

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ AZAFTALOSİYANİNLERİN**  
**SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**GÜNAY KAYA KANTAR**

**TEZ DANIŞMANI**  
**PROF. DR. SELAMİ ŞAŞMAZ**

**TEZ JÜRİLERİ**  
**PROF. DR. OLCAY BEKİRCAN**  
**DOÇ. DR. ERBİL AĞAR**  
**DOÇ. DR. ASU USTA**  
**DOÇ. DR. FATİH ŞABAN BERİŞ**

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE-2017**  
**Her Hakkı Saklıdır**

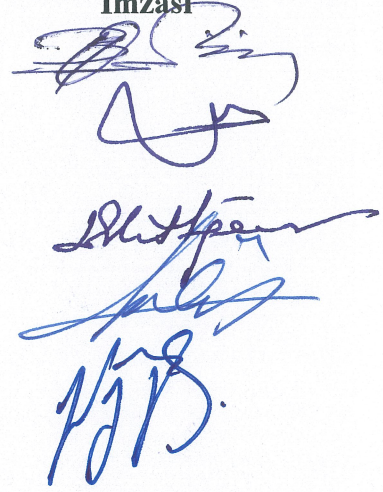
T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ AZAFTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ danışmanlığında, Günay KAYA KANTAR tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/10/2017 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan :	Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN
Üye :	Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ
Üye :	Doç. Dr. Erbil AĞAR
Üye :	Doç. Dr. Asu USTA
Üye :	Doç. Dr. Fatih Şaban BERİŞ

İmzası



Doç. Dr. Ferhat KALAYCI  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yapmış olduğumuz tez çalışmasında, hedeflenen ariloksi süstitüe azaftalosiyeninler yeni bir yöntemle sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve kanserin fotodinamik terapisinde kullanılma potansiyeline sahip olan çinko azaftalosiyeninlerin fotosensitizer özellikleri incelenmiştir.

Tez konunun belirlenmesinde ve çalışmalarım sırasında karşılaştığım güçlüklerin aşılmasında her türlü desteği sağlayan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan danışmanım sayın Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

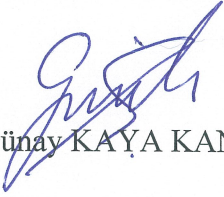
Tüm çalışmalarım sırasında bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen eşim Doç. Dr. Cihan KANTAR'a, sentezlenen yeni bileşiklerin biyolojik çalışmalarını gerçekleştiren değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nimet BALTAŞ ve Yrd. Doç. Dr. Özlem FAİZ'e, ve bileşiklerin floresans özelliklerini inceleyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet KAYA'ya, bileşiklerin kristal yapılarının çözümlenmesinde yardımcı olan Uzman Dr. Onur ŞAHİN'e ayrıca her türlü desteği ve motivasyonu ile yanımda olan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Emine KILIÇKAYA SELVİ ve Arş. Gör. Gülay AKYÜZ'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Yaşamım boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen babam Bahri KAYA'ya ve annem Zekiye KAYA'ya teşekkür ederim.

**Günay KAYA KANTAR**

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Yeni azaftalosiyenin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 25/10/2017

  
Günay KAYA KANTAR

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### YENİ AZAFTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günay KAYA KANTAR

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Doktora Tezi  
Danışmanı: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Ftalosiyanın bileşikleri ve onların aza analogları olan Azaftalosiyanınler birçok alanda göstermiş oldukları yüksek aktivitelerinden dolayı yıllar boyunca araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Bu tezde 8 azaftalonitril, 24 azaftalosiyanın ve 2 oksalat bileşiği olmak üzere toplam 34 tane yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirildi. Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç pirazin bileşikleri sentezlendi ve daha sonra bu bileşikler bazı fenollerle etkileştirilip süstitüe azaftalonitril bileşikleri elde edildi. İkinci aşamada ise süstitüe azaftalonitriller ile uygun metal tuzları yeni bir sentez yöntemiyle etkileştirilerek azaftalosiyanınler elde edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, kütle, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi verileri ile aydınlatıldı. Ayrıca 7 azaftalonitril ve 2 oksalat bileşiğinin tek kristal yapısı çözümlendi. Elde edilen çinko azaftalosiyanınlerin singlet oksijen kuantum verimleri DPBF tekniği kullanılarak hesaplandı.

2017, 160 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Azaftalosiyanın, Fotosensitizer, oksalat.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF NEW AZAPHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF PROPERTIES

Günay KAYA KANTAR

Recep Tayyip Erdogan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Ph. D. Thesis  
Supervisor: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Phthalocyanine compounds and their analogs Azaphthalocyanines have been focus of researchers over the years because of their high activity in many fields. In this thesis, a total of 34 new compounds, including 8 azaphthalonitriles, 24 azaphthalocyanines and 2 oxalate compounds were synthesized. In the first step of this work, the starting pyrazine compounds were synthesized and then substituted azaphthalonitriles were obtained by reacting with some phenols. In the second step, azaphthalocyanines were obtained by a new synthesis method from substituted azaphthalonitrile and appropriate metal salts. All the newly synthesized compounds were characterized by IR, UV/ Vis, Mass,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy data. In addition, the single crystal structures of 7 azaphthalonitrile and 2 oxalate compounds were analyzed. The singlet oxygen quantum yields of the zinc azaphthalocyanines were calculated using the DPBF technique.

2017, 160 pages

**Keywords:** Azaphthalocyanines, Photosensitizer, oxalate

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Azaftalosiyaninler.....	2
1.3. Azaftalosiyaninlerin Sentezi.....	3
1.4. Azaftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri .....	12
1.4.1. IR Spektrumları .....	12
1.4.2. <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	13
1.4.3. UV/Vis Spektrumları.....	13
1.5. Azaftalosiyaninlerin Kullanım Alanları .....	14
1.5.1. Fotodinamik Terapi .....	15
1.5.2. Fotodinamik Terapide Işık.....	17
1.5.3. Dalga Boyu .....	17
1.5.4. Fotodinamik Terapide Oksijen .....	19
1.5.4.1. Singlet Oksijenin Oluşumu.....	19
1.5.5. Azaftalosiyaninlerin Fotodinamik Terapideki Kullanımları .....	21
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Materyal.....	25
2.2. Metot.....	26
2.2.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	26
2.2.1.1. 5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril (I).....	26
2.2.1.2. 5,6-Dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (II) .....	27
2.2.2. Sübstitüe Azaftalonitril Bileşiklerinin Sentezi .....	28
2.2.2.1. 5-(4-Allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (1).....	28

2.2.2.2.	5,6-Bis(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (2).....	28
2.2.2.3.	5-(2-Metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (3).....	29
2.2.2.4.	5,6-Bis(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (4).....	29
2.2.2.5.	5-(4-Formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (5) .....	30
2.2.2.6.	5,6-Bis(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (6) .....	30
2.2.2.7.	5-(2-Metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3 dikarbonitril (7) .....	31
2.2.2.8.	5,6-Bis(2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (8).....	31
2.2.3.	Bileşik 2 ve 4'ün Farklı Bir Yöntemle Sentez Denemesi.....	32
2.2.3.1.	Bis(4-allil-2-metoksifenil)oksalat Bileşiğinin Sentezi (9).....	32
2.2.3.2.	Bis(2-metoksifenil)oksalat Bileşiğinin sentezi (10) .....	33
2.2.3.3.	Bileşik 2 ve 4'ün Sentezi .....	33
2.2.4.	Azaftalosiyanin Bileşiklerinin Eldesi .....	35
2.2.4.1.	Bileşik 1'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	35
2.2.4.2.	Bileşik 2'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	36
2.2.4.3.	Bileşik 3'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	37
2.2.4.4.	Bileşik 4'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	38
2.2.4.5.	Bileşik 5'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	39
2.2.4.6.	Bileşik 6'dan elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	40
2.2.4.7.	Bileşik 7'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	41
2.2.4.8.	Bileşik 8'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri .....	42
2.2.5.	Singlet Oksijen Kuantum Veriminin Tayini ( $\Phi\Delta$ ) .....	43
3	BULGULAR .....	45
3.1.	Süstitüe Azaftalonitril Bileşikleri .....	45
3.1.1.	5-(4-Allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (1) .....	45
3.1.2.	5,6-Bis(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (2).....	49
3.1.3.	5-(2-Metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (3).....	53
3.1.4.	5,6-Bis(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (4).....	57
3.1.5.	5-(4-Formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (5) .....	61
3.1.6.	5,6-Bis(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (6) .....	65
3.1.7.	5-(2-Metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3 dikarbonitril (7) .....	69
3.1.8.	5,6-Bis(2-metoksi-4-prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (8) .....	73
3.1.9.	Bis(4-allil-2-metoksifenil)oksalat (9) .....	76
3.1.10.	Bis(2-metoksifenil)oksalat (10) .....	80



3.2.	Azaftalosiyanin Bileşikleri .....	84
3.2.1.	Bileşik 1a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	84
3.2.2.	Bileşik 1b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	87
3.2.3.	Bileşik 1c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	89
3.2.4.	Bileşik 2a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	91
3.2.5.	Bileşik 2b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	94
3.2.6.	Bileşik 2c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	96
3.2.7.	Bileşik 3a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	98
3.2.8.	Bileşik 3b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	101
3.2.9.	Bileşik 3c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	103
3.2.10.	Bileşik 4a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	105
3.2.11.	Bileşik 4b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	108
3.2.12.	Bileşik 4c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	110
3.2.13.	Bileşik 5a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	112
3.2.14.	Bileşik 5b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	115
3.2.15.	Bileşik 5c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	117
3.2.16.	Bileşik 6a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	119
3.2.17.	Bileşik 6b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	122
3.2.18.	Bileşik 6c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	124
3.2.19.	Bileşik 7a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	126
3.2.20.	Bileşik 7b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	129
3.2.21.	Bileşik 7c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	131
3.2.22.	Bileşik 8a'ya ait deneysel bulgular ve analizler .....	133
3.2.23.	Bileşik 8b'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	136
3.2.24.	Bileşik 8c'ye ait deneysel bulgular ve analizler .....	138
3.3.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi\Delta$ ) Bulguları.....	140
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	142
5.	ÖNERİLER .....	149
	KAYNAKLAR .....	150
	ÖZGEÇMİŞ .....	160

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Süstitüentsiz azaftalosiyeninlerin kimyasal yapısı.....	2
Şekil 2.	Periferel süstitüe azaftalosiyeninlerin kimyasal yapısı .....	3
Şekil 3.	Süstitüentsiz azaftalosiyeninlerin sentez şeması.....	4
Şekil 4.	Diaminomaleonitril (DAMN) 'dan başlayarak süstitüe azaftalosiyeninlerin genel sentez şeması. ....	5
Şekil 5.	Alkil süstitüe dinitrillerin genel sentezi .....	6
Şekil 6.	Tert-bütül süstitüe azaftalosiyeninler.....	6
Şekil 7.	5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril sentez şeması (I) .....	7
Şekil 8.	Mørkved ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışma .....	7
Şekil 9.	5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitrilin sentez şeması (II).....	8
Şekil 10.	Ariloksi süstitüe azaftalosiyeninlere örnek çalışma .....	9
Şekil 11.	Hegzil süstitüe azaftalosiyenin sentez şeması.....	9
Şekil 12.	Alkoksi süstitüe azaftalosiyeninlere örnek çalışma.....	10
Şekil 13.	S-süstitüe azaftalosiyeninlere örnek çalışma .....	11
Şekil 14.	Hill ve arkadaşlarının yaptığı çalışma C-süstitüe azaftalosiyenin sentezi ..	11
Şekil 15.	Sterik etkiye sahip S-süstitüe azaftalosiyenin eldesi .....	12
Şekil 16.	MAzaPc (kırmızı) ve H <sub>2</sub> AzaPc (mavi) UV/Vis spektrumu.....	14
Şekil 17.	Işık varlığında uygulanan tedaviler.....	15
Şekil 18.	PDT'nin tarihsel görünümü .....	17
Şekil 19.	PDT'de kullanılan bazı PS'lerin absorbsiyon spektrumları.....	18
Şekil 20.	Işığın dokuya nüfuz etme derinliğinin dalga boyu ile ilişkisi.....	18
Şekil 21.	Singlet oksijen oluşumu .....	19
Şekil 22.	Tip I ve tip II reaksiyonları .....	20
Şekil 23.	Tip II aşaması.....	20
Şekil 24.	Mitzel ve arkadaşlarının çalıştıkları bileşikler .....	21
Şekil 25.	Musil ve arkadaşlarının çalışmasından bir bölüm .....	21
Şekil 26.	Novakova ve arkadaşlarının çalışması 1a ve 2a, 1 ve 2 (monomer).....	22
Şekil 27.	Donzello ve arkadaşlarının çalışması.....	23
Şekil 28.	Ghazal ve arkadaşlarının sentezledikleri Triazol süstitüe Pc ve AzaPc'ler	23
Şekil 29.	Zimcik ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma .....	24
Şekil 30.	5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril sentez reaksiyonu.....	26

<b>Şekil 31.</b>	5,6-Dikloropirazin-2,3-dikarbonitrilin sentez reaksiyonu .....	27
<b>Şekil 32.</b>	Bileşik 1'in sentez reaksiyonu .....	28
<b>Şekil 33.</b>	Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu .....	28
<b>Şekil 34.</b>	Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu .....	29
<b>Şekil 35.</b>	Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu .....	29
<b>Şekil 36.</b>	Bileşik 5'in sentez reaksiyonu .....	30
<b>Şekil 37.</b>	Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu .....	30
<b>Şekil 38.</b>	Bileşik 7'nin sentez reaksiyonu .....	31
<b>Şekil 39.</b>	Bileşik 8'in sentez reaksiyonu .....	31
<b>Şekil 40.</b>	Bileşik 9'un sentez reaksiyonu .....	32
<b>Şekil 41.</b>	Bileşik 10'un sentez reaksiyonu .....	33
<b>Şekil 42.</b>	Bileşik 2 ve 4'ün farklı yöntemle sentez reaksiyonu .....	33
<b>Şekil 43.</b>	Bileşik 1a-c'nin yapısı .....	35
<b>Şekil 44.</b>	Bileşik 2a-c'nin yapısı .....	36
<b>Şekil 45.</b>	Bileşik 3a-c'nin yapısı .....	37
<b>Şekil 46.</b>	Bileşik 4a-c'nin yapısı .....	38
<b>Şekil 47.</b>	Bileşik 5a-c'nin yapısı .....	39
<b>Şekil 48.</b>	Bileşik 6a-c'nin yapısı .....	40
<b>Şekil 49.</b>	Bileşik 7a-c'nin yapısı .....	41
<b>Şekil 50.</b>	Bileşik 8a-c'nin yapısı .....	42
<b>Şekil 51.</b>	Singlet oksijen ölçüm düzeneği .....	43
<b>Şekil 52.</b>	Standart olarak kullanılan ftalosiyanın (A) ve DPBF bileşiği (B).....	44
<b>Şekil 53.</b>	Bileşik 1'in FT-IR spektrumu .....	46
<b>Şekil 54.</b>	Bileşik 1'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	47
<b>Şekil 55.</b>	Bileşik 1'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	47
<b>Şekil 56.</b>	Bileşik 1'in kristal yapısı .....	48
<b>Şekil 57.</b>	Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu .....	50
<b>Şekil 58.</b>	Bileşik 2'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	51
<b>Şekil 59.</b>	Bileşik 2'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	51
<b>Şekil 60.</b>	Bileşik 2'nin kristal yapısı .....	52
<b>Şekil 61.</b>	Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu .....	54
<b>Şekil 62.</b>	Bileşik 3'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	55
<b>Şekil 63.</b>	Bileşik 3'ün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	55

<b>Şekil 64.</b>	Bileşik 3'ün kristal yapısı .....	56
<b>Şekil 65.</b>	Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu .....	58
<b>Şekil 66.</b>	Bileşik 4'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	59
<b>Şekil 67.</b>	Bileşik 4'ün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	59
<b>Şekil 68.</b>	Bileşik 4'ün kristal yapısı .....	60
<b>Şekil 69.</b>	Bileşik 5'in FT-IR spektrumu.....	62
<b>Şekil 70.</b>	Bileşik 5'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	63
<b>Şekil 71.</b>	Bileşik 5'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	63
<b>Şekil 72.</b>	Bileşik 5'in kristal yapısı .....	64
<b>Şekil 73.</b>	Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.....	66
<b>Şekil 74.</b>	Bileşik 6'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	67
<b>Şekil 75.</b>	Bileşik 6'nın <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	67
<b>Şekil 76.</b>	Bileşik 6'nın kristal yapısı .....	68
<b>Şekil 77.</b>	Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu.....	70
<b>Şekil 78.</b>	Bileşik 7'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	71
<b>Şekil 79.</b>	Bileşik 7'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	71
<b>Şekil 80.</b>	Bileşik 7'nin kristal yapısı .....	72
<b>Şekil 81.</b>	Bileşik 8'in FT-IR spektrumu.....	74
<b>Şekil 82.</b>	Bileşik 8'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	75
<b>Şekil 83.</b>	Bileşik 8'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	75
<b>Şekil 84.</b>	Bileşik 9'un FT-IR spektrumu .....	77
<b>Şekil 85.</b>	Bileşik 9'un <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	78
<b>Şekil 86.</b>	Bileşik 9'un <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	78
<b>Şekil 87.</b>	Bileşik 9'un kristal yapısı .....	79
<b>Şekil 88.</b>	Bileşik 10'un FT-IR spektrumu .....	81
<b>Şekil 89.</b>	Bileşik 10'un <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	82
<b>Şekil 90.</b>	Bileşik 10'un <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	82
<b>Şekil 91.</b>	Bileşik 10'un kristal yapısı .....	83
<b>Şekil 92.</b>	Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu .....	85
<b>Şekil 93.</b>	Bileşik 1a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	86
<b>Şekil 94.</b>	Bileşik 1a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	86
<b>Şekil 95.</b>	Bileşik 1a'nın UV/Vis spektrumu.....	87
<b>Şekil 96.</b>	Bileşik 1b'nin FT-IR spektrumu.....	88

<b>Şekil 97.</b>	Bileşik 1b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	88
<b>Şekil 98.</b>	Bileşik 1b'nin UV/Vis spektrumu .....	89
<b>Şekil 99.</b>	Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu .....	90
<b>Şekil 100.</b>	Bileşik 1c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	90
<b>Şekil 101.</b>	Bileşik 1c'nin UV/Vis spektrumu.....	91
<b>Şekil 102.</b>	Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu .....	92
<b>Şekil 103.</b>	Bileşik 2a'nın <sup>1</sup> H NMR spectrumu .....	93
<b>Şekil 104.</b>	Bileşik 2a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	93
<b>Şekil 105.</b>	Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu.....	94
<b>Şekil 106.</b>	Bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu.....	95
<b>Şekil 107.</b>	Bileşik 2b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	95
<b>Şekil 108.</b>	Bileşik 2b'nin UV/Vis spektrumu .....	96
<b>Şekil 109.</b>	Bileşik 2c'nin FT-IR spektrumu .....	97
<b>Şekil 110.</b>	Bileşik 2c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	97
<b>Şekil 111.</b>	Bileşik 2c'nin UV/Vis spektrumu.....	98
<b>Şekil 112.</b>	Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu .....	99
<b>Şekil 113.</b>	Bileşik 3a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	100
<b>Şekil 114.</b>	Bileşik 3a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	100
<b>Şekil 115.</b>	Bileşik 3a'nın UV/Vis spektrumu.....	101
<b>Şekil 116.</b>	Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu .....	102
<b>Şekil 117.</b>	Bileşik 3b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	102
<b>Şekil 118.</b>	Bileşik 3b'nin UV/Vis spektrumu .....	103
<b>Şekil 119.</b>	Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu .....	104
<b>Şekil 120.</b>	Bileşik 3c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	104
<b>Şekil 121.</b>	Bileşik 3c'nin UV/Vis spektrumu.....	105
<b>Şekil 122.</b>	Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu .....	106
<b>Şekil 123.</b>	Bileşik 4a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	107
<b>Şekil 124.</b>	Bileşik 4a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	107
<b>Şekil 125.</b>	Bileşik 4a'nın UV/Vis spektrumu.....	108
<b>Şekil 126.</b>	Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu .....	109
<b>Şekil 127.</b>	Bileşik 4b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	109
<b>Şekil 128.</b>	Bileşik 4b'nin UV/Vis spektrumu .....	110
<b>Şekil 129.</b>	Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu .....	111

<b>Şekil 130.</b>	Bileşik 4c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	111
<b>Şekil 131.</b>	Bileşik 4c'nin UV/Vis spektrumu.....	112
<b>Şekil 132.</b>	Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu .....	113
<b>Şekil 133.</b>	Bileşik 5a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	114
<b>Şekil 134.</b>	Bileşik 5a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	114
<b>Şekil 135.</b>	Bileşik 5a'nın UV/Vis spektrumu.....	115
<b>Şekil 136.</b>	Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu .....	116
<b>Şekil 137.</b>	Bileşik 5b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	116
<b>Şekil 138.</b>	Bileşik 5b'nin UV/Vis spektrumu .....	117
<b>Şekil 139.</b>	Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu .....	118
<b>Şekil 140.</b>	Bileşik 5c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	118
<b>Şekil 141.</b>	Bileşik 5c'nin UV/Vis spektrumu.....	119
<b>Şekil 142.</b>	Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu .....	120
<b>Şekil 143.</b>	Bileşik 6a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	121
<b>Şekil 144.</b>	Bileşik 6a'nın kütle spektrumu (MALDI-TOF) .....	121
<b>Şekil 145.</b>	Bileşik 6a'nın UV/Vis spektrumu.....	122
<b>Şekil 146.</b>	Bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu.....	123
<b>Şekil 147.</b>	Bileşik 6b'nin kütle spektrumu (MALDI-TOF) .....	123
<b>Şekil 148.</b>	Bileşik 6b'nin UV/Vis spektrumu .....	124
<b>Şekil 149.</b>	Bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu .....	125
<b>Şekil 150.</b>	Bileşik 6c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	125
<b>Şekil 151.</b>	Bileşik 6c'nin UV/Vis spektrumu.....	126
<b>Şekil 152.</b>	Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu .....	127
<b>Şekil 153.</b>	Bileşik 7a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	128
<b>Şekil 154.</b>	Bileşik 7a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	128
<b>Şekil 155.</b>	Bileşik 7a'nın UV/Vis spektrumu.....	129
<b>Şekil 156.</b>	Bileşik 7b'nin FT-IR spektrumu .....	130
<b>Şekil 157.</b>	Bileşik 7b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	130
<b>Şekil 158.</b>	Bileşik 7b'nin UV/Vis spektrumu .....	131
<b>Şekil 159.</b>	Bileşik 7c'nin FT-IR spektrumu .....	132
<b>Şekil 160.</b>	Bileşik 7c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	132
<b>Şekil 161.</b>	Bileşik 7c'nin UV/Vis spektrumu.....	133
<b>Şekil 162.</b>	Bileşik 8a'nın FT-IR spektrumu .....	134

<b>Şekil 163.</b> Bileşik 8a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	135
<b>Şekil 164.</b> Bileşik 8a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF).....	135
<b>Şekil 165.</b> Bileşik 8a'nın UV/Vis spektrumu.....	136
<b>Şekil 166.</b> Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu.....	137
<b>Şekil 167.</b> Bileşik 8b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF) .....	137
<b>Şekil 168.</b> Bileşik 8b'nin UV/Vis spektrumu .....	138
<b>Şekil 169.</b> Bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu .....	139
<b>Şekil 170.</b> Bileşik 8c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF).....	139
<b>Şekil 171.</b> Bileşik 8c'nin UV/Vis spektrumu.....	140
<b>Şekil 172.</b> DPBF çözeltisinin, ZnAzaPc bileşikleri (1a-8a) ve Std Pc'nin varlığında 417 nm'de absorpsiyon değişim grafiği (DMSO).....	141
<b>Şekil 173.</b> Azaftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumları .....	145

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b>	Bileşik 1'e ait deneysel ve spektral veriler.....	45
<b>Tablo 2.</b>	Bileşik 2'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	49
<b>Tablo 3.</b>	Bileşik 3'e ait deneysel ve spektral veriler.....	53
<b>Tablo 4.</b>	Bileşik 4'e ait deneysel ve spektral veriler.....	57
<b>Tablo 5.</b>	Bileşik 5'e ait deneysel ve spektral veriler.....	61
<b>Tablo 6.</b>	Bileşik 6'ya deneysel ve spektral veriler.....	65
<b>Tablo 7.</b>	Bileşik 7'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	69
<b>Tablo 8.</b>	Bileşik 8'e ait deneysel ve spektral veriler.....	73
<b>Tablo 9.</b>	Bileşik 9'a ait deneysel ve spektral veriler.....	76
<b>Tablo 10.</b>	Bileşik 10'a ait deneysel ve spektral veriler.....	80
<b>Tablo 11.</b>	Bileşik 1a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	84
<b>Tablo 12.</b>	Bileşik 1b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	87
<b>Tablo 13.</b>	Bileşik 1c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	89
<b>Tablo 14.</b>	Bileşik 2a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	91
<b>Tablo 15.</b>	Bileşik 2b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	94
<b>Tablo 16.</b>	Bileşik 2c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	96
<b>Tablo 17.</b>	Bileşik 3a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	98
<b>Tablo 18.</b>	Bileşik 3b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	101
<b>Tablo 19.</b>	Bileşik 3c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	103
<b>Tablo 20.</b>	Bileşik 4a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	105
<b>Tablo 21.</b>	Bileşik 4b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	108
<b>Tablo 22.</b>	Bileşik 4c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	110
<b>Tablo 23.</b>	Bileşik 5a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	112
<b>Tablo 24.</b>	Bileşik 5b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	115
<b>Tablo 25.</b>	Bileşik 5c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	117
<b>Tablo 26.</b>	Bileşik 6a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	119
<b>Tablo 27.</b>	Bileşik 6b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	122
<b>Tablo 28.</b>	Bileşik 6c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	124
<b>Tablo 29.</b>	Bileşik 7a'ya ait deneysel ve spektral veriler.....	126
<b>Tablo 30.</b>	Bileşik 7b'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	129
<b>Tablo 31.</b>	Bileşik 7c'ye ait deneysel ve spektral veriler.....	131



<b>Tablo 32.</b> Bileşik 8a'ya ait deneysel veriler .....	133
<b>Tablo 33.</b> Bileşik 8b'ye ait deneysel veriler .....	136
<b>Tablo 34.</b> Bileşik 8c'ye ait deneysel veriler .....	138
<b>Tablo 35.</b> AzaPc bileşikleri 1a-8a ve Std Pc'nin singlet oksijen kuantum verimleri ..	141
<b>Tablo 36.</b> Sentezlenen bileşiklerin fonksiyonel gruplarının IR spektrum değerleri....	144
<b>Tablo 37.</b> Azaftalosiyanın UV/Vis bandları.....	146



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Singlet oksijen
abs	Absorbans
ATR	Hafifletilmiş toplam yansıma
AzaPc	Azaftalosiyenin
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
DAMN	Diaminomaleonitril
dk	Dakika
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DPBF	1,3-Difenilisobenzofuran
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometrisi
g	Gram
<i>J</i>	Jiromanyetik sabit
LC-MS	Sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi
M	Molar
MS	Kütle spektroskopisi
NIR	Yakın infrared
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans
Pc	Ftalosiyenin
Pcs	Ftalosiyeninler
PDT	Fotodinamik tedavi
PS	Fotosensitizer
ROS	Reaktif oksijen türü
S	Sensitizer
SOCl <sub>2</sub>	Tiyonil klorür
std	Standart
THF	Tetrahidrofuran

TMS	Tetrametilsilan
TpyzPz	Tetrapirazinoporfirazin
UV/Vis	Ultraviyole/Visible
$\Phi\Delta$	Singlet oksijen kuantum verimi



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Ftalosiyaninler (Pc), 1907 yılında Londra'da bulunan Metropolitan Gas Company çalışanlarından, A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenen, koordinasyon bileşiklerinin önemli bir ailesini teşkil eder. Ftalosiyaninlerin moleküler yapısı 1928 yılında Linstead'in çalışmaları ve daha sonrasında Robertson'un X-Işını ile yapmış olduğu incelemeler sonucu açığa çıkarılmıştır (Kalkan vd., 2007).

Tetrapirazinoporfirazinler (TpyzPz), porfirazin iskeletine dört pirazin halkasının birleşmesinden oluşan yapılardır. Tetrapirazinoporfirazinin yaygın olarak kullanılan diğer ismi azaftalosiyanindir. Azaftalosiyaninler (AzaPc), ftalosiyaninlerin makrosiklik sistemindeki bazı karbon atomlarının azot atomları ile yerdeğiştirdiği bileşiklerdir (Zimcik vd., 2006). AzaPc'ler ilk kez yapısal olarak R.P. Linstead tarafından 1937 yılında karakterize edilmiştir. Sübstitüe AzaPc'ler, 2,3-disiyanopirazinlerin sübstitüe türevlerinin siklotetramerizasyonundan oluşturulur. Pirazin-2,3-dikarbonitril türevlerinin spesifik özellikleri, pirazin halkası üzerindeki iki güçlü elektron çekici siyano grubundan kaynaklanır. Bu durumda oldukça yüksek işlevselliğe sahip 2,3-disiyanopirazin türevleri, boyar maddeler, elektrolüminesans malzemeler gibi uygulamaları içeren geniş bir kimya alanında çok önemlidir (Lee vd., 2005).

Bu çalışmanın amacı; yeni tür ariloksi AzaPc'leri sentezlemek ve spektroskopik özelliklerini incelemektir. Ariloksi AzaPc'lerin sentezindeki güçlükler nedeniyle literatürde az sayıda bulunmaktadır. Bu tez ariloksi AzaPc'ler için yeni bir sentez yöntemi önermektedir.

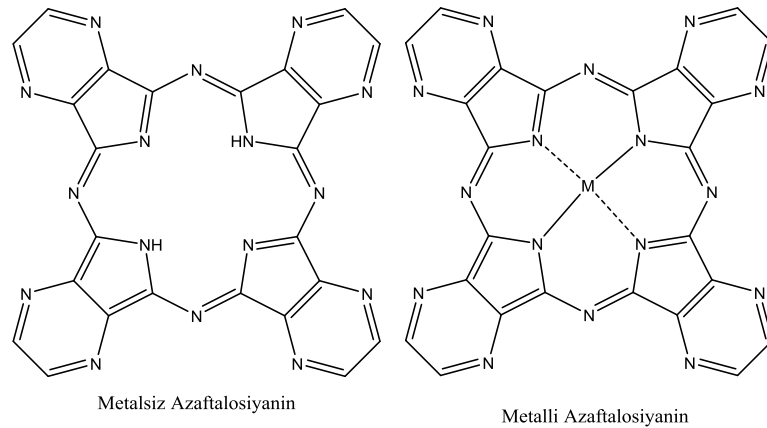
Tez çalışması kapsamında 8 adet yeni azaftalonitril bileşiği sentezlenmiş ve 7 tanesinin tek kristal yapısı çözümlenmiştir. Daha sonra bu azaftalonitriller uygun metal tuzları ile kuru kuruya ısıtma metodu kullanılarak 24 adet AzaPc bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle ve UV/Vis spektroskopisi verileri kullanılarak karakterize edildi. Elde edilen ZnAzaPc'lerin singlet oksijen kuantum verimleri DPBF tekniği kullanılarak hesaplandı.

## 1.2. Azaftalosiyeninler

AzaPc'ler ve onların metal türevleri ftalosiyeninlerin en yaygın olarak incelenen sınıflarından biridir. AzaPc'ler hakkındaki ilk çalışmayı Linstead 1937 yılında yapmıştır (Linstead vd., 1937a). Ancak sistematik çalışmaları 1960'ların sonlarında Sovyetler Birliğinde Lukyanes (Galpern vd., 1973; Galpern vd., 1971) ve Korzhenevski (Berezin vd., 1977a, b) tarafından başladı ve son yirmi yılda aktif hale geldi. Porfirazinlerin bu sınıflarının uygulamaları, özellikleri ve sentezi üzerine 300'ü aşkın makale ve patent bulunmaktadır. Sciencefinder' a bakıldığında bu yayınların % 90' ı 1990 dan sonra yapılmıştır. Son on yılda ise yüzü aşkın çalışma bulunmaktadır.

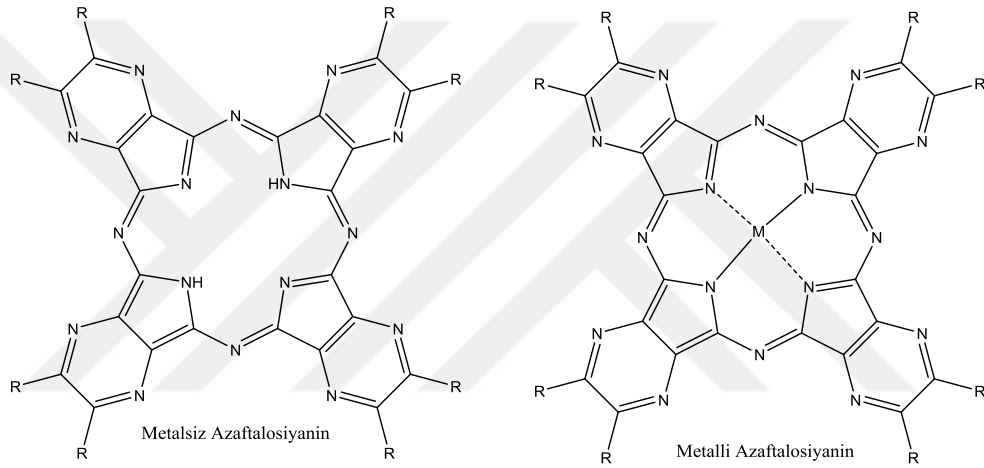
AzaPc'ler hakkında 1995'e kadar olan çalışmaları Kudrevich ve Van Lier tarafından toparlanmıştır (Kudrevich vd., 1996a). 1995 den 2016 ya kadar olan çalışmaları ise Donzello ve arkadaşları tarafından birinci bölüm halinde derlenmiştir (Donzello vd., 2016). AzaPc'ler üzerine ilginin artması potansiyel ve pratik uygulamalarıyla bağlantılıdır.

