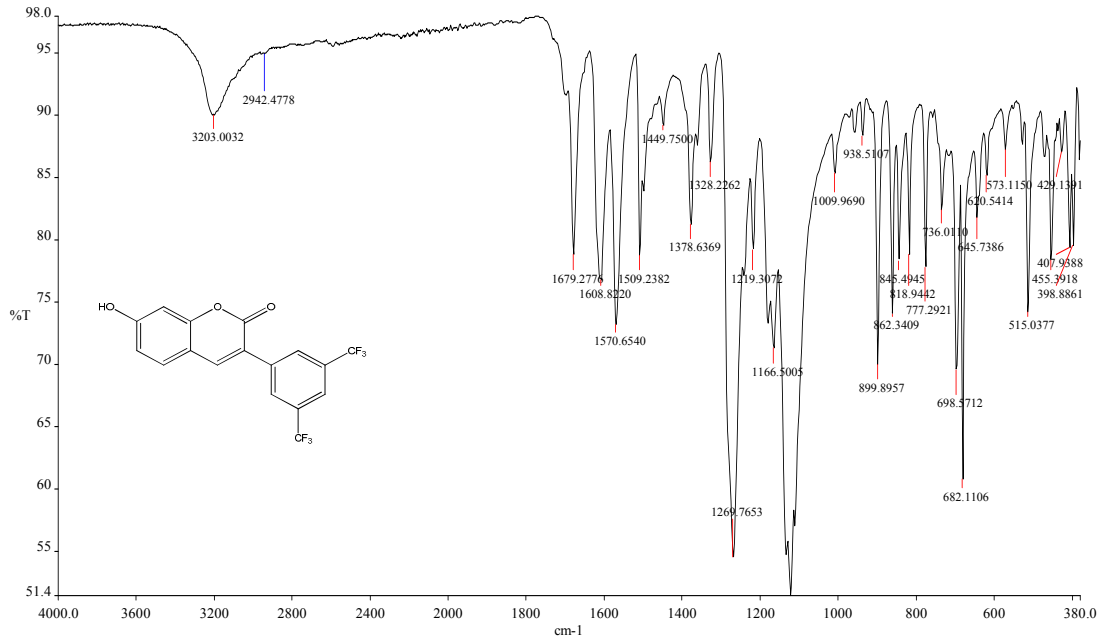
Elde edilen ürün, 10 mL kadar etanol ve 2 mL THF ilave edilerek çözülür. Sonra 3 mL % 10 luk HCl çözeltisi ilave edilerek asitlendirildi ve 70 °C de kum banyosunda ısıtıldı. 6 saatin sonunda TLC bakılarak reaksiyon sonlandırıldı. Karışım, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Çöken ürün, vakumda süzüldü ve suyla yıkanarak nötralleştirildi. Son olarak vakum etüvünde kurutularak kahverengi ürün elde edildi.



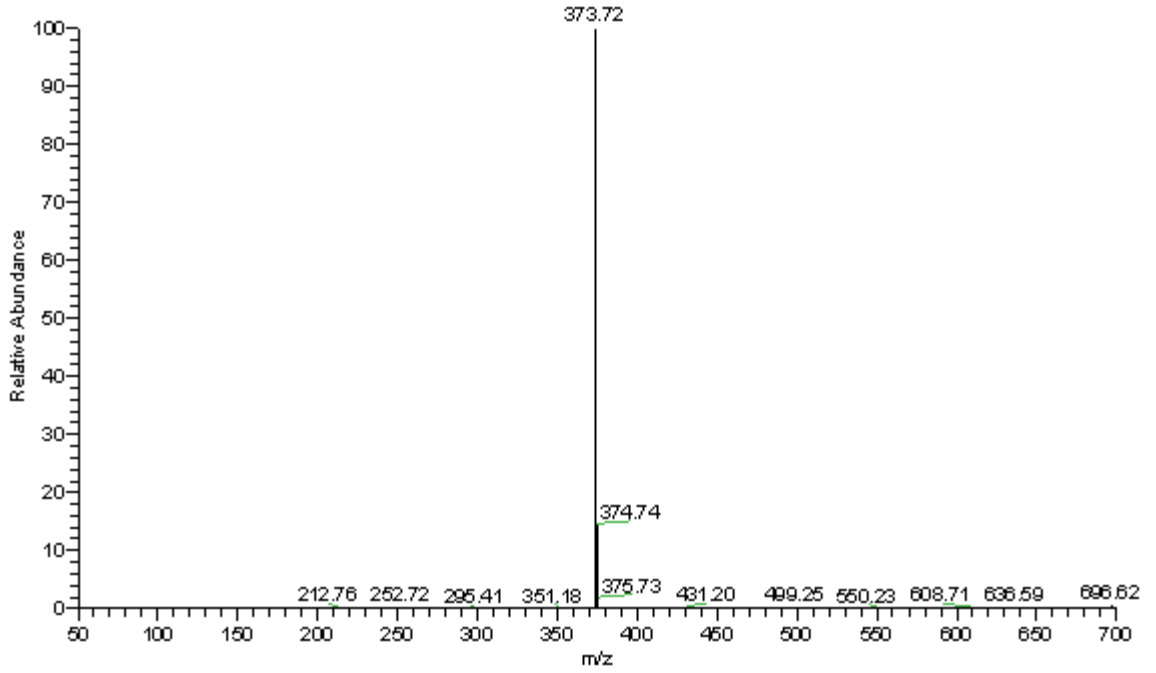
Şekil III.7 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.7 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₇ H ₈ F ₆ O ₃
Mol ağırlığı	: 374,23 g/mol
Ürün	: 0,8081 g
Verim	: % 72
Erime noktası	: 248 °C
IR($\nu_{\max}$ /cm⁻¹)	: 3203 (Ar-OH), 1679 (C=O), 1570-1449 (C=C), 1269 (Ar-O), 1166-2942 (C-F)
Kütle spektrumu, m/z	: [M ⁺] =374,74



Şekil III.8 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarinin Bileşiğinin (7) FT-IR Spektrumu

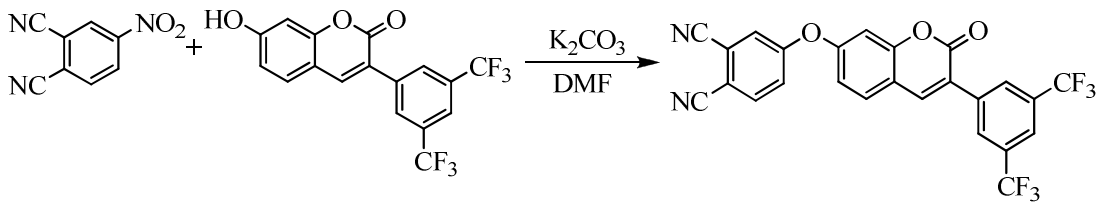


Şekil III.9 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarinin Bileşiğinin (7) Kütle Spektrumu

III.2.8. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8)

Sentezi

0,8081 g 7-hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (2,16 mmol) ve 0,3739 g 4-nitroftalonitril (2,16 mmol) 100 mL lik balona konulduktan sonra 13,5 mL kuru DMF eklendi. Karışım, 15 dakika karıştırıldıktan sonra son olarak 0,4478 g susuz K_2CO_3 (0,00324 mol) azar azar eklendi ve vakum alınarak 50 °C de 48 saat devamlı olarak karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü. pH 4-5 aralığında oluncaya kadar % 10 luk HCl çözeltisi ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken ürün, süzüldü ve suyla yıkandı. Vakum etüvünde 50 °C de kurutularak pembe renkli ürün elde edildi. Ürün, kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

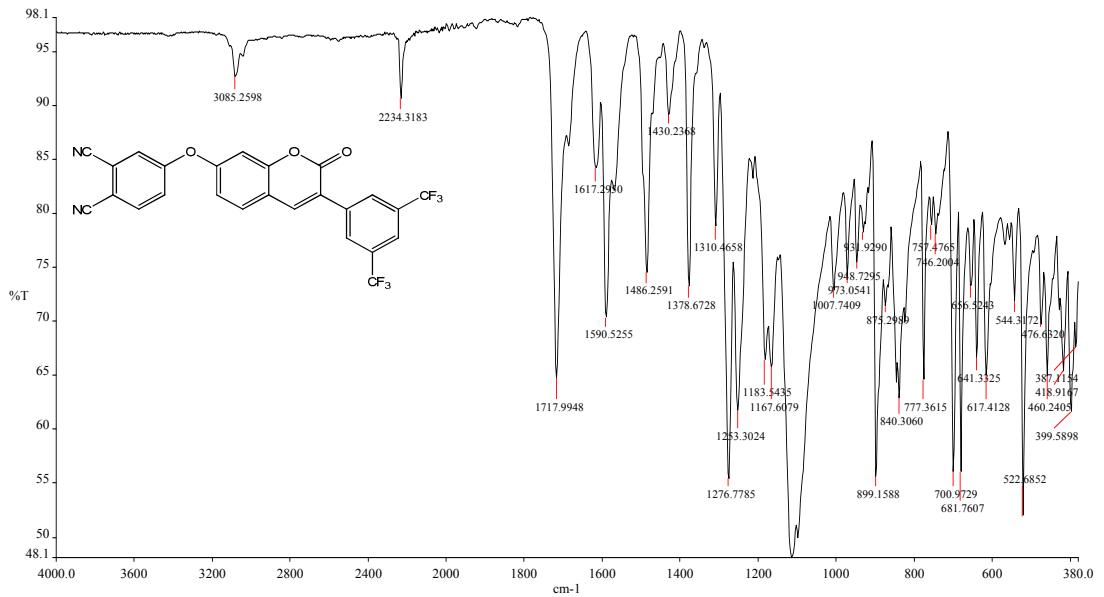


Şekil III.10 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi

Tablo III.8 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin

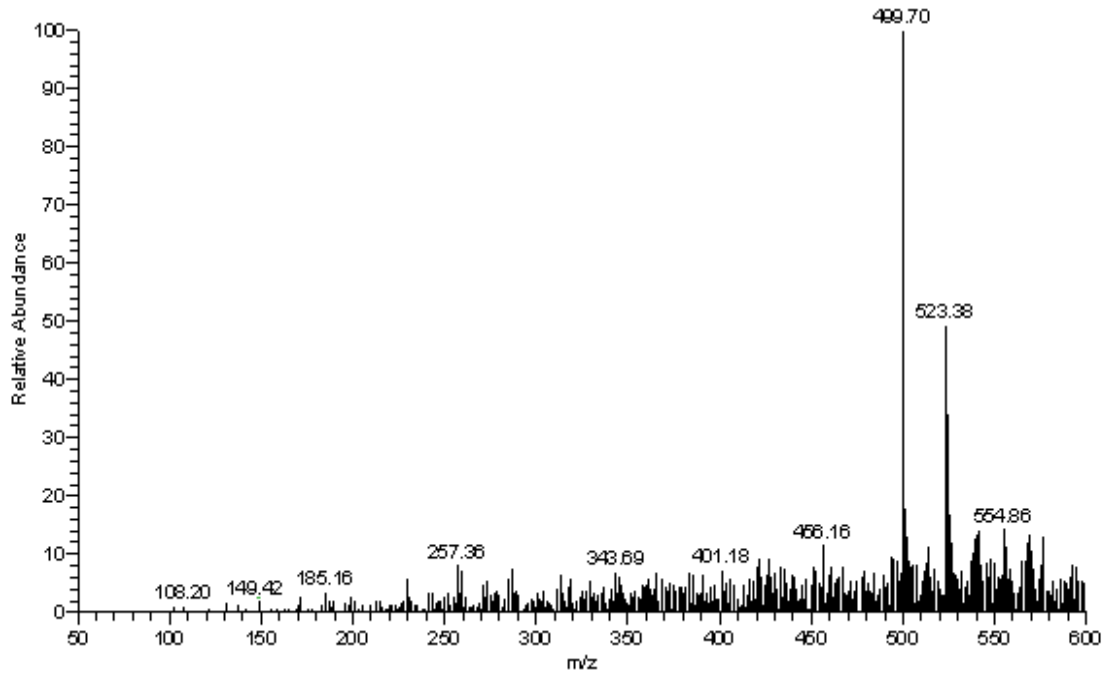
Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: $C_{25}H_{10}F_6N_2O_3$
Mol ağırlığı	: 500,35 g/mol
Ürün	: 0,68 g
Verim	: % 62,92
Erime noktası	: 181 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 3085 (Ar C-H), 2234 (CN), 1717 (C=O), 1590-1430 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1160 (C-F)
Kütle Spektrumu, m/z	: $[M^+] = 500,45$
UV-Visible [λ_{max}(nm), THF, 10^{-5} M]	: 332

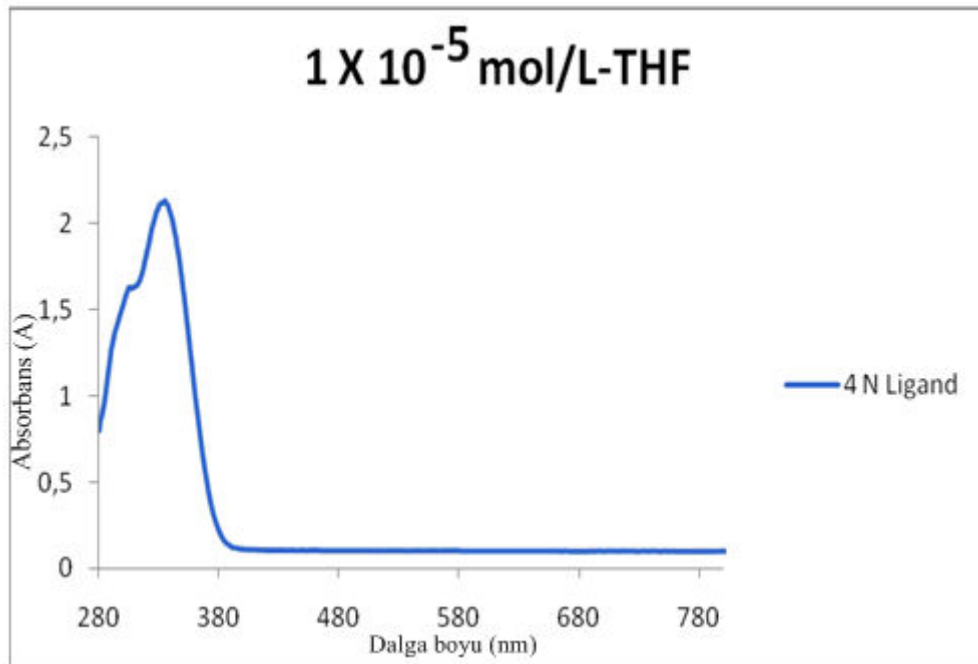


Şekil III.11 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin

Bileşiminin (8) FT-IR Spektrumu



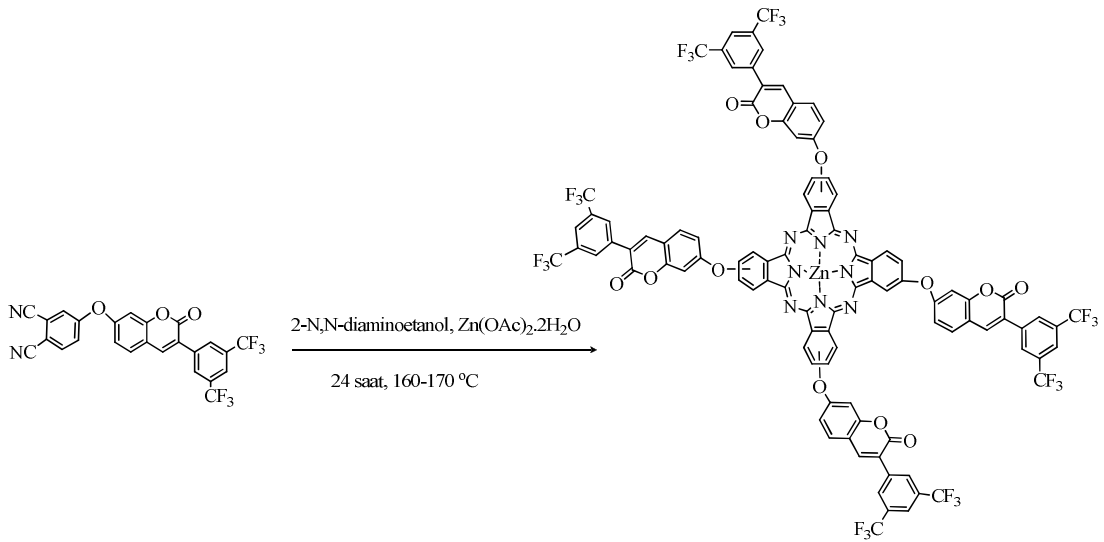
Şekil III.12 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (8) Kütle Spektrumu