İlk olarak süstitüe olmamış metalli ve matsız AzaPc'ler sentezlendi. Ancak süstitüe olmamış AzaPc'lerin düşük çözünürlüklerinin olması pratik uygulama potansiyellerini sınırlar. Son yıllarda metalli ve matsız periferal süstitüe AzaPc'lerin sentezleri artmıştır.



**Şekil 1.** Süstitüentsiz azaftalosiyeninlerin kimyasal yapısı

Periferel sübtitüe AzaPc'ler sadece organik ve sulu çözeltilerde çözünlüklerinin iyi olmasından dolayı değil aynı zamanda diğer fizikokimyasal ve biyolojik aktivite özelliklerinin iyi olması nedeniyle de tercih edilmektedir. Son on yılda bu yeni periferel sübtitüe makrosiklik bileşikler, özellikle PDT (fotodinamik tedavi) uygulamalarında (De Mori vd., 2011; Donzello vd., 2008; Machacek vd., 2015; Zimcik, 2012; Zimcik vd., 2009; Zimcik vd., 2003), pulurimodal kanser tedavisinde (Donzello vd., 2012; Donzello vd., 2011; Manet vd., 2011; Manet vd., 2013) ve redoks proseslerinde aktif katalizör (Korzhenevskii vd., 2002; Korzhenevskii vd., 2003, 2004; Kudrik vd., 2005; Shishkin vd., 2007; Vlasova vd., 2009) olarak çalışılmıştır.



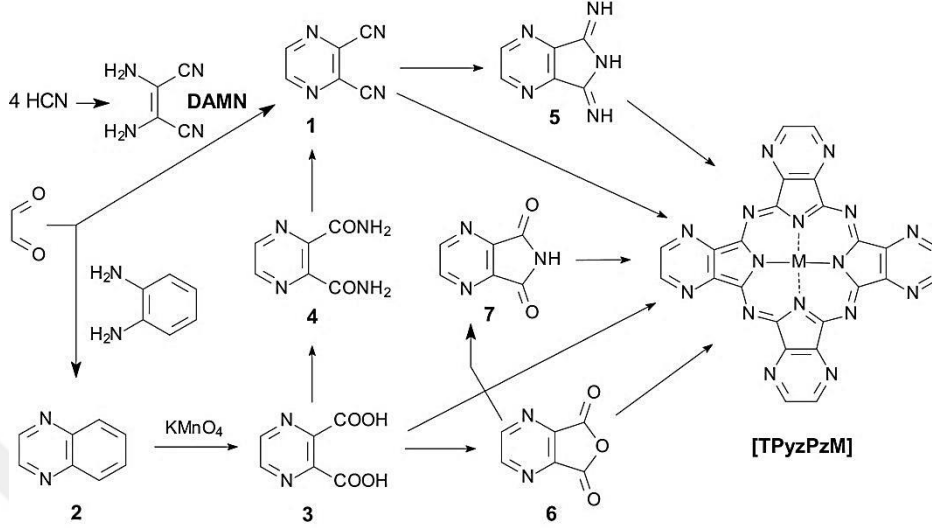
**Şekil 2.** Periferel sübtitüe azaftalosiyeninlerin kimyasal yapısı

### 1.3. Azaftalosiyeninlerin Sentezi

Sübtitüe olmamış AzaPc'lerin direk sentezi için pirazin-2,3-dikarbonitril, en uygun başlangıç maddesidir. Bu bileşik sentezlendikten sonra siklotetramerizasyon ile AzaPc'ler kolayca elde edilir (Şekil 3).

Pirazin-2,3-dikarbonitril, diaminomaleonitril (DAMN) ile glioksalın kondenzasyonu sonucu elde edilebileceği gibi, kinoksalinin önce permanganat ile oksidasyonundan kinoksalinik asid daha sonra diamide dönüştürülmesi ve bunun dehidratasyonundan da elde edilir (Berezin vd., 1977a; Berezin vd., 1977c; Danzig vd., 1963; Gal'pern vd., 1969). 3, 4, 6 ve 7 numaralı bileşikler siklotetramerizasyon için metal ya da metal tuzlarının yanısıra üre gibi bir amonyak kaynağına ihtiyaç duyarlar.

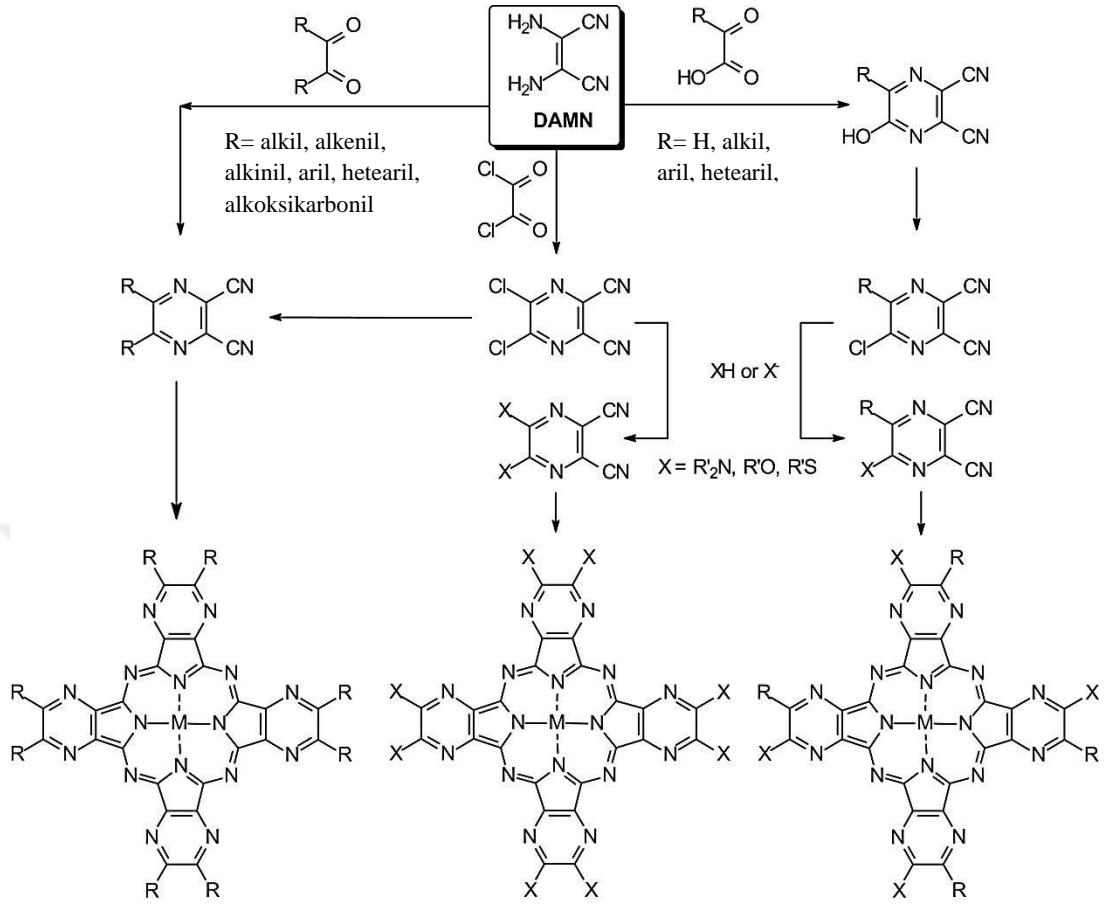
Oysaki dinitril (1), diiminoimid (5) gibi bileşiklerden metal yada metal tuzları ile siklotetramerizasyonla AzaPc'ler elde edilir.



Şekil 3. Sübstitüentsiz azaftalosiyanınların sentez şeması

Metalli sübstitüentsiz AzaPc'lerin sentezindeki ilk çalışmalar Linstead ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Maddeleri sentezlerken iki metod kullanmışlardır. Birinci metotta direk olarak metal tuzlarının varlığında ısıtılarak sentezlenmiş. İkinci metotta ise yüksek kaynama noktalı çözücülerin içinde yine metal tuzları ile ısıtılmasıyla elde etmişlerdir (Linstead vd., 1937b). Ancak sadece Cu(II) komplekslerini analitik olarak karakterize edebilmişlerdir. 1970'lere gelindiğinde rus yazarlar Zn(II), Cu(II), Co(II), OV(IV) (Gal'pern vd., 1969, 1971) ve Ni(II), Fe(II), Mg(II) (Berezin vd., 1977a, b; Berezin vd., 1977c) komplekslerini sentezleyip spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. Daha sonra da In(III) (Dini vd., 2005), Si(IV) (Kudrevich vd., 1996b), OTi(IV) (Dini vd., 2005), Hf(IV) ve Zr(IV) (Osipov vd., 1987) metal kompleksleri sentezlenmeye devam etmiştir. Sübstitüentsiz AzaPc'lerin inorganik ve organik çözücülerdeki çözünürlükleri düşük olduğu için uygulamalarda ve karakterizasyonda güçlük çıkarır.

Bu nedenle sübstitüe AzaPc'ler, sübstitüentsiz AzaPc'lere göre daha büyük önem taşır, çünkü uygun R grupları makrosiklik bileşiklerin organik çözücüler ya da sudaki çözünürlüklerini arttırmakla kalmayıp spesifik bir uygulama için gerekli olan fizikokimyasal özelliklerini de ayarlayabilir. Sübstitüe AzaPc'lerin DAMN'den sentezi Şekil 4'te özetlenmiştir (Donzello vd., 2016).



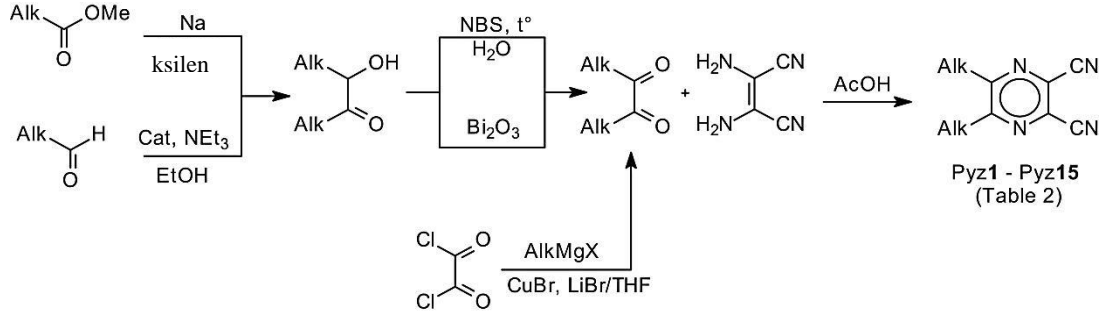
**Şekil 4.** Diaminomaleonitril (DAMN) 'dan başlayarak süstitüe AzaPc'lerin genel sentez şeması

AzaPc'lerin eldesinde, önce başlangıç azaftalonitril bileşiklerinin sentezlenmesi kolaylık sağlar. DAMN ve  $\alpha$ -diketonların asitsiz ortamda pirazin 2,3-dikarbonitril elde edilmesine rağmen alkoller içerisinde asit katalizli ya da asetik asit içerisinde kaynatılması daha iyi verim sağlamıştır (Galpern vd., 1973; Horiguchi vd., 2002; Rothkopf vd., 1975). Elde edilen süstitüe pirazin 2,3-dikarbonitril eriyik-üre yöntemiyle, uygun metal tuzları ile siklotetramerizasyona uğrayarak AzaPc'ler elde edilir. Bu tür sentetik prosedürler genellikle p-metal kompleksleri (Mg, Al) için daha yüksek verimler verirken, d- ve f-metal kompleksleri ilgili metal tuzu ile uygun bir aprotik çözücü (DMF, DMSO, piridin) içinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilir (Lebedeva vd., 2007; Maleki vd., 2014).

Galpern ve arkadaşlarının yaptığı çalışma alkil süstitüe AzaPc'ler için öncü niteliktedir (Şekil 5). Bu çalışmada pentanol içinde lityum ile dinitril (tert-bütül pirazin

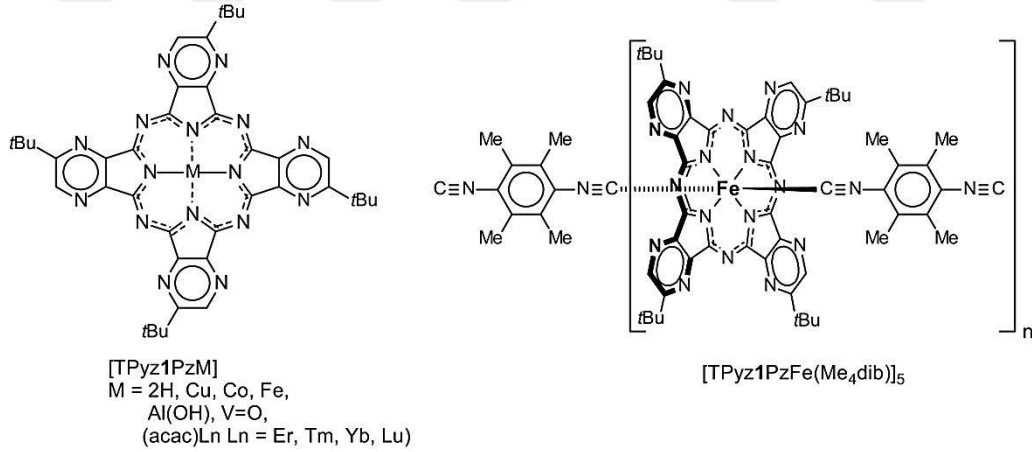


2,3-dikarbonitril) bileşiğinin makrosiklizasyonu sonunda metallsiz AzaPc elde etmişlerdir (%15 verim) (Galpern vd., 1973).



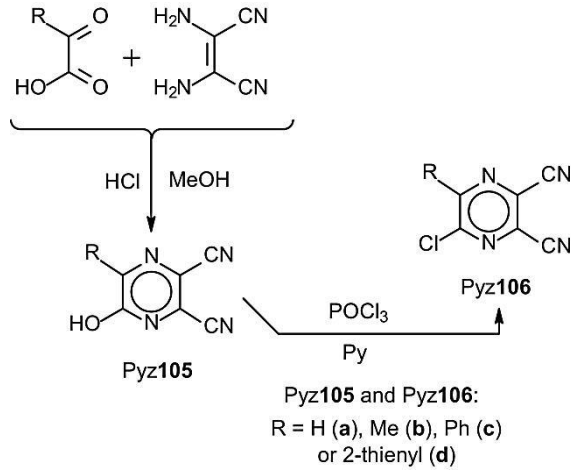
**Şekil 5.** Alkil sübtütüe dinitrillerin genel sentezi

Daha sonra korzhenevski ve arkadaşları sentez yöntemini geliştirerek dinitrili % 50'lik NaOH içinde geri soğutucu altında ısıtarak % 31 verimle bu bileşiği tekrar sentezlemişlerdir (Korzhenevskii vd., 2006b) (Şekil 6). Yine Korzhenevski ve arkadaşları aynı bileşiği dinitrili susuz NaOH içinde 220 °C'de 15 dk eritilmesi ile % 97 verimle elde etmişlerdir (Korzhenevskii vd., 2006a) .



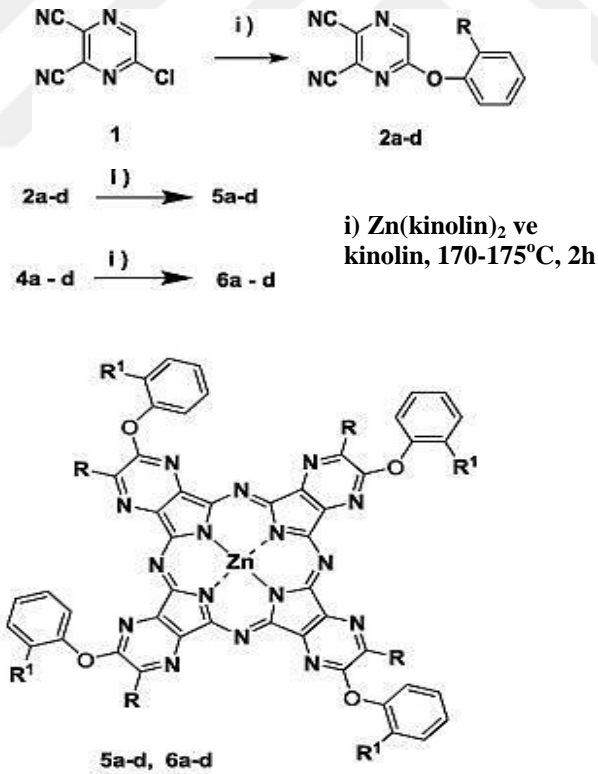
**Şekil 6.** Tert-bütül sübtütüe azaftalosiyeninler

5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril (I) ve onun alkil, aril ya da hetaril 6-sübtütüentli türevleri,  $\alpha$ -ketokarboksilik asitler ve DAMN'in 5-hidroksi ara ürünü üzerinden elde edilir (Şekil 7). Bu türlerdeki Cl atomunun nüklefilik sübtütüsüyonu simetrik olmayan (alkil, aril, sülfanil, alkil sülfanil... vb.) AzaPc'lerin sentezinde kullanılır.



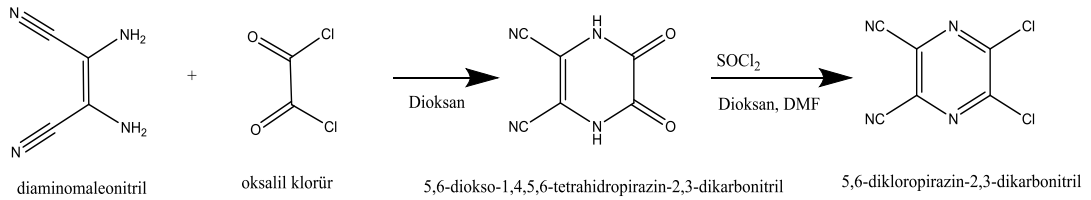
**Şekil 7.** 5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril sentez şeması (I)

Mørkved ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada  $Zn(Qu)_2Cl_2$  tuzu ile tek klorlu dinitril (2a-d) başlangıç maddesini azot atmosferinde 170-175 °C'de 2 saat ısıtılmasıyla asimetrik AzaPc elde etmişlerdir (Şekil 8).



**Şekil 8.** Mørkved ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışma

Ticari olarak kullanılan diğ er bir sübstitüe AzaPc başlangıç maddesi Şekil 9' da görülen 5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitrildir (II). Bu bileşik DAMN'in oksalil klorür ile tepkimesi sonucu iki basamakta % 45-50 verimle elde edilebilir (Mitsubishi vd., 1978; Suzuki vd., 1986).

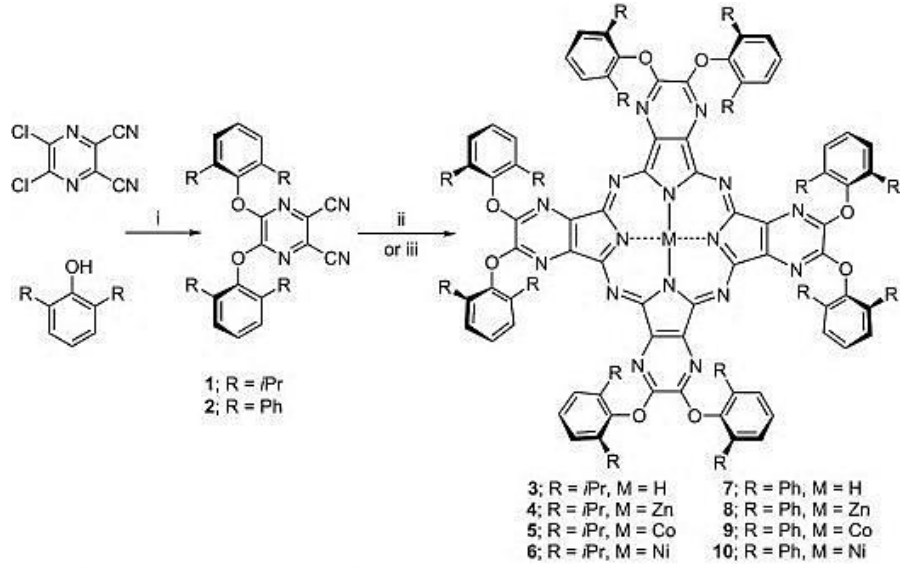


**Şekil 9.** 5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitrilin sentez Şeması (II)

Dinitrildeki klorür atomları N, O, S nükleofilleri ile kolaylıkla yer değiştirerek çeşitli başlangıç maddeleri elde edilebilir. Sübstitüe AzaPc'ye yönelik ilk alışmaları M rkved'in projeleri oluşturur. M rkved bir dizi amin (Morkved vd., 1999a), tiyol (Morkved vd., 1996) veya alkiloksi (Morkved vd., 1999b) nükleofiller kullanarak 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitrilin nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonlarıyla kolaylıkla yapılabileceğini tespit etmiştir.

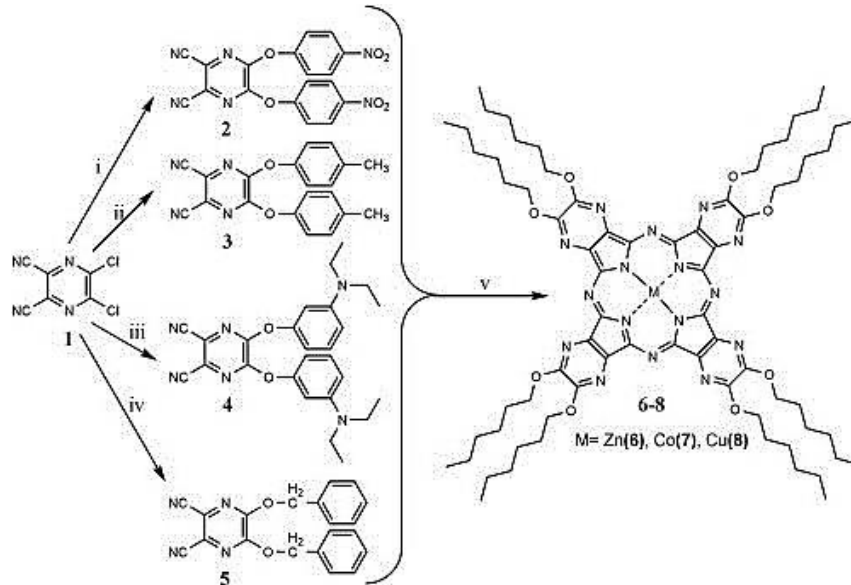
Ariloksi sübstitüe dinitriller ilgili fenollerle organik veya inorganik baz varlığında THF, dioksan, aseton gibi çözücüler içinde 55-60  C'de karıştırılmasıyla elde edilebilirler.

Şekil 10'da görülen Makhseed ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada ise ariloksi sübstitüe AzaPc'lere güzel bir örnek teşkil eder (Makhseed vd., 2007). Makhseed AzaPc elde etmek için iki y nten kullanmıştır. Birinci yöntemde dinitrili kinolin içinde 160  C'de ısıtmış ve metallsiz AzaPc elde etmiş, ikinci yöntemde ise metal tuzları varlığında dinitrili yine kinolin içinde 160  C'de ısıtarak metalli AzaPc'leri elde etmiştir.



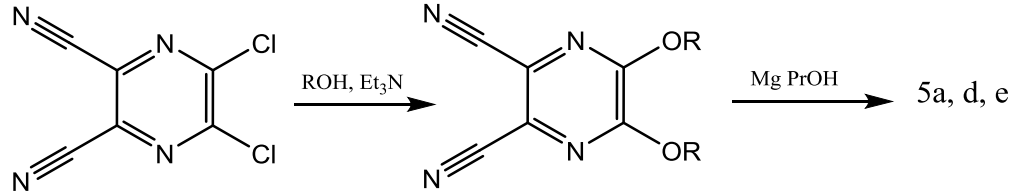
**Şekil 10.** Ariloksi sübtitüe azaftalosiyanınlere örnek çalışma

Ariloksi AzaPc'lerin sentezinde Makseed'in yöntemi her zaman çözüm olmamaktadır. Zeynep Uslu Kobak ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada dört farklı ariloksi sübtitüe dinitril sentezlemişlerdir. Ancak AzaPc sentezlemek için çözücü olarak DMF, kinolin, n-hegzanol, 2-dimetilaminoetanol ve n-pentanol kullanmalarına karşın sadece n-hegzanol'de yeşil ürün elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu yeşil ürünün hegzil sübtitüe AzaPc olduğu tespit edilmiştir (Şekil 11).

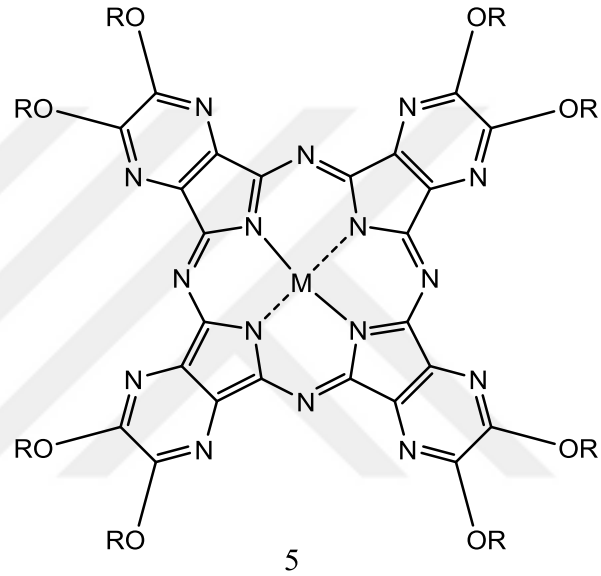


**Şekil 11.** Hegzil sübtitüe azaftalosiyanın sentez şeması

Alkoksi sübtitüe dinitriller ise ilgili alkollerin trietilamin varlığında ısıtılmasıyla elde edilebilir, elde edilen bu dinitriller metal tuzları ile siklotetramerizasyonla AzaPc'e dönüşür (Morkved vd., 1999b).

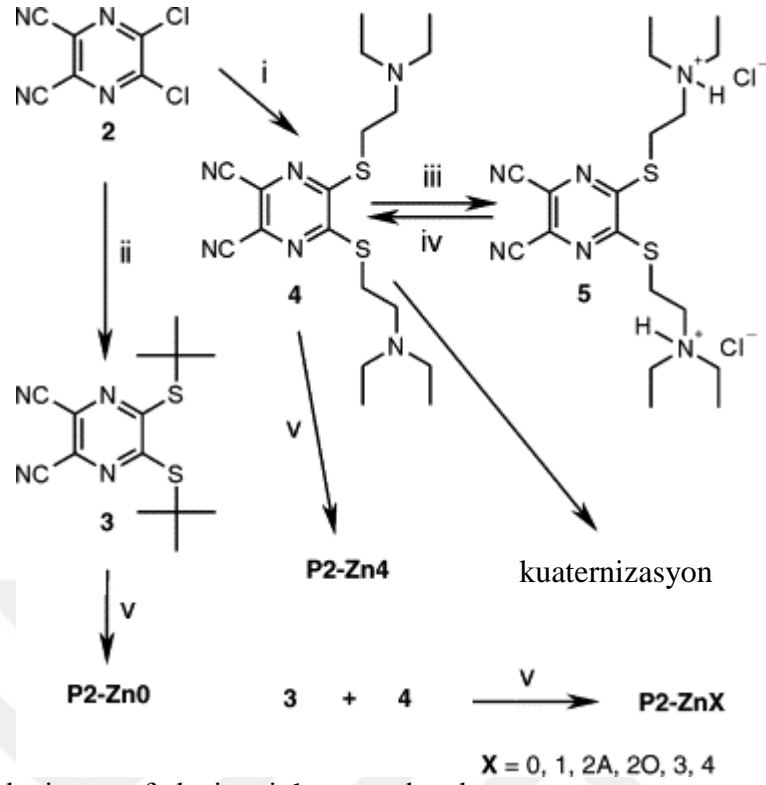


5	M	R
a	Mg	Me
b	H <sub>2</sub>	Me
c	Cu	Me
d	Mg	Et
e	Mg	Pr
f	H <sub>2</sub>	Pr



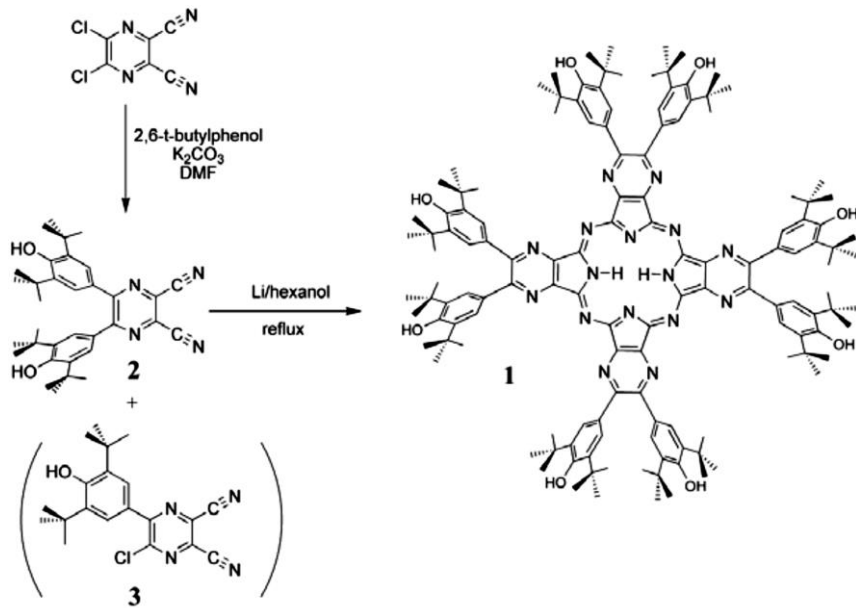
**Şekil 12.** Alkoksi sübtitüe azafthalosiyeninlere örnek çalışma

5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitril (II) ve tiyol veya tiyofenol bileşikleriyle ılıman şartlarda kolaylıkla S sübtitüe dinitriller elde edilir. Bunun için baz olarak NaOH varlığında THF içinde, piridin kullanıldığında ise aseton içinde uygun sıcaklıklarda ısıtılmaları gerekir. Elde edilen dinitriller DMF gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler içinde geri soğutucu altında 160-170 °C' de 90 dk ısıtılıp suda çöktürülmesiyle elde edilir (Kobak vd., 2009; Zimcik vd., 2006).



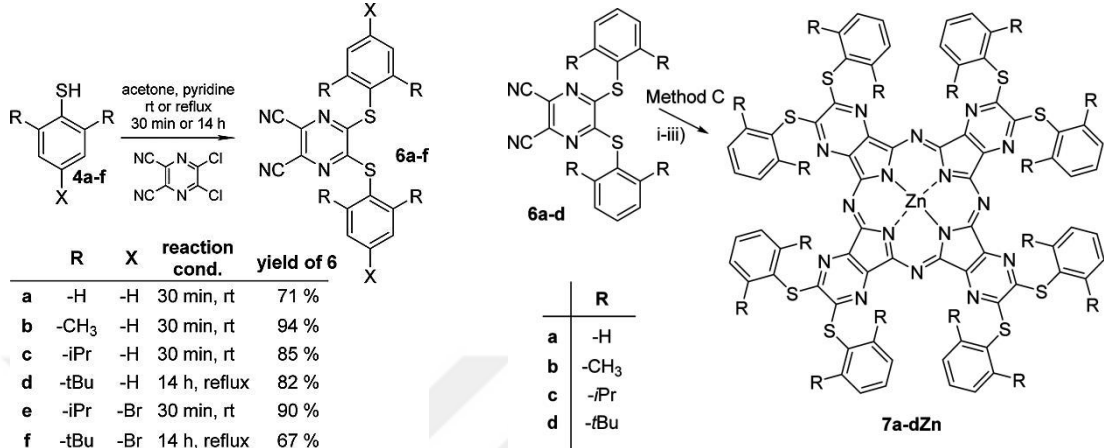
**Şekil 13.** S-süstitüe azaftalosiyaniinlere örnek çalışma

Dinitrillere süstitüent olarak bağlanan fenol bileşiğindeki -OH grubuna yakın yan gruplar aşırı derecede saterik engelle sahipse 5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitril (b) deki klor atomları O-süstitüe bileşik vermek yerine C-süstitüe bileşik verirler (Hill vd., 2012).



**Şekil 14.** Hill ve arkadaşlarının yapığı çalışma C-süstitüe azaftalosiyaniin sentezi

Aynı durumda S-süstitüe AzaPc sentezlenmek istendiğinde bu etki gözlenmez. Bu durum S atomunun O atomundan daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır (Novakova vd., 2014).



Şekil 15. Sterik etkiye sahip S-süstitüe azaftalosiyanin eldesi

Alkil amino ve dialkil amino süstitüe dinitriller 5,6-dikloro-2,3-pirazin dikarbonitril (II)'in (di)alkilaminlerle THF veya dioksan içinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla elde edilir. Daha sonra elde edilen dinitriller susuz bütanol içinde lityum metali varlığında geri soğutucu altında kaynatılarak AzaPc'ler elde edilmiştir. (Kopecky vd., 2008; Zimcik vd., 2004).

## 1.4. Azaftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

### 1.4.1. IR Spektrumları

AzaPc'lerin IR spektrum çalışmaları, gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Berezin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bazı metalli AzaPc'lerin IR spektrumlarında 390, 440, 620, 860, 1040, 1210, 1240, 1360, 1400 ve 1630 cm<sup>-1</sup> de karakteristik pikler içerdiği bildirilmiştir. Metalli ve metallsiz AzaPc'lerin FT-IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark metallsiz AzaPc iç kısmındaki (-NH) titresimlerinden kaynaklanır. Metallsiz AzaPc'lerde 3280 cm<sup>-1</sup>'de zayıf bir (-NH) bandı görülür.

### 1.4.2. <sup>1</sup>H NMR Spektrumları

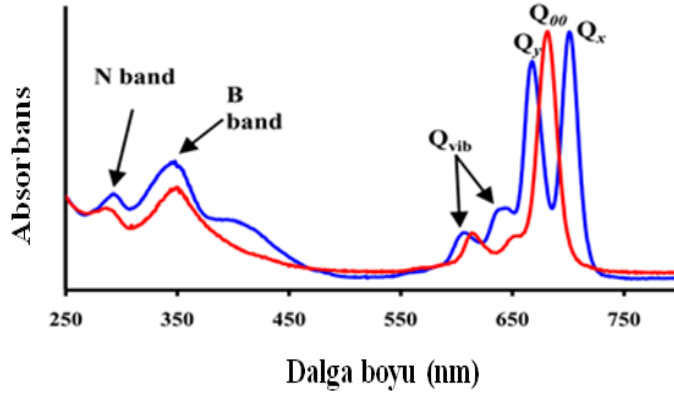
Uygun çözücülerde çözünen AzaPc'lerin NMR ölçümlerinin yapılması mümkündür. Tetra süstitüe AzaPc'lerde pirazin halkasındaki CH sinyali genel olarak 9-10 ppm aralığında singlet olarak gözlenmektedir.

<sup>1</sup>H NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18 $\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, metalsiz AzaPc'lerde merkezindeki (-NH) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Genel bir ifadeyle -NH protonların rezonansı, ftalosiyanimler için gözlenen değere göre düşük alana kayar. Bu durum, pirazin halkalarının bağlanmasıyla göre N-H bağının artan asitliği ile ilgilidir. Faust ve Weberin yaptıkları çalışma buna güzel bir örnektir (Faust vd., 1999). Metalsiz (M=2H) per-alkinil türevli AzaPc bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumundaki  $\delta_{NH} = -0.55$  ppm gözlenen değeri, uygun ftalosiyanimlerle (Terekhov vd., 1996) karşılaştırıldıklarında daha düşük alanlara kaydığı gözlenmiştir.

### 1.4.3. UV/Vis Spektral Özellikleri

AzaPc'ler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bilinen organik çözücülerde  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda yapılan UV/Vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-800 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metalli ve metalsiz AzaPc'leri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz AzaPc'ler 600-800 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli AzaPc'ler tek bir band verirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm dolaylarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur.





**Şekil 16.** MAzaPc (kırmızı) ve H<sub>2</sub>AzaPc (mavi) UV/Vis spektrumu

Genellikle metalli AzaPc'lerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 640-800 nm aralığında şiddetli bir bant, 600 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bant gözlenir (Ohta vd., 1999). Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sebebidir. UV/Vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ( $C < 10^{-5}$  M) sadece monomer yapı olmakta ve 640-800 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır.

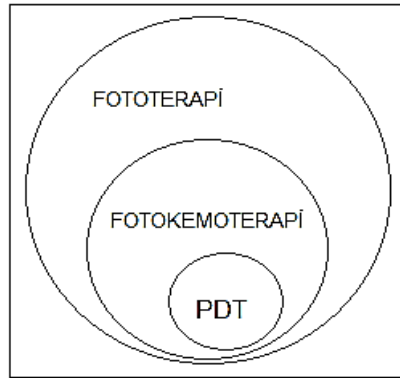
### 1.5. Azaftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

AzaPc'ler gelecek vaad eden özelliklerinden dolayı ilgi çekmekte ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Farklı tipteki AzaPc'lerin kullanım alanları bir çok patente konu olmuştur. Bunlar çeşitli elektronik aletler için optik veri depolama (Higashi vd., 2014; Kanno vd., 1990; Tai vd., 1989), elektrofotografik fotoreseptörler ve fotoiletkenler (Inai vd., 1990; Mishima vd., 1995; Togashi vd., 1990), organik transistörler (Ono vd., 2007; Yauchi vd., 2008), sıvı kristal flimler (Ota, 2006; Yamamoto vd., 1990), elektrolüminesans bileşenleri (Okutsu vd., 1998), elektro kimyasal cihazlarda (Sotomura vd., 2007), baskı makinelerinde mürekkeplerdeki boyar maddelerde (Gregory vd., 2002; Tateno vd., 1991), toner renklendiricilerinde (Hirose

vd., 2010), kesilmiş çiçeklerin koruyucularında (Hatano vd., 1990; Sato vd., 1992), polimerler için ısı dengeleyicilerinde (Sato vd., 1992; Smirnova vd., 1997), sıvı kristal özellikleri (Efimova vd., 2012; Ohta vd., 1999), nano gözenekli kristal (Makhseed vd., 2008), Florosans (Novakova vd., 2013; Tomachinskaya vd., 2007; Zimcik vd., 2012), fotodinamik terapi için singlet oksijen üretiminin fotoaktivatörü (Reinert vd., 1985) , DNA'nın belirlenmesi için floresans söndürücüleri (Miletin vd., 2009) olarak kullanılmaktadır. Tüm bu özelliklerine ek olarak fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri en çok araştırılan alanları olmuştur.

### 1.5.1. Fotodinamik Terapi

Görünür bölge, ultraviyole (UV) veya yakın infrared (NIR) bölgesindeki ışığın tedavi amaçlı kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılmaktadır. Yine bu bölgelerdeki ışığın ışığa duyarlı bir kemoterapotik ajan ile birlikte kullanıldığı uygulamalar fotokemoterapi adını alır. Fotodinamik terapi (PDT) ise fotokemoterapinin bir alt dalı olarak bilinmektedir (Bonnett, 2000).

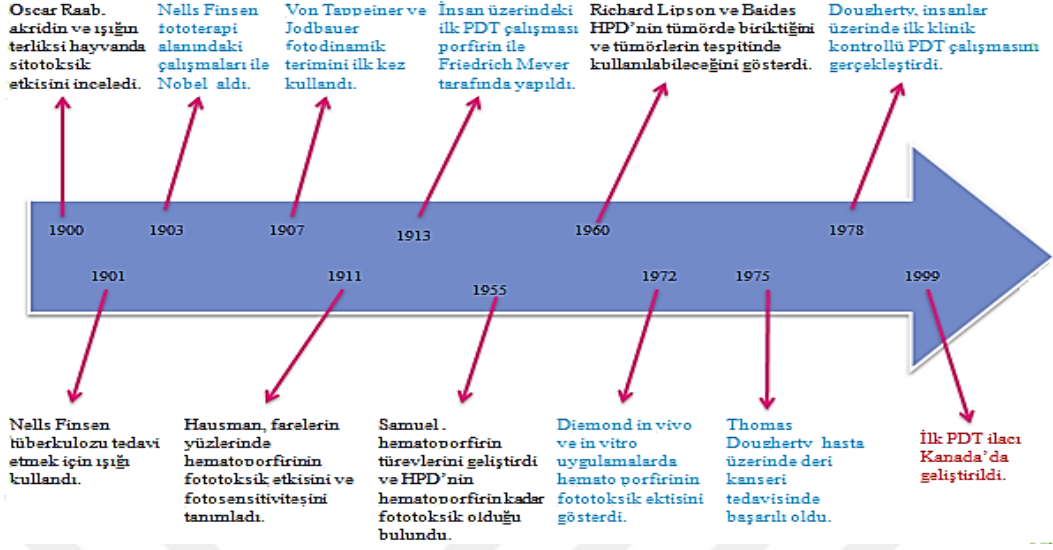


**Şekil 17.** Işık varlığında uygulanan tedaviler

Onkolojide başlıca amaç, normal dokulara herhangi bir zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmektir. Tümörler günümüzde radyoterapi (radyasyon terapisi), kemoterapi ve cerrahi müdahale gibi yöntemlerle tedavi edilmektedir. Bu yöntemler önemli olduğu gibi olumsuz yönde bazı yan etkilere de sahiptir. Radyoterapi, tümörün yüksek şiddetteki X ışınları ile ışınlanmasını ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesini içermektedir. Fakat bu radyasyon türleri hem sağlıklı dokuyu öldürür

hem de normal DNA ya zarar verir. Kemoterapide, sağlıklı hücrelerden ziyade kanserli hücrelere zarar veren daha etkili ilaçlar vücuda enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın arttırılmasına bağlıdır ki, tümörlü hücreler tamamen ölsün ve hasta hayatta kalabilsin. Cerrahi müdehale ise maliyetlidir, uzun iyileşme dönemleri gerektirir ve başarı oranları değişiktir.

PDT, üç adet potansiyel toksik olmayan bileşeni (ışık, bir fotosensitizer ve oksijen) birleştiren kanser tedavisinin alternatif bir yoludur. Seçici olarak, tümörlü dokuyu yok eden ve fotosensitizer olarak adlandırılan bir ilaç ile lazer ışığının kombinasyonunu kullanır. İdeal bir fotosensitizer, tümör dokusunun etrafına yerleşir ve normal dokulara karşı toksik değildir. Işıkla aktive edildiği zaman hem tümöre hem de tümör içeren dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve sitotoksik ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitizer tek başına bir sitotoksik tür oluşturmayacağından dolayı, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir. PDT'nin en önemli faydaları; tedavi sonrasında, tedaviden etkilenmiş olan bölgeler normal dokuların yenilenmesiyle iyileşebilir. Eğer gerekli olursa geleneksel kanser terapileriyle birleştirilerek de kullanılabilir. Pratikte doğru tümör seçiciliği ve nekrozis'i başarabilmek çok zordur. Sitotoksikite ve tümörün yerini belirleme ile birleştirilmiş biyolojik ve fiziksel mekanizmaların bilgisini gerektirir (Fraser vd., 2013). Son yıllarda PDT ile ilgili araştırmalarda büyük oranda artış görölmektedir



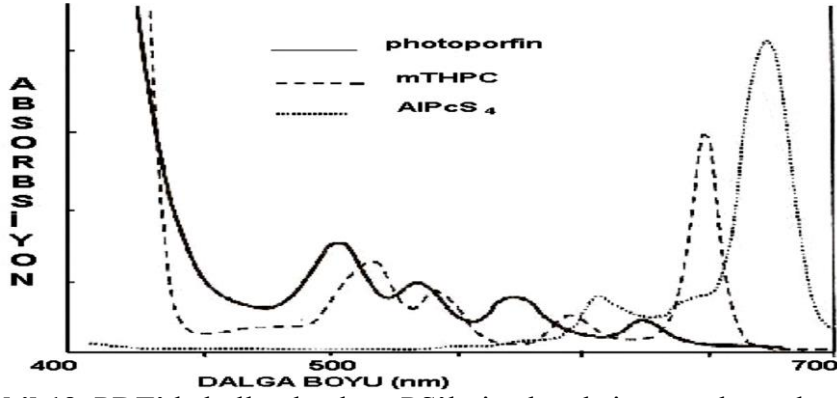
Şekil 18. PDT'nin tarihsel görünümü

### 1.5.2. Fotodinamik Terapide Işık

PDT'de kırmızı ya da kızılötesi denen, gözle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın fotosensitizer (PS) tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyiş ile kullanılan ışığın dalga boyunun PS'nin absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir (Nowis vd., 2005).

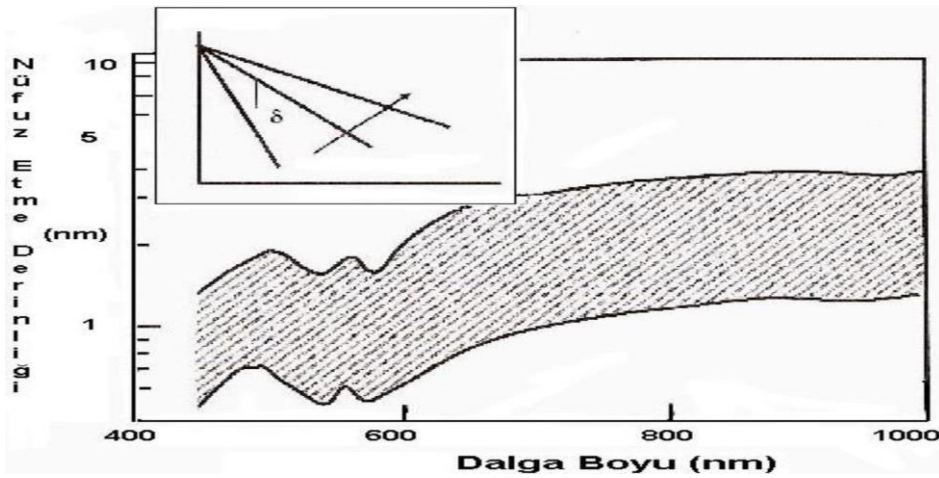
### 1.5.3. Dalga Boyu

PDT'de ışık kaynağı, kullanılan PS'nin canlıdaki (*in vivo*) aktivasyon spektrumuna uygunluk gösteren dalga boyundaki ışığı sağlamalıdır. Pek çok PS geniş bir dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak PS'nin maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi, singlet oksijen ( $^1O_2$ ) gibi zehirli foto ürünlerin daha yüksek miktarda üretilmesine olanak tanır (Patrice vd., 2003).



Şekil 19. PDT’de kullanılan bazı PS’lerin absorpsiyon spektrumları

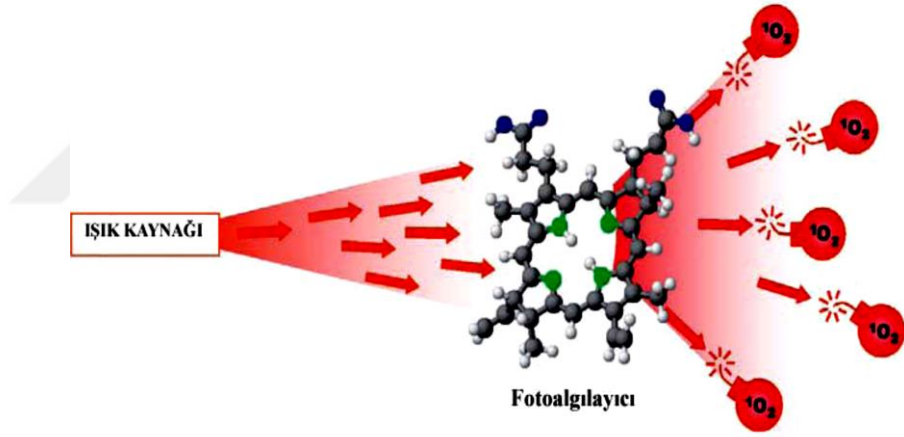
Kullanılan ışığın dalga boyu ile ışığın doku içinde ulaşabildiği derinlik (penetrasyon) ilişkilidir. Ancak dalga boyuyla birlikte, ışığın hücreler ve diğer mikroyapılar tarafından kırılması ve bazı moleküller tarafından (özellikle hemoglobin, melanin ve su) absorbe edilmesi de derinlik (penetrasyonu) etkiler. 630 nm civarında ışığın etkili olabildiği derinlik (penetrasyon) 2-3 mm iken, 600 nm üzerindeki dalga boyları söz konusu olduğunda hemoglobinin absorpsiyonu düştüğünden, ışığın dokuya penetrasyonu 5-6 mm’ye ulaşır. 800 nm’nin üzerinde ise, ışık fotonlarının enerjisi dalga boyuyla ters ilişkili olduğundan,  $^1\text{O}_2$  oluşumuna yetecek foton enerjisi ortaya çıkmaz. Bu nedenle derinde yer alan, geniş çaplı kanser dokularında çalışırken, PS’nin maksimum absorpsiyon değeri ile uygunluk göstermese de uzun dalga boyundaki ışık uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Patrice vd., 2003)



Şekil 20. Işığın dokuya nüfuz etme derinliğinin dalga boyu ile ilişkisi

#### 1.5.4. Fotodinamik Terapide Oksijen

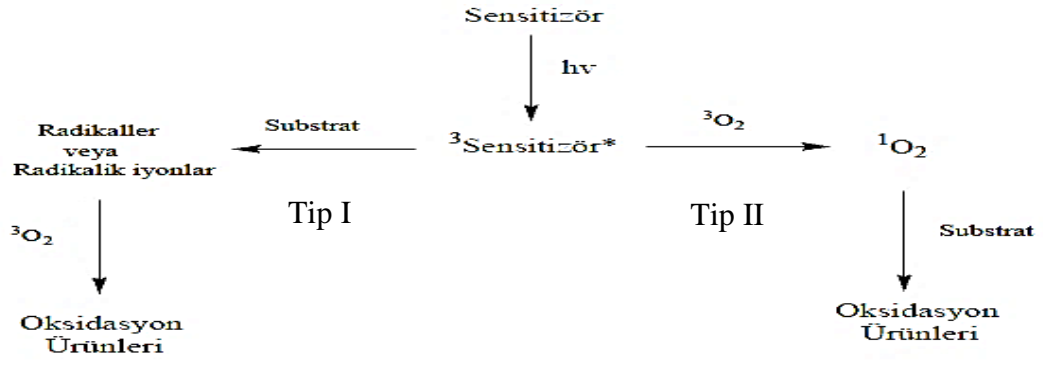
Pek çok çalışma PDT etkisinin oksijenle ilgili olduğunu göstermiştir. Oksijene bağımlılık, oksijenin PDT ile  $^1\text{O}_2$  oluşturmamasından dolayıdır. Singlet oksijen ilk olarak 1924 yılında bulunmuş (Wasserman vd., 1979) ve oksijenin daha reaktif formu olarak nitelendirilmiştir. Singlet oksijen DNA, protein ve lipitler gibi birçok biyolojik molekül ile etkileşime girebilmektedir (Anthony vd., 2005). Singlet oksijen her ortamda oluşabilmekte ve elektronik olarak uyarılmış halleri etkili bir şekilde yok etmektedir.  $^1\text{O}_2$  pek çok durumda ışın tedavisinden sonra oluşmuştur birkaç hastalık sürecine ilaveten çeşitli kimyasal ve biyolojik işlemlerde kullanılmıştır (Halliwell vd., 1985). Genellikle PDT'nin etkinliği, tümörlü dokuda üretilebilen  $^1\text{O}_2$  miktarına bağlıdır. Bu yüzden onun fiziksel ve kimyasal doğasını anlayabilmek çok önemlidir.



Şekil 21. Singlet oksijen oluşumu

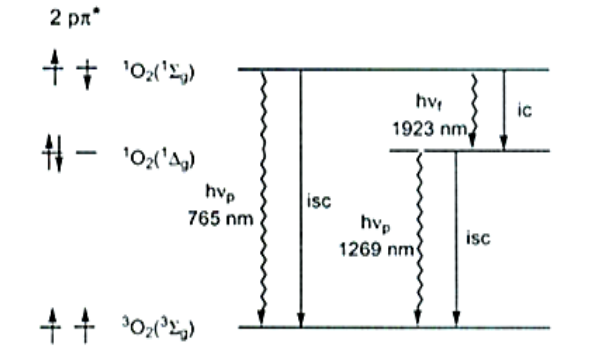
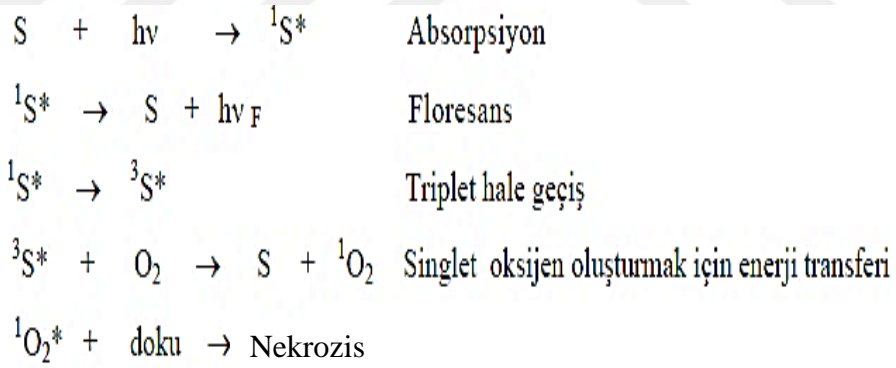
##### 1.5.4.1. Singlet Oksijenin Oluşumu

Singlet oksijen oluşumu, elektron transfer reaksiyonları (Tip I) ve enerji transfer reaksiyonları (Tip II) olarak iki şekilde meydana gelebilir. Tip I reaksiyonlarında, sonunda reaktif hidrojenperoksit ve hidrojen radikallerinin üretilmesine sebebiyet veren radikaller üretilir.



**Şekil 22.** Tip I ve tip II reaksiyonları

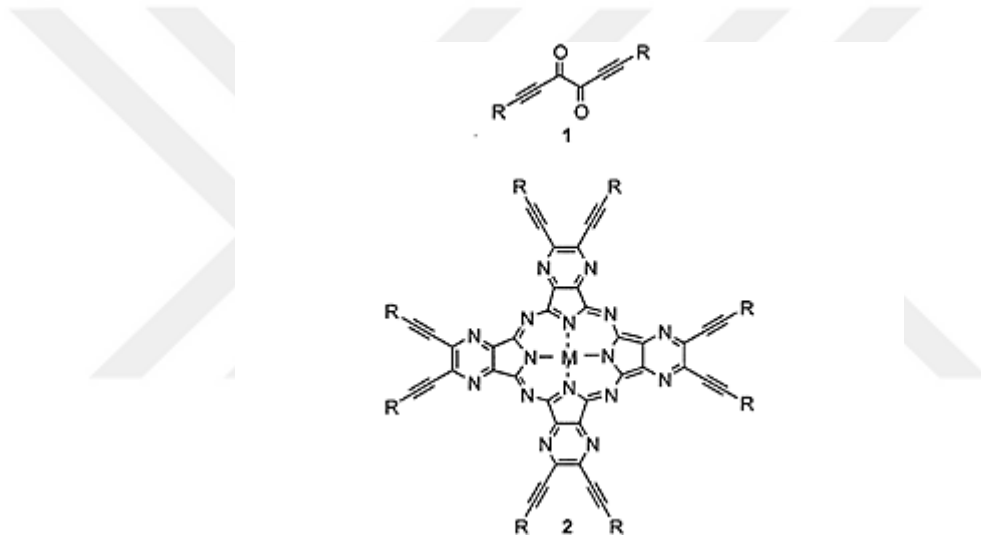
PDT de kullanılan çoğu fotosensitizer ise bir reaktif oksijen türü (ROS) olan singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) vasıtasıyla, Tip II mekanizması üzerinden işlem yapmaktadır. Bu mekanizma Şekil 23'de detaylı olarak gösterilmiştir. Tip II aşamasında sensitizer (S) ışık enerjisini absorplayarak uyarılmış triplet hale yükselir. Daha sonra uyarılma enerjisini yakınındaki  $\text{O}_2$  ye transfer ederek onun singlet hale geçmesini sağlar. En sonunda sensitizer temel hale geri döner (Moan vd., 2003)



**Şekil 23.** Tip II aşaması

### 1.5.5. Azaftalosiyaninlerin Fotodinamik Terapideki Kullanımları

Sentetik, porfirin yapıda boyalar olan, ticari anlamda pek çok alanda kullanılan Pc'lerin, fotosensitizer (PS'ler) olarak PDT'de kullanılmak üzere geliştirilmesi son yıllarda artış göstermektedir. Tıpkı Pc'ler gibi AzaPc'ler de bu alanda birçok araştırmaya konu olmuştur. Mitzel ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada, bir seri oktaalkinil sübstitüe AzaPc sentezlemiş ve siglet oksijen kuantum verimlerini incelemişlerdir. Çalışmaya göre AzaPc merkezinde magnezyum bulunduğunda tetrahidrofur (THF) içinde singlet oksijen verimini 0,40, yine aynı çözücüde merkezde çinko bulunduğunda ise 0,70 bulmuşlardır (Mitzel vd., 2004).



Şekil 24. Mitzel ve arkadaşlarının çalıştıkları bileşikler

Musil ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada ise sentezledikleri AzaPc'lerin siglet oksijen verimleri karşılaştırılmıştır (Musil vd., 2006).

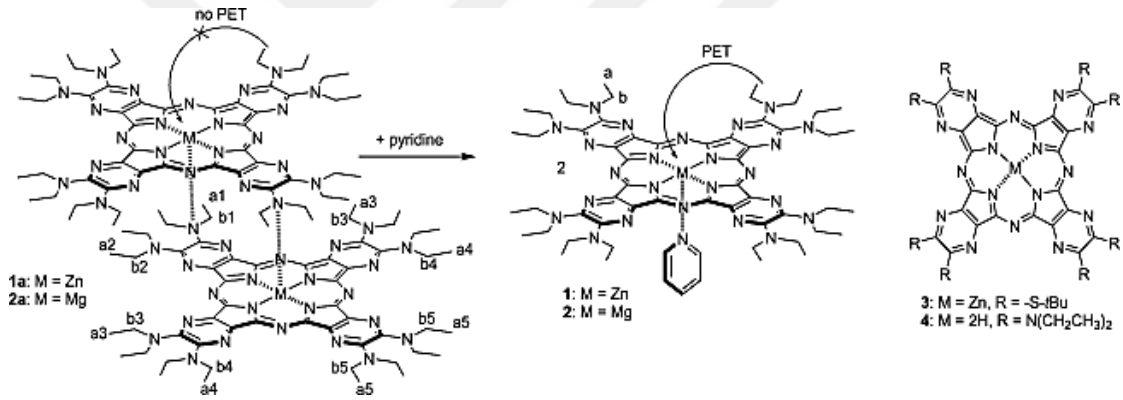
Compound	$\Phi_A$ (DMF)	$\lambda_{max}$ (DMF)	$\lambda_{max}$ (pyridine)	$\lambda_{max}$ (THF)
6	0.18	662	666	655
9	0.22	662	666	655
11	0.22	662	666	655
12	0.01	659, 683	660, 684	650, 680
13	0.47	662	664	652
14	0.30	654	658	651
15	0.01	646	651	641
16	0.65	654	657	650

Şekil 25. Musil ve arkadaşlarının çalışmasından bir bölüm



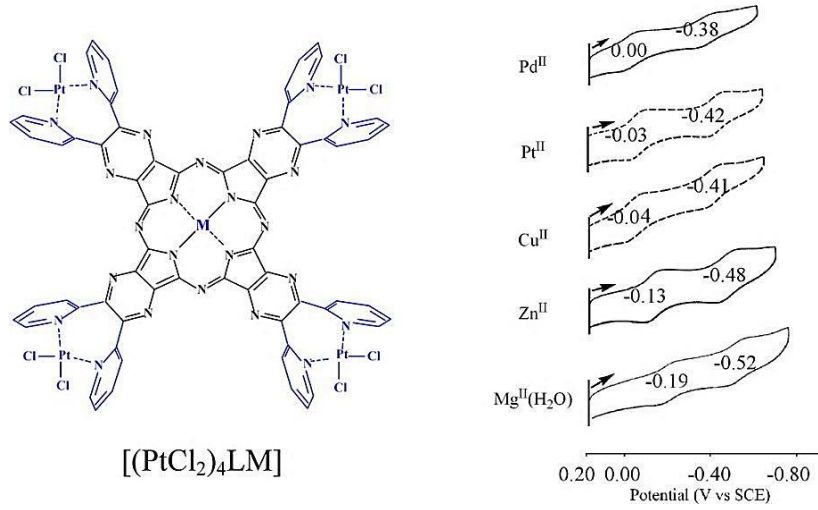
Kostka ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada aynı süstitüe gruba sahip olan Pc ve AzaPc'lerin singlet oksijen verimleri incelenmiştir. Çalışmada UV/Vis spektrumunda Pc'nin AzaPc'ye göre Q bandında 50 nm lik bir batokromik kayma olmasına rağmen hemen hemen aynı siglet oksijen veriminin olduğu rapor edilmiştir. Işığın penetrasyonu ile ilgili bir kaygı olmadığı sürece AzaPc'nin çözünürlükteki alternatifleri nedeniyle özellikle deri hastalıklarında tercih edilebileceği önerilmiştir (Kostka vd., 2006).

Novakova ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada Şekil 26'da sentezledikleri AzaPc'lerin piridin ilavesiyle kendi kendilerine monomerleştiklerini bulmuşlardır. Moleküllerin dimer hallerinin singlet oksijen verimlerinin de daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir (Novakova vd., 2008).



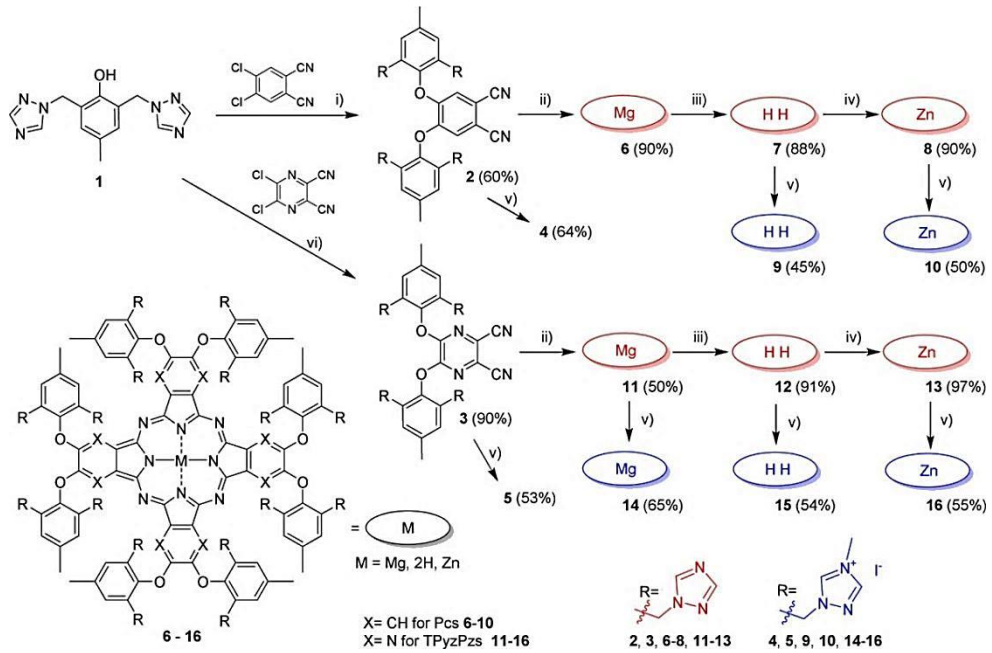
**Şekil 26.** Novakova ve arkadaşlarının çalışması 1a ve 2a (dimer), 1 ve 2 (monomer)

Donzello ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada zaten kemoterapik etkisi bilinen cis-platin ile AzaPc'yi birleştirerek iki modlu etkiyi incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre beş çekirdekli çinko (Zn) ve palladyum (Pd) merkezli türler singlet oksijen veriminin daha iyi olduğu, anti kanser ajan olarak kullanılabilceği bulunmuştur (Donzello vd., 2012).



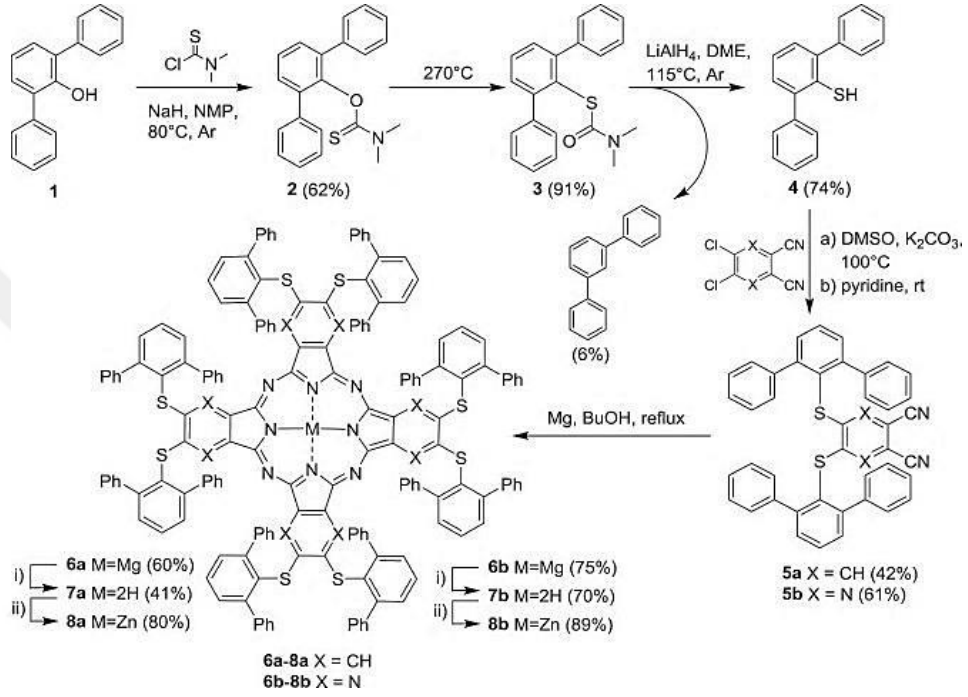
**Şekil 27.** Donzello ve arkadaşlarının çalışması

Ghazal ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada sentezledikleri triazol sübstitüe Pc ve AzaPc'lerin singlet oksijen verimlerini ve kanserli hücreler üzerinde hem ışıkta hemde ışısız ortamda etkilerini incelemiştir. Çalışmaya göre elde ettikleri maddelerden bazıları tedavi amaçlı kullanılan porfirinlerden daha etkili olarak bulunduğunu rapor edilmiştir (Ghazal vd., 2017).



**Şekil 28.** Ghazal ve arkadaşlarının sentezledikleri Triazol sübstitüe Pc ve AzaPc'ler

Zimcik ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada ise aynı hacimli gruba sahip Pc ve AzaPc'ler sentezlenmiş ve onların singlet oksijen verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmaya göre AzaPc'lerin Pc'lere göre daha iyi singlet oksijen verimlerinin olduğu bulunmuştur (Zimcik vd., 2017).



Şekil 29. Zimcik ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

Sentez çalışmalarının tümü Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiş, çözücüler ise yerli ve yurtdışı kaynaklardan temin edilmiştir.