Şekil III.13 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (8) UV Spektrumu

III.2.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (9)

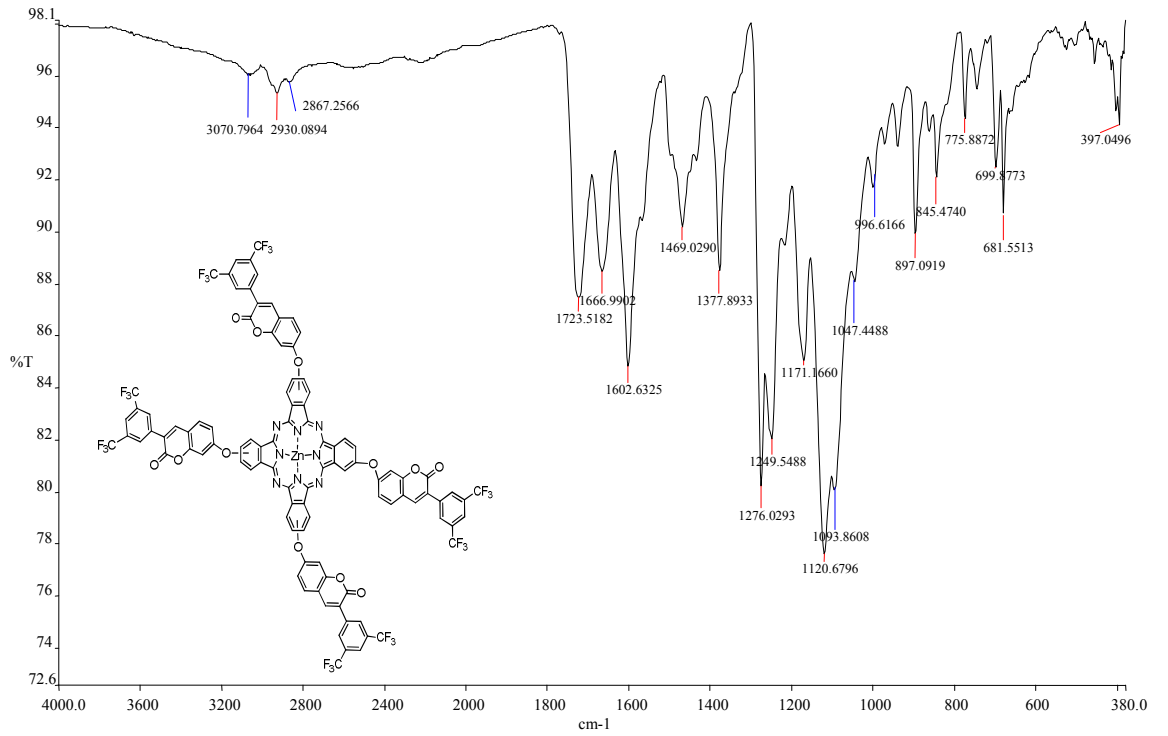
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0109 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol ve hekzan çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Daha sonra ürün, silikajel kolonda çözücü olarak diklorometan-etanol kullanılarak saflaştırıldı.



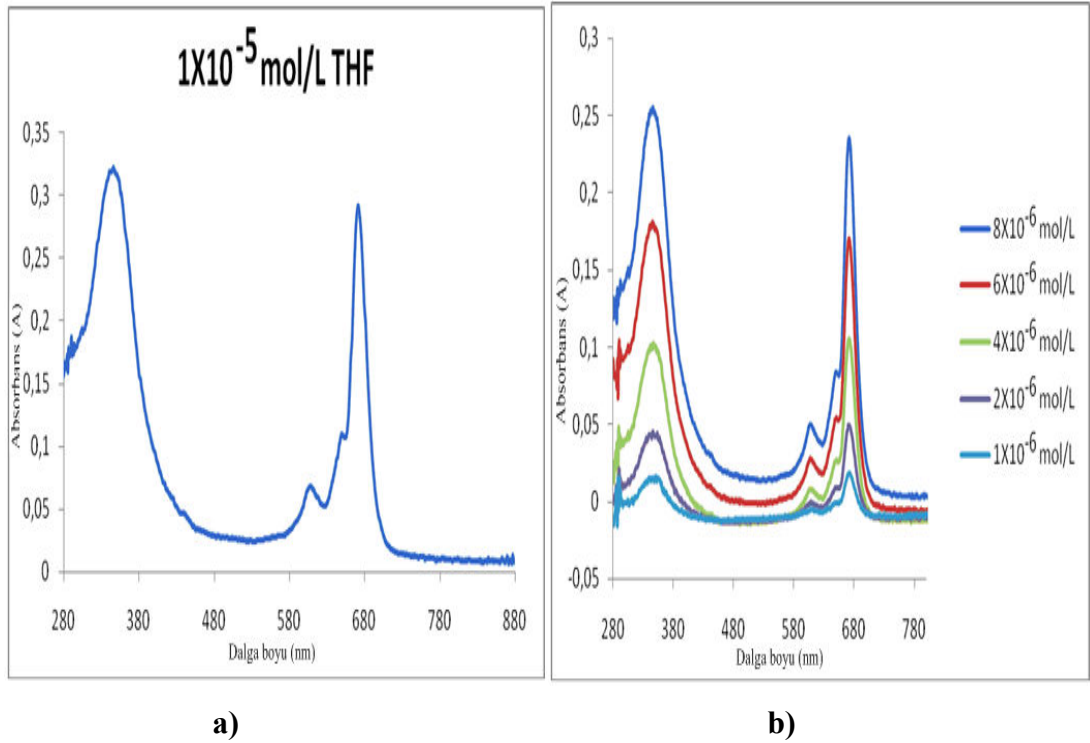
Şekil III.14 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi

Tablo III.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: $C_{100}H_{40}F_{24}N_8O_{12}Zn$
Mol ağırlığı	: 2066,81 g/mol
Ürün	: 0,0143 g
Verim	: % 12,9
Erime noktası	: > 300 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 3070 (Ar C-H), 1723 (C=O), 1602-1377 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1120-2930 (C-F)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ϵ (lt/mol.cm), THF, 10^{-5} M]	: 343 (31800), 607 (6800), 671 (29100)



Şekil III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (9) FT-IR Spektrumu



Şekil III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (9) UV-Visible Spektrumu

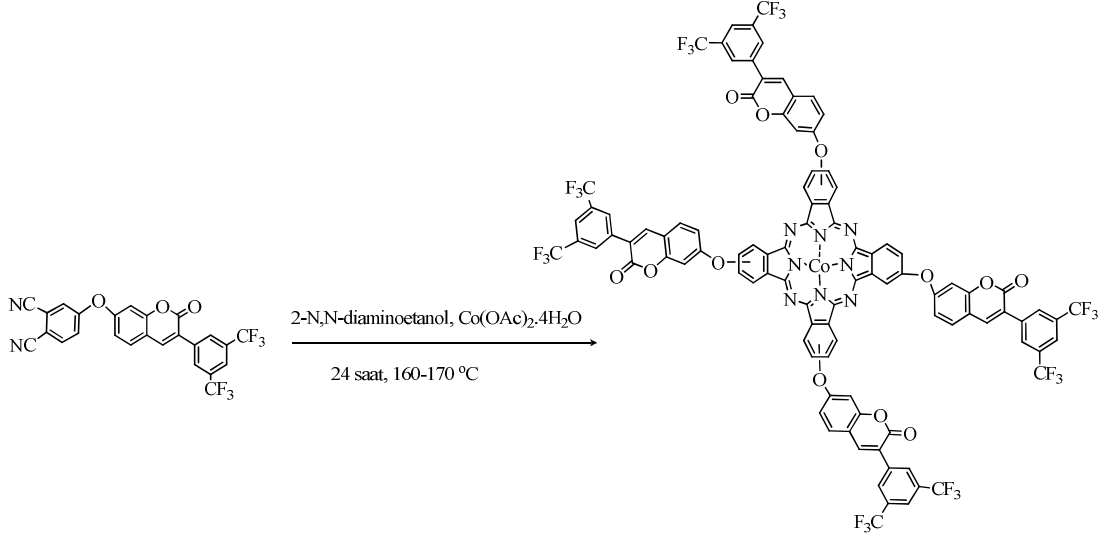
a) 1×10^{-5} mol/L (THF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (THF)

III.2.10. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) (10) Sentezi

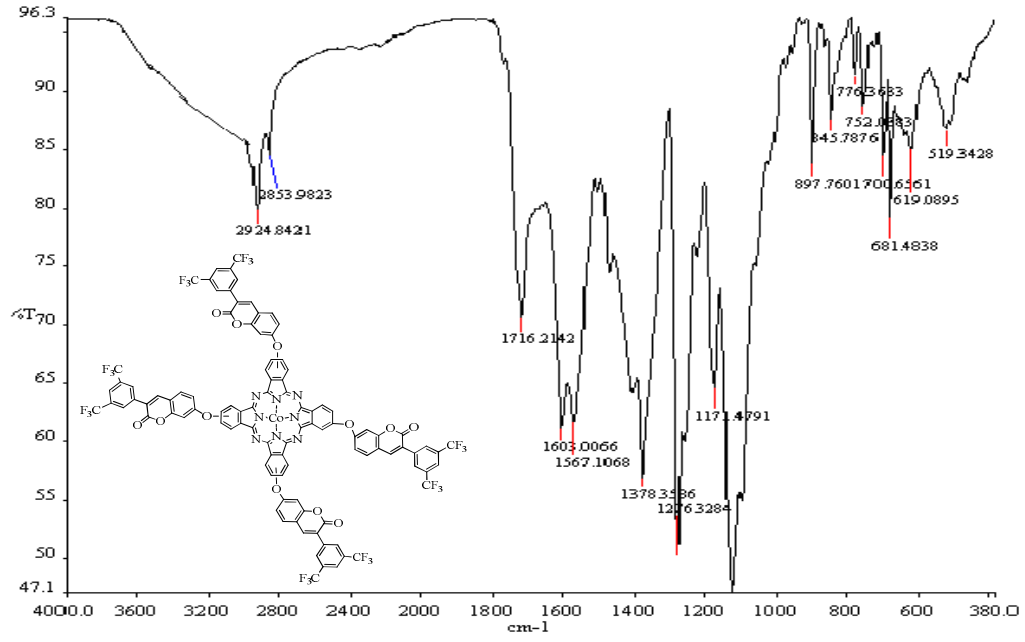
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0124 g , 0,0498 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Daha sonra ürün, silikajel kolonda çözücü olarak diklorometan-metanol kullanılarak saflaştırıldı.



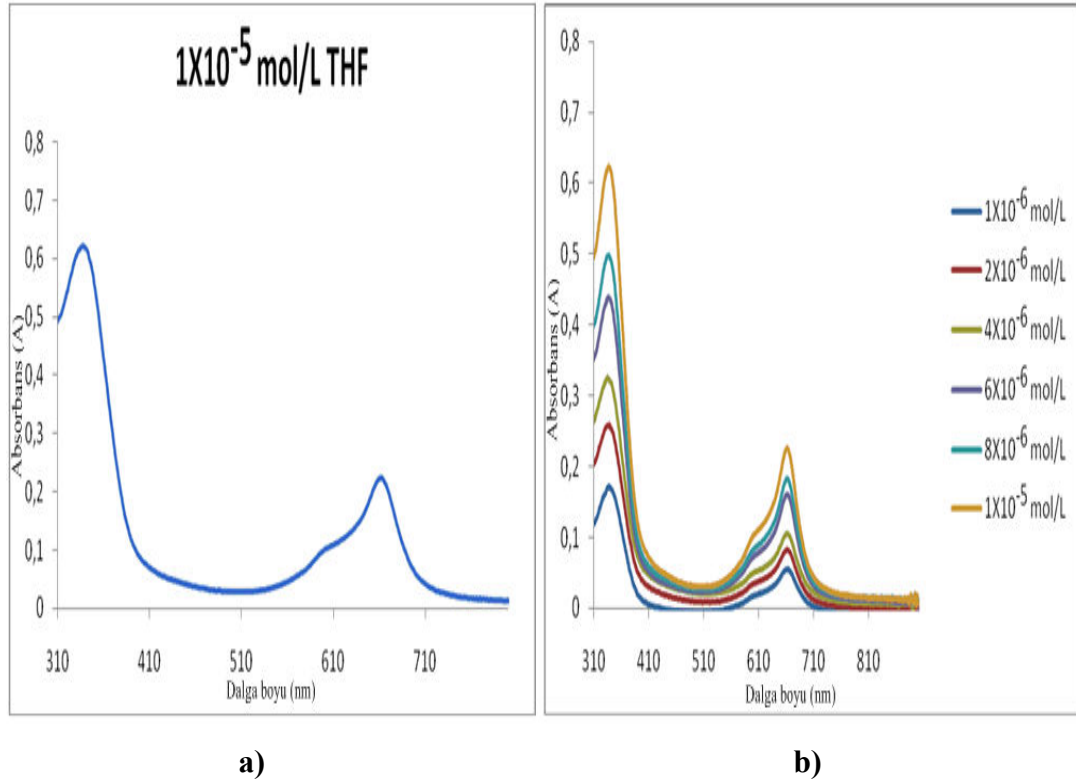
Şekil III.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) (10) Sentezi

Tablo III.10 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) (10) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₀₀ H ₄₀ CoF ₂₄ N ₈ O ₁₂
Mol ağırlığı	: 2060,33 g/mol
Ürün	: 0,023 g
Verim	: % 22,42
Erime noktası	: > 300 °C
IR($\nu_{\max}$ /cm⁻¹)	: 1716 (C=O), 1603-1567 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1125-2924 (C-F)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm), THF, 10⁻⁵ M]	: 343 (61300), 600 (10100), 663 (22500)



Şekil III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) (10) FT-IR Spektrumu

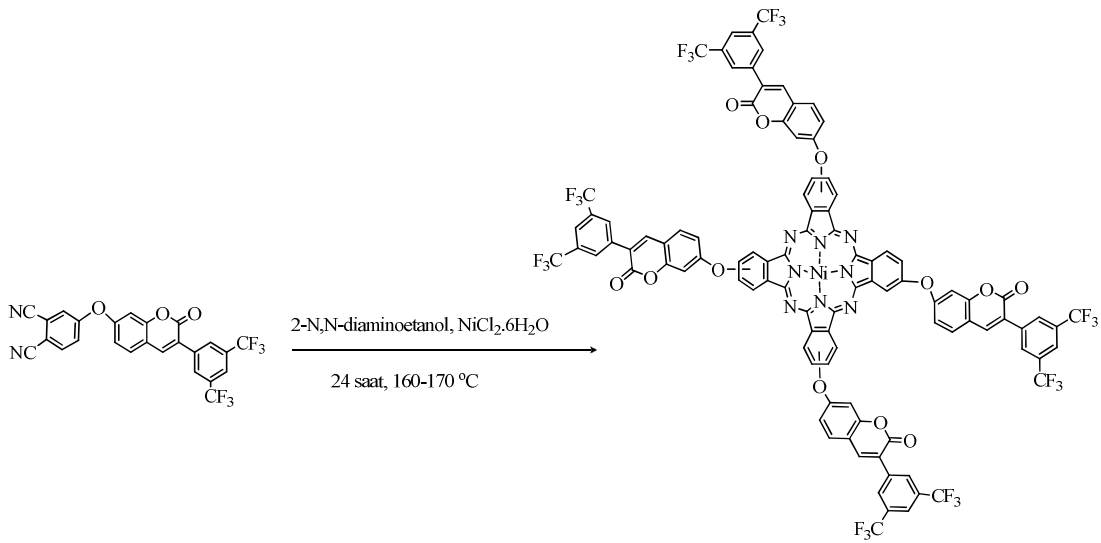


Şekil III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiğinin(10) UV-Visible Spektrumu
a) 1×10^{-5} mol/L (THF)
b) Farklı konsantrasyonlarda (THF)