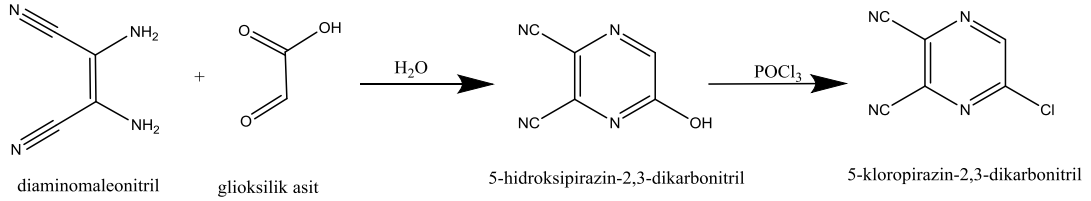
Erime Noktası Tayini	: Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	: Hach Lange DR3900 RFID
Kütle Spektrofotometresi	: 1) Bruker Micro TOF-LC/ESI/MS SYSTEM. 2) Agilent LC/MS-TOF Spektrometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian 400 FT-NMR
Işık Kaynağı	: Ack 1221 Ksenon Lamba (500 W)
Filtre	: Hoya G 58 mm filtre (550-800 nm)

Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan; IR spektrumları, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde, ATR tekniğiyle alınmıştır. Kütle spektrumları, Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde ve Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde alınmıştır. NMR spektrumları ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvar'ında yapılmıştır.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.2.1.1. 5-Kloropirazin-2,3-dikarbonitril (I)

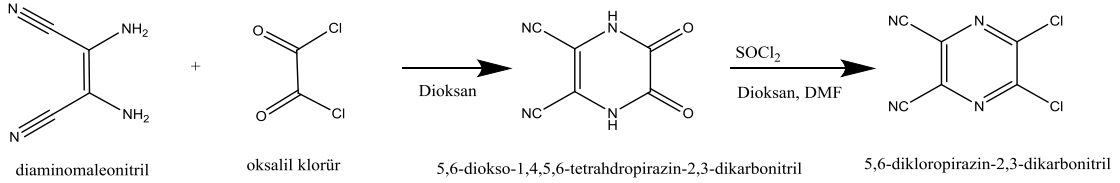


Şekil 30. 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril sentez reaksiyonu

İlk basamak (5-hidroksipirazin-2,3-dikarbonitril sentezi): 500 mL'lik bir balona diaminomaleonitril (DAMN) (31 g 0,2 mol) ve 200 mL su ilave edildi. Balon, sıcaklığı 19-20 °C'de sabitlenmiş su banyosuna yerleştirildi. Bu karışıma sıcaklık sabit tutularak, gliksilik asitin (26 g 0,2 mol) 50 mL sudaki çözeltisi 2 saat süre içinde damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım buzdolabında 5 °C'de 1 gece bekletildi. Çöken kırmızımsı kahve rekli madde süzülüp kurutulduktan sonra benzende tekrar kristallendirildi. Turuncu renkli kristaller süzüldü.

İkinci basamak (5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril sentezi): 500 mL'lik bir balona 5-hidroksipirazin-2,3-dikarbonitril (14 g 0,1 mol), 60 g fosforil klorür ve piridin (9,6 g 0,12 mol) ilave edildi su banyosunda 90 °C'de 1 gün karıştırıldı. Karışım evopore edildikten sonra kalan katı madde kloroformda ekstrakte edildi. Kloroform buharlaştırıldıktan sonra elde edilen açık kahverenkli madde bol su ile yıkayıp kurutulduktan sonra benzenden tekrar kristallendirildi. Elde edilen maddenin spektral verileri literatüre uygundur (Şekil 30) (Nakamura vd., 1983).

### 2.2.1.2. 5,6-Dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (II)



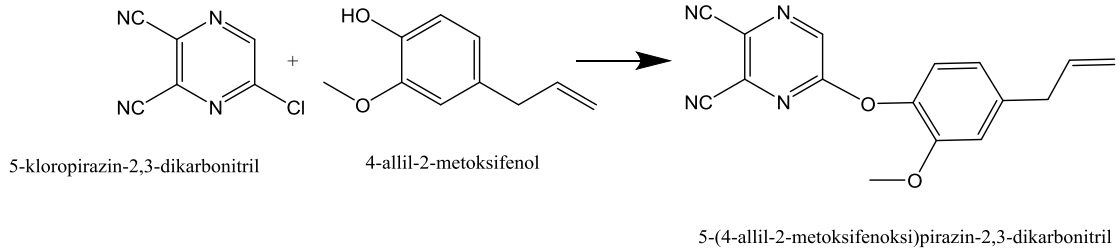
**Şekil 31.** 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitrilin sentez reaksiyonu

İlk basamak (5,6-diokso-1,4,5,6-tetrahidropirazin-2,3-dikarbonitril sentezi): 500 mL'lik bir balonda oksalil klorür (25 g 0,2 mol) 50 mL dioksanda çözüldü. Buz banyosuna yerleştirilen karışıma DAMN (21,6 g 0,2 mol) 100 mL dioksandaki çözeltisi 1 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına gelene kadar 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık kontrol altında tutularak  $50^\circ\text{C}$  de 4 saat karıştırıldı. Oluşan katı madde süzülüp hekzan ile yıkanıp sudan tekrar kristallendirildi.

İkinci basamak (5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril sentezi): 250 mL lik bir balona 5,6-diokso-1,4,5,6-tetrahidropirazin-2,3-dikarbonitril (20 g 0,1 mol) ve 150 mL dioksan ilave edildi. Oluşan süspansiyon karışımın üzerine tanyonil klorür (27 mL) ve DMF (1 mL) ilave edilerek  $100^\circ\text{C}$ 'de 5 saat karıştırıldı. Çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra elde edilen çamurumsu madde sıcak toluen (200 mL x 3) ile ekstrakte edildi. Toluenin buharlaştırılmasından sonra elde edilen açık krem renkli madde silikajel ( $\text{CHCl}_3$ ) ile kolon yapıp kloroformdan kristallendirildi. Bileşiğin spektral verileri literatürle uyum içindedir (Morkved vd., 1996; Suzuki vd., 1986) (Şekil 31).

## 2.2.2. Sübstitüe Azaftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

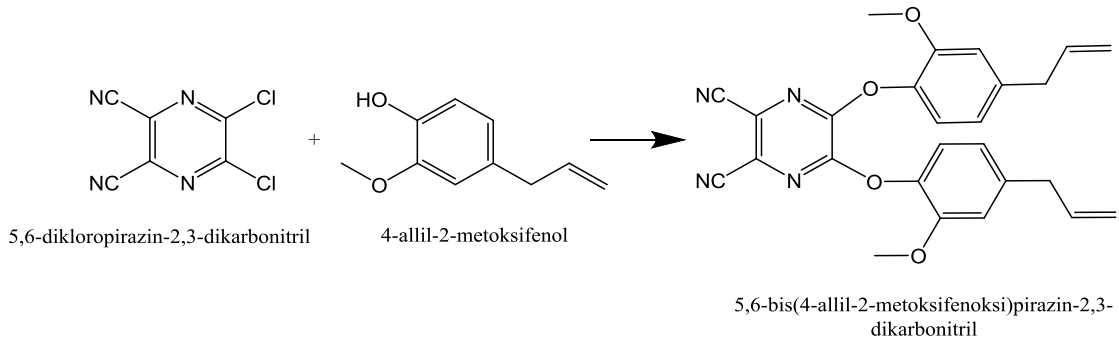
### 2.2.2.1. 5-(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (1)



**Şekil 32.** Bileşik 1'in sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,8 mmol) ve öjenol (0,3 g 1,8 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,25 mL, 1,8 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 32).

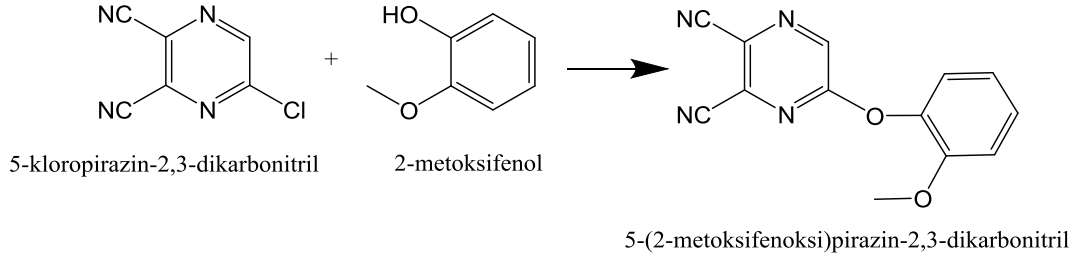
### 2.2.2.2. 5,6-bis(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (2)



**Şekil 33.** Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (1 g, 5 mmol) ve öjenol (1,64 g, 10mmol) alınıp 25 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (1,4 mL, 10 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 33).

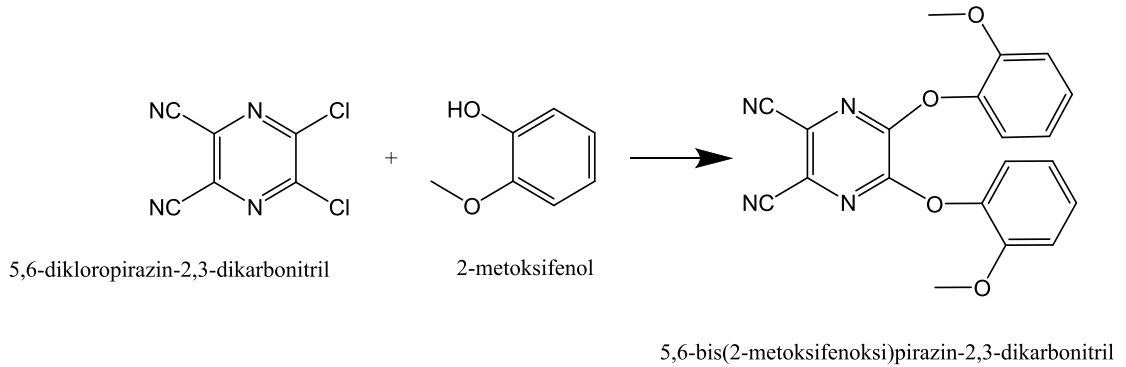
### 2.2.2.3. 5-(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (3)



**Şekil 34.** Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,8 mmol) ve 2-metoksifenol (0,22 g 1,8 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,25 mL 1,8 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 34)

### 2.2.2.4. 5,6-bis(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (4)

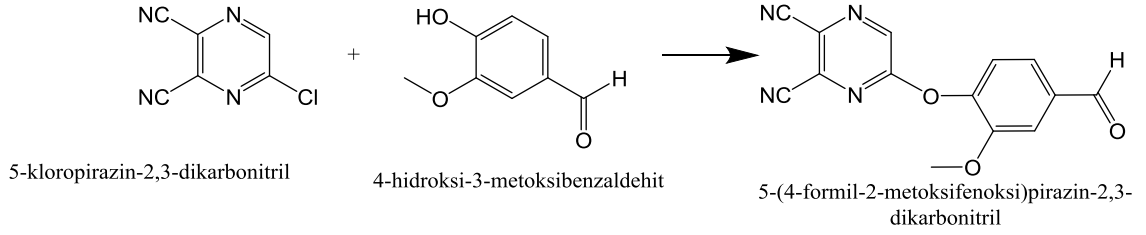


**Şekil 35.** Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (1 g, 5 mmol) ve 2-metoksifenol (1,24 g 10 mmol) alınıp 25 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (1,4 mL 10 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen beyaz renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 35).



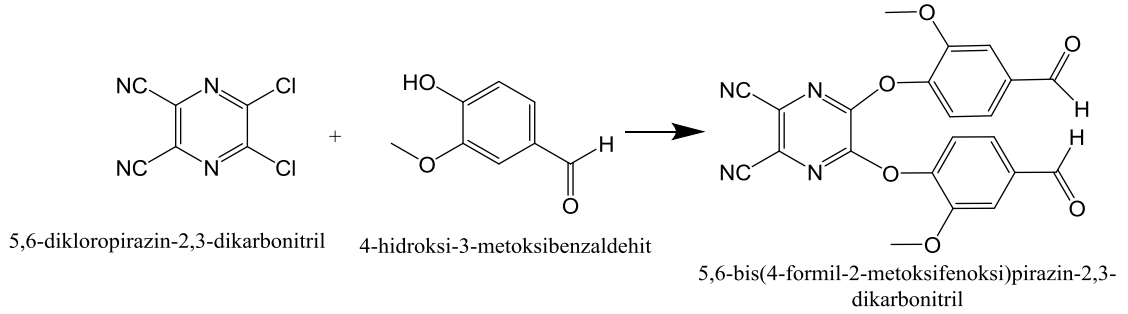
### 2.2.2.5. 5-(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (5)



**Şekil 36.** Bileşik 5'in sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,8 mmol) ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (0,27 g, 1,8 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,25 mL 1,8 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 36).

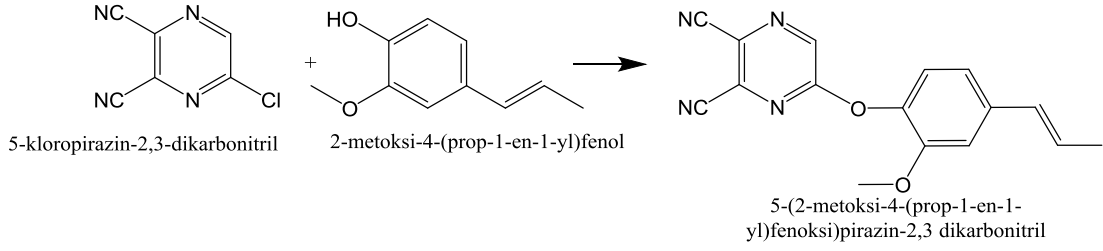
### 2.2.2.6. 5,6-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (6)



**Şekil 37.** Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,5 mmol) ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (0,45 g, 3 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,4 mL, 3 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 37).

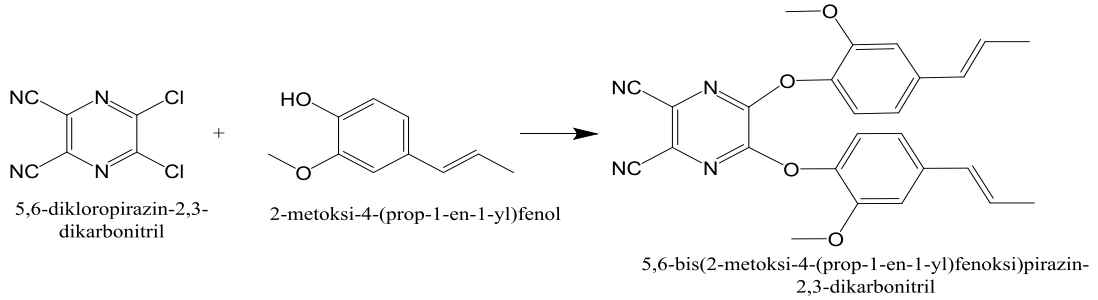
### 2.2.2.7. 5-(2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3 dikarbonitril (7)



**Şekil 38.** Bileşik 7'nin sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,8 mmol) ve 2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenol (0,3 g 1,8 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,25 mL 1,8 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen açık sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 38)

### 2.2.2.8. 5,6-bis(2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (8)



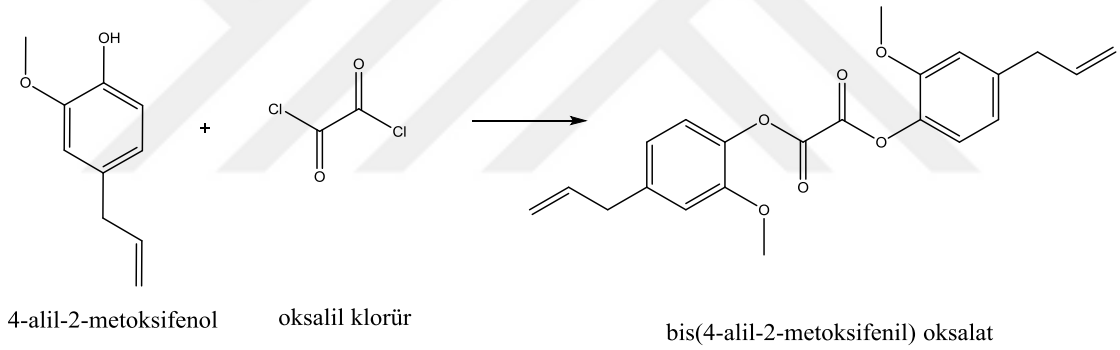
**Şekil 39.** Bileşik 8'in sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balona 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (0,3 g 1,5 mmol) ve 2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenol (0,5 g 3 mmol) alınıp 15 mL THF ilave edilerek çözüldü. Bu karışıma baz olarak trietilamin (0,4 mL 3 mmol) ilave edildip 65 °C'de 1 gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücü evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, oluşan yağimsı madde 10 mL etanolde çözülüp su ilavesiyle çöktürüldü. Elde edilen bej renkli ürün amil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 39).

### 2.2.3. Bileşik 2 ve 4'ün Farklı Bir Yöntemle Sentez Denemesi

Başlangıç maddelerinin uzun ve meşakkatli sentez yöntemi nedeniyle yeni sentez yöntemleri araştırdığımızda Galpern ve arkadaşlarının farklı bir sentez yöntemi karşımıza çıkmaktadır (Galpern vd., 1973). 1973'den sonra da birçok araştırmacı bu yöntemle azaftalonitrilleri sentezlemiştir (Jung vd., 2015; Lee vd., 2005; Liu vd., 2009; Zimcik vd., 2008). Galpern ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bazı alkil diketonları elde edip bu bileşiklerin DAMN ile kondenzasyonu sonucunda azaftalonitril bileşiklerinin sentezlemeyi başarmışlardır. Bizde bu yöntemden yola çıkarak öjenol ve guaiakol bileşiklerini oksalil klorür ile reaksiyona sokup elde edilen oksalatları DAMN ile etkileştirip 2 ve 4 numaralı bileşikleri elde etmeyi planladık.

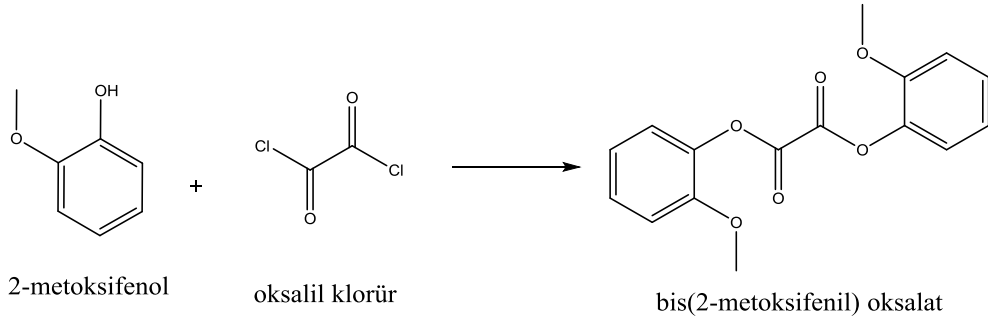
#### 2.2.3.1. Bis(4-alil-2-metoksifenil)oksalat Bileşiğinin Sentezi (9)



**Şekil 40.** Bileşik 9'un sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balonun içine Öjenol (1 g 6,12 mmol), trietilamin (0,9 g 8,91 mmol) ve THF (15 mL) ilave edilerek oda sıcaklığında 5dk karıştırıldıktan sonra içine oksalil klorür (0,31 mL 3,6 mmol) ilave edildi. İki saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra organik faz süzüldü, tuzlu su ile yıkanıp ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücünün oda sıcaklığında uçması beklendi ve elde edilen ürün THF'den tekrar kristallendirildi (Şekil 40).

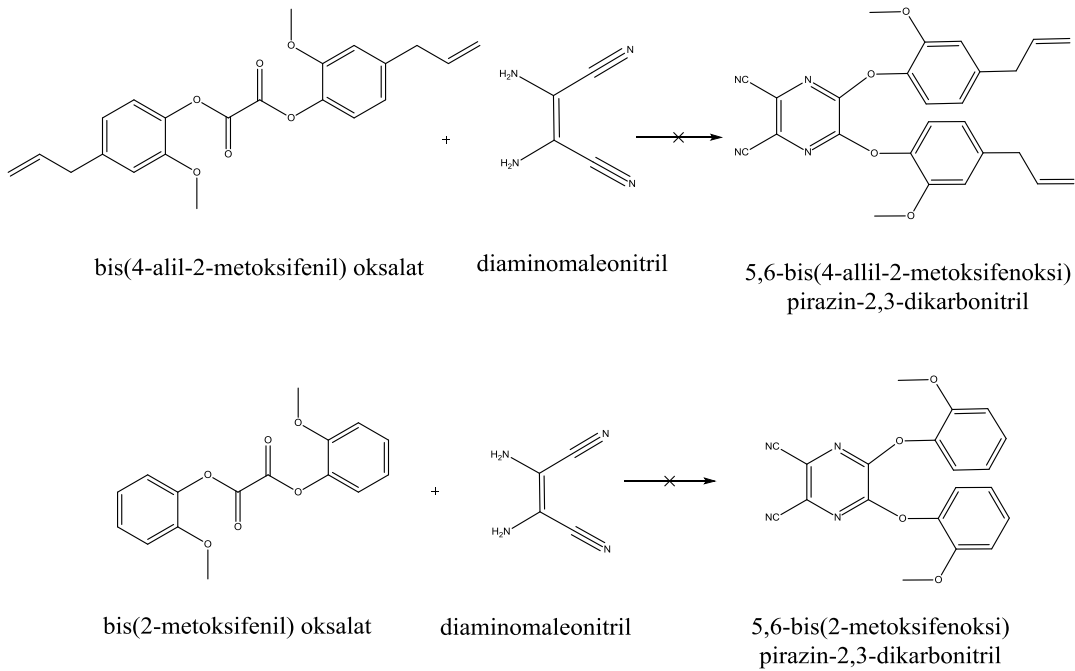
### 2.2.3.2. Bis(2-metoksifenil)oksalat Bileşiminin sentezi (10)



Şekil 41. Bileşik 10'un sentez reaksiyonu

100 mL'lik bir balonun içine Guaiakol (0,7 g 6,12 mmol) trietilamin (0,9 g 8,91 mmol) ve THF (15 mL) ilave edilerek oda sıcaklığında 5dk karıştırıldıktan sonra içine oksalil klorür (0,31 mL 3,6 mmol) ilave edildi. İki saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra organik faz süzüldü, tuzlu su ile yıkanıp ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Çözücünün oda sıcaklığında uçması beklendi ve elde edilen ürün THF'den tekrar kristallendirildi (Şekil 41).

### 2.2.3.3. Bileşik 2 ve 4'ün Sentezi



Şekil 42. Bileşik 2 ve 4'ün farklı yöntemle sentez reaksiyonu

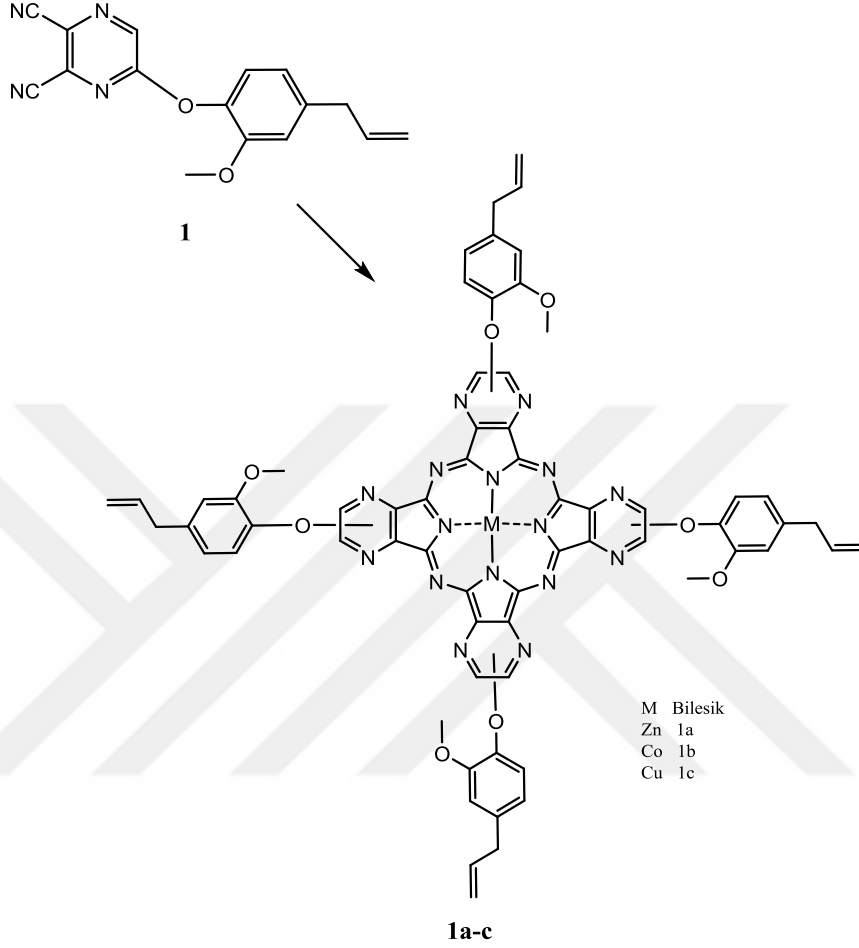
Elde edilen 9 ve 10 numaralı oksalat bileşikleri literatüre göre (Liu vd., 2009) etanol içinde asetik asit varlığına geri soğutucu altında ısıtıldı. Ancak beklenen ürünler elde edilemedi.

Bu aşamada literatürdeki diğer yöntemler de (glasijel asetik asit içinde geri soğutucu altında kaynatma (Zimcik vd., 2008) ya da etanol ve p-toluensülfonik asit içinde geri soğutucu altında kaynatma (Lee vd., 2005)) denendi ancak yine olumlu bir sonuç alınamadı.



## 2.2.4. Azaftalosiyanın Bileşiklerinin Eldesi

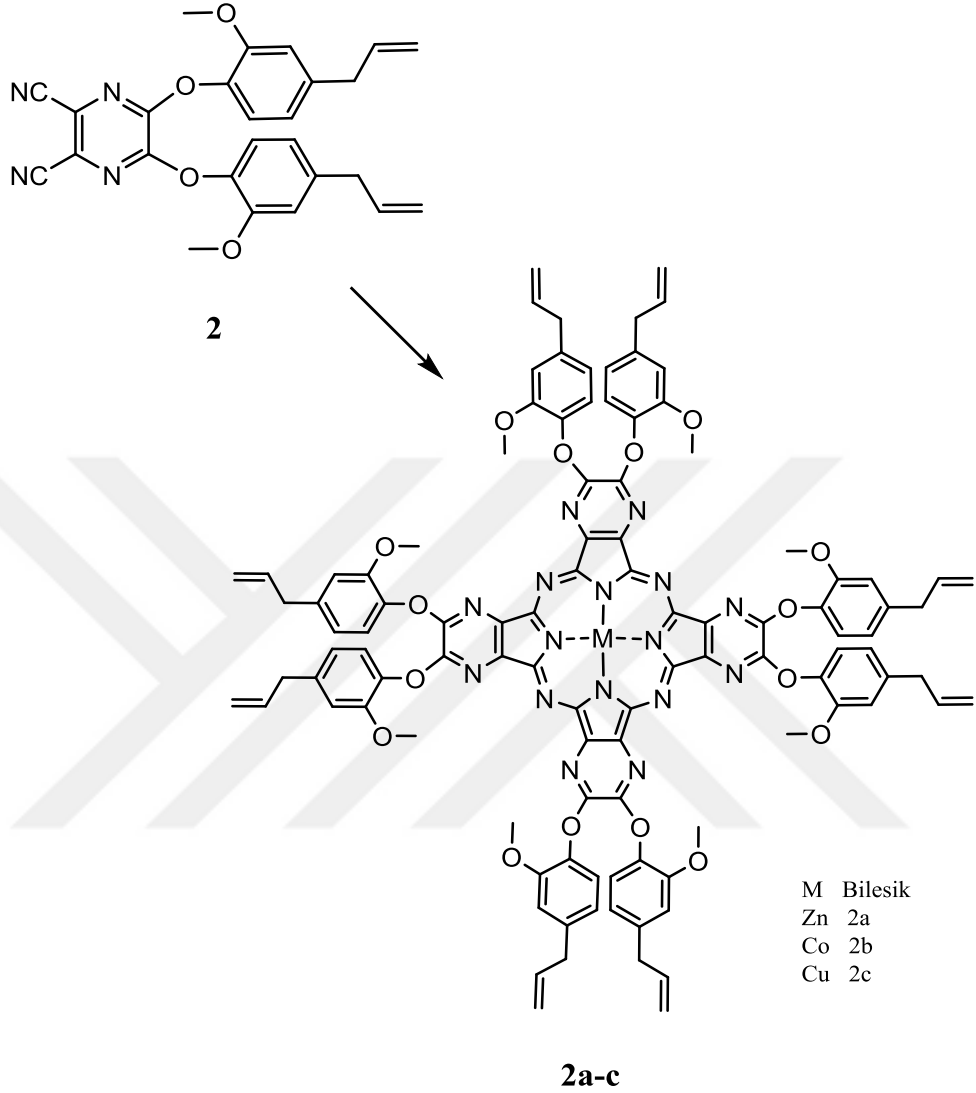
### 2.2.4.1. Bileşik 1'den elde edilen azaftalosiyanın bileşikleri



Şekil 43. Bileşik 1a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 1 (584 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (1a),  $Co(CH_3COO)_2$  (1b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (1c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

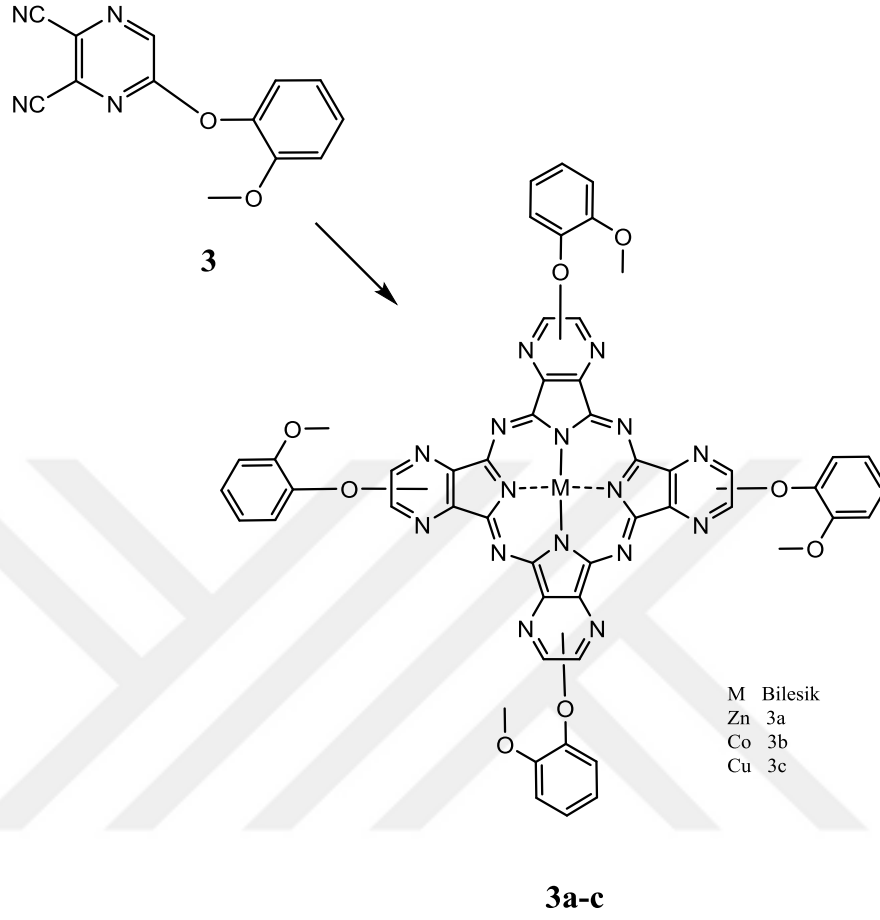
#### 2.2.4.2. Bileşik 2'den elde edilen azaftalosiyanın bileşikleri



**Şekil 44.** Bileşik 2a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 2 (908 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (2a),  $Co(CH_3COO)_2$  (2b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (2c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

### 2.2.4.3. Bileşik 3'den elde edilen azaftalosiyanın bileşikleri

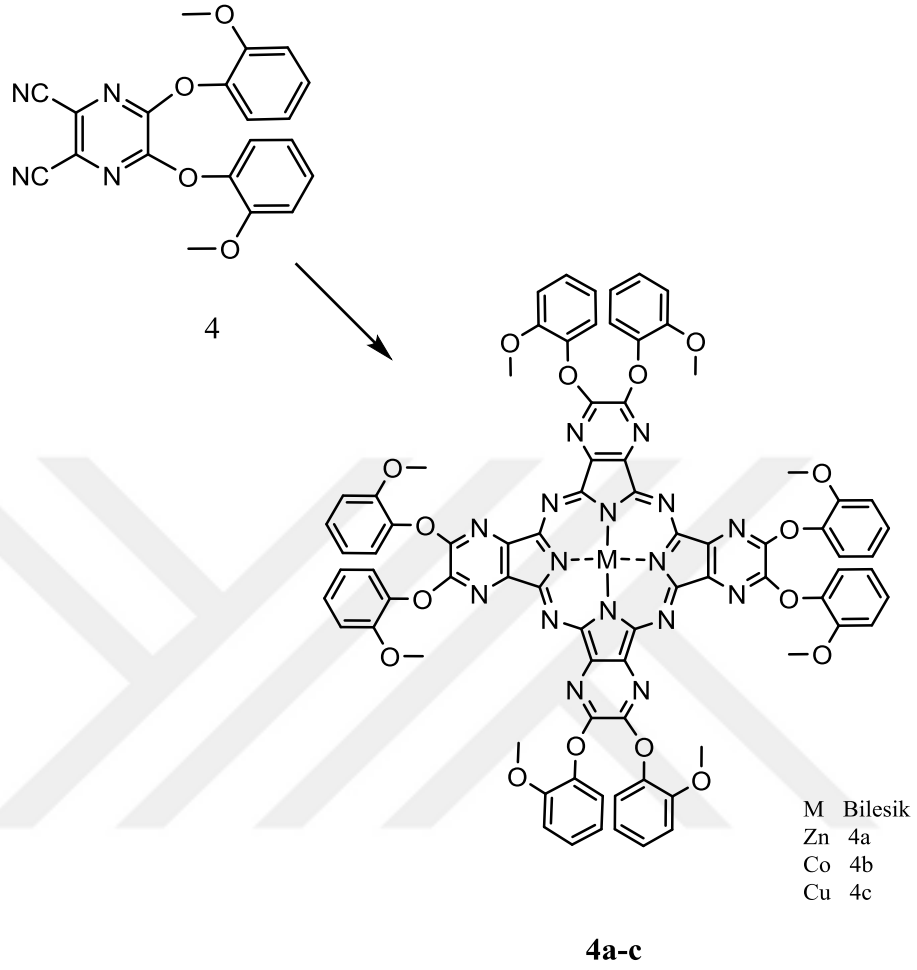


**Şekil 45.** Bileşik 3a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 3 (504 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (3a),  $Co(CH_3COO)_2$  (3b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (3c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.