III.2.11. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-)-3-[3,5-

bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) (11) Sentezi

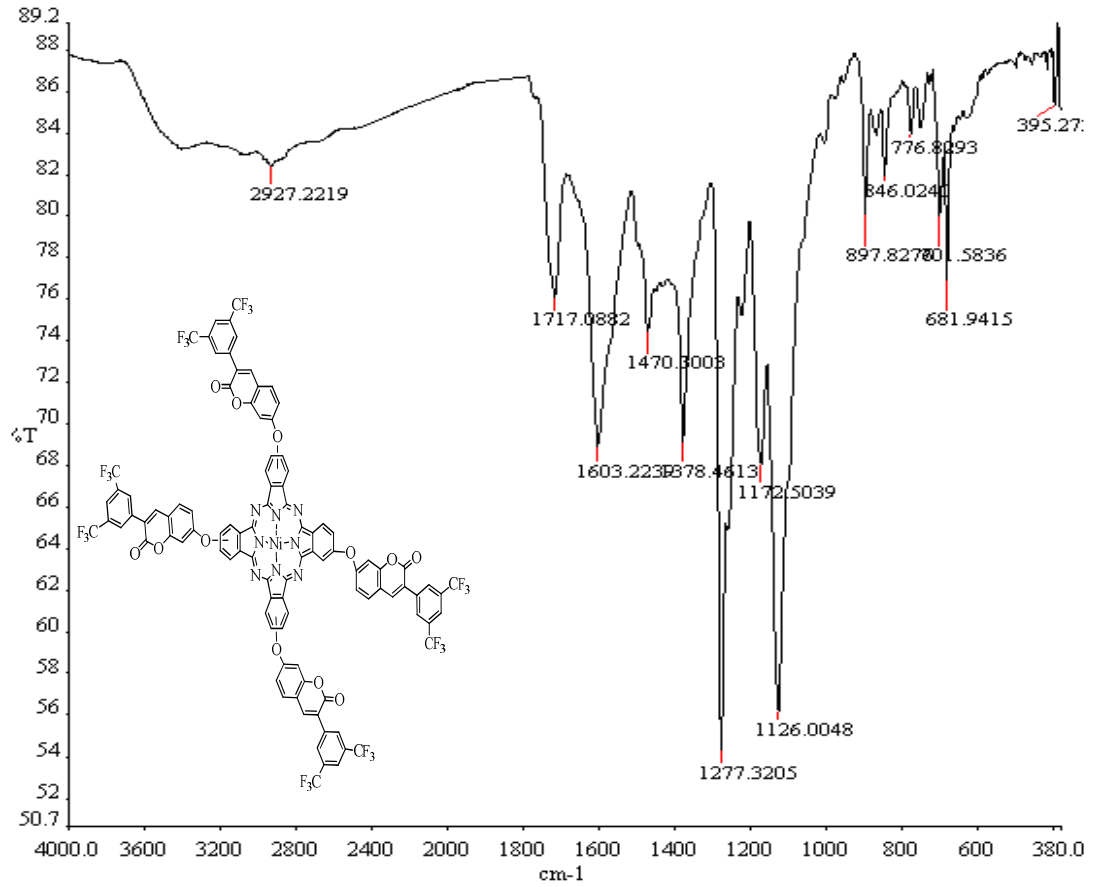
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0118 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol, metanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



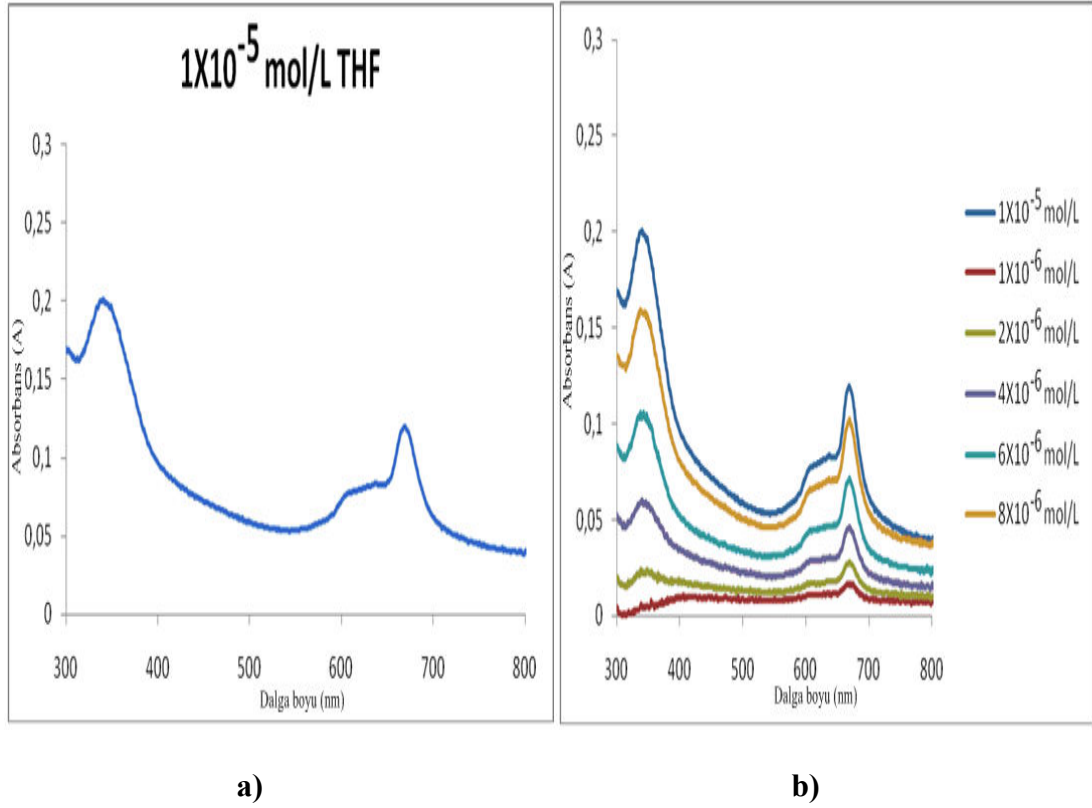
Şekil III.20 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) (11) Sentezi

Tablo III.11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato nikel (II) (11) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: $C_{100}H_{40}F_{24}N_8NiO_{12}$
Mol ağırlığı	: 2060,09 g/mol
Ürün	: 0,0248 g
Verim	: % 21,6
Erime noktası	: > 300 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 1717 (C=O), 1603-1378 (C=C), 1277 (Ar-O-Ar), 1126-2927 (C-F)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ϵ (lt/mol.cm), THF, 10^{-5} M]	: 341 (20100), 615 (7900), 669 (12000)



Şekil III.21 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato nikel (II) Bileşiminin (11) FT-IR Spektrumu



Şekil III.22 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-)-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin(11) UV-Visible Spektrumu

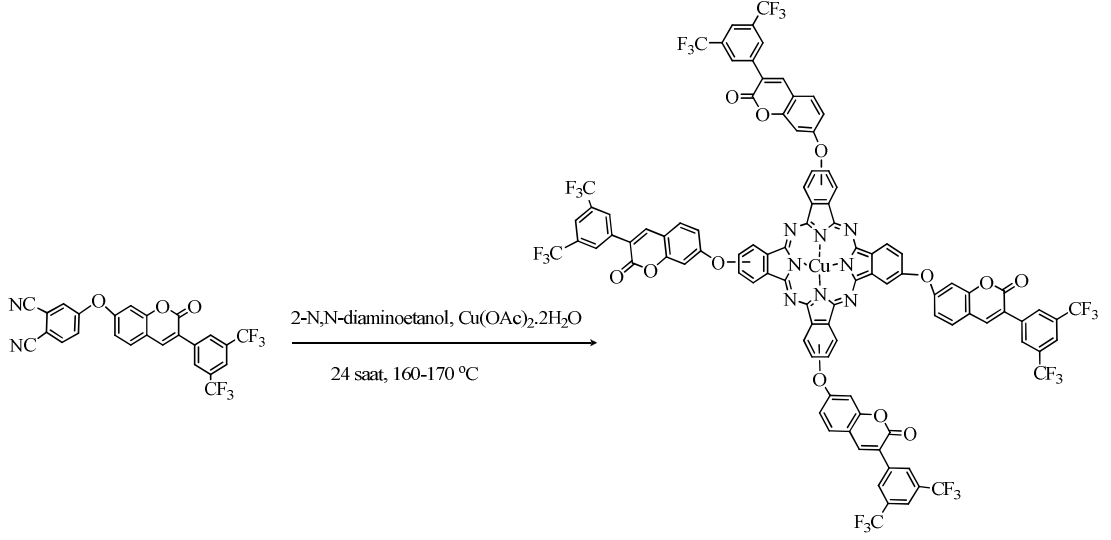
a) 1×10^{-5} mol/L (THF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (THF)

III.2.12. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) (12) Sentezi

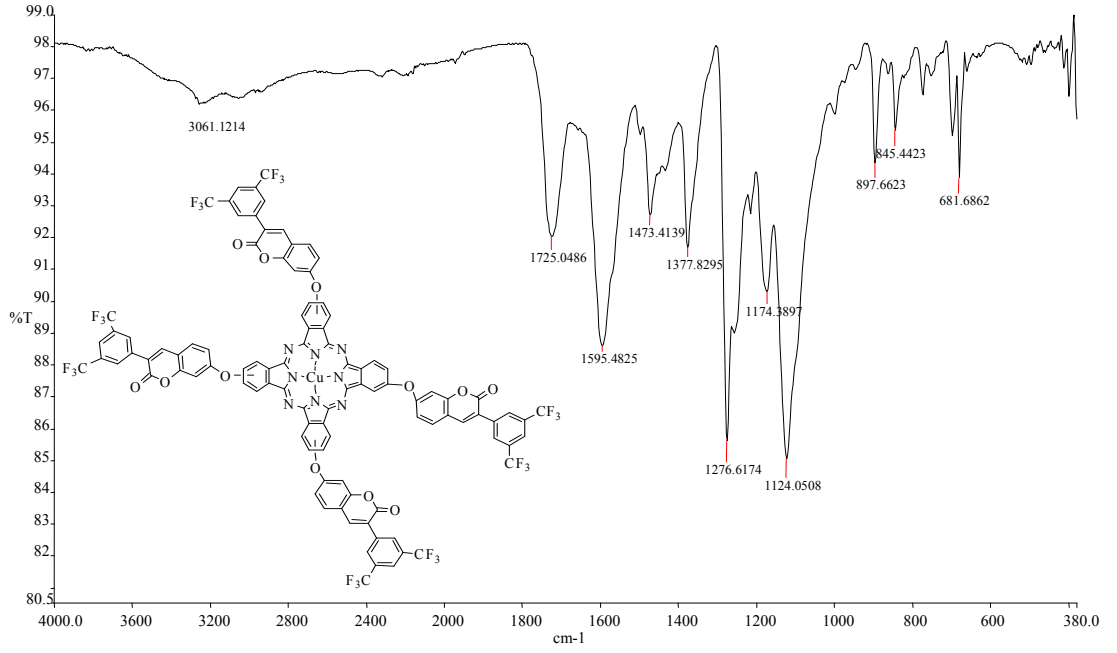
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0093 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol, metanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



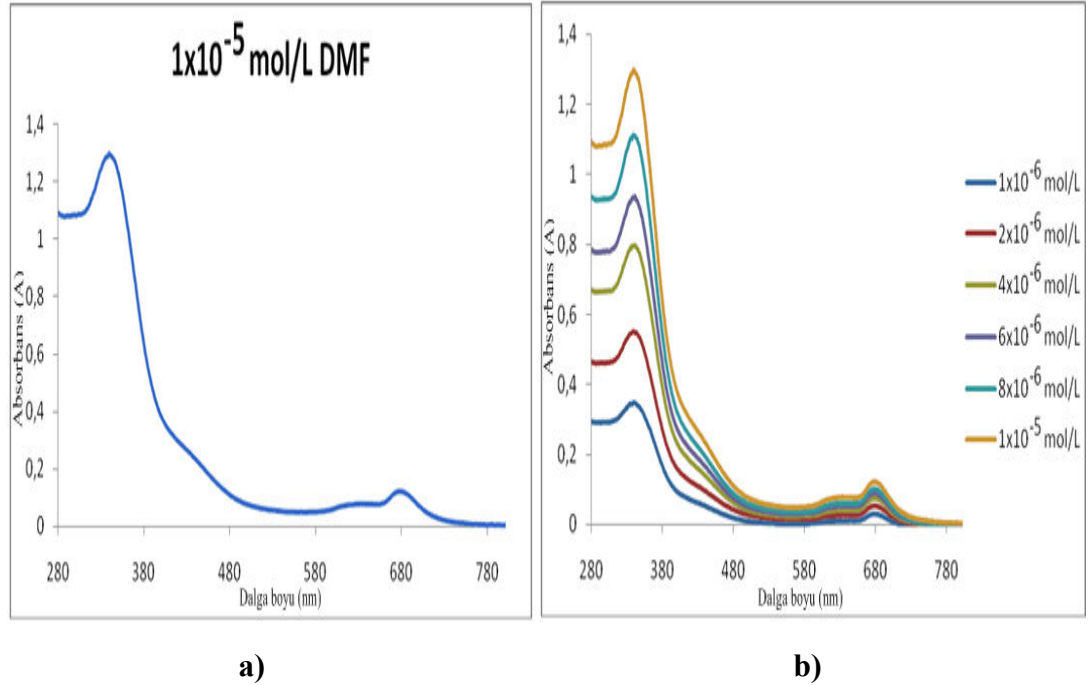
Şekil III.23 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) (12) Sentezi

Tablo III.12 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) (12) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₀₀ H ₄₀ CuF ₂₄ N ₈ O ₁₂
Mol ağırlığı	: 2064,94 g/mol
Ürün	: 0,036 g
Verim	: % 34,56
Erime noktası	: > 300 °C
IR($\nu_{\max}$ /cm⁻¹)	: 3061 (Ar C-H), 1725 (C=O), 1595-1377 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1124-2933 (C-F)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10⁻⁵ M]	: 343 (128500), 621 (7600), 677 (12200)



Şekil III.24 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) (12) Bileşiminin FT-IR Spektrumu



Şekil III.25 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) Bileşiminin (12) UV-Visible Spektrumu

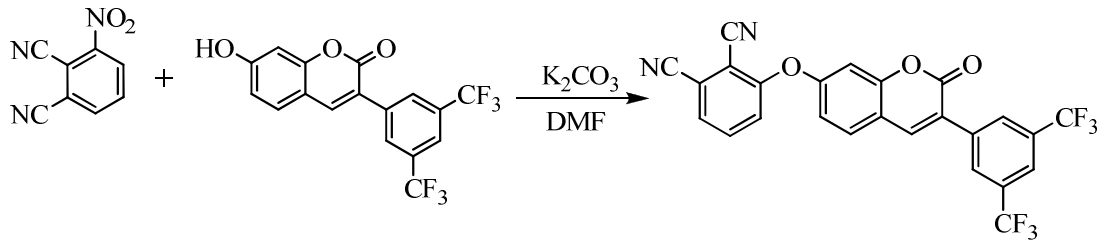
a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.13. 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin

Sentezi (13)

2,0 g 7-hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (5,34 mmol) ve 0,9252 g 3-nitroftalonitril (5,34 mmol) 100 mL lik balona konulduktan sonra 20 mL kuru DMF eklendi. Karışım, 15 dakika karıştırıldıktan sonra son olarak 1,107 g susuz K_2CO_3 (8,01 mmol) azar azar eklendi ve vakum alınarak 50 °C de 48 saat devamlı olarak karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü. pH 4-5 oluncaya kadar % 10 luk HCl çözeltisi ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken ürün, süzüldü ve suyla yıkandı. Vakum etüvünde 50 °C de kurutularak kahverengi ürün elde edildi. Ürün, kolon kromatografisiyle saflaştırıldı

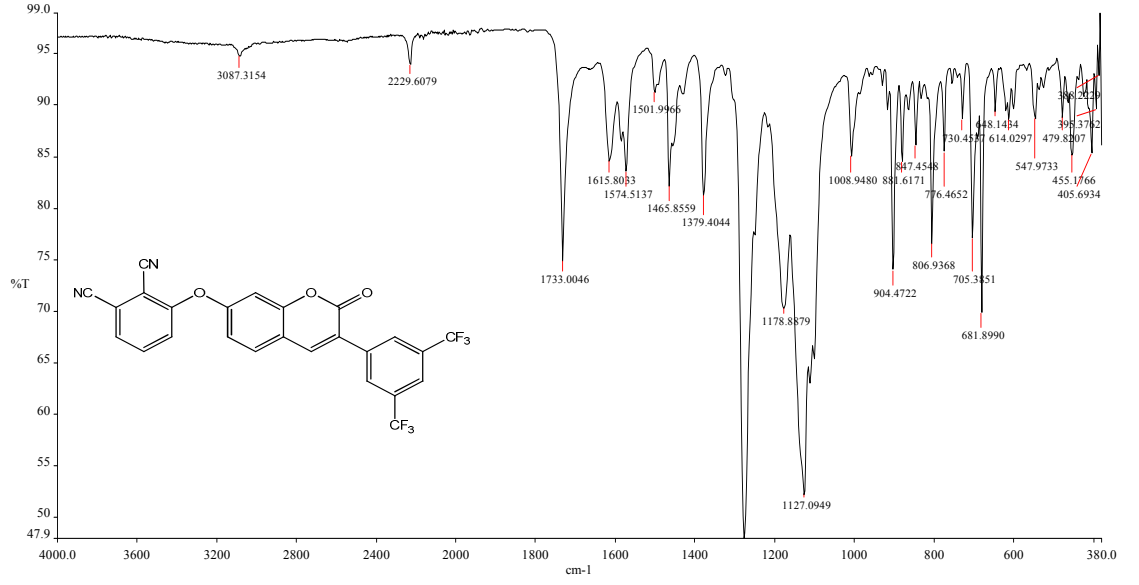


Şekil III.26 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin sentezi

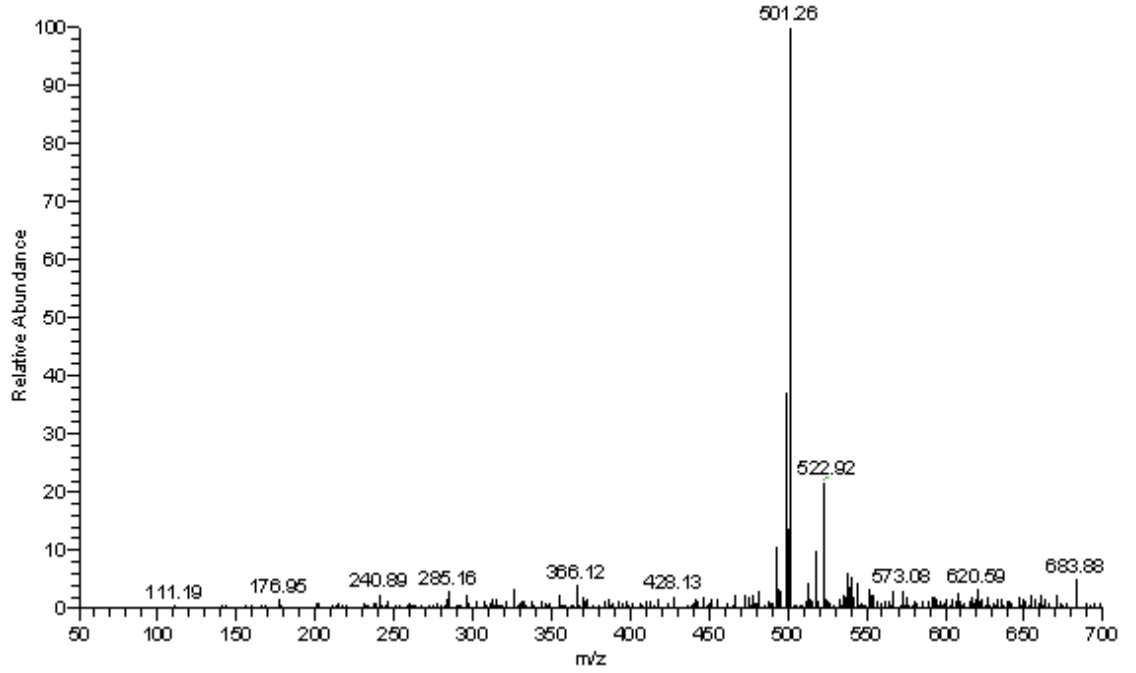
Tablo III.13 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin

Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

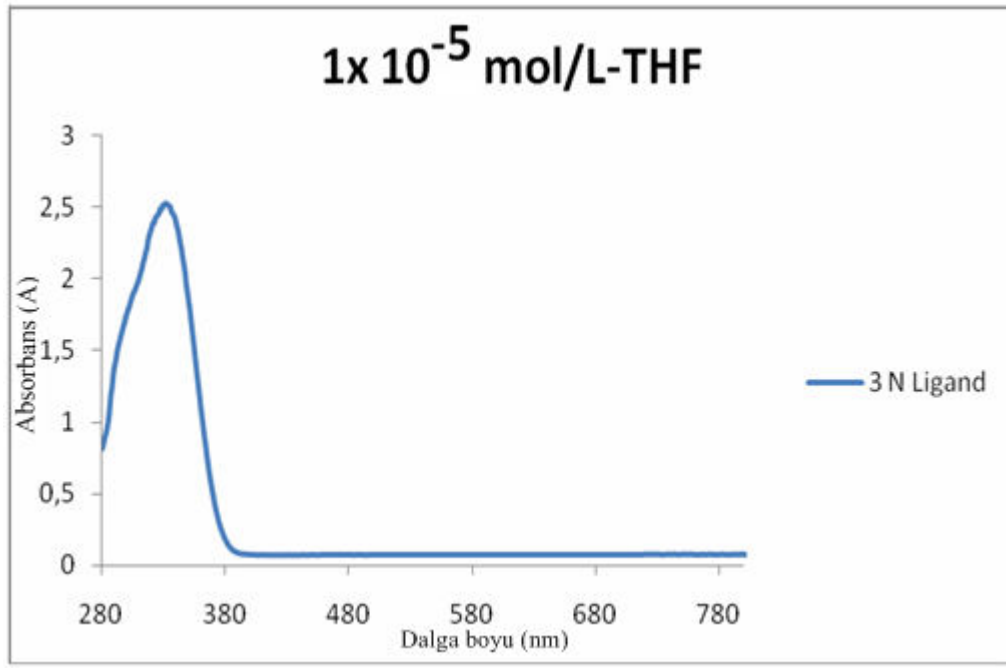
Molekül formülü	: $C_{25}H_{10}F_6N_2O_3$
Mol ağırlığı	: 500,35 g/mol
Ürün	: 2,5448 g
Verim	: % 68
Erime noktası	: 223 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 3087 (Ar-H), 2229 (CN), 1733 (C=O), 1615-1465 (C=C), 1245 (Ar-O), 1127 (C-F)
Kütle Spektumu, m/z	: $[M^+] = 501,26$
UV-Visible [λ_{max}(nm), THF, 10^{-5} M]	: 332



Şekil III.27 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (13) FT-IR Spektrumu



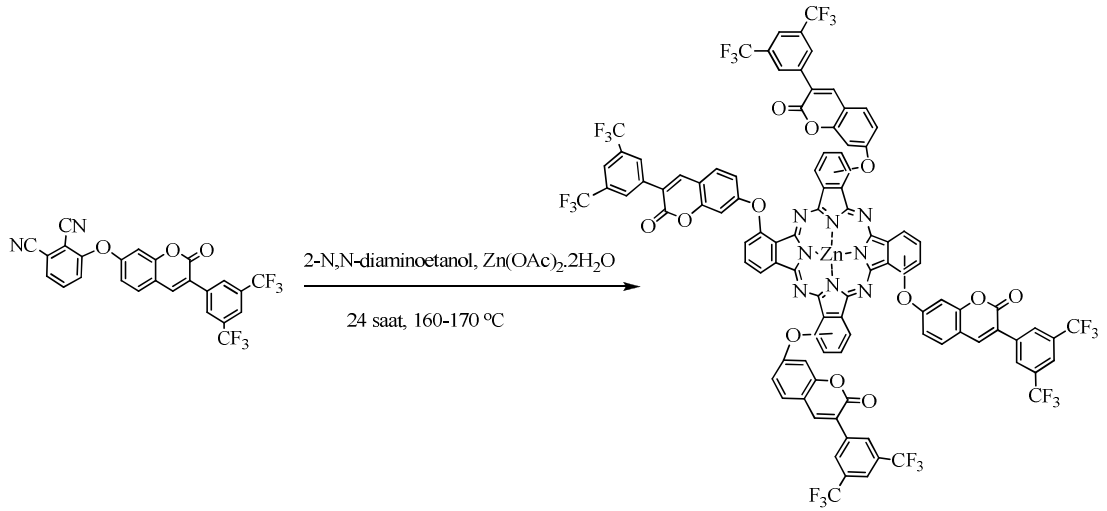
Şekil III.28 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Bileşiğinin (13) Kütle Spektrumu



Şekil III.29 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (13) Bileşiğinin UV Spektrumu

III.2.14. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin Sentezi (14)

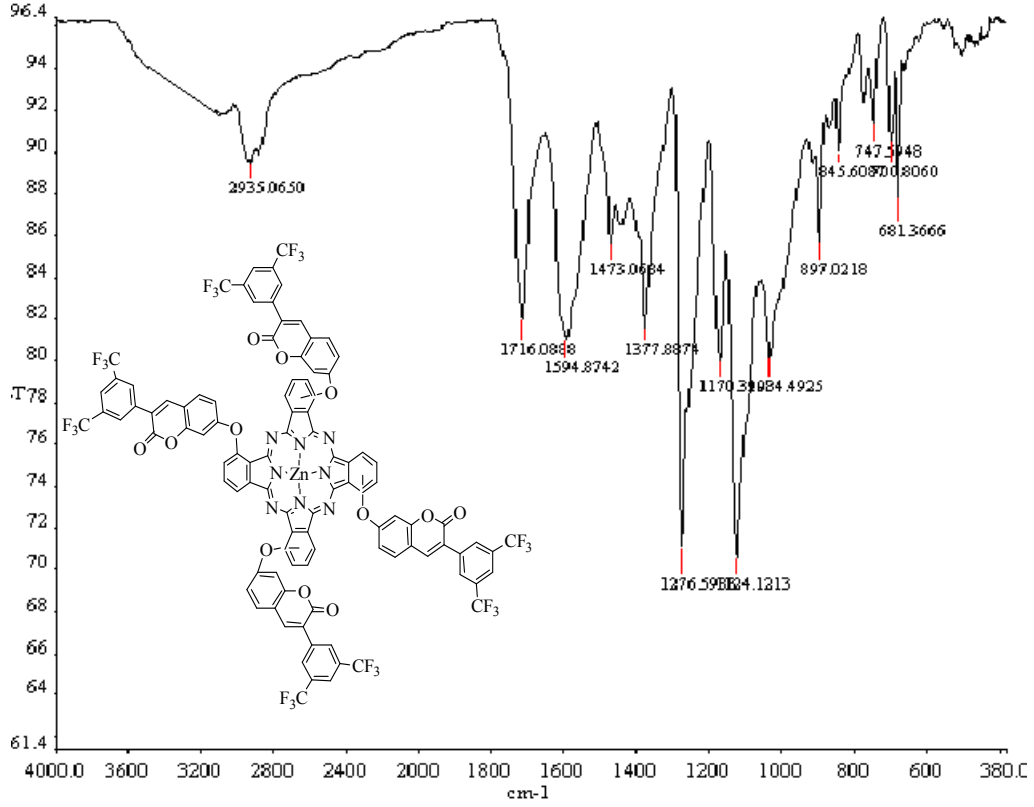
7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,0109 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Daha sonra ürün, silikajel kolonda çözücü olarak diklorometan-metanol kullanılarak saflaştırıldı.



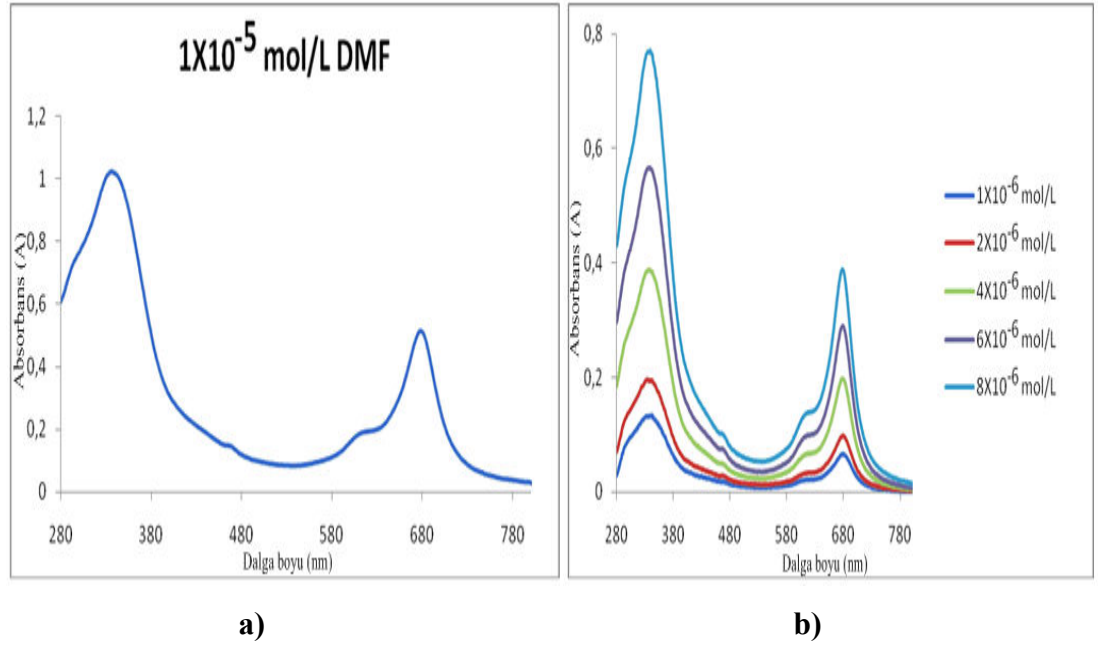
Şekil III.30 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) Sentezi

Tablo III.14 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₀₀ H ₄₀ F ₂₄ N ₈ O ₁₂ Zn
Mol ağırlığı	: 2066,81 g/mol
Ürün	: 0,0186 g
Verim	: % 18,1
Erime noktası	: > 300 °C
IR($\nu_{\max}$ /cm⁻¹)	: 1716 (C=O), 1594-1377 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1124-2935 (C-F)
UV-Visible [$\lambda_{\max}$(nm), ϵ (lt/mol.cm), THF, 10⁻⁵ M]	: 342 (39600), 621 (3200), 693 (15600)



Şekil III.31 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) FT-IR Spektrumu



Şekil III.32 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (14) UV-Visible Spektrumu

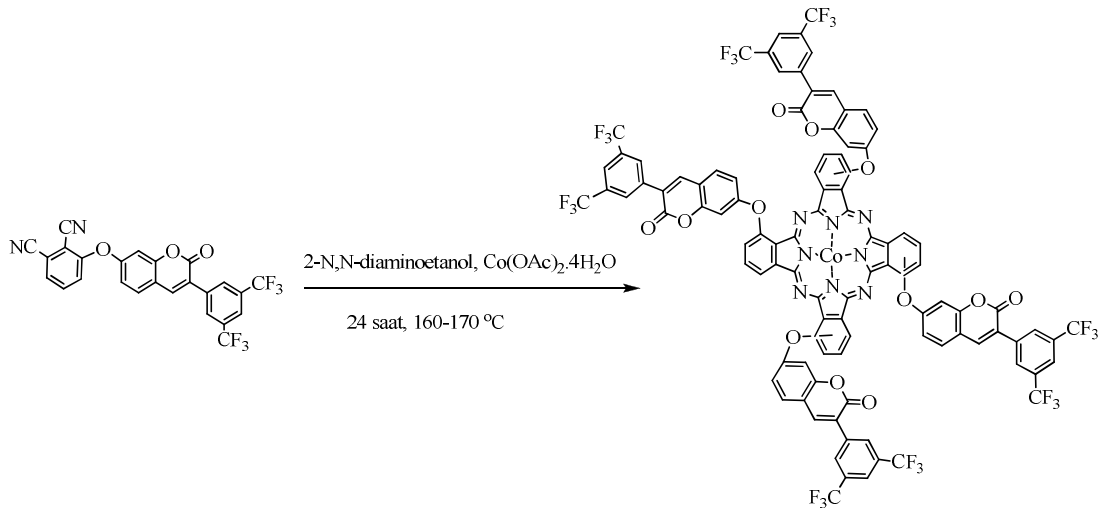
a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.15. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin Sentezi (15)

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0124 g , 0,0498 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol, metanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Daha sonra ürün, silikajel kolonda çözücü olarak diklorometan-metanol kullanılarak saflaştırıldı.