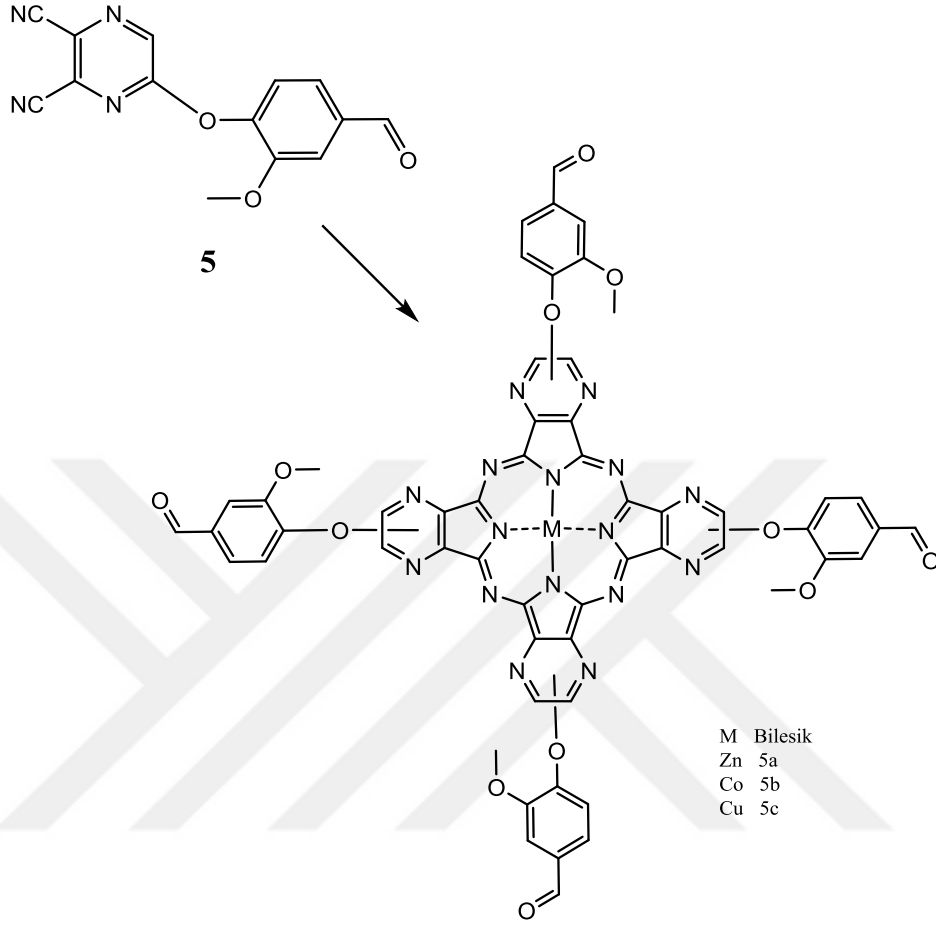
#### 2.2.4.4. Bileşik 4'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri



**Şekil 46.** Bileşik 4a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 4 (748 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (4a),  $Co(CH_3COO)_2$  (4b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (4c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

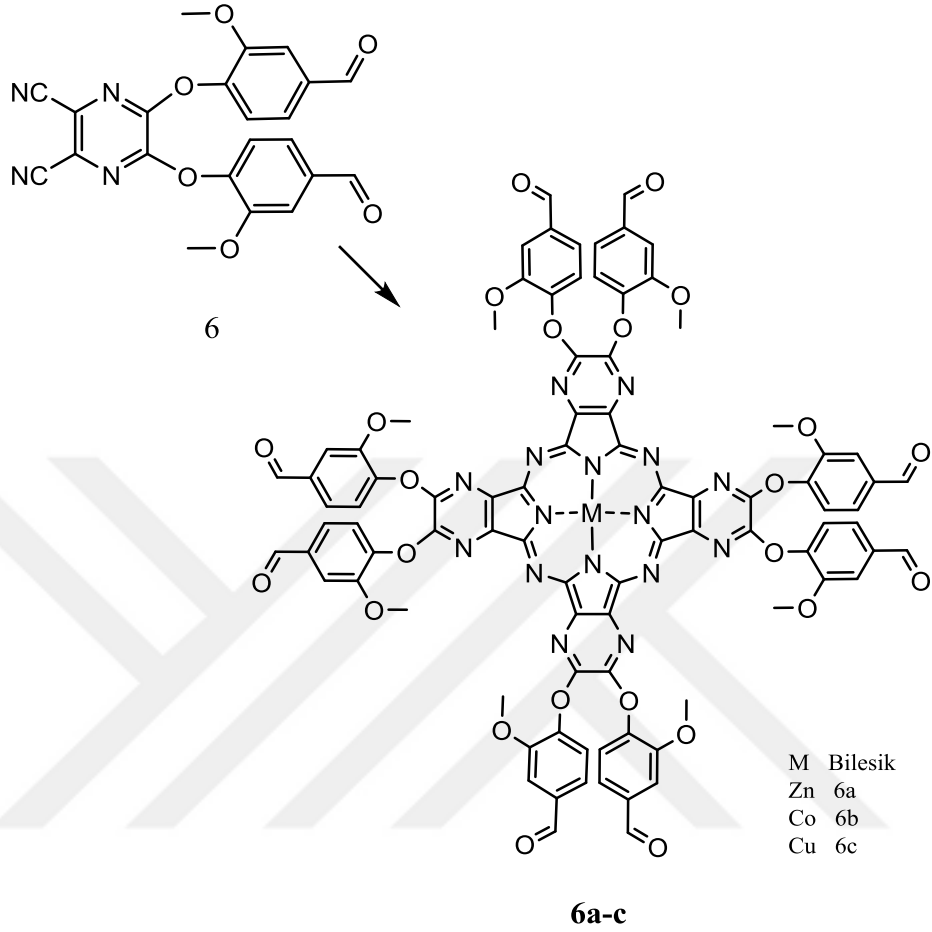
#### 2.2.4.5. Bileşik 5'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri



**Şekil 47.** Bileşik 5a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 5 (560 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (5a),  $Co(CH_3COO)_2$  (5b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (5c) (0,5 mmol) bir havanda homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250^\circ C$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Alümina (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

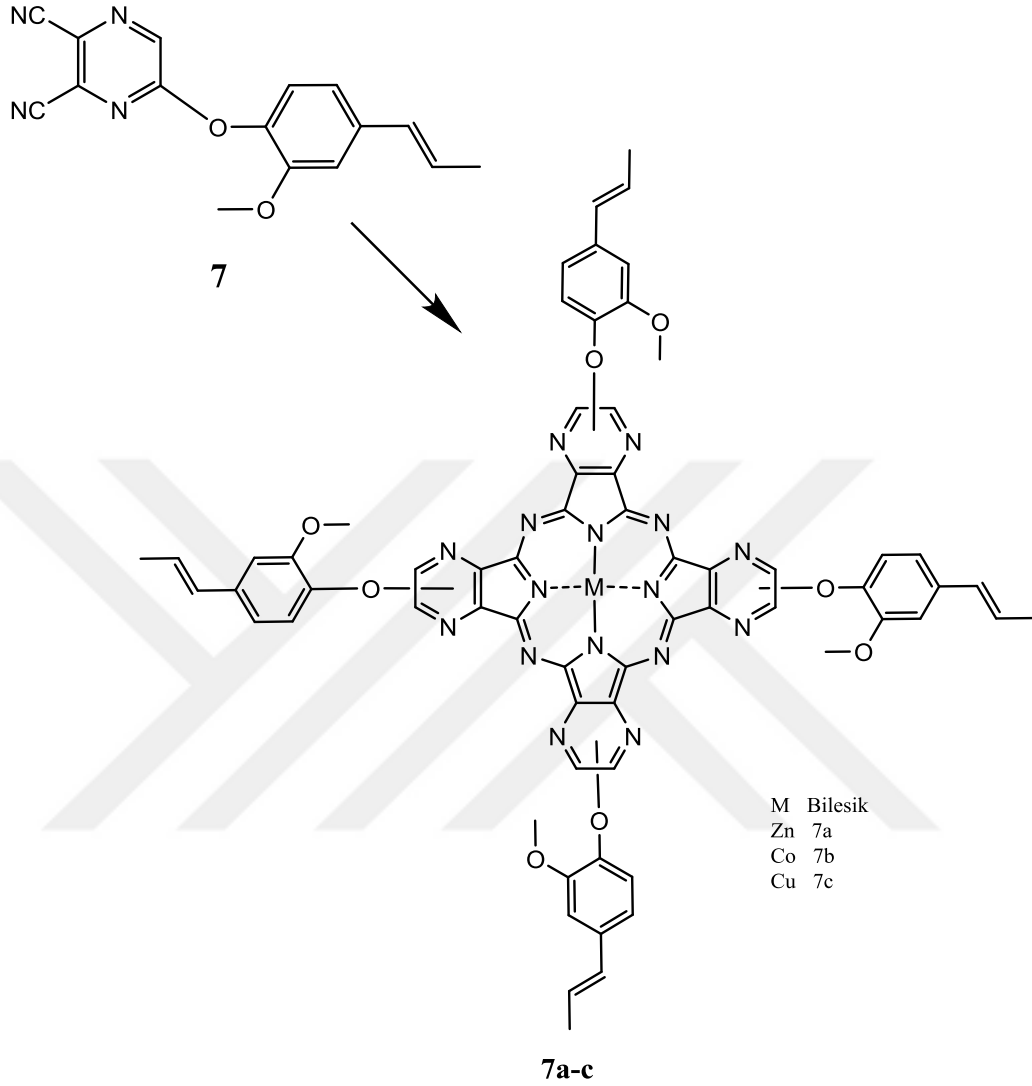
#### 2.2.4.6. Bileşik 6'dan elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri



**Şekil 48.** Bileşik 6a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 6 (860 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (6a),  $Co(CH_3COO)_2$  (6b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (6c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Alümina (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

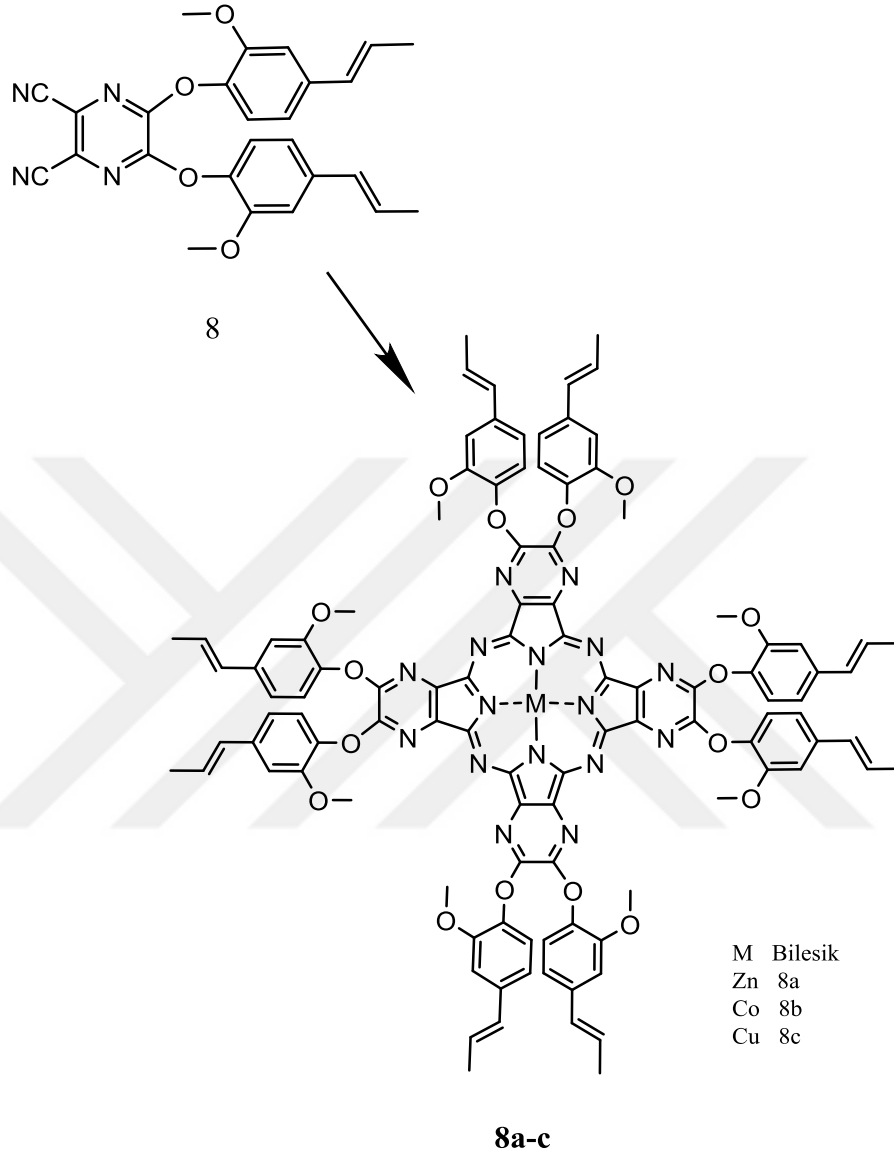
#### 2.2.4.7. Bileşik 7'den elde edilen azaftalosiyanın bileşikleri



**Şekil 49.** Bileşik 7a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 7 (584 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (7a),  $Co(CH_3COO)_2$  (7b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (7c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

#### 2.2.4.8. Bileşik 8'den elde edilen azaftalosiyanin bileşikleri

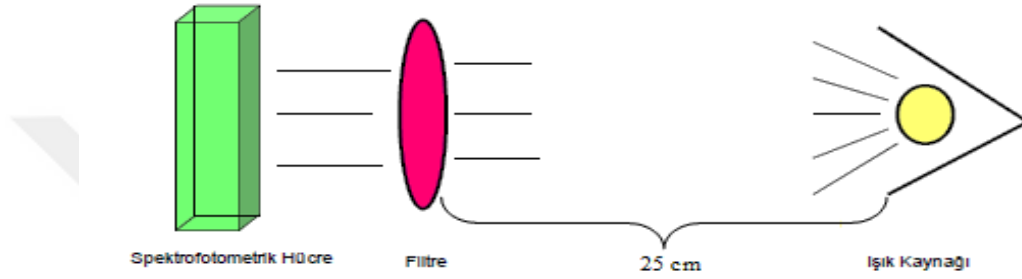


**Şekil 50.** Bileşik 8a-c'nin sentez reaksiyonu

Bileşik 8 (909 mg, 2 mmol) ve sırası ile metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$  (8a),  $Co(CH_3COO)_2$  (8b),  $Cu(CH_3COO)_2$  (8c) (0,5 mmol) bir havan içerisinde öğütülerek homojen olana kadar karıştırıldı. Sonra bir behere alınıp  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oluşan mavi-yeşil ürün çözücülerle (su, metanol, etanol, eter) yıkandı. Silikajel (1/10 etanol-kloroform) ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

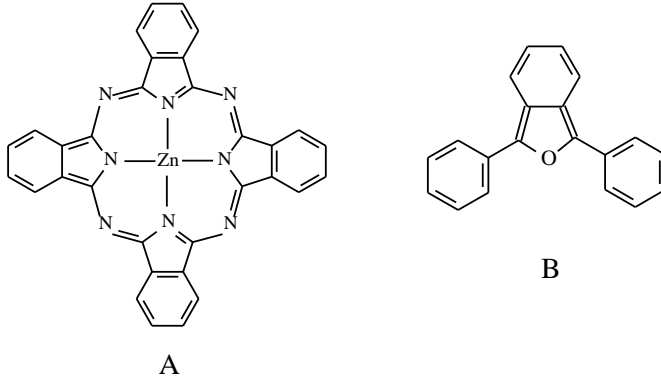
### 2.2.5. Singlet Oksijen Kuantum Veriminin Tayini ( $\Phi\Delta$ )

Singlet oksijen kuantum verimi tayini için aşağıdaki Şekil 51’te gösterilen düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 500 W’lık Ack 1221 Xenon Lamba ve ölçülecek olan ftalosiyanın bileşiği için istenilen dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla (550-800 nm)’lik ışığı geçirebilen Hoya G 58 mm filtre kullanıldı. Deneyler lambaya 25 cm uzaklıkta gerçekleştirildi.



Şekil 51. Singlet oksijen ölçüm düzeneği

Singlet oksijen kuantum verimleri ölçümü için; sentezlenen AzaPc’ler (1a-8a) ve Std Pc olarak süstitüentsiz çinko ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde  $5 \times 10^{-5}$  M çözeltileri hazırlandı. Singlet oksijen tayini için söndürücü madde olarak DPBF (1,3-difenilisobenzofuran) bileşiğinin  $5 \times 10^{-5}$  M DMSO çözeltisi hazırlandı. Dört adet UV küveti alınıp içlerine 2,5 mL DPBF çözeltisi ilave edildi. Bu küvetlerin bir tanesi kör deneme olarak kullanıldı, diğer üç küvete sırayla bileşik 1a-8a ve Std Pc’den 0,5 mL ilave edildi. Ardından  $3,11 \times 10^{15}$  foton  $s^{-1}cm^{-2}$  şiddetindeki ışığa maruz bırakılıp DPBF bileşiğine ait 417 nm’deki absorpsiyon 5 dk aralıklarla UV/Vis spektrometresiyle ölçüldü. DPBF bileşiği ışığa karşı çok hassas olduğu için çözeltileri karanlık ortamda hazırlandı.



**Şekil 52.** Standart olarak kullanılan ftalosiyanın (A) ve DPBF bileşiği (B) Singlet oksijen kuantum ( $\Phi_{\Delta}$ ) verimi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

Bu formülde:

$\Phi_{\Delta}$  : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi

$\Phi_{\Delta}^{\text{std}}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi (Std=süstitüe olmamış ZnPc;

$\Phi_{\Delta}^{\text{std}}$ : 0,67 DMSO)

R : DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbans değışimi

$R_{\text{std}}$  : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değışimi

$I_{\text{abs}}$  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı

$I_{\text{abs}}^{\text{std}}$  : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Sübstitüe Azaftalonitril Bileşikleri

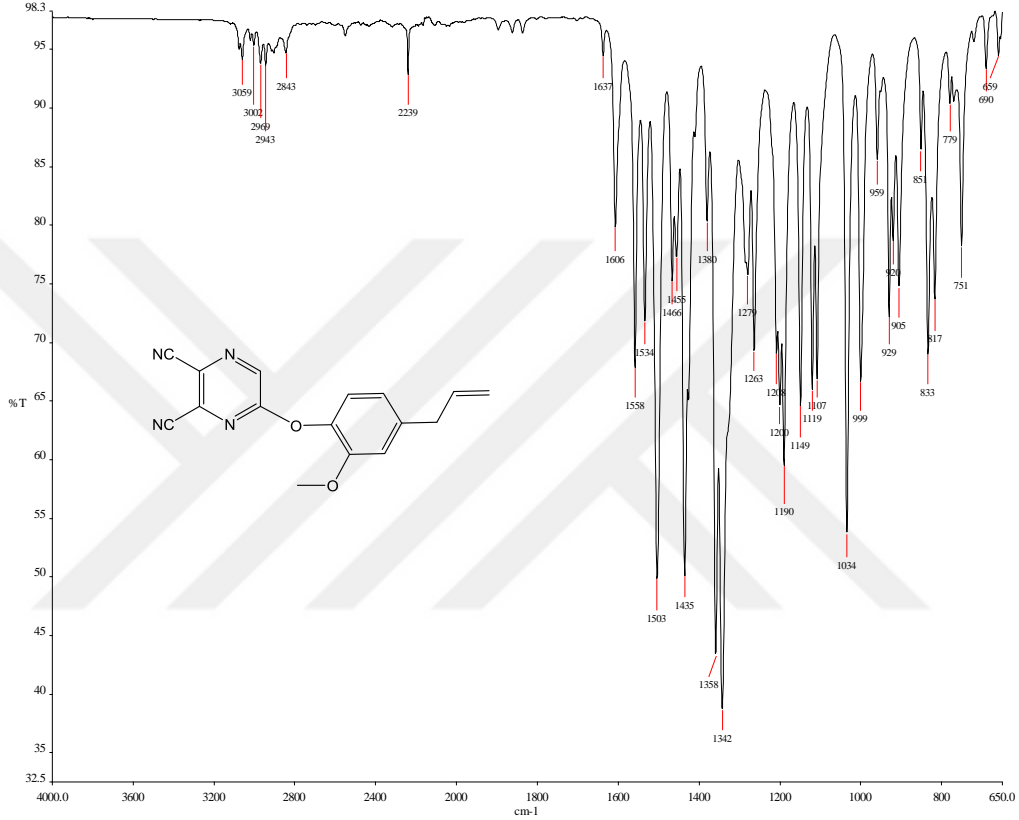
##### 3.1.1. 5-(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (1)

**Tablo 1.** Bileşik 1'e ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	1
Kapalı Formül	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Kapalı Formül	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M.A (g/mol)	292,30	M.A (g/mol)	292,30
E.N. (°C)	96-97	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	87	Uzay Grubu	P21/n
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3059, (Aromatik CH) 2969, 2943, 2843 (Alifatik CH), 2239 (CN), 1637 (Alifatik C=C), 1606, 1557, 1534, 1503 (Aromatik C=C), 1279, 1263 (O-CH <sub>3</sub> ) 1190, 1034, 833, 751.	<i>a</i> (Å)	9,8466 (5)
		<i>b</i> (Å)	8,3460 (4)
		<i>c</i> (Å)	18,4843 (10)
		$\alpha$ (°)	
		$\beta$ (°)	95,286 (2)
		$\gamma$ (°)	
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,006 (s, 1H, Ar-H); 7,179-7,159 (d, <i>J</i> =8, 1H, Ar-H) 7,052-7,048 (d, <i>J</i> =1,6, 1H, Ar-H); 6,866-6,846 (dd, <i>J</i> =8, 1H, Ar-H); 6,052-5,950 (m, 1H, CH); 5,158-5,063 (m, 2H, =CH <sub>2</sub> ); 3,703 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 3,415-3,398 (d, <i>J</i> =6,8, 4H, -CH <sub>2</sub> )	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1512,57 (13)
		<i>Z</i>	4
		<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,284
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	39,77; 56,30; 114,00; 114,02 ve 114,60 (CN); 116,72; 121,19; 122,47; 127,05; 131,28; 137,65; 138,28; 140,33; 140,84; 150,70; 159,74.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,09
		$\theta$ (°)	3,2-28,1
		Ölçülen yansımalar	36735
		Bağımsız yansımalar	3761
		<i>R</i> <sub>int</sub>	0,040
		<i>S</i>	1,12
		R1/wR2	0,060/0,171
		$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,18/-0,23



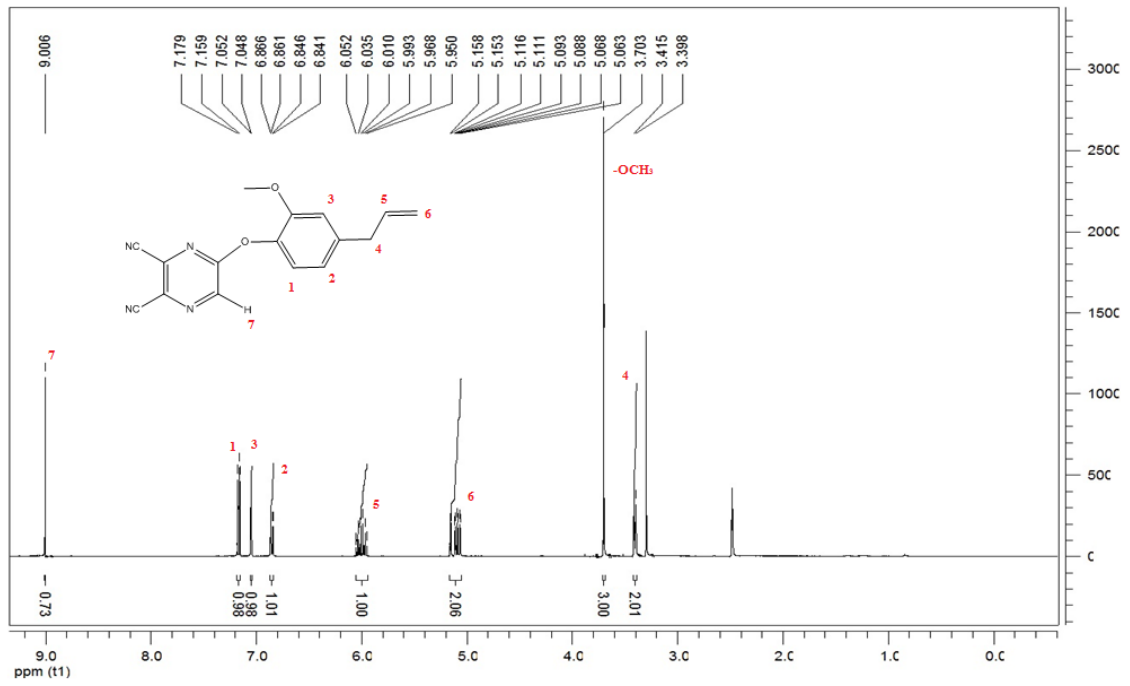
Bileşik 1'in FT-IR spektrumu incelendiğinde öjenol bileşiğine ait  $3518\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3059\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2969$ ,  $2943$ ,  $2843\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1637\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1606$ ,  $1557$ ,  $1534\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1279$ ,  $1263\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 53'de Bileşik 1'in FT-IR spektrumu verilmiştir.



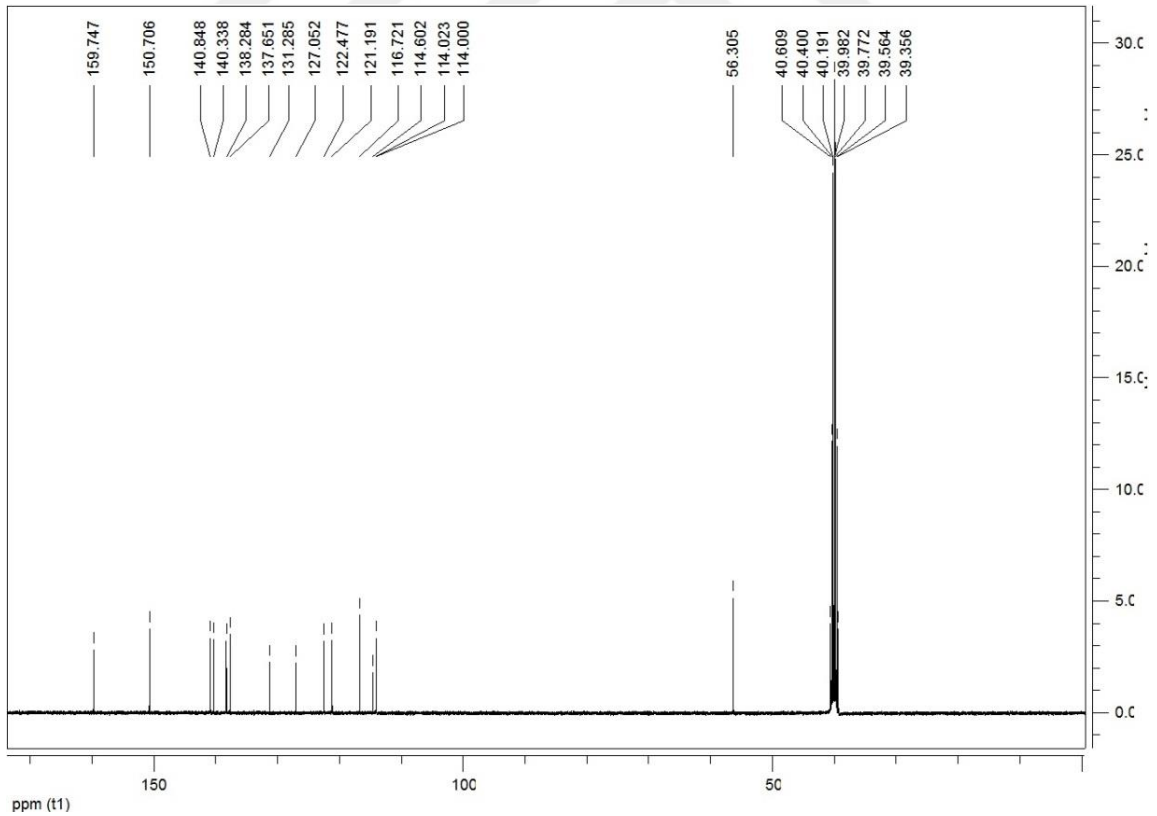
**Şekil 53.** Bileşik 1'in FT-IR spektrumu

Bileşik 1'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,179\text{-}6,841$  aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, öjenole ait alifatik protonlar  $6,052\text{-}5,950$  ve  $5,158\text{-}5,063$  ppm'de iki multiplet,  $3,415\text{-}3,398$  ppm'de bir dublet ve  $3,703$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 54).

Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikleri  $114,02$ ,  $114,60$  ppm'de, yapıdaki  $-\text{CH}_2$  karbonuna ait pik ise DMSO pikinin altında kalmaktadır (Kantar vd., 2015a) (Şekil 55).

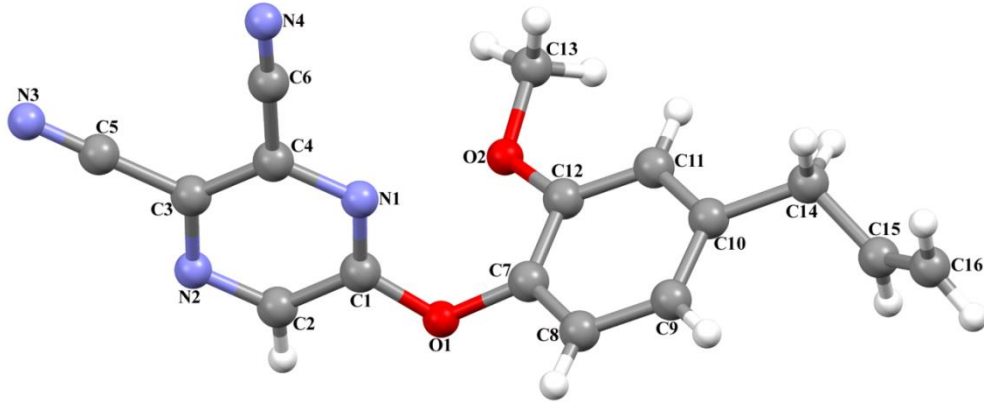


Şekil 54. Bileşik 1'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 55. Bileşik 1'in <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Bileşik 1'in tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 56'da görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1024372 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 1'de görülmektedir.



**Şekil 56.** Bileşik 1'in kristal yapısı

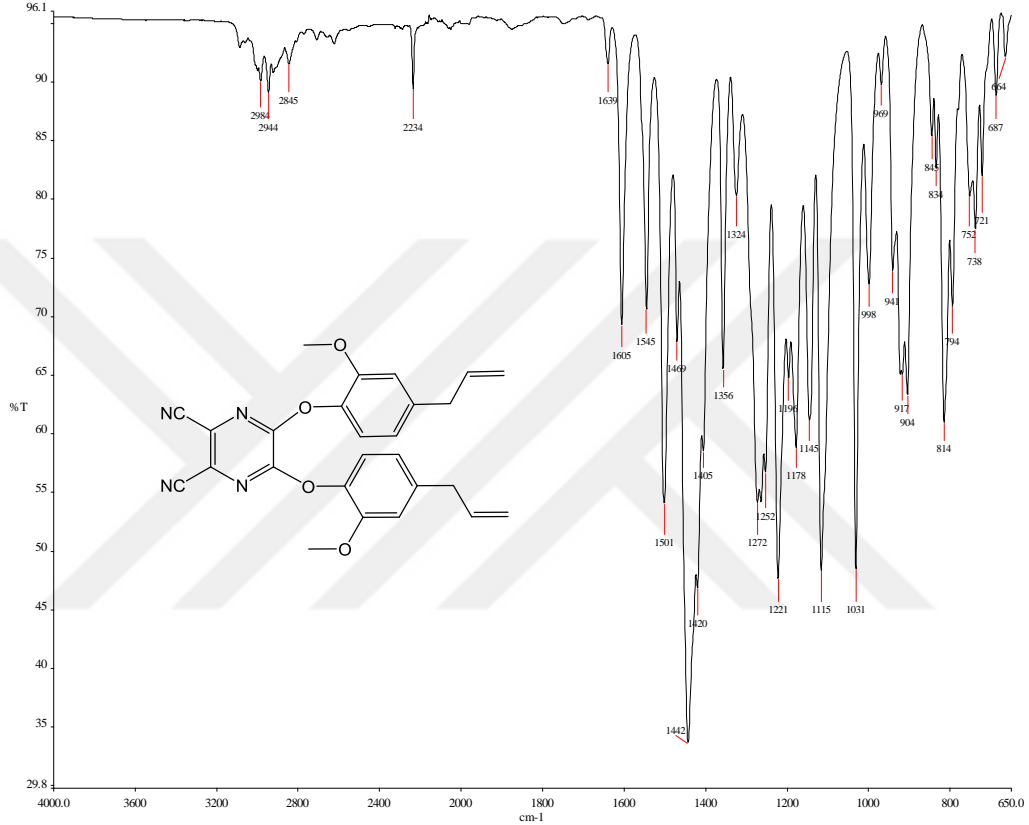
Bileşik 1 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki öjenol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Agar vd., 1999).

### 3.1.2. 5,6-bis(4-allil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (2)

**Tablo 2.** Bileşik 2'ye ait deneysel ve spektral veriler

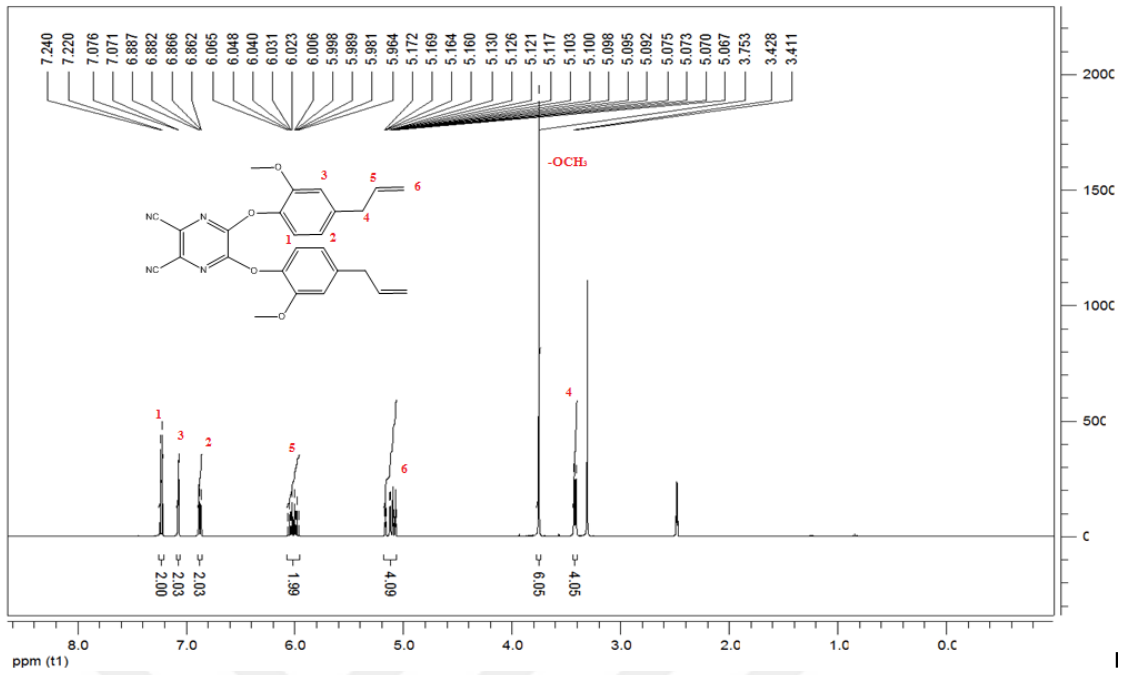
		Kristal Verileri	2
Kapalı Formül	$C_{26}H_{22}N_4O_4$	Kapalı Formül	$C_{26}H_{22}N_4O_4$
M.A (g/mol)	454,49	M.A (g/mol)	454,48
E.N. (°C)	109-110	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	83	Uzay Grubu	C2/c
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3087, 3059 (Aromatik CH), 2984, 2944, 2845 (alifatik CH), 2234 (CN), 1639 (Alifatik C=C), 1605, 1545, 1501 (Aromatik C=C), 1356, 1272, 1221 (O-CH <sub>3</sub> ) 1115, 1031, 904, 814, 738.	$a$ (Å)	33,876 (3)
		$b$ (Å)	8,6637 (4)
		$c$ (Å)	29,924 (3)
		$\alpha$ (°)	90,00
		$\beta$ (°)	146,495 (3)
		$\gamma$ (°)	90,00
		$V$ (Å <sup>3</sup> )	4848,0 (8)
		Z	8
		$D_c$ (g $cm^{-3}$ )	1,245
		$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0,09
		$\theta$ (°)	2,2-28,0
		Ölçülen yansımalar	12392
		Bağımsız yansımalar	4656
		$R_{int}$	0,041
		S	0,91
		R1/wR2	0,075/0,241
		$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ ( $e\text{Å}^{-3}$ )	0,33/-0,20
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,240-7,220 (d, $J=8$ , 2H, Ar- H) 7,076-7,071 (d, $J=2$ , 2H, Ar-H); 6,882-6,862 (dd, $J=8$ , 2H, Ar-H); 6,065-5,964 (m, 2H, =CH); 5,172-5,067 (m, 4H, =CH <sub>2</sub> ); 3,753 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ); 3,428-3,441 (d, $J=6,8$ , 4H, -CH <sub>2</sub> )		
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	39,76; 56,39; 114,05; 114,10 (CN); 116,75; 121,17; 122,56; 124,03; 137,64; 138,37; 140,37; 150,63; 151,21		

Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde öjenol bileşiğine ait  $3518\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3087, 3059\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2984, 2944, 2845\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1639\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1605, 1545, 1501\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1221, 1272\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2234\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 57'de bileşik 2'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.

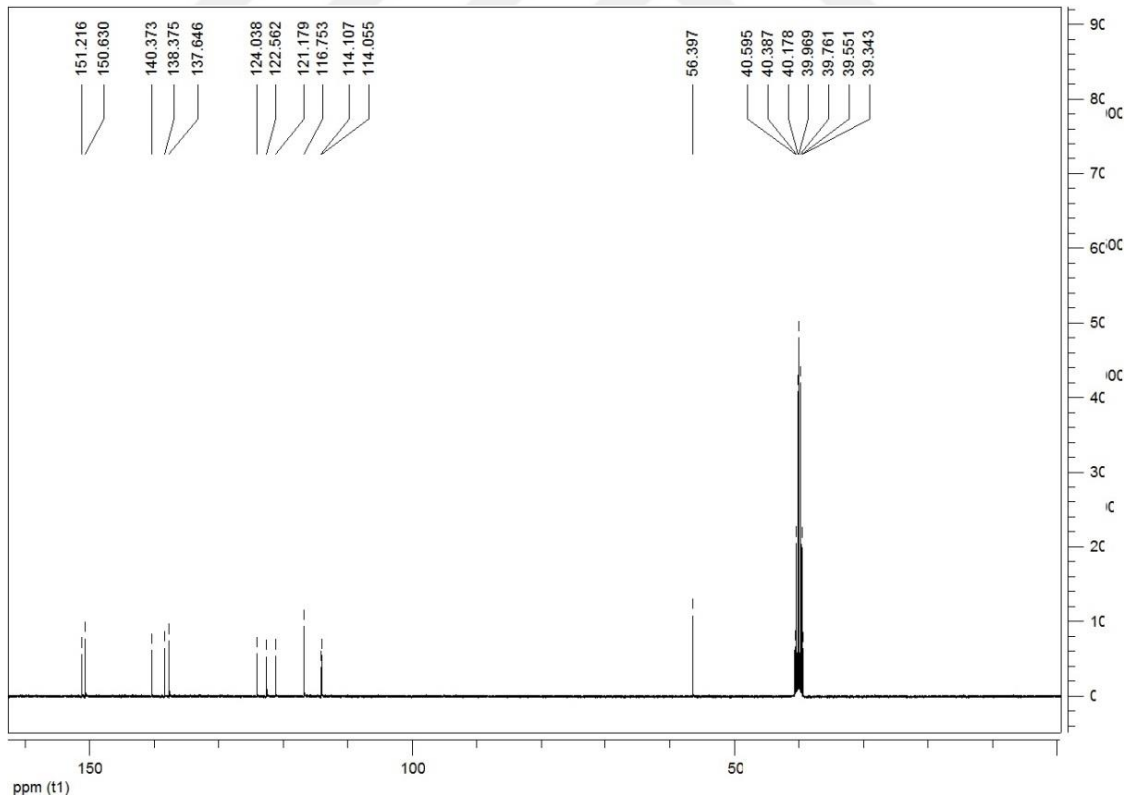


Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,240\text{-}6,862$  aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, öjenole ait alifatik protonlar  $6,065\text{-}5,964$  ve  $5,172\text{-}5,067$  ppm'de iki multipllet,  $3,428\text{-}3,441$  ppm'de bir dublet ve  $3,753$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 58).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikini  $114,10$  ppm'de, yapıdaki  $-\text{CH}_2$  karbonuna ait pik ise DMSO pikinin altında kalmaktadır (Kantar vd., 2015a) (Şekil 59).

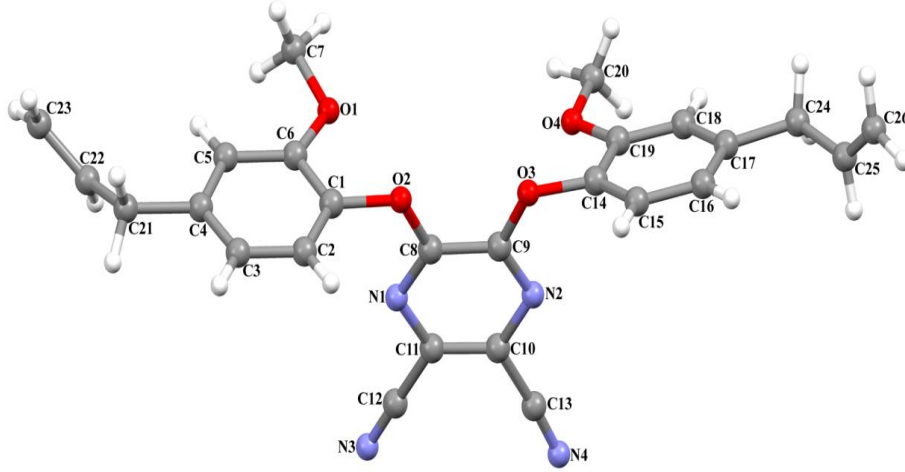


Şekil 58. Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 59. Bileşik 2'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşik 2'nin tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 60'da görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1024371 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 2'de görülmektedir.



**Şekil 60.** Bileşik 2'nin kristal yapısı

Bileşik 2 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki öjenol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Agar vd., 1999).

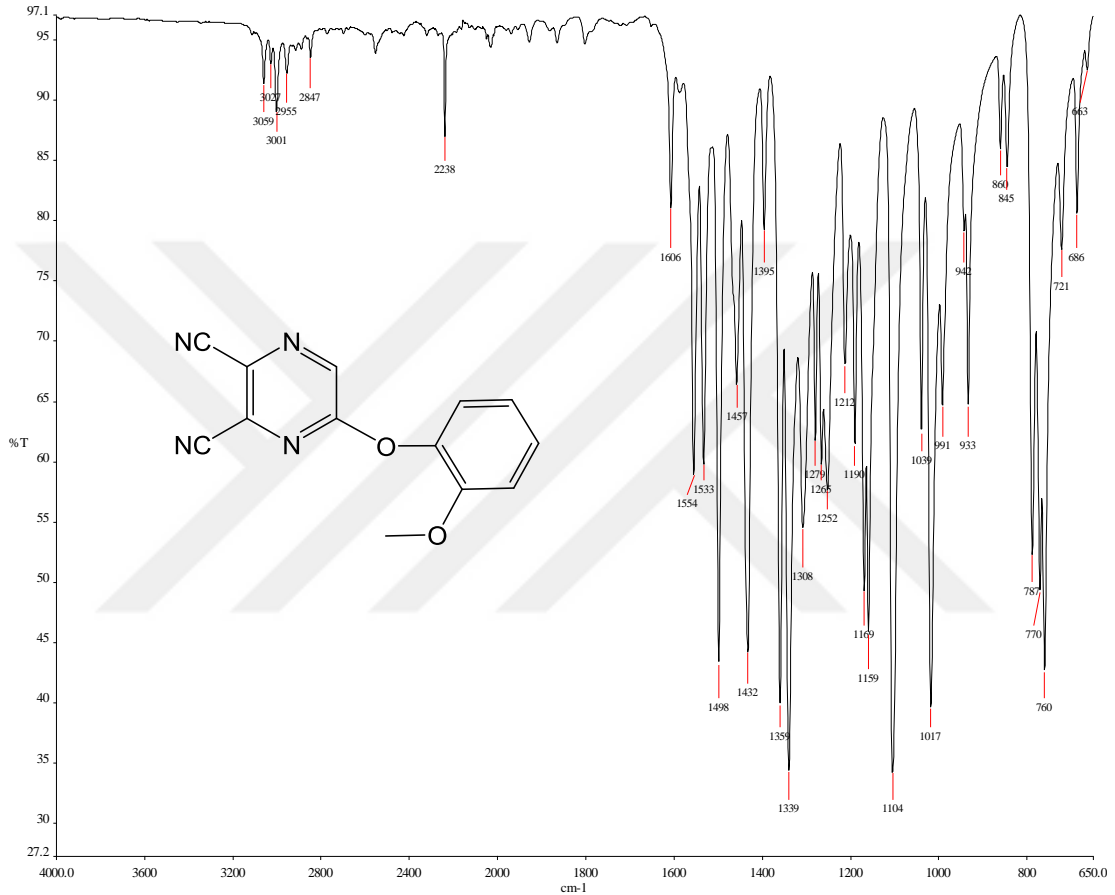
### 3.1.3. 5-(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (3)

**Tablo 3.** Bileşik 3'e ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	3
Kapalı Formül	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Kapalı Formül	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M.A (g/mol)	252,23	M.A (g/mol)	252,23
E.N. (°C)	130-131	Kristal Sistemi	Ortorombik
Verim (%)	89	Uzay Grubu	Pna21
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3059, 3027, 3001 (aromatik CH), 2955 (alifatik CH), 2238 (CN), 1606, 1554, 1533 (aromatik C=C), 1498, 1359, 1279, 1265 (O-CH <sub>3</sub> ) 1159, 1017, 933, 760.	<i>a</i> (Å)	9,9318 (6)
		<i>b</i> (Å)	15,1020 (9)
		<i>c</i> (Å)	8,2756 (5)
		$\alpha$ (°)	
		$\beta$ (°)	90,00
		$\gamma$ (°)	
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,027 (s, 1H, Ar-H); 7,361-7,023 (m, 4H, Ar-H); 3,717 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ).	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1241,26 (13)
		<i>Z</i>	4
		<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,350
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	56,35; 113,98 (CN); 114,02; 114,59; 121,52; 122,73; 127,11; 128,33; 131,27; 140,04; 140,84; 150,95; 159,65.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,10
		$\theta$ (°)	3,4-27,1
		Ölçülen yansımalar	13799
		Bağımsız yansımalar	3063
		<i>R</i> <sub>int</sub>	0,038
		<i>S</i>	1,07
		R1/wR2	0,048/0,099
		$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,13/-0,19



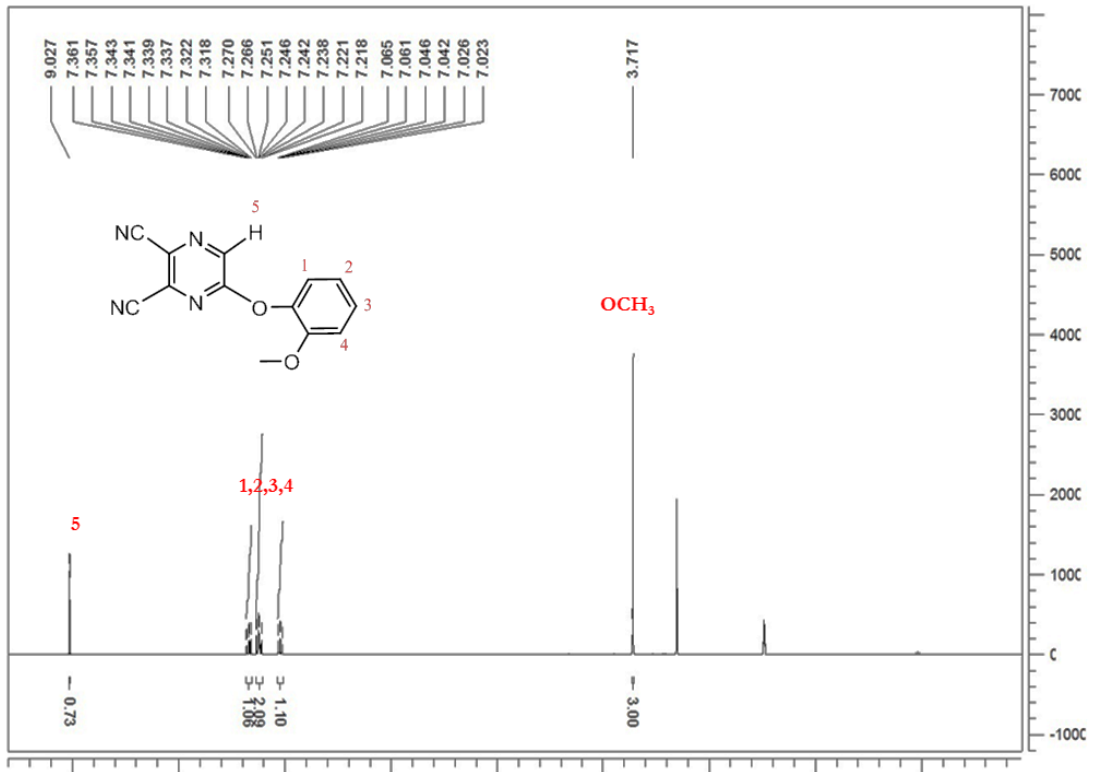
Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu incelendiğinde guaiakol bileşiğine ait  $3508\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3059$ ,  $3027$ ,  $3001\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2955\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1606$ ,  $1554$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1279$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 61'de bileşik 3'ün FT-IR spektrumu verilmiştir.



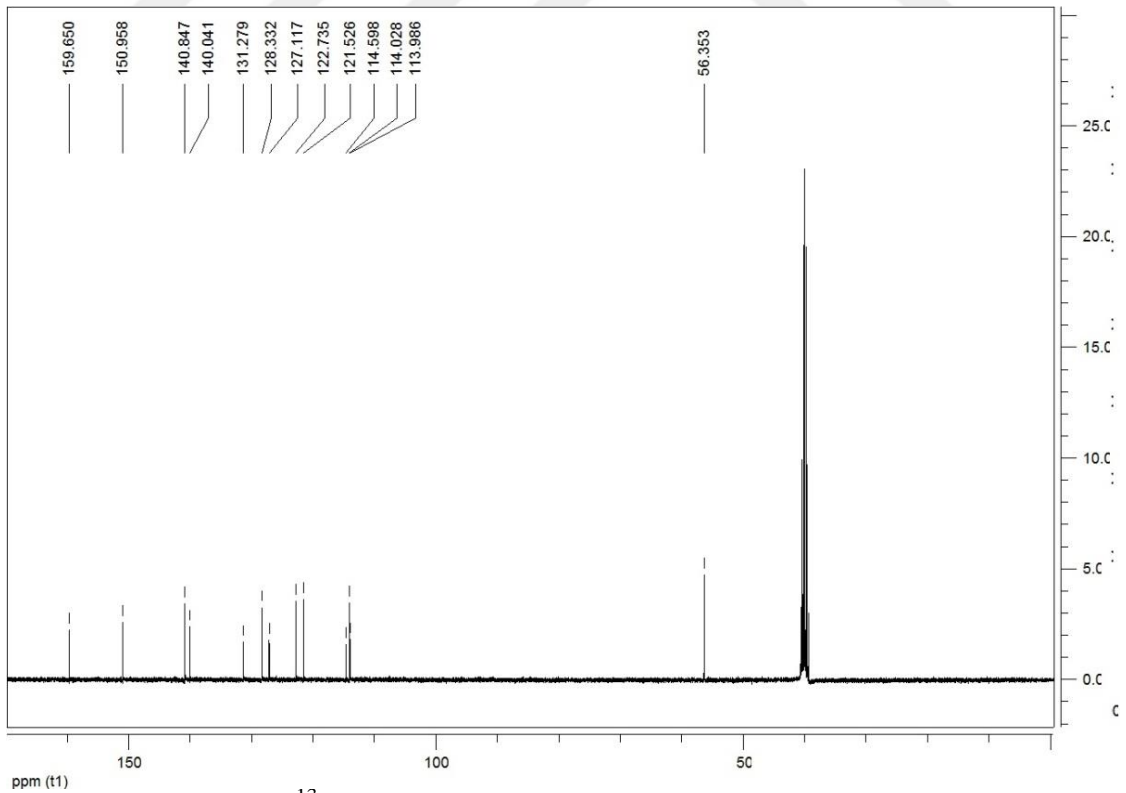
Şekil 61. Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu

Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,361\text{-}7,023$  aralığında multiyet ve  $3,717\text{ ppm}$ 'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 62).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikleri  $114,59$ ;  $114,02\text{ ppm}$ 'de, yapıdaki  $-\text{OCH}_3$  karbonuna ait pik ise  $56,35\text{ ppm}$ 'de görülmektedir (Şekil 63).

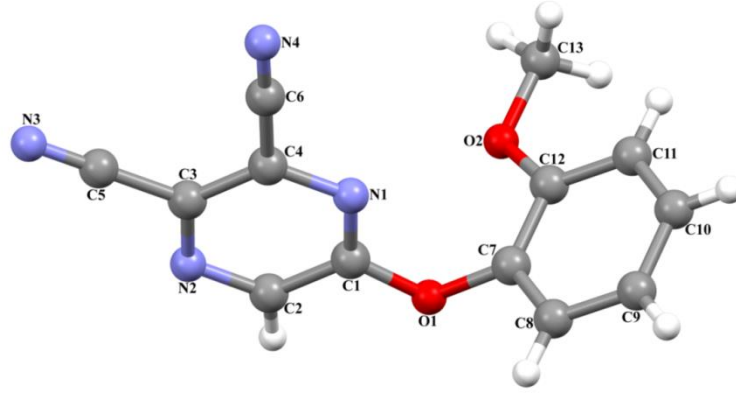


Şekil 62. Bileşik 3'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 63. Bileşik 3'ün <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Bileşik 3'ün tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 64'de görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1058246 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 3'de görülmektedir.



**Şekil 64.** Bileşik 3'ün kristal yapısı

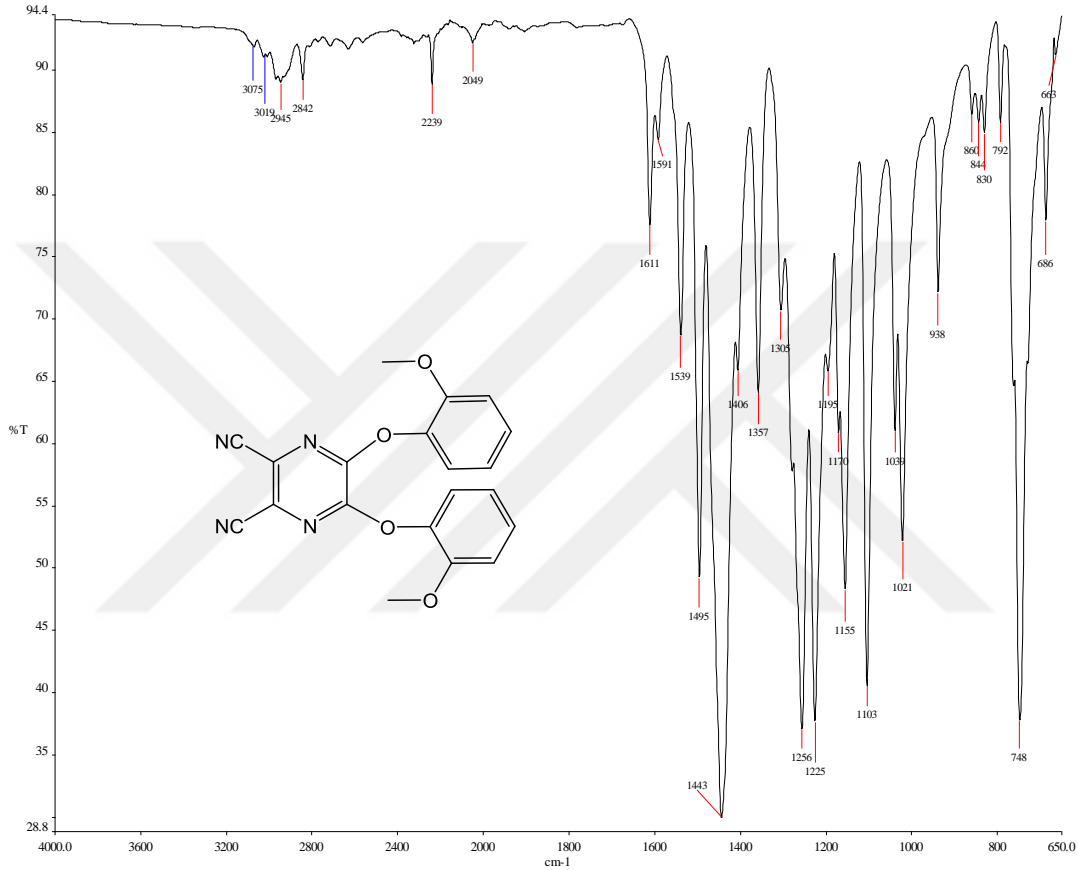
Bileşik 3 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki guaiakol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Sahin vd., 2015).

### 3.1.4. 5,6-bis(2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (4)

**Tablo 4.** Bileşik 4'e ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	4
Kapalı Formül	$C_{20}H_{14}N_4O_4$	Kapalı Formül	$C_{20}H_{14}N_4O_4$
M.A (g/mol)	374,36	M.A (g/mol)	374,35
E.N. (°C)	199-200	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	86	Uzay Grubu	P21
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3075, 3019 (Aromatik CH) 2945, 2842 (alifatik CH), 2239 (CN), 1611, 1591, 1539 (aromatik C=C), 1256, 1225 (O-CH <sub>3</sub> ) 1103, 938, 748.	$a$ (Å)	10,8387 (6)
		$b$ (Å)	13,2127 (10)
		$c$ (Å)	14,3657 (9)
		$\alpha$ (°)	90,00
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7.357-7.029 (m, 8H, Ar-H) 3.813 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ).	$\beta$ (°)	112,075 (4)
		$\gamma$ (°)	90,00
		$V$ (Å <sup>3</sup> )	1906,5 (2)
		Z	4
		$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,304
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	56.46, 114.08, 114.09 (CN), 121.53, 122.81, 124.10, 128.38, 140.17, 150.87, 151.13.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,09
		$\theta$ (°)	2,0-28,0
		Ölçülen yansımalar	17449
		Bağımsız yansımalar	7445
		$R_{int}$	0,112
		S	0,95
		R1/wR2	0,086/0,264
		$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,54/-0,21

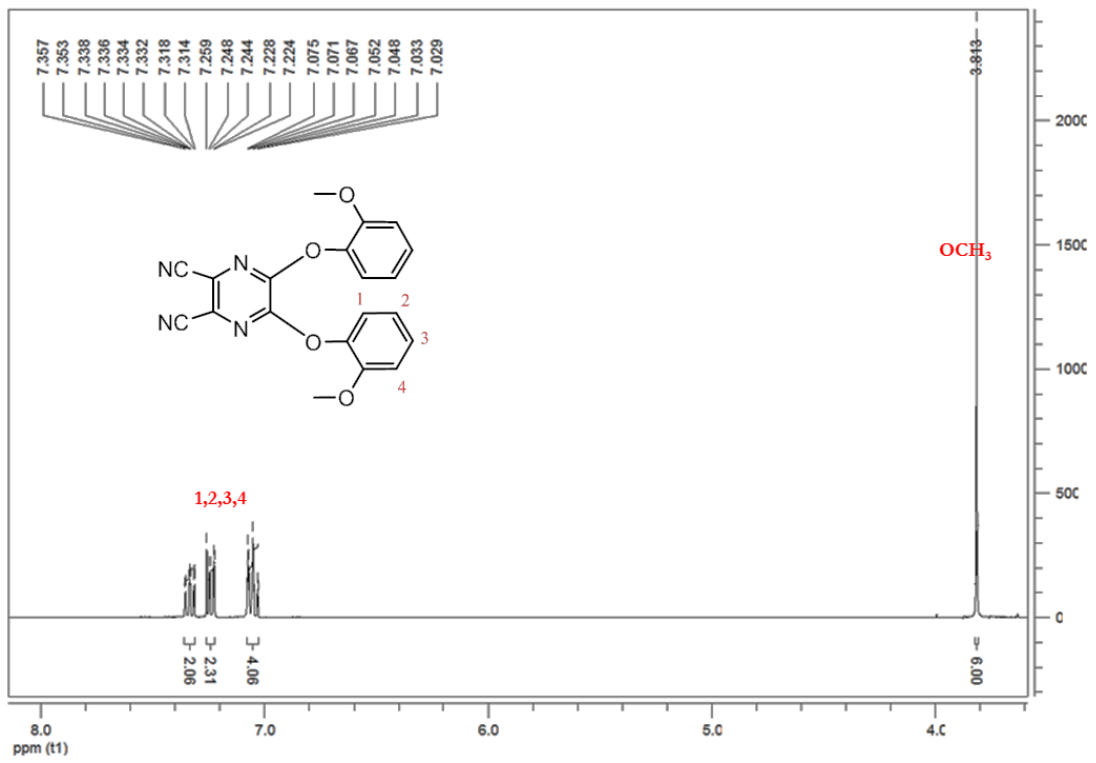
Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu incelendiğinde guaiakol bileşiğine ait  $3508\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3075$ ,  $3019$ ,  $3019\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2945$ ,  $2842\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1611$ ,  $1591$ ,  $1539\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1256$ ,  $1225\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 65'de bileşik 4'ün FT-IR spektrumu verilmiştir.



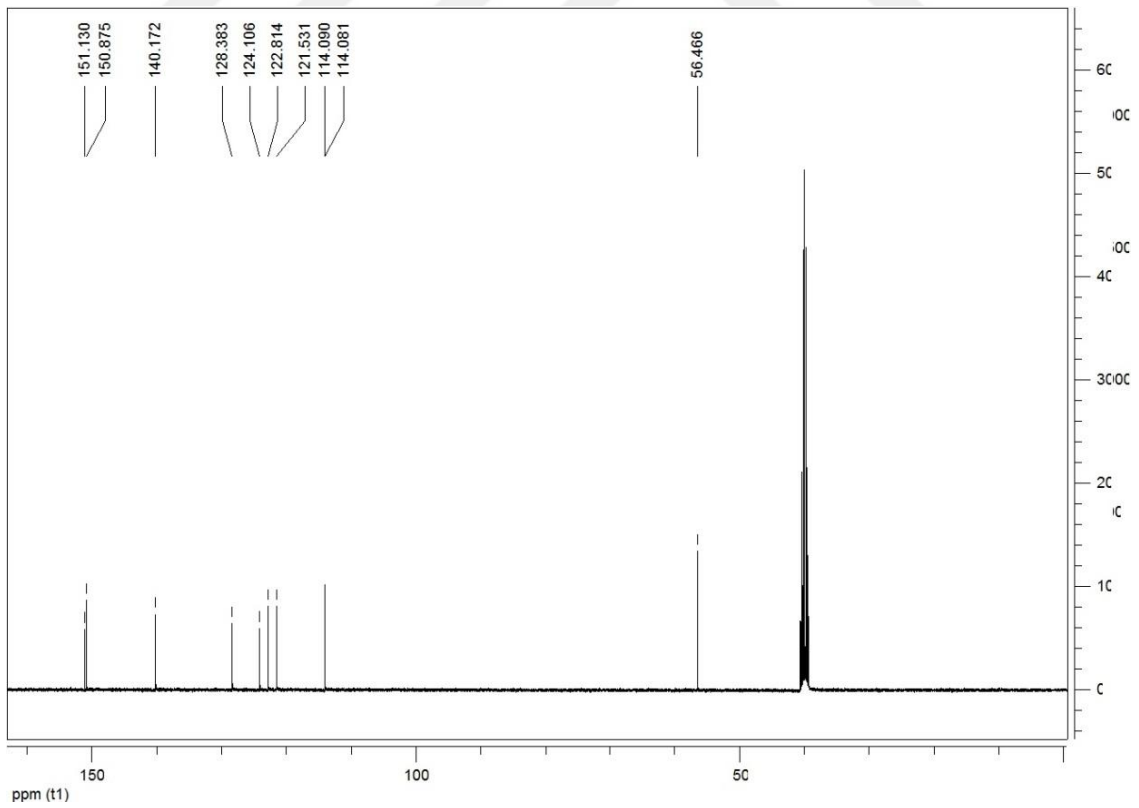
**Şekil 65.** Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu

Bileşik 4'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7.357$ - $7.029$  aralığında multiyet ve  $3.813$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 66).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikleri  $114.09$  ppm'de, yapıdaki  $-\text{OCH}_3$  karbonuna ait pik ise  $56.46$  ppm'de görülmektedir (Şekil 67).