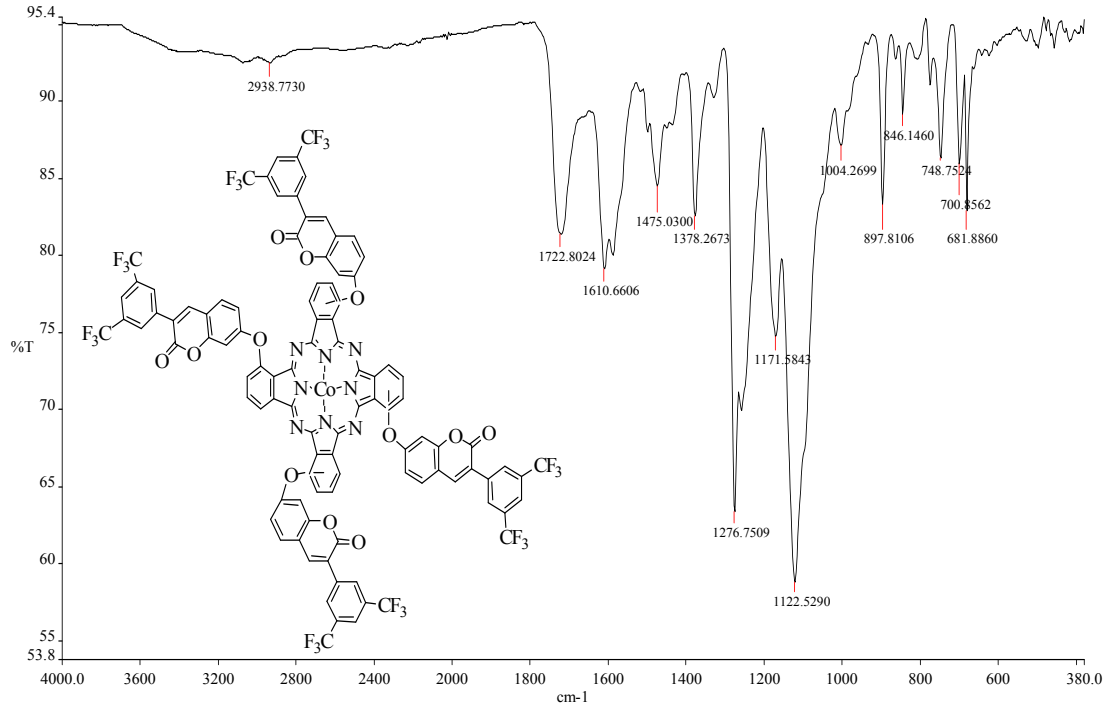


Şekil III.33 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

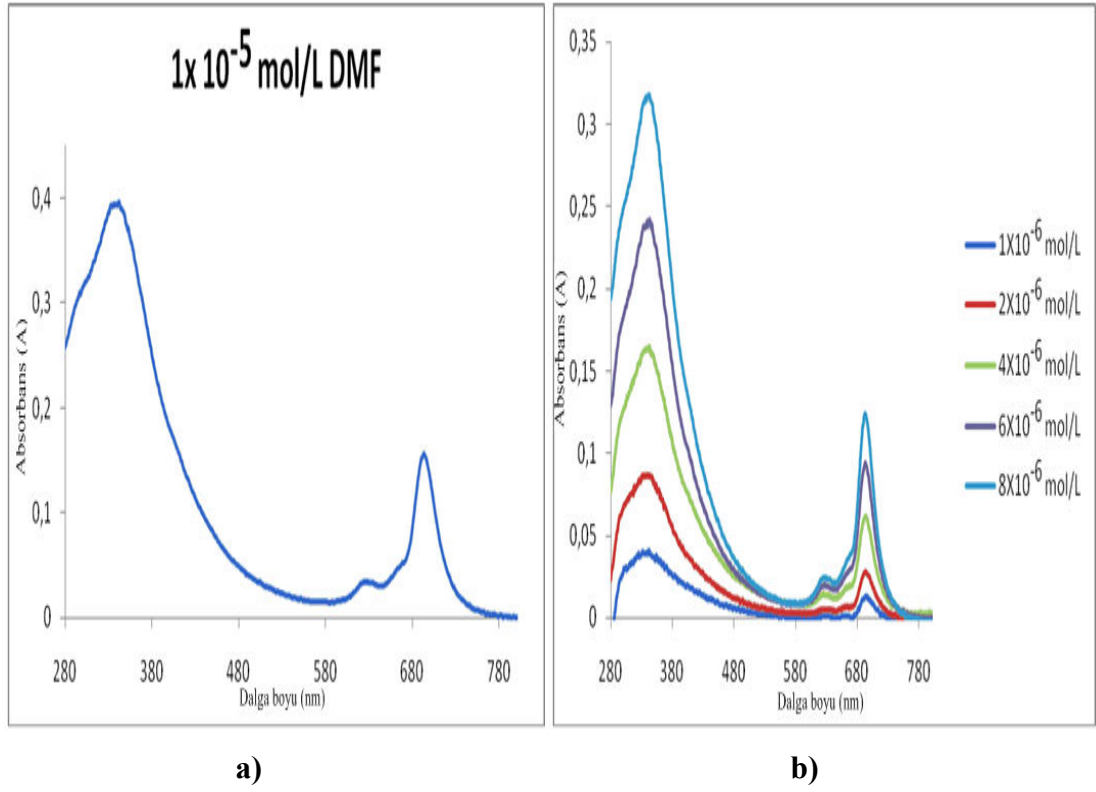
bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin (15) Sentezi

Tablo III.15 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiminin (15) Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: $C_{100}H_{40}CoF_{24}N_8O_{12}$
Mol ağırlığı	: 2060,33 g/mol
Ürün	: 0,0234 g
Verim	: % 22,48
Erime noktası	: > 300 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 1722 (C=O), 1610-1378 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1122-2938 (C-F)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ϵ (lt/mol.cm), THF, 10^{-5} M]	: 343 (101000), 610 (18700), 678 (51600)



Şekil III.34 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) Bileşiminin (15) FT-IR Spektrumu



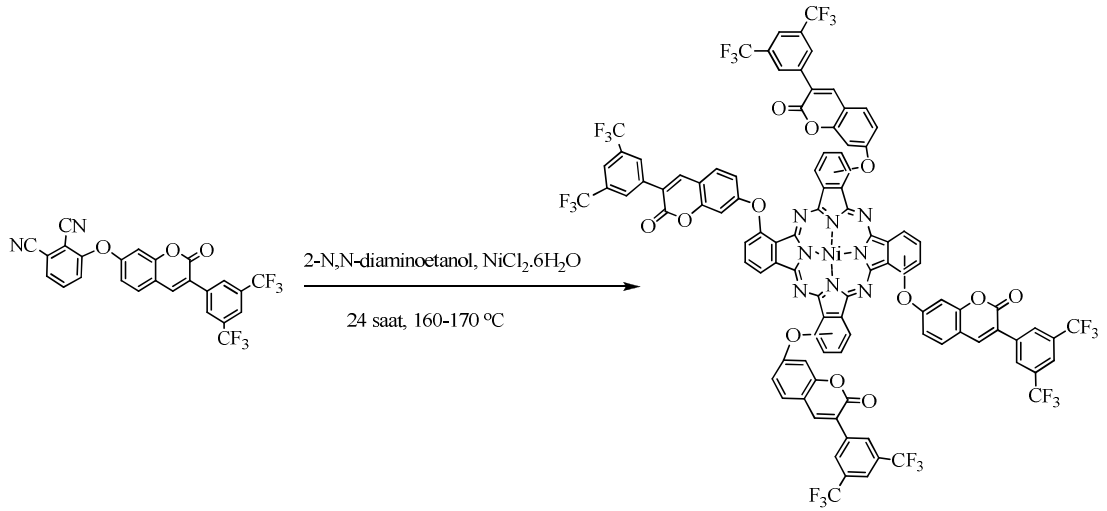
Şekil III.35 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato kobalt (II) Bileşiğinin (15) UV-Visible Spektrumu

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.16. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato nikel (II) Bileşiğinin (16) Sentezi

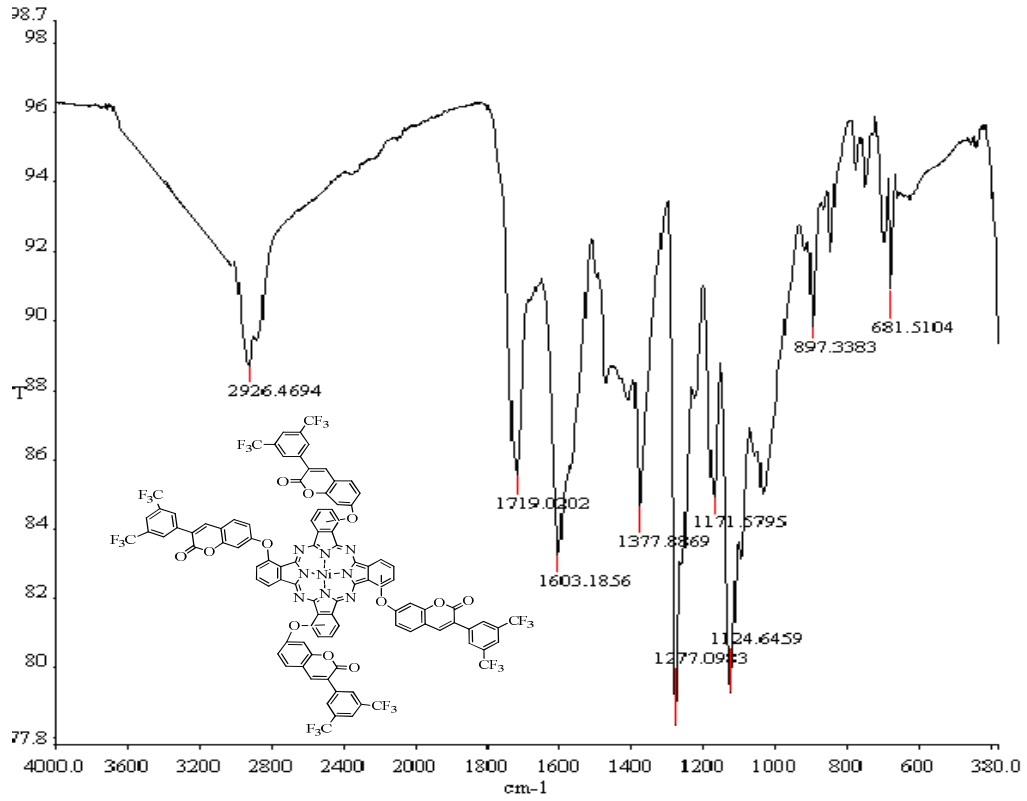
7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0118 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol, metanol ve asetik asit çözücülerile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



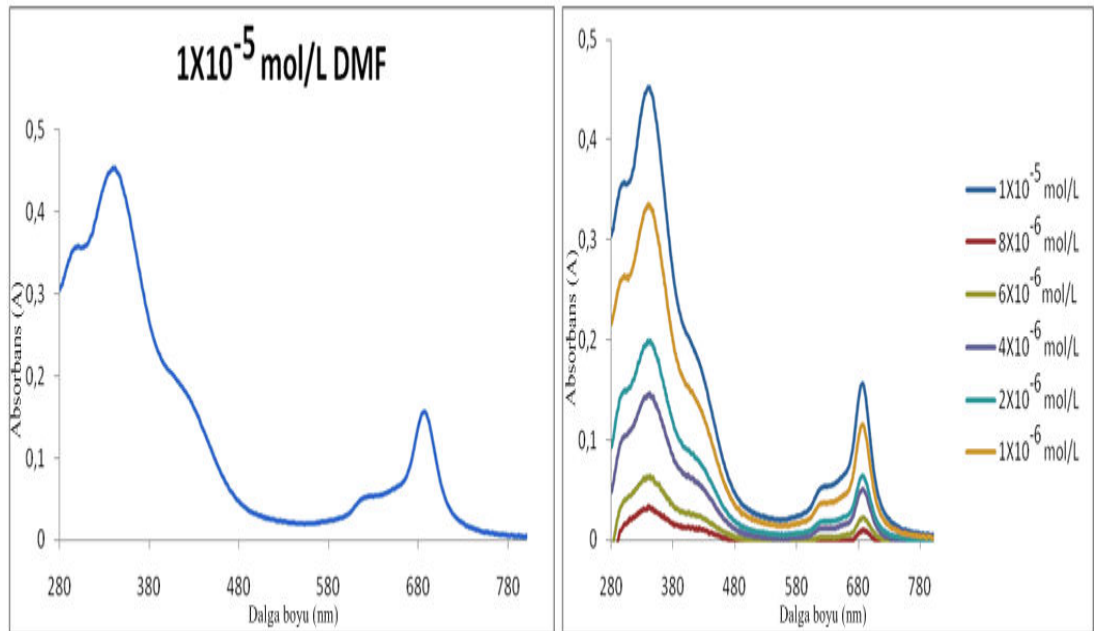
Şekil III.36 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) Sentezi

Tablo III.16 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) Deneysel Sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₀₀ H ₄₀ F ₂₄ N ₈ NiO ₁₂
Mol ağırlığı	: 2060,09 g/mol
Ürün	: 0,0133 g
Verim	: % 12,98
Erime noktası	: > 300 °C
IR(v_{max} /cm⁻¹)	: 1719 (C=O), 1603-1377 (C=C), 1277 (Ar-O-Ar), 1124-2926 (C-F)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ε (lt/mol.cm), DMF, 10⁻⁵ M]	: 342 (45300), 616 (4900), 687 (15600)



Şekil III.37 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) FT-IR Spektrumu



a)

b)

Şekil III.38 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil] kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) Bileşiğinin (16) UV-Visible Spektrumu

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

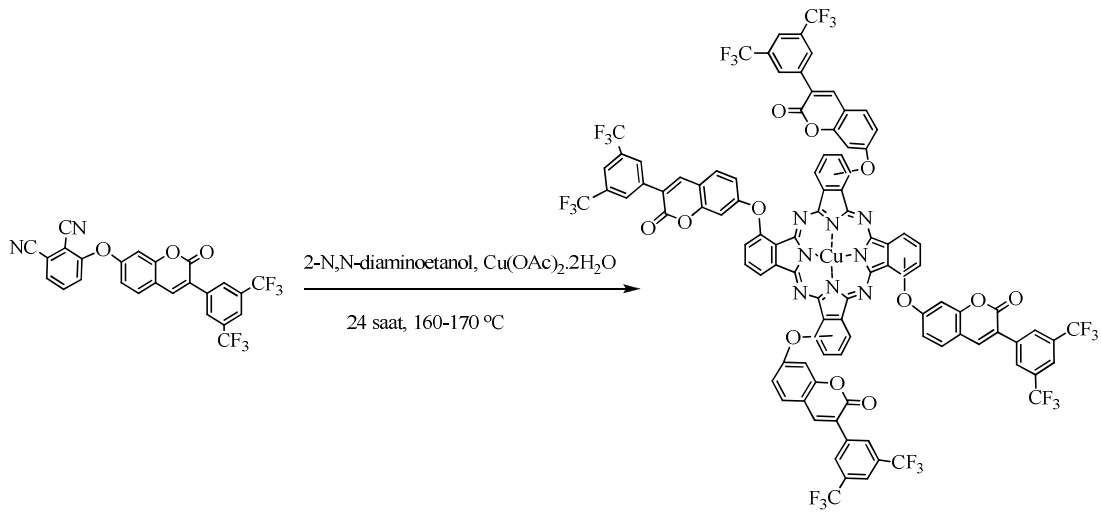
b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