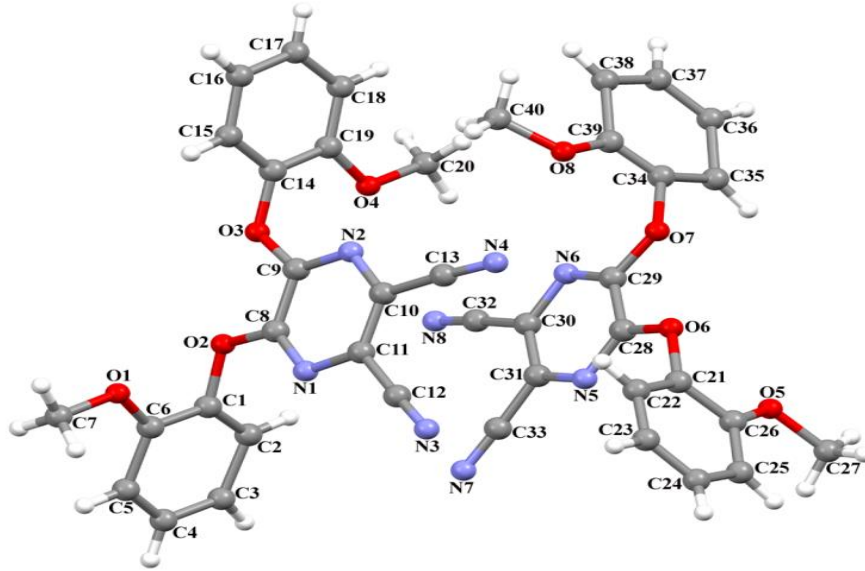


Şekil 66. Bileşik 4'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 67. Bileşik 4'ün <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Bileşik 4'ün tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 68'de görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1024370 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 4'de görülmektedir.



Şekil 68. Bileşik 4'ün kristal yapısı

Bileşik 4 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki guaiakol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Sahin vd., 2015).

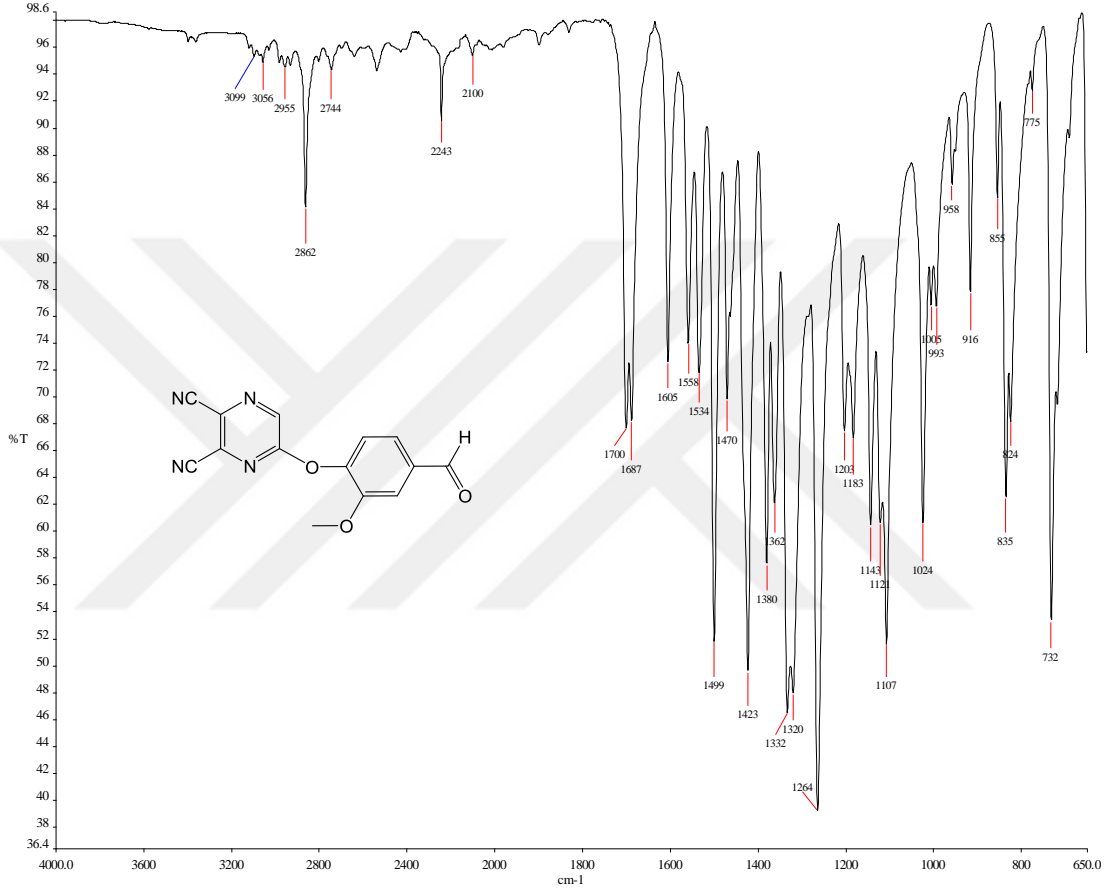
### 3.1.5. 5-(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (5)

**Tablo 5.** Bileşik 5'e ait deneysel ve spektral veriler

	5	Kristal Verileri	5
Kapalı Formül	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Kapalı Formül	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
M.A (g/mol)	280,24	M.A (g/mol)	280.24
E.N. (°C)	134-135	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	93	Uzay Grubu	P21/n
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3099, 3056, (aromatik CH), 2955 (alifatik CH), 2862 (CH aldehit gerilme) 2243 (CN), 1700 (C=O), 1605, 1558, 1534 (aromatik C=C), 1499, 1470, 1264 (O-CH <sub>3</sub> ) 1107, 1024, 835, 732.	<i>a</i> (Å)	9,9981 (7)
		<i>b</i> (Å)	6,6409 (5)
		<i>c</i> (Å)	20,2144 (14)
		$\alpha$ (°)	
		$\beta$ (°)	98,926 (2)
		$\gamma$ (°)	
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	10,004 (s, 1H, H-C=O); 9,109 (s, 1H, Ar-H); 7,704 (s, 1H, Ar-H); 7,672-7,651 (d, <i>J</i> =8,4, 1H, Ar-H); 7,542-7,521 (d, <i>J</i> =8,4, 1H, Ar-H); 3,816 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ).	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1325,91 (16)
		<i>Z</i>	4
		<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,404
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	56,72; 113,27; 113,88 (CN); 114,50; 123,64; 124,21; 127,59; 131,16; 136,09; 140,96; 144,67; 151,63; 159,16; 192,39.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,10
		$\theta$ (°)	3,1-28,3
		Ölçülen yansımalar	34730
		Bağımsız yansımalar	3268
		<i>R</i> <sub>int</sub>	0,034
		<i>S</i>	1,11
		R1/wR2	0,058/0,136
		$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,28/-0,22



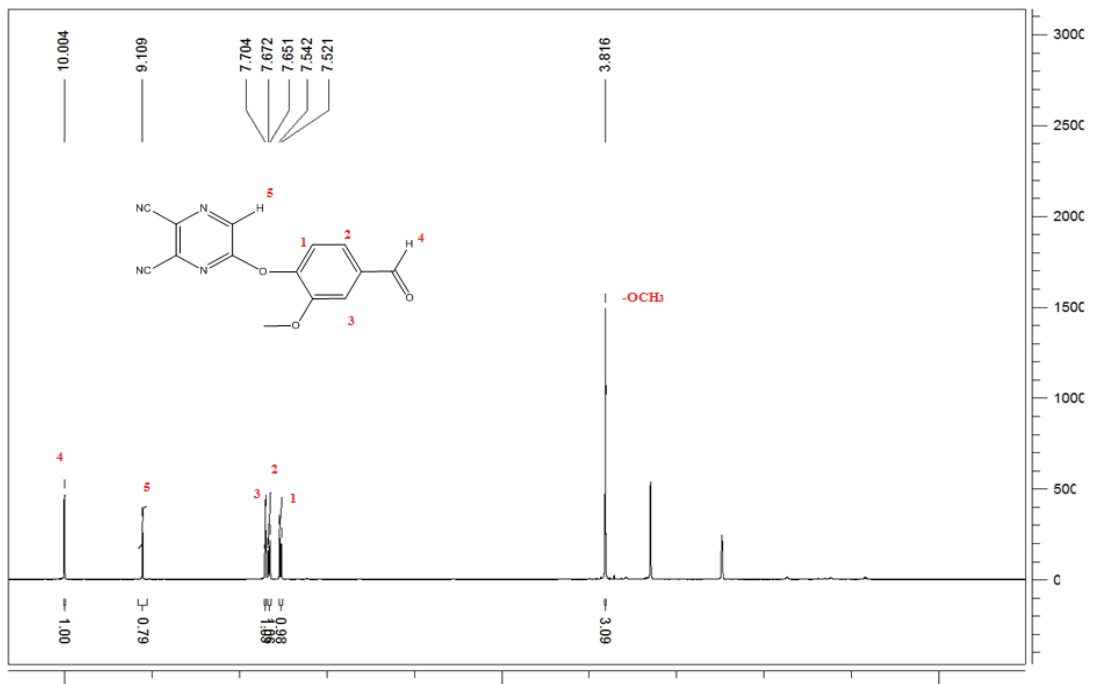
Bileşik 5'in FT-IR spektrumu incelendiğinde vanilin bileşiğine ait  $3552\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3099$ ,  $3056\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2955\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1700\text{ cm}^{-1}$  de aldehit C=O,  $1605$ ,  $1558$ ,  $1534\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1264\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2243\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 69'de bileşik 5'in FT-IR spektrumu verilmiştir.



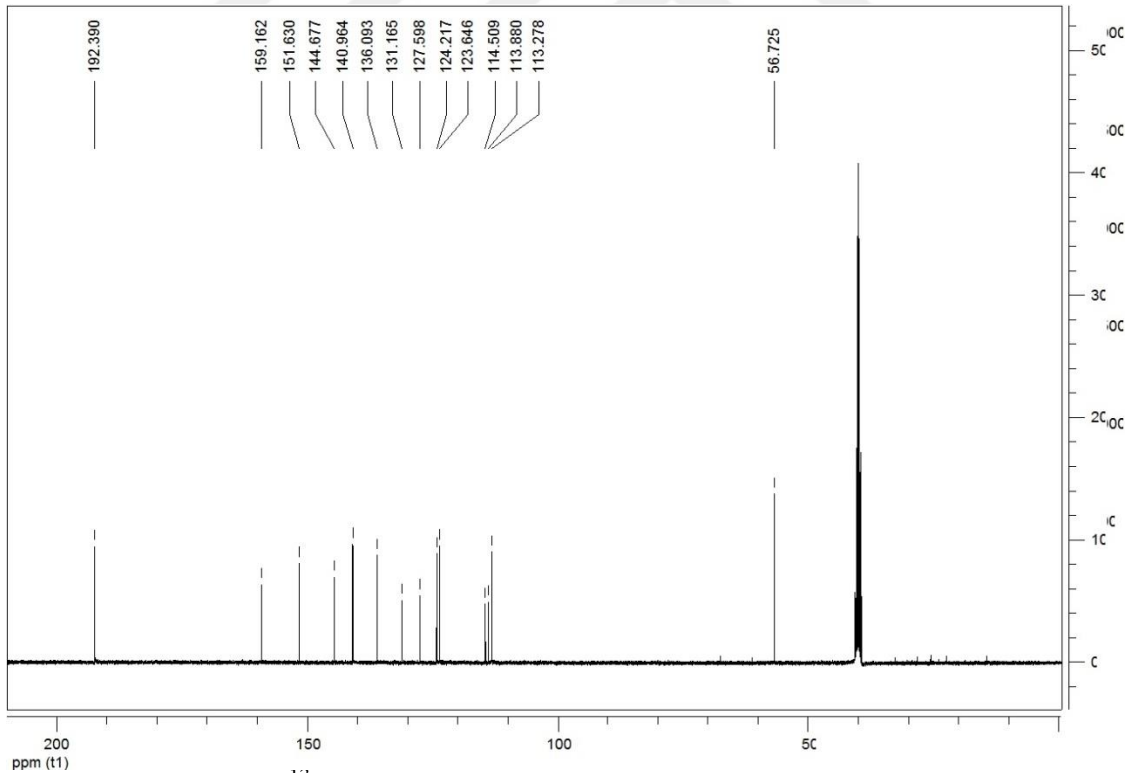
**Şekil 69.** Bileşik 5'in FT-IR spektrumu

Bileşik 5'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,704$ - $7,521$  aralığında iki dublet ve bir singlet şeklinde, vaniline ait aldehit protonu ise  $10,004\text{ ppm}$ 'de singlet ve  $3,816\text{ ppm}$ 'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 70).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısıyla örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikini  $113,88$  ve  $113,27\text{ ppm}$ 'de, yapıdaki  $\text{C}=\text{O}$  karbonuna ait pik ise  $192,39\text{ ppm}$  de görülmektedir (Şekil 71).

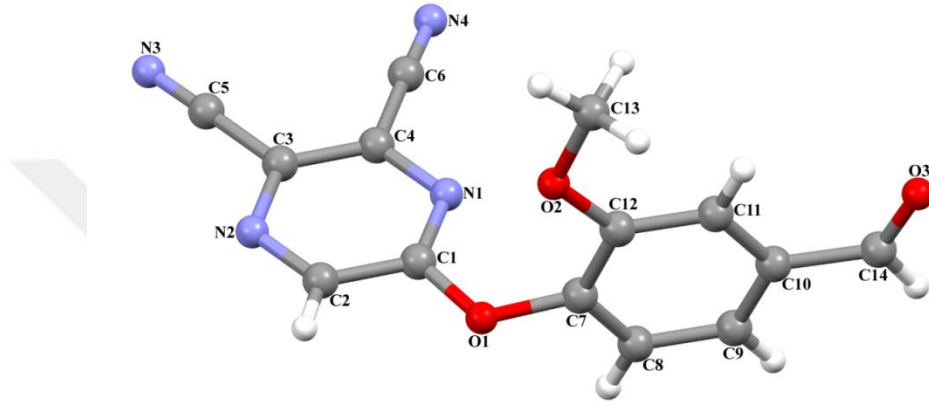


Şekil 70. Bileşik 5'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 71. Bileşik 5'in <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Bileşik 5'in tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 72'de görülmektedir. Bileşiğin Kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1062940 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 5'de görülmektedir.



Şekil 72. Bileşik 5'in kristal yapısı

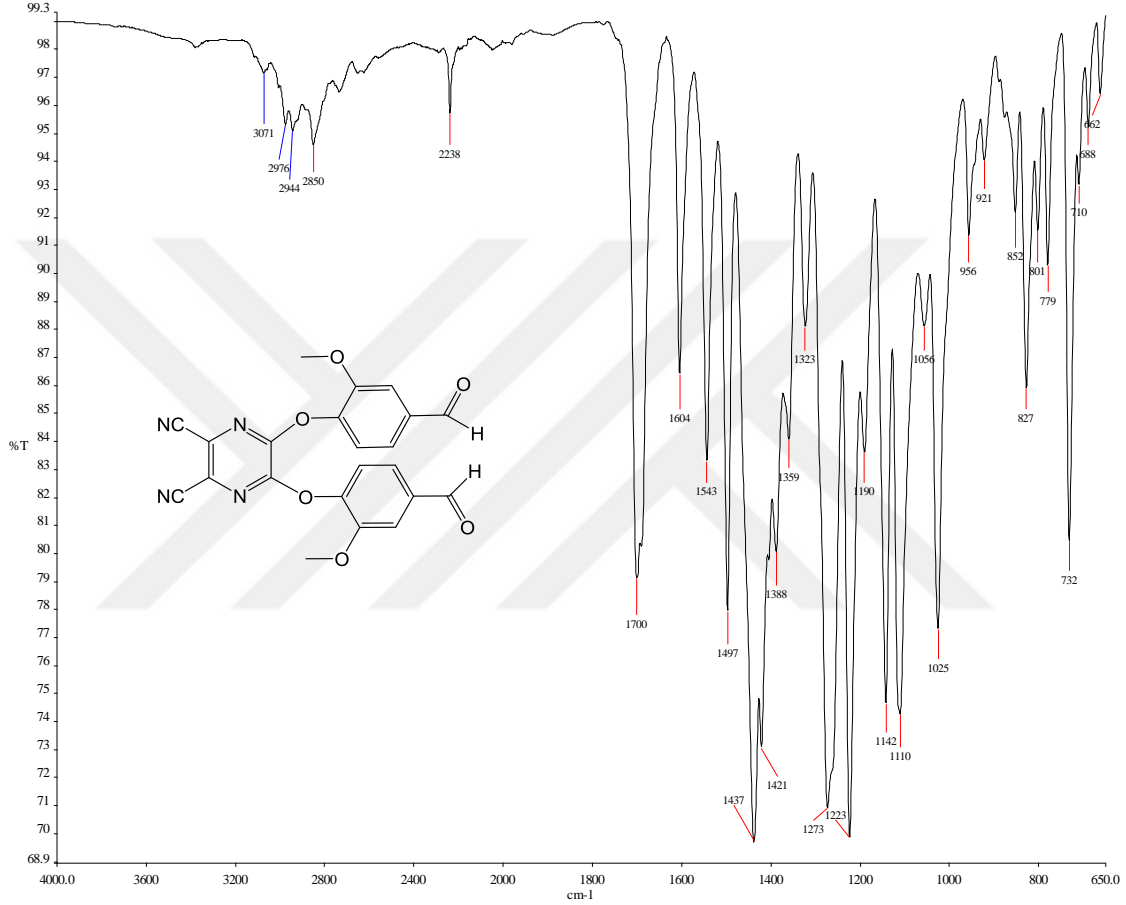
Bileşik 5 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki vanilin çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Yusof vd., 2014).

### 3.1.6. 5,6-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (6)

**Tablo 6.** Bileşik 6'ya deneysel ve spektral veriler

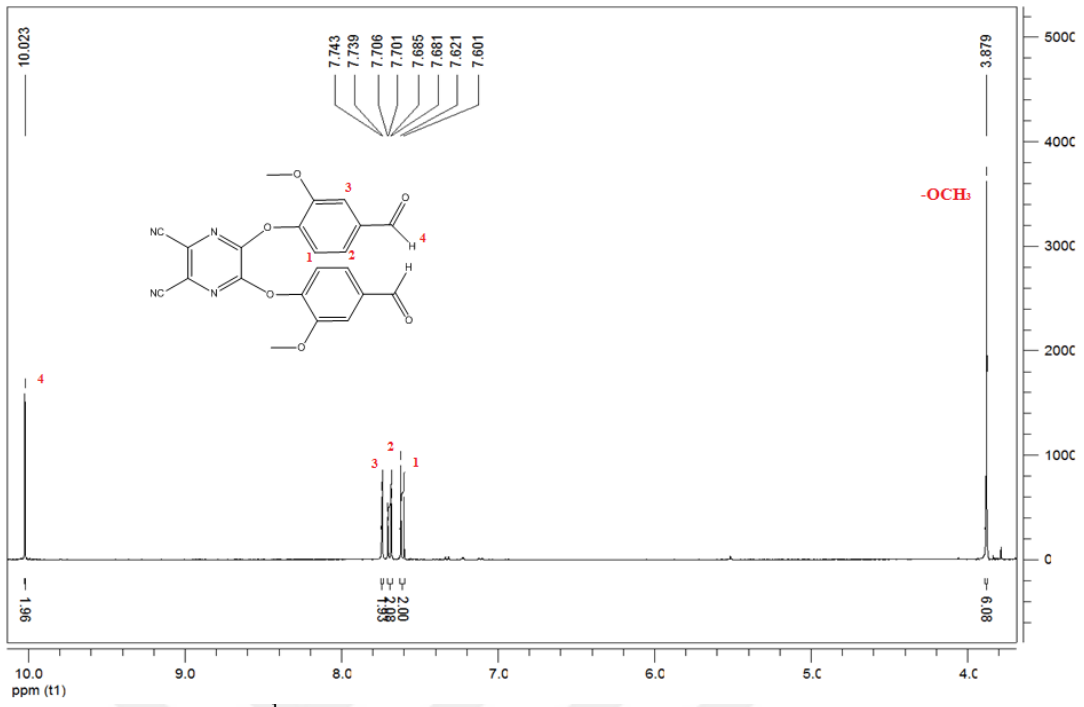
		Kristal Verileri	6
Kapalı Formül	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Kapalı Formül	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
M.A (g/mol)	430,38	M.A (g/mol)	430,37
E.N. (°C)	196-197	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	92	Uzay Grubu	P21/c
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3071 (aromatik CH), 2976, 2944, 2850 (alifatik CH), 2238 (CN), 1700 (C=O), 1604, 1543 (aromatik C=C), 1497, 1437, 1273, 1223 (O-CH <sub>3</sub> ) 1110, 956, 732.	<i>a</i> (Å)	9,8798 (9)
		<i>b</i> (Å)	14,9377 (16)
		<i>c</i> (Å)	14,0105 (13)
		$\alpha$ (°)	
		$\beta$ (°)	89,964 (10)
		$\gamma$ (°)	
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	10,023 (s, 1H, H-C=O); 7,743-7,739 (d, <i>J</i> =1,6, 2H, Ar-H); 7,701-7,681 (dd, <i>J</i> =8, 2H, Ar-H); 7,621-7,601 (d, <i>J</i> =8, 2H, Ar-H); 3,879 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ).	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2067,7 (3)
		<i>Z</i>	4
		<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,383
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	56,84; 113,36; 113,88 (CN); 123,70; 124,17; 124,50; 136,19; 144,71; 150,64; 151,52; 192,41.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,10
		$\theta$ (°)	3,1-24,8
		Ölçülen yansımalar	15052
		Bağımsız yansımalar	3158
		<i>R</i> <sub>int</sub>	0,074
		<i>S</i>	1,05
		R1/wR2	0,103/0,349
		$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,62/-0,55

Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde vanilin bileşiğine ait  $3552\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3071\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2972$ ,  $2940$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1700\text{ cm}^{-1}$  de aldehit C=O,  $1604$ ,  $1543\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1273$ ,  $1223\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 73'de bileşik 6'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.

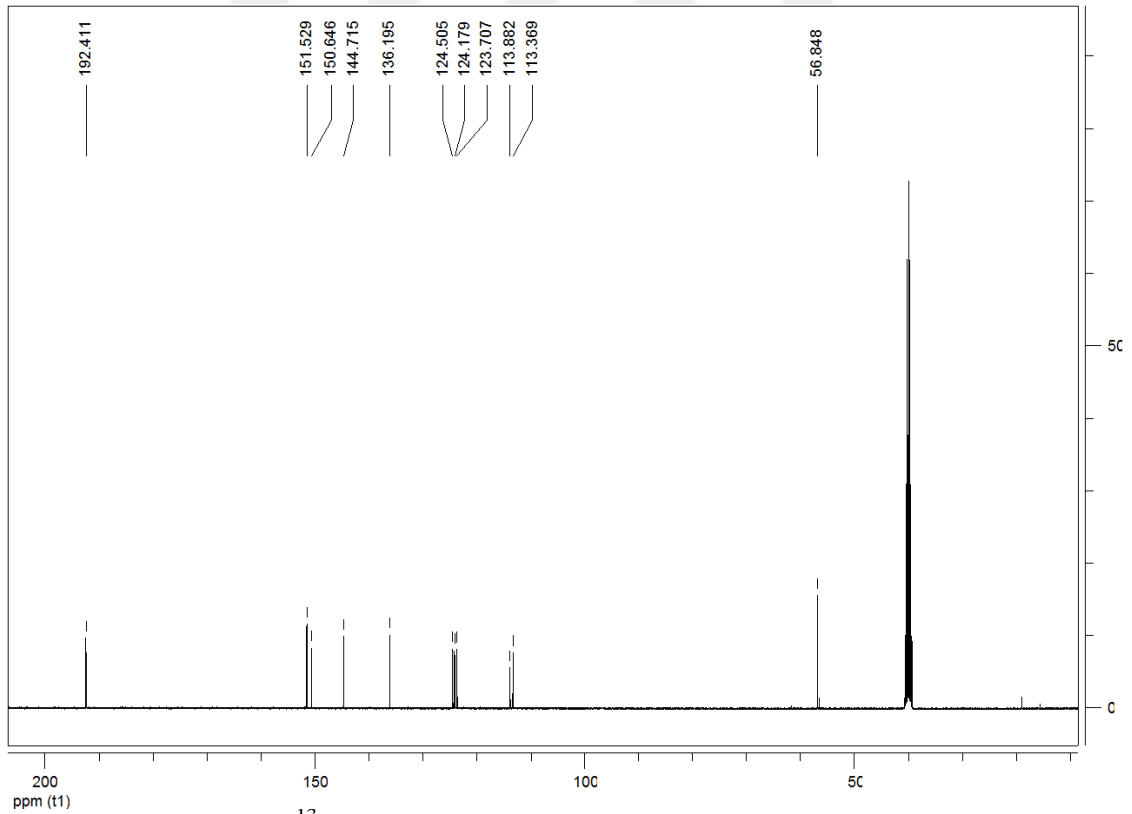


Bileşik 6'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7.743$ - $7.601$  aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, vaniline ait aldehit protonu ise  $10.023\text{ ppm}$ 'de singlet ve  $3.879\text{ ppm}$ 'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 74).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısıyla örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikini  $113.88\text{ ppm}$ 'de, yapıdaki C=O karbonuna ait pik ise  $192.411\text{ ppm}$  de görülmektedir (Şekil 75).

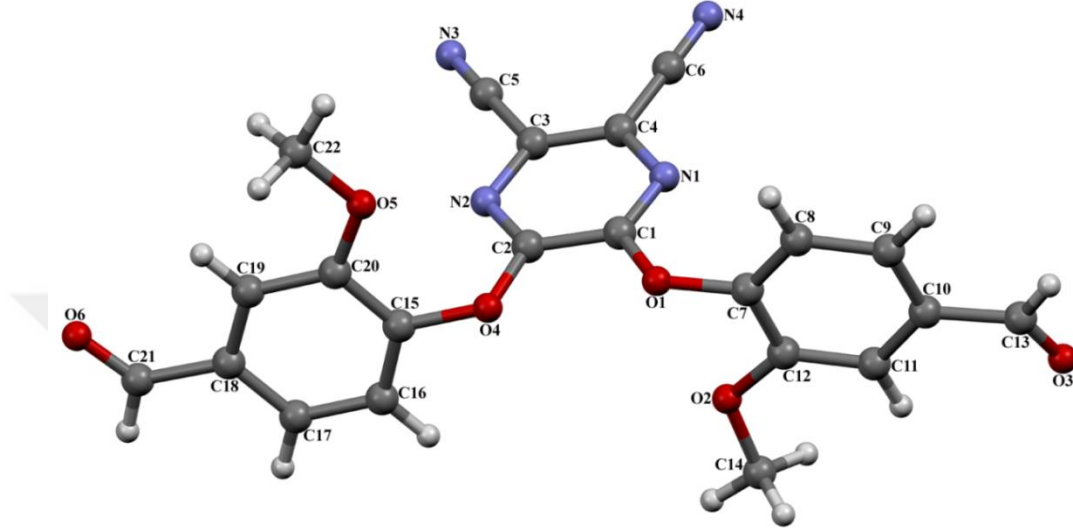


Şekil 74. Bileşik 6'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 75. Bileşik 6'nın  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşik 6'nın tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 76'da görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1058247 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 6'da görülmektedir.



**Şekil 76.** Bileşik 6'nın kristal yapısı

Bileşik 6 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki vanilin çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Yusof vd., 2014).

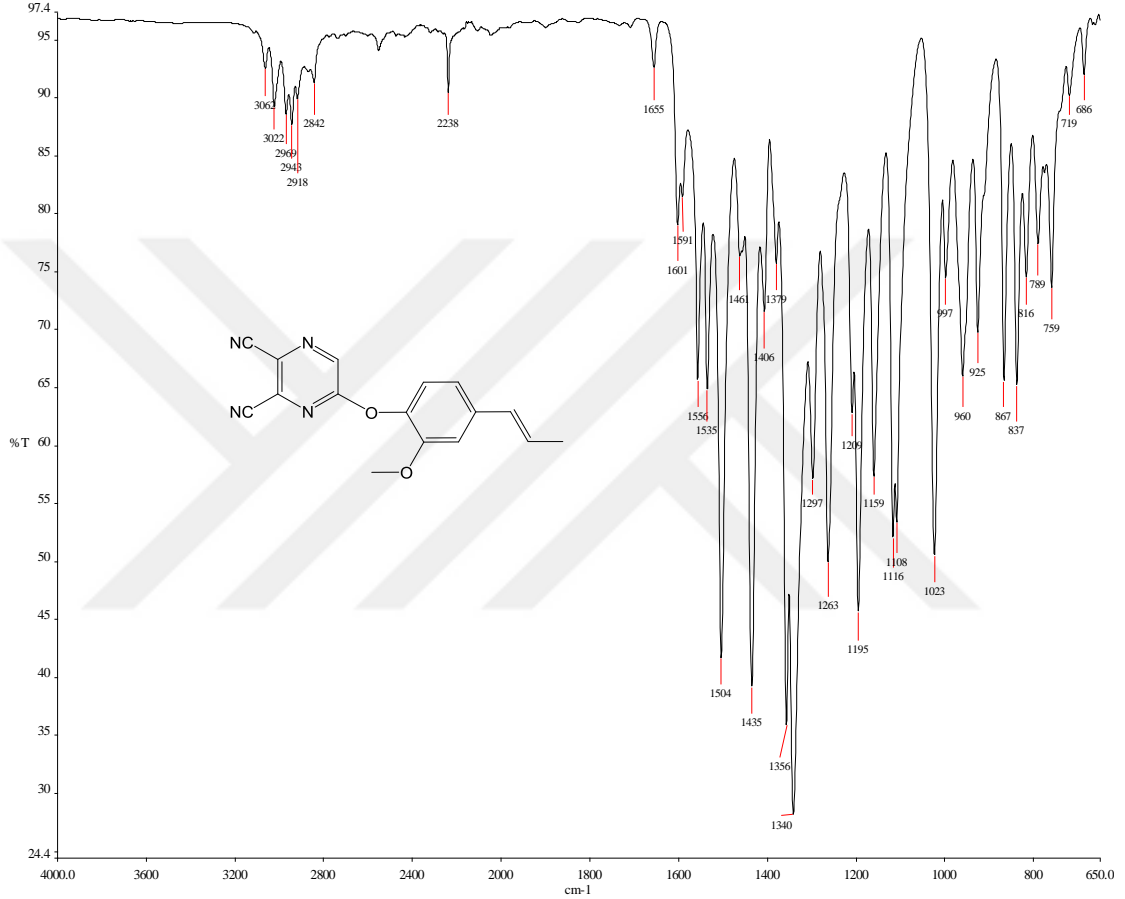
### 3.1.7. 5-(2-metoksi-4-(prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3 dikarbonitril (7)

**Tablo 7.** Bileşik 7'ye ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	
		7	
Kapalı Formül	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Kapalı Formül	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M.A (g/mol)	292,30	M.A (g/mol)	292,30
E.N. (°C)	112-113	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	94	Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3062, 3022 (aromatik CH), 2969, 2943, 2918, 2842 (alifatik CH) 2238 (CN), 1655 (alifatik C=C), 1601, 1556, 1535 (aromatik C=C) 1297, 1263 (O-CH <sub>3</sub> ) 1195, 1023, 960, 759.	<i>a</i> (Å)	10,1608(7)
		<i>b</i> (Å)	8,3140(5)
		<i>c</i> (Å)	17,8328(12)
		$\beta$ (°)	91,414(2)
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,108 (s, 1H, Ar-H); 7,225- 7,221 (d, <i>J</i> =1,6, 1H, Ar-H) 7,179-7,158 (d, <i>J</i> =8,4, 1H, Ar-H); 7,024-7,003 (dd, <i>J</i> =8,4, 1H, Ar-H); 6,457- 6,336 (m, 2H, HC=CH); 3,730 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ); 1,861-1,847 (d, <i>J</i> =5,6, 3H, CH <sub>3</sub> )	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1506,00(17)
		<i>Z</i>	4
		<i>D</i> <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,289
		$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,09
		$\theta$ aralığı (°)	3,17 - 27,06
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	18,68; 56,34; 110,85; 113,97; 114,59 (CN) 118,95; 122,65; 127,08; 127,20; 130,46; 131,29; 137,83; 138,86; 140,82; 150,93; 159,72.	Ölçülen yansımalar	3729
		Bağımsız yansımalar	2232
		<i>R</i> <sub>int</sub>	0,062
		<i>S</i>	1,035
		R1/wR2	0,096/0,235
		$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,27/-0,25



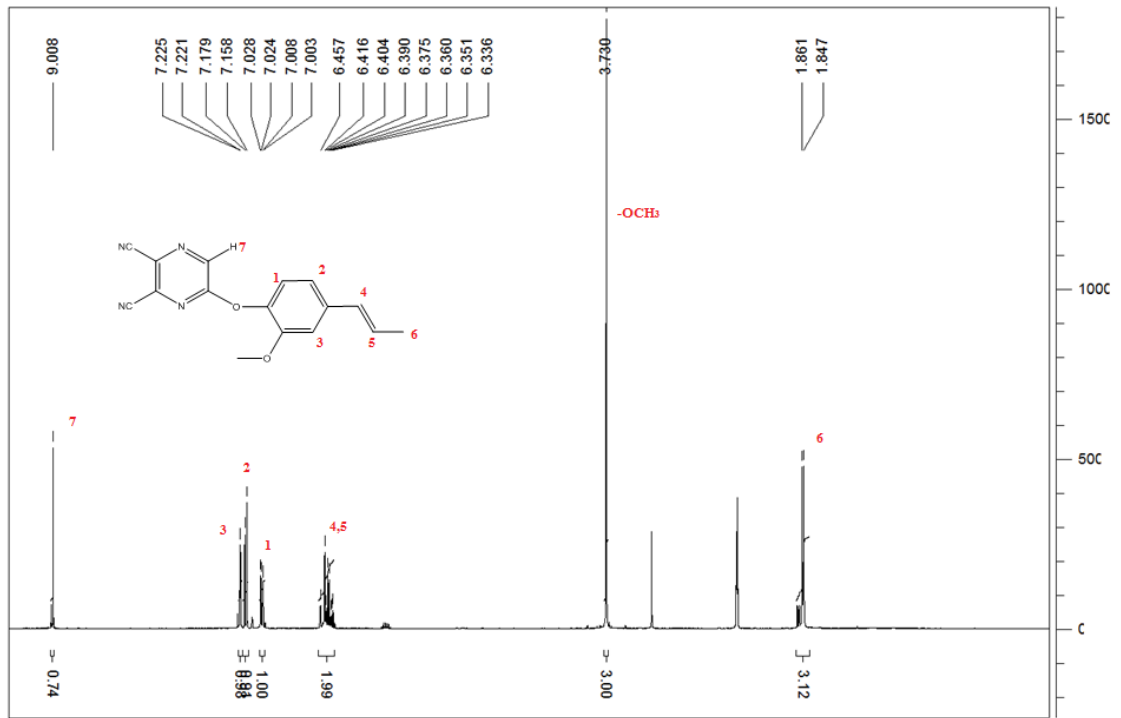
Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde izoöjenol bileşiğine ait  $3510\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3062, 3022\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2969, 2943, 2818\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1655\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C,  $1601, 1556, 1535\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1297, 1263\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 77'de bileşik 7'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



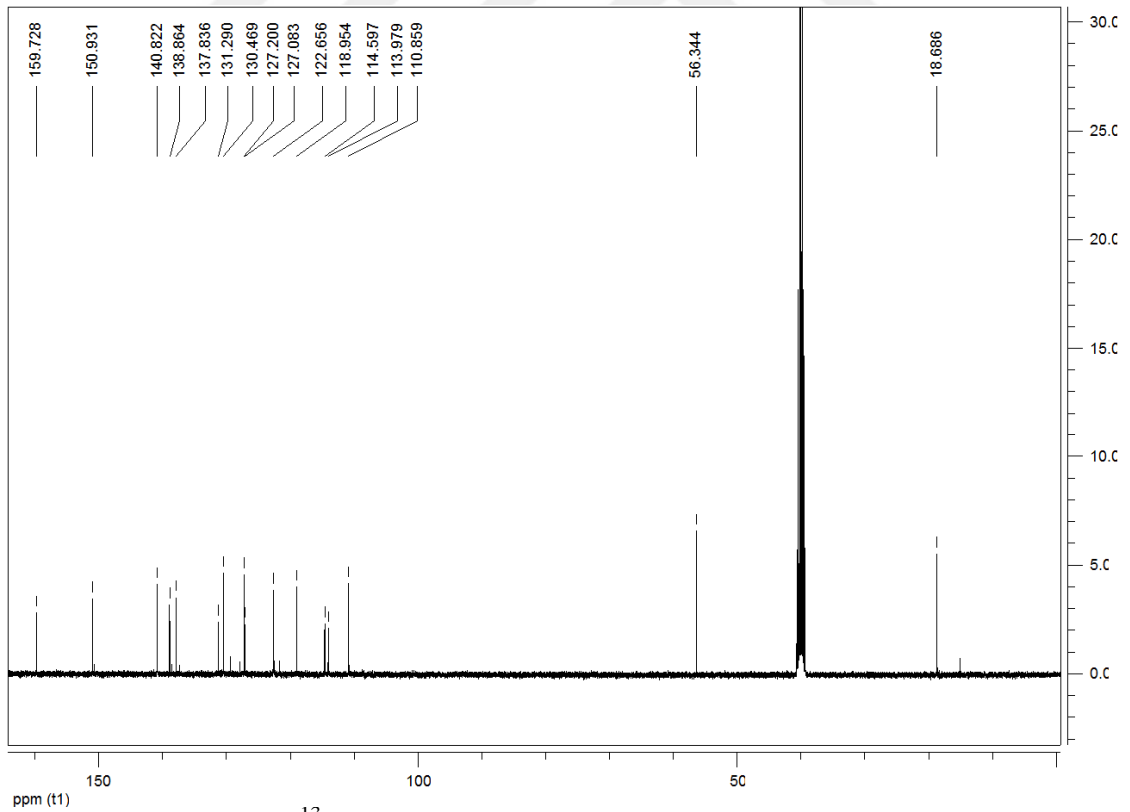
Şekil 77. Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 7'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,225\text{-}7,003$  aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, izoöjenole ait alifatik protonlar  $6,457\text{-}6,336$  ppm'de multiplet,  $1,861\text{-}1,847$  ppm'de bir dublet ve  $3,730$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 78).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal piklerini  $114,59$  ve  $113,97$  ppm'de görülmektedir (Şekil 79).