III.2.17. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17)

Sentezi

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (0,1 g , 0,1999 mmol) ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0093 g , 0,0497 mmol) bir reaksiyon tüpüne konuldu ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edildi. Sonra vakum alınarak kum banyosunda 160-170 °C aralığında 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü, santrifüj edildi. Ürün su, etanol, metanol ve asetik asit çözücülerıyla yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

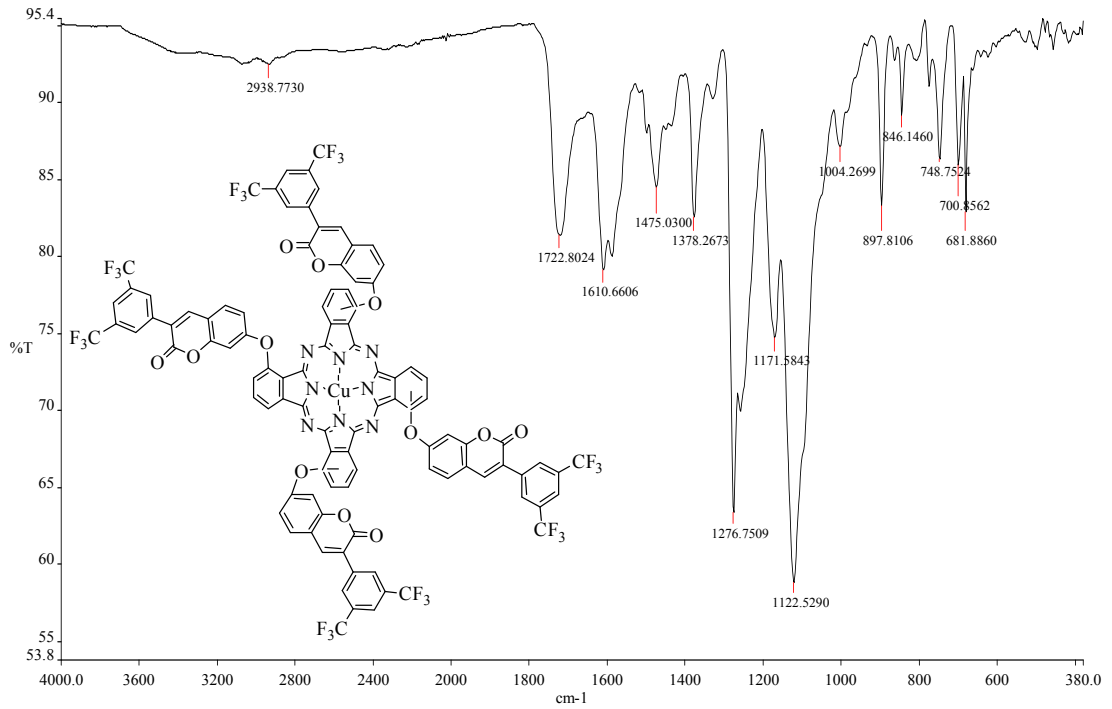


Şekil III.39 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-

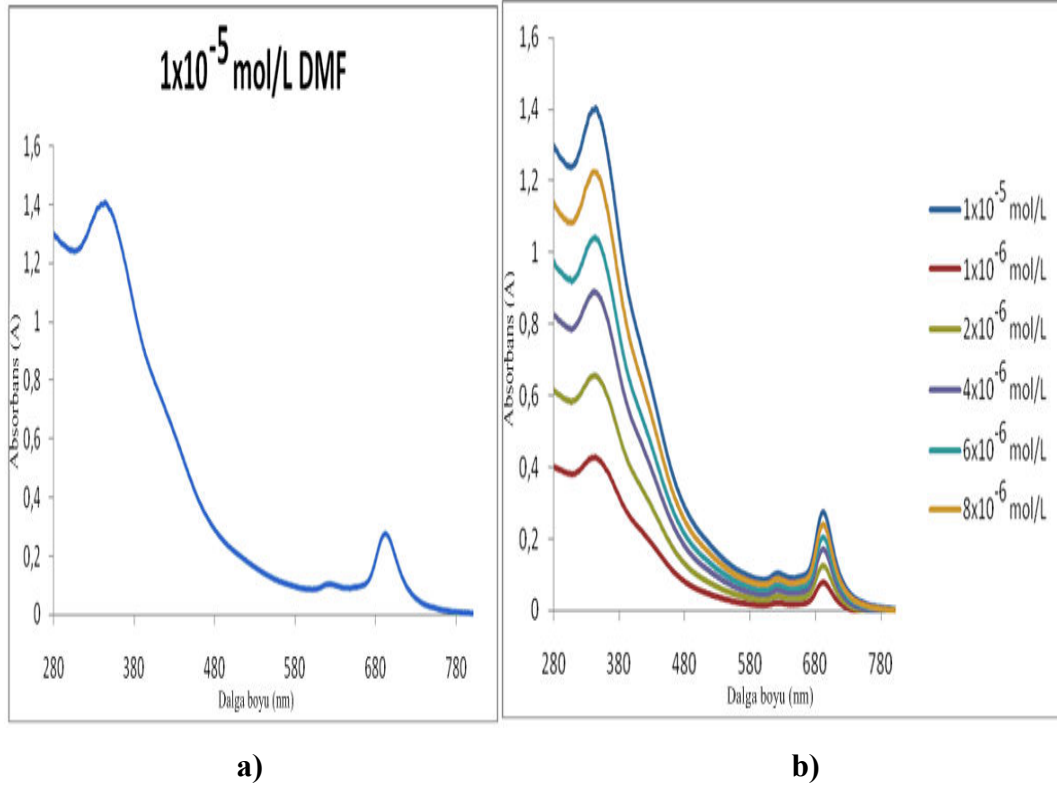
bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Sentezi

Tablo III.17 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) Deneyisel Sonuçları

Molekül formülü	: $C_{100}H_{40}CuF_{24}N_8O_{12}$
Mol ağırlığı	: 2064,94 g/mol
Ürün	: 0,0123 g
Verim	: % 11,98
Erime noktası	: > 300 °C
IR(ν_{max} /cm^{-1})	: 1722 (C=O), 1610-1378 (C=C), 1276 (Ar-O-Ar), 1122-2938 (C-F)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ϵ (lt/mol.cm), DMF, 10^{-5} M]	: 344 (140500), 617 (10100), 692 (27600)



Şekil III.40 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) Bileşiğinin (17) FT-IR Spektrumu



Şekil III.41 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyeninato bakır (II) Bileşiğinin (17) UV-Visible Spektrumu

a) 1×10^{-5} mol/L (DMF)

b) Farklı konsantrasyonlarda (DMF)

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada ilk olarak başlangıç bileşiklerinden olan 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**6**) bileşikleri sentezlenmiştir. Diğer bir başlangıç bileşiğimiz olan 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**7**) bileşiği de literatüre göre sentezlenmiştir [68]. Elde edilen 7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**7**) bileşiğinin sırasıyla 4-nitroftalonitril (**3**) ve 3-nitroftalonitril (**6**) ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**8**) ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) ligandları elde edilmiştir. Elde edilen bu dinitril türevleri silikajel kolondan diklorometan ile saflaştırılmıştır. Bu bileşikler sırasıyla 2-N,N-diaminoetanol içinde $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzları kullanılarak çinko (II), kobalt (II), nikel (II) ve bakır (II) metalli 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato çinko (II) (**9**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) (**10**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) (**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)fenil]ftalosiyanimato bakır (II) (**12**), 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)kumarin]ftalosiyanimato çinko (II) (**14**), 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato kobalt (II) (**15**), 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato nikel (II) (**16**) ve 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanimato bakır (II) (**17**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen (**9**), (**10**), (**14**) ve (**15**) bileşikleri çeşitli organik çözücülerle yıkanarak ve ardından silikajel kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Diğer ftalosiyaniminler ise çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışma sonucunda orjial 7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin türevi içeren ftalosiyaniminler literatüre kazandırıldı.

IV.1. 7-HİDROKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN (7)

7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (7); 2-[3,5-bis(triflorometil)fenil]asetonitril, 2,4-dihidroksibenzaldehit, piperidin ve kuru etanol çözeltisi içerisinde vakum altında 60 °C de reaksiyona sokularak % 72 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün aseton, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 248 °C dir.

(7) bileşiğinin FT-IR spektrumunda(Şekil III.8) 3203 cm^{-1} de OH piki, 1679 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, 1570-1449 cm^{-1} de aromatik C=C piki, 1269 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve 1166-2942 cm^{-1} de alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

Bileşik (7)' nin Şekil III.9'da kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[\text{M}^+]$ için elde edilmiş olup 374,74 olarak belirlenmiştir ve bu spektroskopik değerler bileşiğin yapısı ile tam bir uyum göstermektedir.

IV.2. 7-(3,4-DİSİYANOFENOKSİ)-3-[3,5- BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL] KUMARİN (8)

7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (7) ve 4-nitroftalonitril (6) bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde vakum altında 50 °C de reaksiyona sokulmasıyla % 62,92 verimle 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiği sentezlendi. Bileşik silikajel kolon kromatografisinde diklorometan ile saflaştırıldı. Elde edilen bileşik CHCl_3 , aseton, THF ve DMF de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 181 °C dir.

(8) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.11) 3085 cm^{-1} de aromatik –CH piki, 2234 cm^{-1} de keskin –CN piki, 1717 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, 1590-1430 cm^{-1} de aromatik C=C pikleri, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve 1160 cm^{-1} alifatik C-F piki gözlemlenmiştir. 2234 cm^{-1} de keskin nitril (C≡N) bandının görülmesi ve 3203 cm^{-1} de OH bandının görülmemesi 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

(8) bileşiğinin THF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 332 nm de maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir.

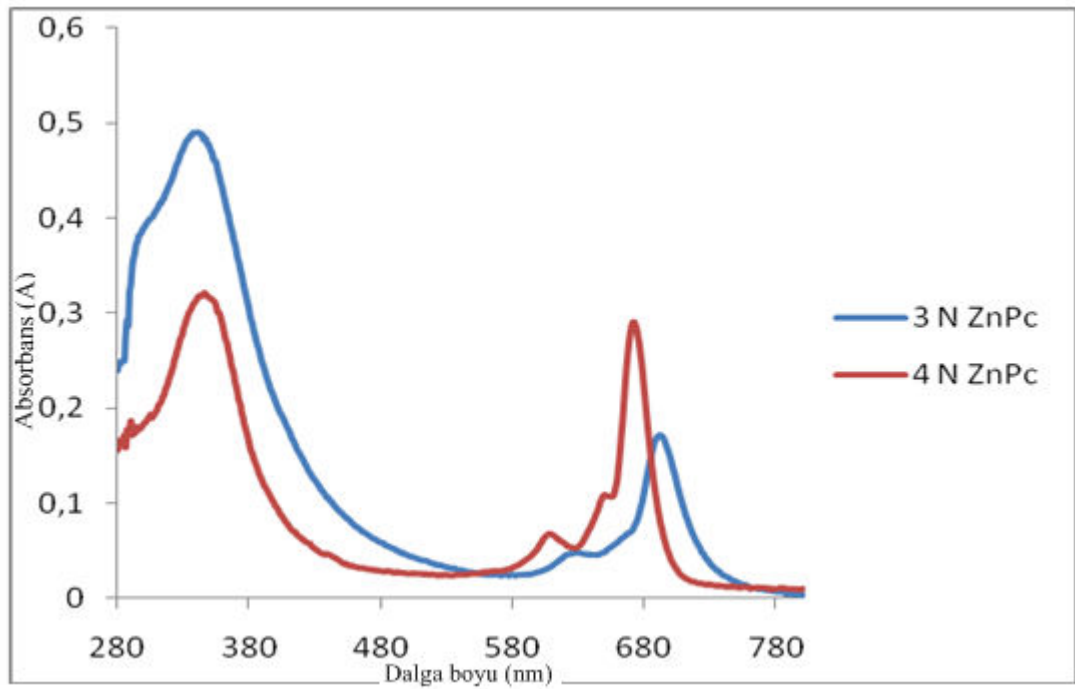
Bileşik (8)' in Şekil III.12'de kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[M^+]$ için elde edilmiş olup 500,45 olarak belirlenmiştir ve bu spektroskopik değerler bileşiğin yapısı ile tam bir uyum göstermektedir.

IV.3. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (9)

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiği ile çinko(II) asetat dihidratın ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato çinko (II) (9) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (9) önce organik solventlerde yıkama ile ardından da kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Bileşik CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, aseton, DMF gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanın çinko (II) bileşiğinin (9) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (8) bileşiğinin spektrumunda 2234 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (9) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (9) un FT-IR spektrumunda (Şekil III.15) 3070 cm^{-1} de aromatik -CH piki, 1723 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1602-1377\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1120-2930\text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

(9) bileşiğinin THF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 343 nm de ($\epsilon = 31800\text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 671 nm de ($\epsilon = 29100\text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları, 607 nm de ($\epsilon = 6800\text{ L/mol.cm}$) ise agregasyon bandı gözükmemektedir. (14) bileşiğinin THF içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu (693 nm), aynı kapalı formüle sahip (9) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (671 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 22 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



Şekil IV.1 (9) ve (14) bileşiğinin 10^{-5} M THF çözelti ortamında UV-Vis spektrumundaki değişimler

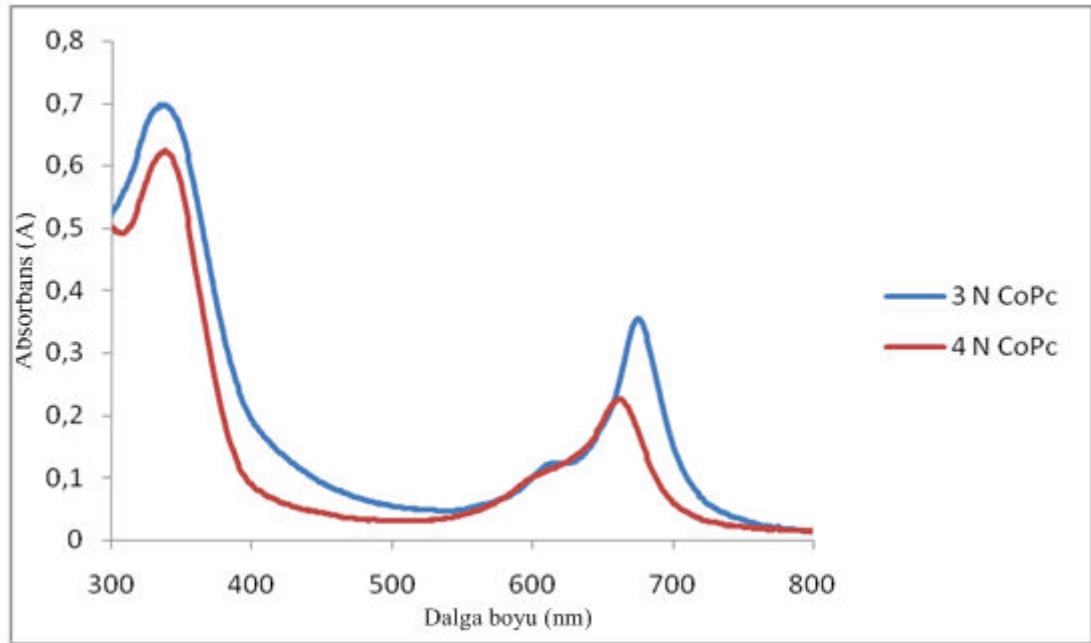
IV.4. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (10)

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiği ile kobalt (II) asetat tetrahidratın ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (10) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (9) önce organik solventlerde yıkama ile ardından da kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Bileşik THF, aseton, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğinin (10) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (8) bileşiğinin spektrumunda 2234 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (10) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (10) un FT-IR spektrumunda

(Şekil III.18) 1716 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, 1603-1567 cm^{-1} de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve 1125-2924 cm^{-1} de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

(10) bileşiğinin THF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 343 nm de ($\epsilon = 61300 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 663 nm de ($\epsilon = 22500 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları, 600 nm de ($\epsilon = 10100 \text{ L/mol.cm}$) ise agregasyon bandı gözükmemektedir. (15) bileşiğinin THF içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu (675 nm), aynı kapalı formüle sahip (10) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (663 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 12 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



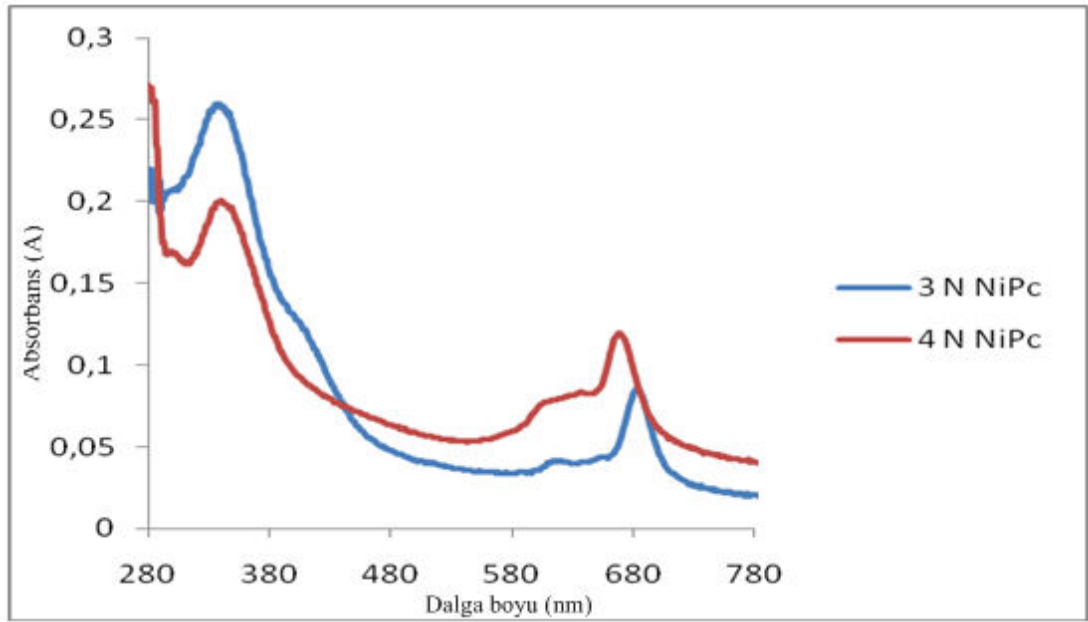
Şekil IV.2 (10) ve (15) bileşiğinin 10^{-5} M THF çözelti ortamında UV-Vis spektrumundaki değişimler

IV.5. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (11)

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**8**) bileşiği ile nikel (II) klorür hekzahidratın ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) (**11**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**11**) çeşitli organik solventlerde yıkanarak saflaştırılmıştır. Bileşik THF, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) bileşiğinin (**11**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**8**) bileşiğinin spektrumunda 2234 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**11**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**11**) un FT-IR spektrumunda (Şekil III.21) 1717 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1603\text{-}1378 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1277 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1126\text{-}2927 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

(**11**) bileşiğinin THF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 341 nm de ($\epsilon = 20100 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 669 nm de ($\epsilon = 12000 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları, 615 nm de ($\epsilon = 7900 \text{ L/mol.cm}$) ise agregasyon bandı gözükmemektedir. (**16**) bileşiğinin THF içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu (684 nm), aynı kapalı formüle sahip (**11**) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (669 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 15 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



Şekil IV.3 (11) ve (16) bileşiğinin 10^{-5} M THF çözelti ortamında UV-Vis spektrumundaki değişimler

IV.6. 2,9(10),16(17),23(24)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (12)

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**8**) bileşiği ile bakır (II) asetat dihidratın ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (**12**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**12**) çeşitli organik solventlerde yıkanarak saflaştırılmıştır. Bileşik DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato bakır (II) bileşiğinin (**12**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**8**) bileşiğinin spektrumunda 2234 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**12**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**12**) un FT-IR spektrumunda (Şekil III.24) 1725 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1595\text{-}1377 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1124\text{-}2933 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalo-siyaninato bakır (II) (**12**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 343 nm de ($\epsilon = 128500$ L/mol.cm) ve Q bandı bölgesinde 677 nm de ($\epsilon = 12200$ L/mol.cm) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 621 nm de ($\epsilon = 7600$ L/mol.cm) ise omuz şeklinde agregasyon bandı gözükmemektedir. π 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. (**12**) bileşiğinin UV-Vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır (Şekil III.25).

IV.7. 7-(2,3-DİSİYANOFENOKSİ)-3-[3,5- BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL] KUMARİN (**13**)

7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**7**) ve 3-nitroftalonitril (**3**) bileşiklerinin K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde vakum altında 50 °C de reaksiyona sokulmasıyla % 68 verimle 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiği sentezlendi. Bileşik silikajel kolon kromatografisinde diklorometan ile saflaştırıldı. Elde edilen ürün sıcak metanol, DMF, THF ve $CHCl_3$ de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 223 °C dir.

(**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.27) 3087 cm^{-1} de aromatik –CH piki, 2229 cm^{-1} de keskin –CN piki, 1733 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, 1615-1465 cm^{-1} de aromatik C=C pikleri, 1245 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve 1127 cm^{-1} alifatik C-F piki gözlemlenmiştir. 2234 cm^{-1} de keskin nitril (C≡N) bandının görülmesi ve 3203 cm^{-1} de OH bandının görülmemesi 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

(**13**) bileşiğinin THF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 332 nm de maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir.

Bileşik (**13**)' ün Şekil III.28'de kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[M^+]$ için elde edilmiş olup 501,26 olarak belirlenmiştir ve bu spektroskopik değerler bileşiğin yapısı ile tam bir uyum göstermektedir.

IV.8. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO ÇİNKO (II) (14)

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ile çinko(II) asetat dihidratın ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanınato çinko (II) (**14**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**14**) önce organik solventlerde yıkama ile ardından da kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Bileşik THF, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanınato çinko (II) (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**13**) bileşiğinin spektrumunda 2229 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**14**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**14**) un FT-IR spektrumunda (Şekil III.31) 1716 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1594\text{-}1377 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1124\text{-}2935 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyanınato çinko (II) (**14**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 342 nm de ($\epsilon = 39600 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 693 nm de ($\epsilon = 15600 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 621 nm de ($\epsilon = 3200 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı gözükmemektedir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınler UV-Vis spektrumunda Q (600-750 nm de) ve B (300-400 nm de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. (**14**) bileşiğinin UV-Vis spektrum verileri ftalosiyanınlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır (Şekil III.32).

IV.9. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL) FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO KOBALT (II) (15)

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ile kobalt (II) asetat tetrahidratın ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (**15**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**15**) önce organik solventlerde yıkama ile ardından da kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Bileşik THF, DMF ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (**15**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**13**) bileşiğinin spektrumunda 2229 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**15**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**15**) in FT-IR spektrumunda (Şekil III.34) 1722 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1610\text{-}1378 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1122\text{-}2938 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato kobalt (II) (**15**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 343 nm de ($\epsilon = 101000 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 678 nm de ($\epsilon = 51600 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 610 nm de ($\epsilon = 18700 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı gözükmemektedir. π 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. (**15**) bileşiğinin UV-Vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır (Şekil III.35).

IV.10. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO NİKEL (II) (16)

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ile nikel (II) klorür hekzahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) (**16**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**16**) çeşitli organik solventlerde yıkanarak saflaştırılmıştır. Bileşik THF, DMF ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**13**) bileşiğinin spektrumunda 2229 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**16**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**16**) nın FT-IR spektrumunda (Şekil III.37) 1719 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1603\text{-}1377 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1277 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1124\text{-}2926 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato nikel (II) (**16**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 342 nm de ($\epsilon = 45300 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 687 nm de ($\epsilon = 15600 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 616 nm de ($\epsilon = 4900 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı gözükmemektedir. π 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. (**16**) bileşiğinin UV-Vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır (Şekil III.38).

IV.11. 1,8(11),15(18),22(25)-TETRA-(7-OKSİ-3-[3,5-BİS(TRİFLOROMETİL)FENİL]KUMARİN)FTALOSİYANİNATO BAKIR (II) (17)

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiği ile bakır (II) asetat dihidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-N,N dimetilaminoetanol içinde vakum altında ısıtılmasıyla 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato bakır (II) (**17**) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik (**17**) çeşitli organik solventlerde yıkanarak saflaştırılmıştır. Bileşik DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

Başlangıç bileşiği olarak 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(7-oksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato bakır (II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**13**) bileşiğinin spektrumunda 2229 cm^{-1} de görülen keskin nitril (CN) piki (**17**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**17**) nin FT-IR spektrumunda (Şekil III.40), 1722 cm^{-1} de karbonil (C=O) piki, $1610\text{-}1378 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C=C piki, 1276 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) piki ve $1122\text{-}2938 \text{ cm}^{-1}$ de (eğilme ve gerilme) alifatik C-F piki gözlemlenmiştir.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra-(7-oksi-3-[3,5- bis(triflorometil)fenil]kumarin)ftalosiyaninato bakır (II) (**17**) bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı bölgesinde 344 nm de ($\epsilon = 140500 \text{ L/mol.cm}$) ve Q bandı bölgesinde 692 nm de ($\epsilon = 27600 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Ayrıca 617 nm de ($\epsilon = 10100 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı gözükmemektedir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda Q (600-750 nm de) ve B (300-400 nm de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. (**16**) bileşiğinin UV-Vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır (Şekil III.41).

KAYNAKLAR

- [1] Amit R. J.; Vijay S. S.; Rajkumar N. R.; Vinod R. K.: "The synthesis and characterization of novel coumarin dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxyquinoxalin-6-carboxaldehyde", *Dyes and Pigments*, 82, (2009), 84–89.
- [2] Lenzoff C.C.; Lever A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, Weinheim, (1989-1996), Vol. 1-4.
- [3] Simo J.; Bossoul P.; Leznoff C.C.; Lever A.B.P.: *Phthalocyanines—Properties and Applications*, vol. II, VCH, Weinheim, (1989, 1993, 1996).
- [4] N. Kobayashi; Leznoff C.C.; Lever A.B.P.: *Phthalocyanines—Properties and Applications*, vol. II, VCH, Weinheim, (1993), chapter 3.
- [5] Burfield, T.: “Coumarin: The Real Story”, (2008) 1-14, <http://www.leffingwell.com/Coumarin-the real story update2.pdf>, (Erişim Tarihi: Nisan 2010).
- [6] <http://www.food-info.net/tr/qa/qa-fi61.htm> (Erişim Tarihi: Aęustos 2010)
- [7] “Coumarin”, *Iarch Monographs* volume 77 (1975) 193-225. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-9.pdf>, (Erişim Tarihi: Nisan 2010).
- [8] www.phytochemicals.info/phytochemicals/coumarin.php, (Erişim Tarihi: Mart 2010).
- [9] Aoife, L.; Richard, O.: “Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer”, *Current Pharmaceutical Design*, 10 (2004) 3797-3811.
- [10] Sakar, M.K.; Tanker, M.: “Fitokimyasal Analizler”, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakóltesi Yayınları*, Ankara (1991) 104-105
- [11] <http://202.119.189.236:8087/ec3.0/C54/en/Coumarins.ppt>, (Erişim Tarihi: Eylül 2010).
- [12] Garazd, M. M.; Garazd, Y.L.; Ogorodniichuk, A.S.; Khilya, V. P.: “Synthesis of Structural Analogs of Natural 6-Arylfuro[3,2-g]chromen-7-ones”, *Chemistry of Natural Compounds*, 45 (2009) 2.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Warfarin>, (Erişim Tarihi: Mayıs 2010).

- [14] "Coumarin", *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition (1997).
- [15] European Commission Health & Consumer Protection Directorate- "Opinion on Coumarin", SCCP/0935/05 20 (2006).
- [16] Shahram A.; Fatemeh M. S.; Akbar I.: "Trimethyl Phosphite Mediated Simple Synthesis Coumarins and Azacoumarins Through the Reaction of Phenols or Hydroxypyridines and Dimethyl Acetylenedicarboxylate (DMAD) or Diethyl Acetylenedicarboxylate (DEAD)", *J. Chem.*, 27 (2008) 4.
- [17] O'Kennedy, R.; Thornes, R.D.: "Coumarins Biology, Applications and Made of Action", *Jhon Wiley & Sons Ltd.*, England, (1997) 1-336.
- [18] Volmajer, J.; Toplak, R.; Leban, I.; Majcen Le, M.: "Synthesis of new iminocoumarins and their transformations into N-chloro and hydrazono compounds", *Tetrahedron* 61 (2005) 7012–7021.
- [19] Bogdal D.: "Coumarins - Fast Synthesis by the Knoevenagel Condensation under Microwave Irradiation", *J. Chem. Res. (S)*, (1998) 468-469.
- [20] Francesco F.; Oriana P.; Ferdinando P.: "One-Pot Synthesis of 7-Hydroxy-3-carboxycoumarin in Water", *J. Chem. Educ.*, 81 (6) (2004) 874.
- [21] Shaabani A.; Ghadari R.; Rahmati A.; Rezayan A.H.: "Coumarin Synthesis via Knoevenagel Condensation Reaction in 1,1,3,3-N,N,N',N'-Tetramethylguanidinium Trifluoroacetate Ionic Liquid", *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (2009) 710-714.
- [22] Majumder, P. L.; Suman, M.: "Further Evidence for the Mechanism of Formation of Coumarin by Perkin Reaction from salicylaldehyde and a Novel Synthesis of 1,1-diphenyl-2(2'-hydroxyphenyl) ethene from O- α,α -diphenylacetylsalicylaldehyde with Et₃N", *11th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, (2007) 1-30.
- [23] Ahluwalia, V.K.; Pooja, B.; Renu, A.; Ramesh, C.: *Intermediates For Organic Synthesis* (2005).
- [24] Fulchand, C.; Balaji, M.; Jagdish, B.; Milind, U.; Madhav, W.; Murlidhar S.; Narayan S.: "Silicagel Supported NaHSO₄ Catalyzed Organic Reaction: An Efficient Synthesis of Coumarins", *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 7 (2008) 41-45.

- [25] Yanlong, G.; Juan, Z.; Zhiying, D.: "Pechmann Reaction in Non-Chloroaluminate Acidic Ionic Liquids under Solvent-Free Conditions", *Adv. Synth. Catal.*, 347 (2005) 512–516.
- [26] Wu, J.; Diao, T.; Sun, W.; Li, Y.: "Expeditious Approach to Coumarins via Pechmann Reaction Catalyzed by Molecular Iodine or AgOTf", *Synthetic Communications*, 36 (2006) 2949-2956.
- [27] Laufer, M.C.; Hausmann, H.; Hölderich, W.F.: "Synthesis of 7-Hydroxycoumarins by Pechmann Reaction using Nafion resin/silica Nanocomposites as Catalysts", *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 315-320.
- [28] Bose, D.S.; Rudradas, A.P.; Babu, M.H.: "The indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: A Simple and Effective Procedure for the Synthesis of 4-Substituted Coumarins", *Tetrahedron Letters*, 43, (2002), 9195-9197.
- [29] Smitha, G.; Sanjeeva R.C.: "ZrCl₄-Catalyzed Pechmann Reaction: Synthesis of Coumarins Under Solvent-Free Conditions", *Synthetic Communications*, 34 (2004) 3997– 4003.
- [30] Kolancılar, H.: "Investigation of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2,7-Dihydroxynaphthalene", *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Dergisi B Serisi*, 3 (1) (2002) 7-10.
- [31] Atay Z.: "Yeni Benzokumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 4-50.
- [32] Dmitry, V. K.; Richard C. L.: "Palladium-catalyzed Carbonylative Annulation of Terminal Alkynes: Synthesis of Coumarins and 2-Quinolones", *Journal of Organometallic Chemistry*, 687 (2003) 425-435.
- [33] Romanelli, G.P.; Bennardi, D.; Ruiz, D.M.; Baronetti, G.; Thomas H.J.; Autino, J.C.: "A Solvent-free Synthesis of Coumarins Using a Wells-Dawson Heteropolyacid as Catalyst", *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 1-5.
- [34] Specht, D.P.; Martić, P.A.; Farid, S.: "Ketocoumarins, A New Class of Triplet Sensitizer", *Tetrahedron*, 38 (9) (1982) 1203-1211.
- [35] Majid, M. H.; Samaheh, S.; Hossein, A. O.; Rahim, H. S.; Fatemeh, F. B.: "The Synthesis of Coumarin-3-carboxylic acids and 3-Acetyl-coumarin Derivatives Using Heteropolyacids as Heterogeneous and Recyclable Catalysts", *Catalysis Communications*, 9 (2008) 470-474.

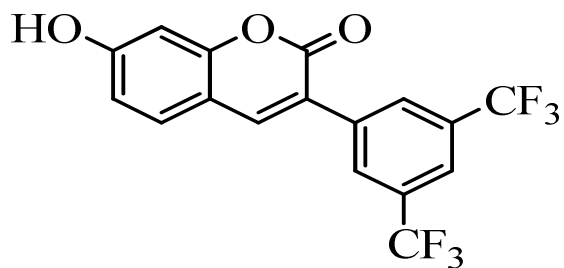
- [36] Hans, N.; Singhi, M.; Sharma, V.; Grover, S.K.: "A Novel One-step Synthesis of 3-Phenyl-, 4-methyl-3-phenyl- and 3-phenyl-4-styrylcoumarins Using DCC-DMSO", *Indian Journal of Chemistry*, 35B (1996) 1159-1162.
- [37] Buu-Hoi, N.P.; Saint-Ruf, G.; Lobert, B.: "Oxygen Heterocycles. Part XIV.1 Hydroxylated 3-Aryl- and 3-Pyridylcoumarins", *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 2069-2070.
- [38] Sabir, H. M.; Dhaval, V.; Hitesh D. M.: "Efficient Synthesis of 3-Substituted Coumarins", *Synthetic Communications*, 34 (17) (2004) 3129–3134.
- [39] Rupesh, E. P.; Jyoti, B. S.; Perunninakulath, S. P.; Santosh, G. T.: "Cascade Wittig Reaction-double Claisen & Cope Rearrangements: One-pot Synthesis of Diprenylated Coumarins Gravelliferone, Balsamiferone and 6,8-Diprenylumbelliferone", *Tetrahedron Lett.*, 50 (47) (2009) 6488–6490.
- [40] Narsingh, M. S.; Suresh, M.S.: "The Chemistry of Coumarins", M.R. Science Institute. Ahmedabad, India, (1944) 26-29.
- [41] Ganguly, N.; Sukai, A. K.; De, S.: "Cerium(IV) Ammonium Nitrate Mediated Nitration of Coumarins Synthetic Communications", 31(2) (2001) 301–309.
- [42] Çamur M.; Bulut M.; "The Synthesis and Characterization of Novel Soluble Phthalocyanines Substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin Moieties" *Dyes and Pigments* 77 (2008) 165-170.
- [43] Gündüz, C.; Salan, Ü.; Özkul, N.; Başaran, İ.; Çakır, Ü.; Bulut, M.: "The Synthesis and Complexation Study of Some Novel 3-Methoxyphenyl Chromenone Crown Ethers using Conductometry", *Dyes and Pigments* 71 (2006) 161-167.
- [44] <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/coumarin1.html>, (Erişim Tarihi: Eylül 2010).
- [45] Stephanie, L. B.; Pedreo, A. R. Cynthia, L. E.; Lois, D. L-M.: "Synthesis and Reaktivty of Coumarin 3,4-Epoxyde", *The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 25 (1997) 1318-1323.
- [46] Braun, A.; Tcherniac, J.: "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40 (1907) 2709-2714.
- [47] <http://www.maninv.com/technologies/technologies.htm>, (Erişim Tarihi: Mayıs 2010)

- [48] Fungisai M.: Substituted Phthalocyanines: “Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies”, *Masters In Science of Rhodes University*, (2006).
- [49] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Relpor.png>, (Erişim Tarihi: Mayıs 2010)
- [50] Reddy, R.K.; Keshavayya, J.: “Synthesis of Symmetrically Substitued Octabromophthalocyanine Pigment and Their Characterisation”, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 187-194.
- [51] Wei, S.; Huang, D.; Li, L.; Meng, Q.: “Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-Trifluoromethylphenoxy Moiety”, *Dyes and Pigments*, 56, (2003), 1-6.
- [52] Gürek, A.G.: “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1996), 33-35.
- [53] Esenpinar, A. A.; Bulut, M.: “Synthesis and Characterization of Metal-free and Metallo-phthalocyanines with Four Pendant Coumarinthio/oxy-substituents”, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 249-255.
- [54] Tan, N.; Bekaroğlu, Ö.; Kadirgan, F.: “The Cyclic Voltammetry of Some Metallophthalocyanines with Sulphonated 17-Membered Diazatrioxa macrocycles in Dimethylsulphoxide and in water”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364 (1994) 251-256.
- [55] Kalkan, A.; Koca, A.; Bayır, A.Z.: “Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substitüents”, *Polyhedron*, 23 (2004) 3155-3162.
- [56] Kandaz, M.; Yılmaz, İ.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Phthalocyanines Substituted with Mono- or Bi-macrocycles”, *Polyhedron* 19 (2000) 115–121.
- [57] Leznoff, C.C.: “Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines”, *Phthalocyanines Properties and Application*, 1 March (1989) 5-50.
- [58] Neil B. M.: “Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function (Chemistry of Solid State Materials)”, Cambridge University Press, First Edition (1998).
- [59] Korkmaz, N.: “Dimetilaminoetiltiyo Grupları İçeren Asimetrik Porfirazinler”, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL (2002).
- [60] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L.: “Methods of Organic Chemistry”, Vol. E 9 d New York (1998) 717-833.

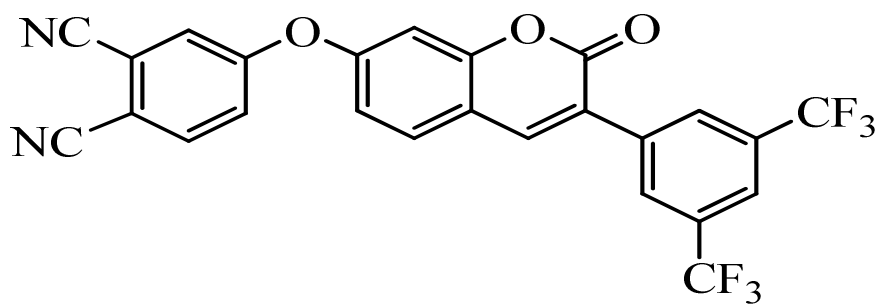
- [61] <http://www.chemistryexplained.com/elements/C-K/Fluorine.html>,
(Erişim Tarihi: Eylül 2010)
- [62] Mueller, A.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L.; “Synthesis, Characterization and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polimers”, *Macromolecules*, 31 (1998) 776-786.
- [63] Kirk, R.E.; Othmer, D.F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, Inc., New York, USA, (1966).
- [64] Sugimori, T.; Horike, S.-L.; Handa, M.; Kasuga, K.: “Preparation and Some Properties of Perfluoroalkoxy-substituted Phthalocyanine Complexes of Iron (III), Nickel (II) and Zinc (II)”, *Inorg. Chim. Acta*, 278 (1998) 253-255.
- [65] Manaka, T.; Iwamoto, M.: “Electrical Properties of Unsubstituted/fluorine-substituted Phthalocyanine Interface Investigated by Kelvin Probe Method”, *Thin Solid Films*, 438-439 (2003) 157-161.
- [66] Lozzi, L.; Santucci, S.: “XPS Study of the FCuPc/SiO₂ Interface”, *Surf. Sci.*, 532-535 (2003) 976-981.
- [67] Lee, H.-J.: “Electron Deficient Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Structure and Biologically Inspired Oxygenation Reactivity”, *Ph. D. Thesis*, Brown University, Providence, RI.
- [68] Otto, S. W.; Harry, M.: “Synthesis Absorption and Fluorescence Spectra of 7-Hydroxy-3-pyridyl-coumarins, their Esters, Ethers, and Quaternized Derivates”, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3664-3672.

EK

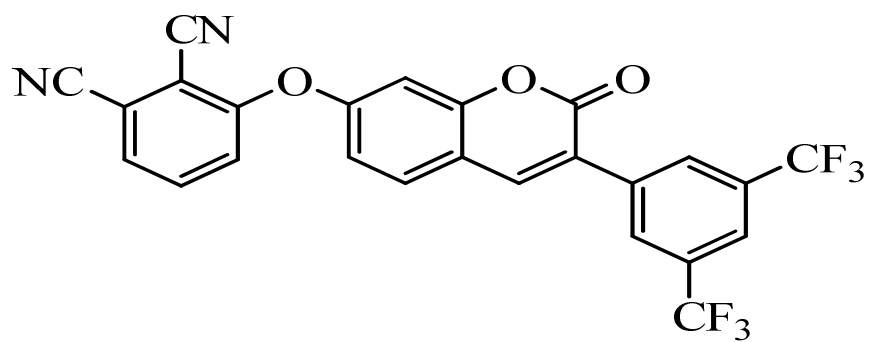
SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLERİN KİMYASAL YAPILARI



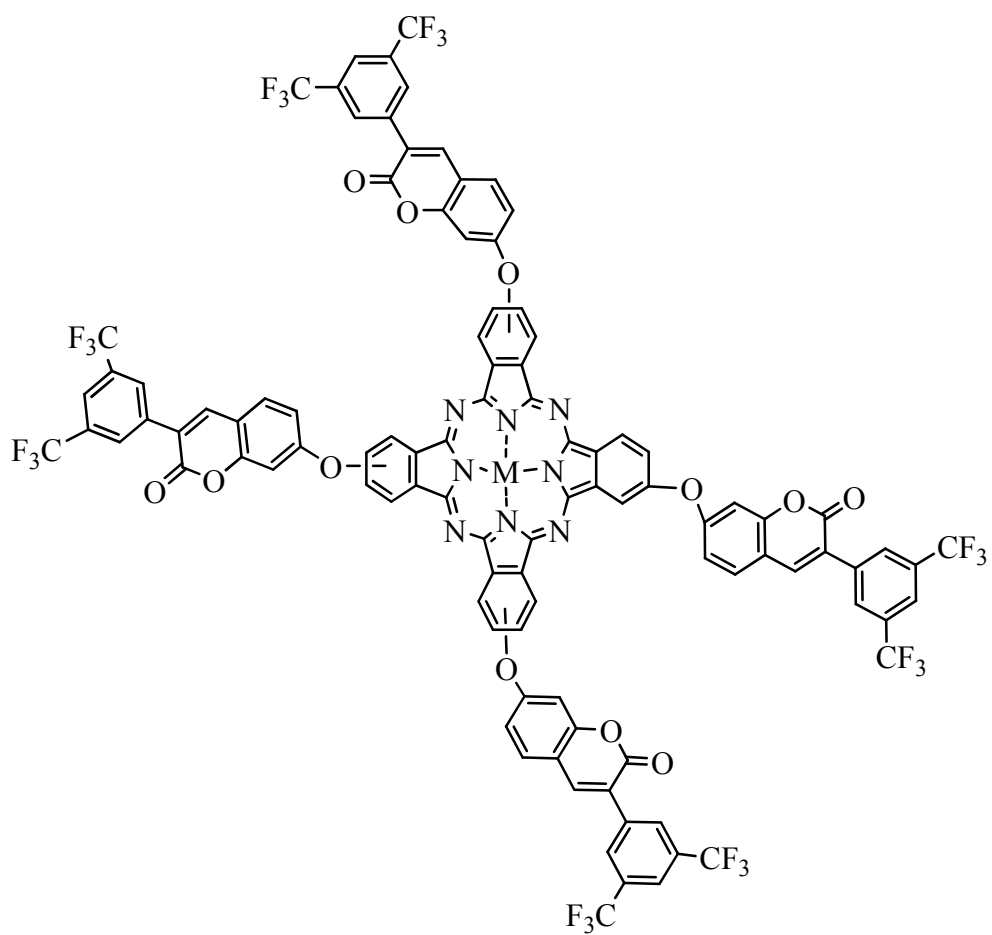
7-Hidroksi-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin Sentezi (7)



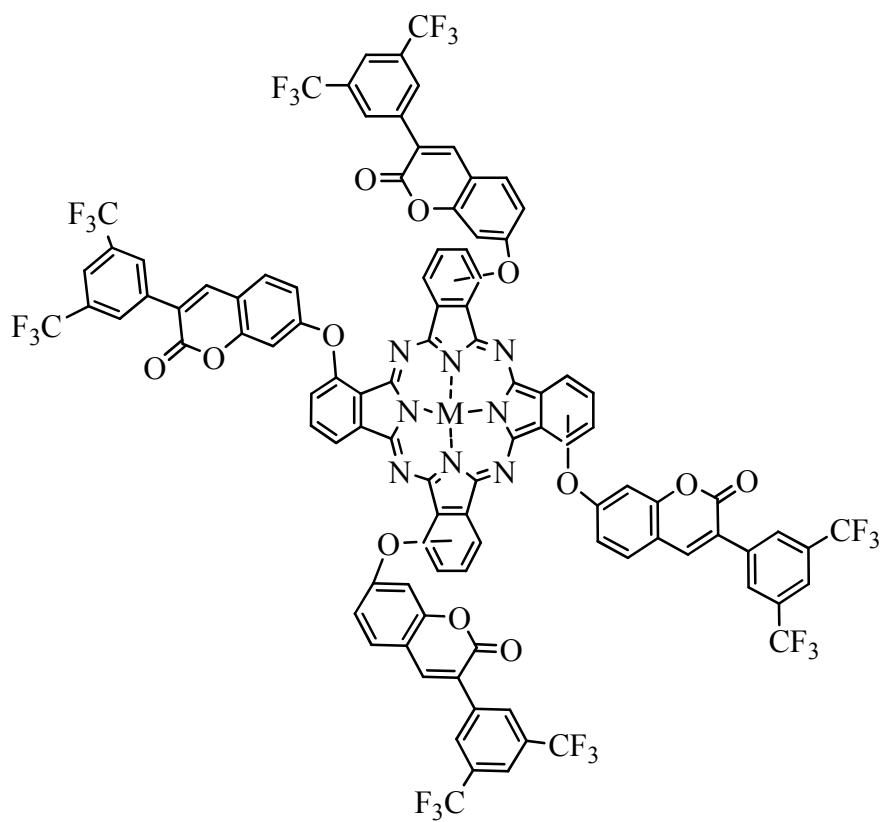
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (8)



7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-[3,5-bis(triflorometil)fenil]kumarin (**13**)



M: Zn (**9**), Co (**10**), Ni (**11**), Cu (**12**)



M: Zn (**14**), Co (**15**), Ni (**16**), Cu (**17**)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kibar TAŞKIN
Doğum Yeri : Sürmene / TRABZON
Doğum Tarihi : 30.04.1985

EĞİTİM DURUMU

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2008-2010)
Organik Kimya
Süleyman Demirel Üniversitesi (2004-2008)
Kimya Bölümü
Hasan Sadri Yetmişbir Anadolu Lisesi (1999-2003)
Sayısal Bölüm