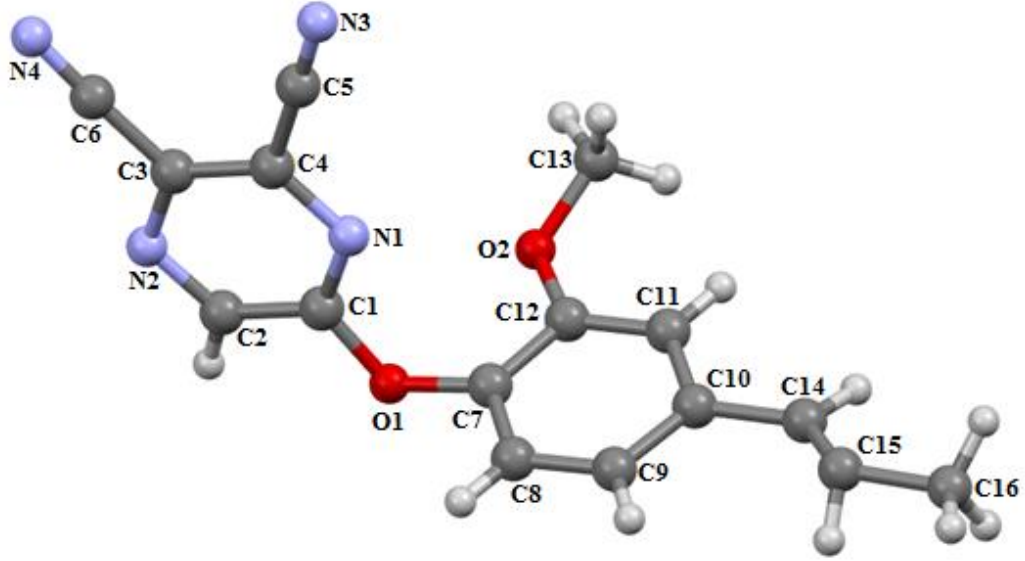


Şekil 78. Bileşik 7'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 79. Bileşik 7'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşik 7'nin tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 80' de görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1405991 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 7'de görülmektedir.



Şekil 80. Bileşik 7'nin kristal yapısı

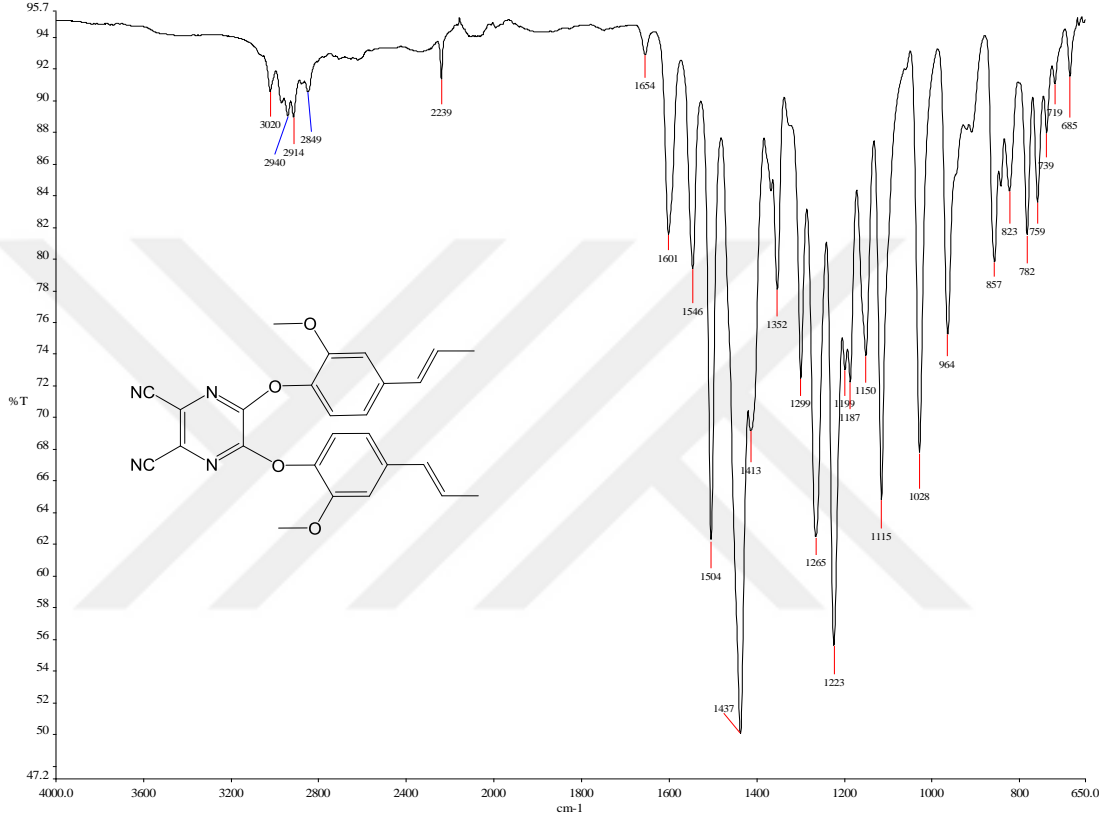
Bileşik 7 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki izoöjenol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Findik vd., 2011).

### 3.1.8. 5,6-bis(2-metoksi-4-prop-1-en-1-yl)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril (8)

**Tablo 8.** Bileşik 8'e ait deneysel ve spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{26}H_{22}N_4O_4$
M.A (g/mol)	454,49
E.N. (°C)	153-154
Verim (%)	87
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3020 (aromatik CH) 2972, 2914, 2849 (alifatik CH), 2239 (CN), 1654 (alifatik C=C), 1601, 1546, 1504 (aromatik C=C), 1264, 1223 (O-CH <sub>3</sub> ) 1115, 1028, 964, 782.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,247-7,243 (d, $J=1,6$ , 2H, Ar-H) 7,222 (s, 2H, Ar-H); 7,050-7,029 (d, $J=8,4$ , 2H, Ar-H); 6,407-6,386 (m, 4H, =CH); 3,784 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ); 1,867-1,853 (d, $J=5,6$ , 6H, CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	18,69; 56,44; 110,91; 114,07 (CN); 118,94; 122,73; 124,07; 127,22; 130,47; 137,87; 138,96; 150,85; 151,18

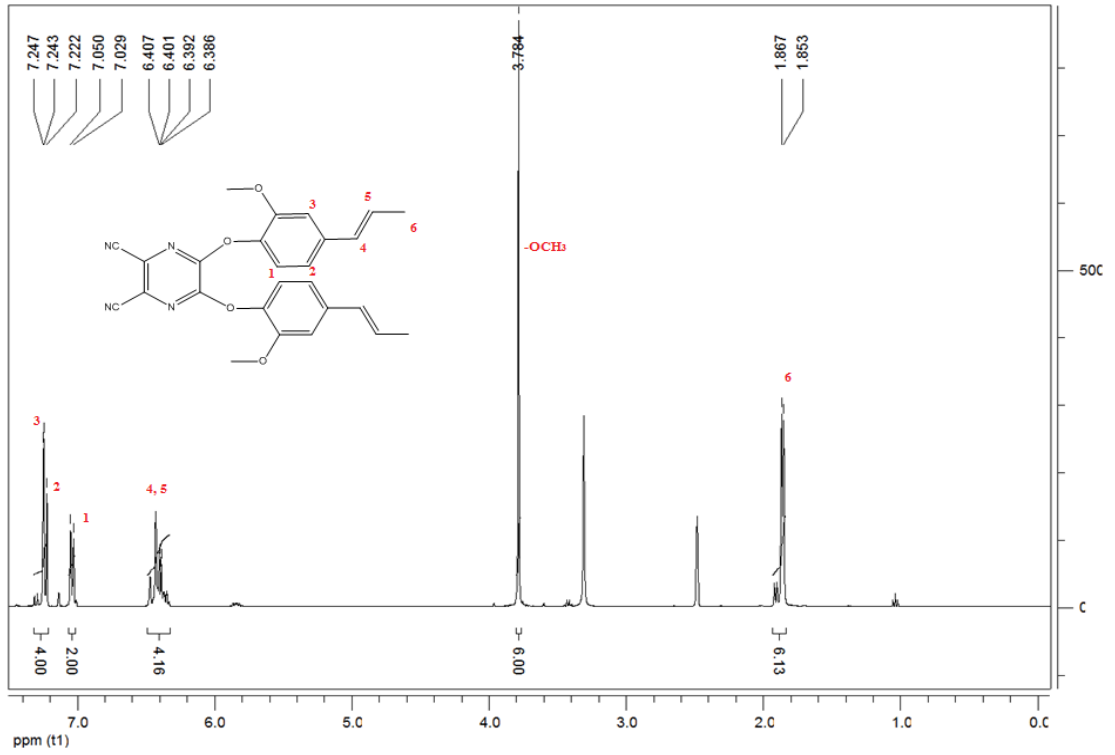
Bileşik 8'in FT-IR spektrumu incelendiğinde izoöjenol bileşiğine ait  $3510\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3020\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2972$ ,  $2914$ ,  $2849\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1654\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C,  $1601$ ,  $1546$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1264$ ,  $1223\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri ve  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin varlığı gözlenmiştir Şekil 81'de Bileşik 8'in FT-IR spektrumu verilmiştir.



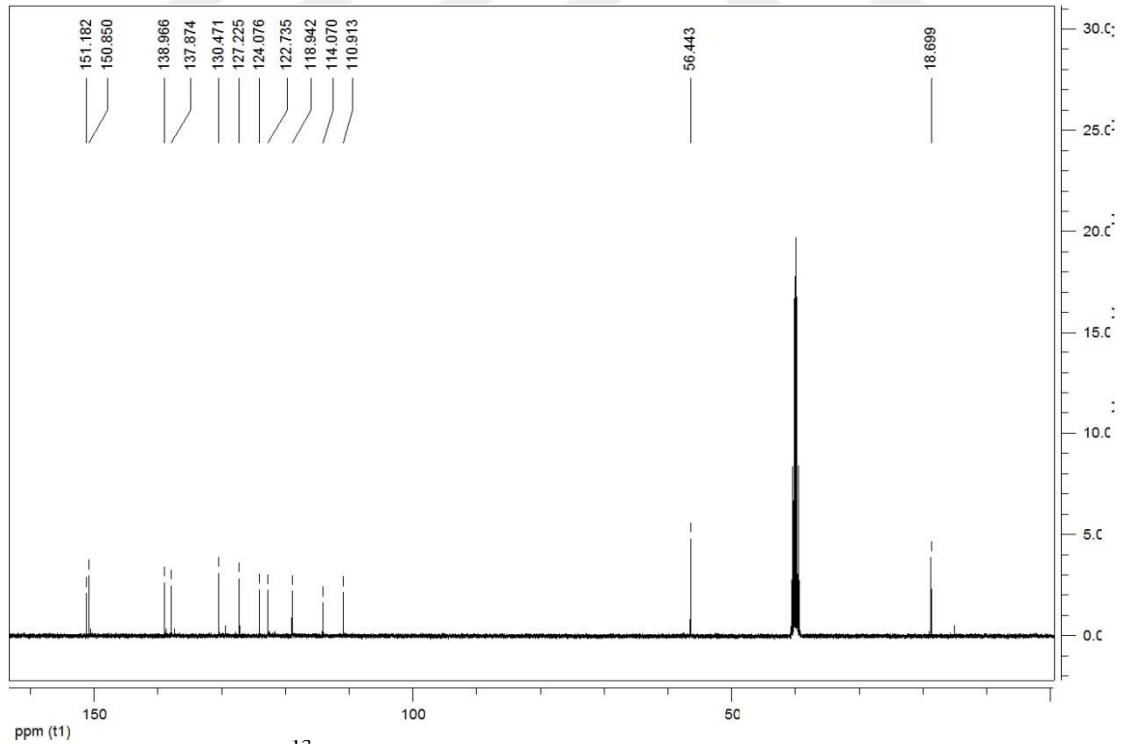
**Şekil 81.** Bileşik 8'in FT-IR spektrumu

Bileşik 8' in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,247$ - $7,029$  aralığında iki dublet ve bir singlet şeklinde, izoöjenole ait alifatik protonlar  $6,407$ - $6,386$  ppm de multiyet ve  $1,867$ - $1,853$  ppm'de dublet ve  $3,784$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 82).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu, moleküldeki toplam karbon atomu sayısıyla örtüşmektedir. Nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) karbonlarına ait sinyal pikini  $114,07$  ppm'de, yapıdaki  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait pik ise  $18,69$  ppm de görülmektedir (Şekil 83).



Şekil 82. Bileşik 8'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 83. Bileşik 8'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

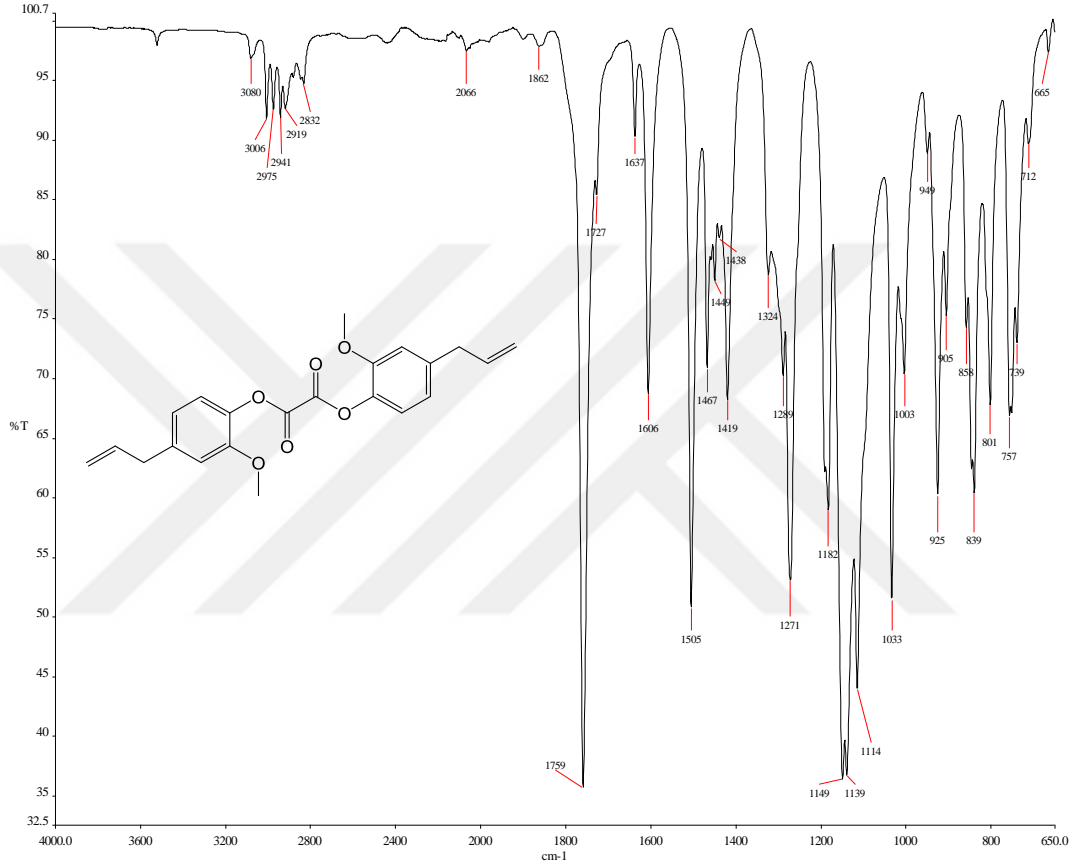
Bileşik 8 için elde edilen spektroskopik veriler literatürdeki izoöjenol çalışmalarındaki değerlerle uyum içindedir (Findik vd., 2011).

### 3.1.9. Bis(4-allil-2-metoksifenil)oksalat (9)

**Tablo 9.** Bileşik 9'a ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	
Kapalı Formül	$C_{22}H_{22}O_6$	Kapalı Formül	$C_{22}H_{22}O_6$
M.A (g/mol)	382,40	M.A (g/mol)	382,40
E.N. (°C)	89	Kristal Sistemi	Monoklinik
Verim (%)	90	Uzay Grubu	$P2_1/c$
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3080 (aromatik CH), 2957, 2941, 2832 (alifatik CH), 1759 (C=O), 1637 (alifatik C=C), 1606, 1505, 1467 (aromatik C=C), 1419, 1324, 1289, 1271 (O-CH <sub>3</sub> ), 1182, 1149, 1139, 1114, 1033, 925, 839, 757, 739.	$a$ (Å)	7,3800 (6)
		$b$ (Å)	8,9794 (5)
		$c$ (Å)	15,9826 (13)
		$\alpha$ (°)	90,00
		$\beta$ (°)	107,423 (6)
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,12-7,10 (2H, d, ArCH); 6,854-6,850 (2H, d, ArCH); 6,83-6,80 (2H, dd, ArCH); 6,01-5,94 (2H, q, =CH); 5,15-5,10 (2H, =CH <sub>2</sub> ); 3,85 (6H, s, OCH <sub>3</sub> ); 3,41-3,39 (2H, d, CH).	$\gamma$ (°)	90,00
		$V$ (Å <sup>3</sup> )	1010,54 (13)
		$Z$	2
		$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,257
		$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,09
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	155,11; 150,35; 140,11; 137,96; 136,78; 121,87; 120,71; 116,39; 112,96; 55,91; 40,07.	$\theta$ (°)	2,3-28,0
		Ölçülen yansımalar	5489
		Bağımsız yansımalar	1983
		$R_{int}$	0,025
		S	1,08
		R1/wR2	0,055/0,154
		$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,25/-0,30

Bileşik 9'un FT-IR spektrumu incelendiğinde öjenol bileşiğine ait  $3516\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3080$ ,  $3006\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2975$ ,  $2941$ ,  $2919$ ,  $2832\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1759\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1637\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1606$ ,  $1505\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1289$ ,  $1271\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri gözlenmiştir. Şekil 84'de bileşik 9'un FT-IR spektrumu verilmiştir.

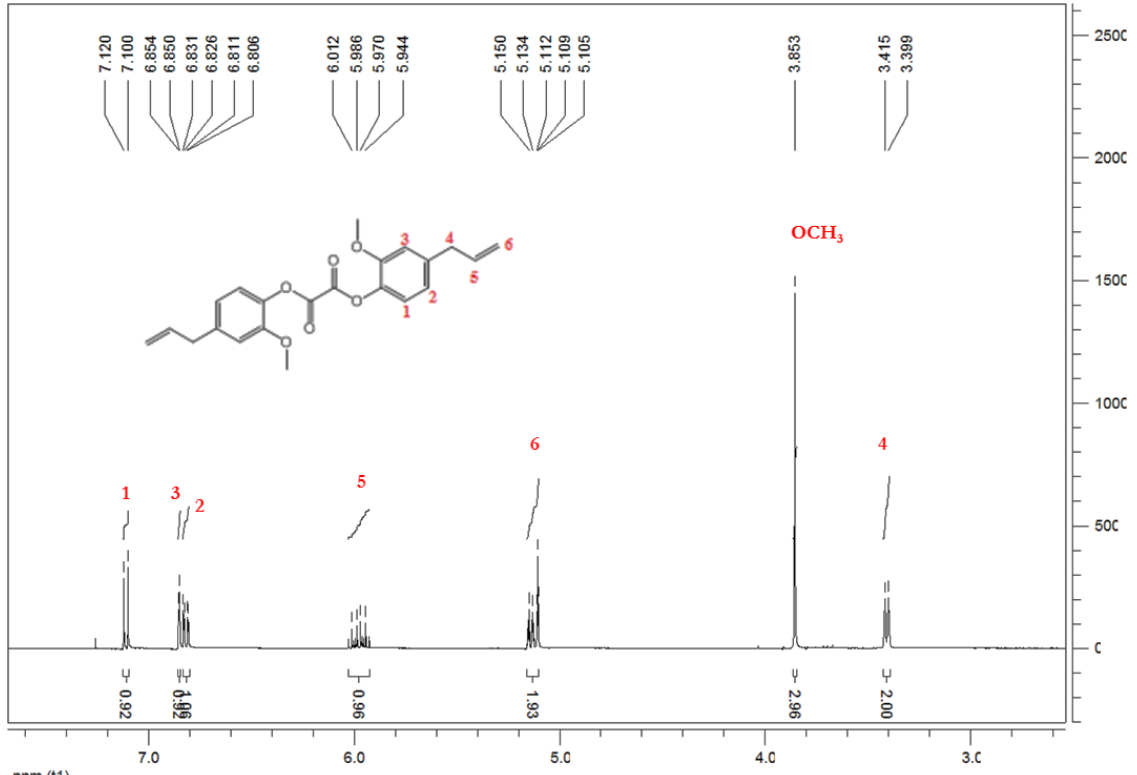


Şekil 84. Bileşik 9'un FT-IR spektrumu

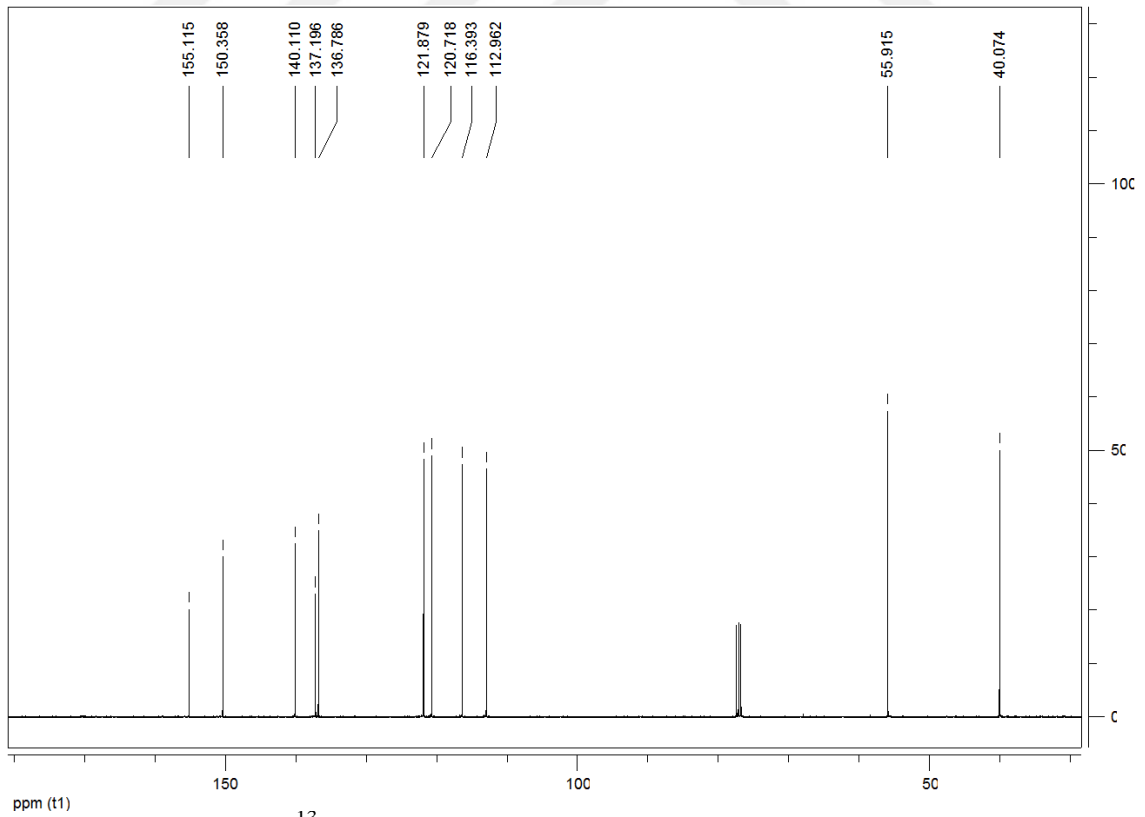
Bileşik 9'un  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,12-6,80$  aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, öjenole ait alifatik protonlar  $6,01-5,94$  ve  $5,15-5,10$  ppm'de iki multiplet,  $3,41-3,39$  ppm'de bir dublet ve  $3,85$  ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 85).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Karbonil (C=O) karbonlarına ait sinyal piki  $155,11$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 86).



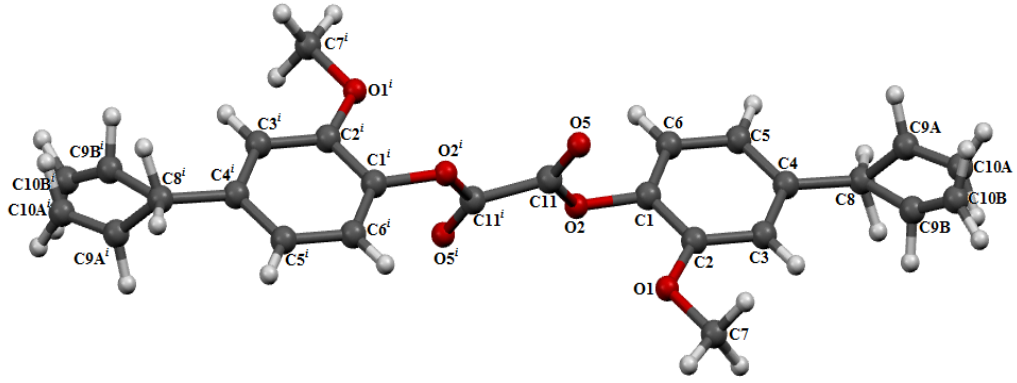


Şekil 85. Bileşik 9'un  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 86. Bileşik 9'un  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşik 9'un tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 87' de görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1033397 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 9'da görülmektedir.



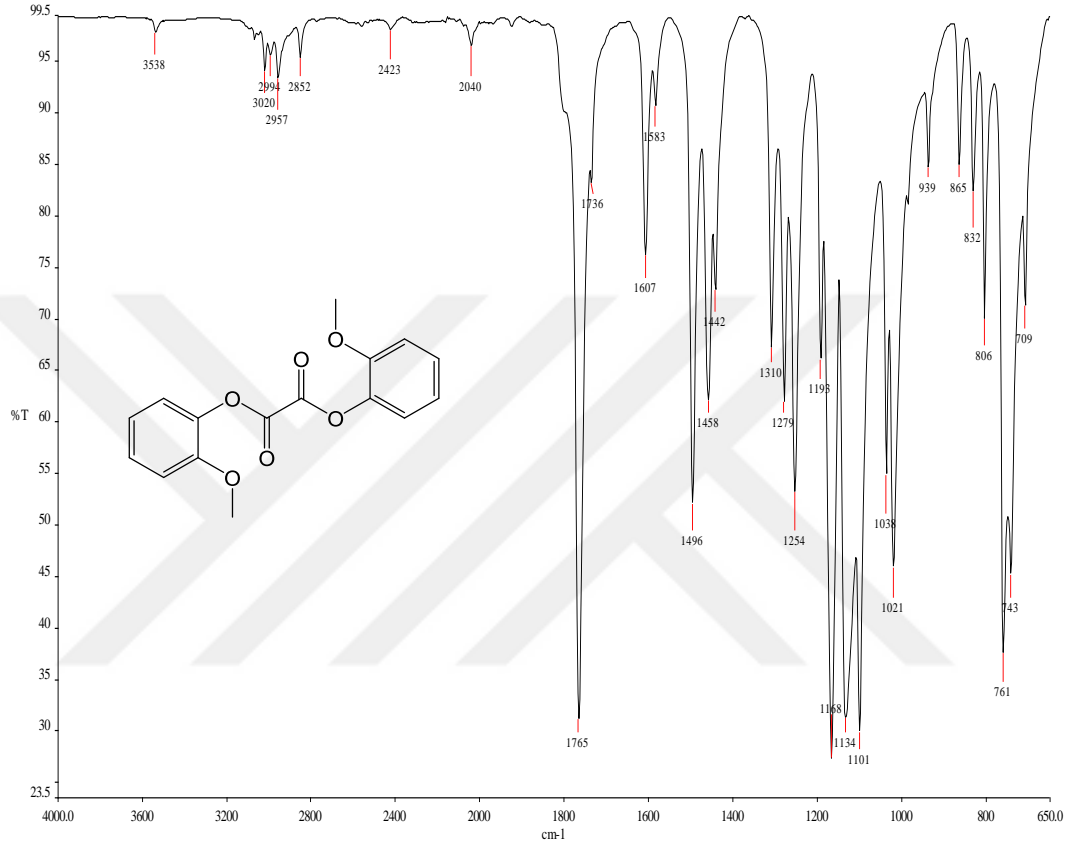
Şekil 87. Bileşik 9'un kristal yapısı

### 3.1.10. Bis(2-metoksifenil)oksalat (10)

**Tablo 10.** Bileşik 10'a ait deneysel ve spektral veriler

		Kristal Verileri	
Kapalı Formül	$C_{16}H_{14}O_6$	Kapalı Formül	$C_{16}H_{14}O_6$
M.A (g/mol)	302,27	M.A (g/mol)	302,27
E.N. (°C)	111	Kristal Sistemi	Ortorombik
Verim (%)	85	Uzay Grubu	$P_{bca}$
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3020 (aromatik CH), 2957, 2852 (alifatik CH), 1765 (C=O), 1607, 1496 (aromatik C=C), 1310, 1279, 1254 (O-CH <sub>3</sub> ), 1168, 1134, 1101, 1038, 1021, 761, 743.	$a$ (Å)	6,5426 (4)
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,30-7,25 (2H, m, ArCH); 7,21-7,19 (2H, m, ArCH); 7,04-6,97 (4H, m, ArCH); 3,87 (6H, s, OCH <sub>3</sub> ).	$b$ (Å)	14,3881 (9)
		$c$ (Å)	16,0042 (8)
		$\alpha$ (°)	90,00
		$\beta$ (°)	90,00
		$\gamma$ (°)	90,00
		$V$ (Å <sup>3</sup> )	1506,56 (15)
		$Z$	4
		$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,333
<sup>13</sup> C NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	154,90; 150,57; 138,91; 127,88; 122,18; 120,80; 112,66; 55,95.	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,10
		$\theta$ (°)	1,9-28,0
		Ölçülen yansımalar	11650
		Bağımsız yansımalar	1467
		$R_{int}$	0,058
		$S$	1,07
		R1/wR2	0,042/0,096
		$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,10/-0,10

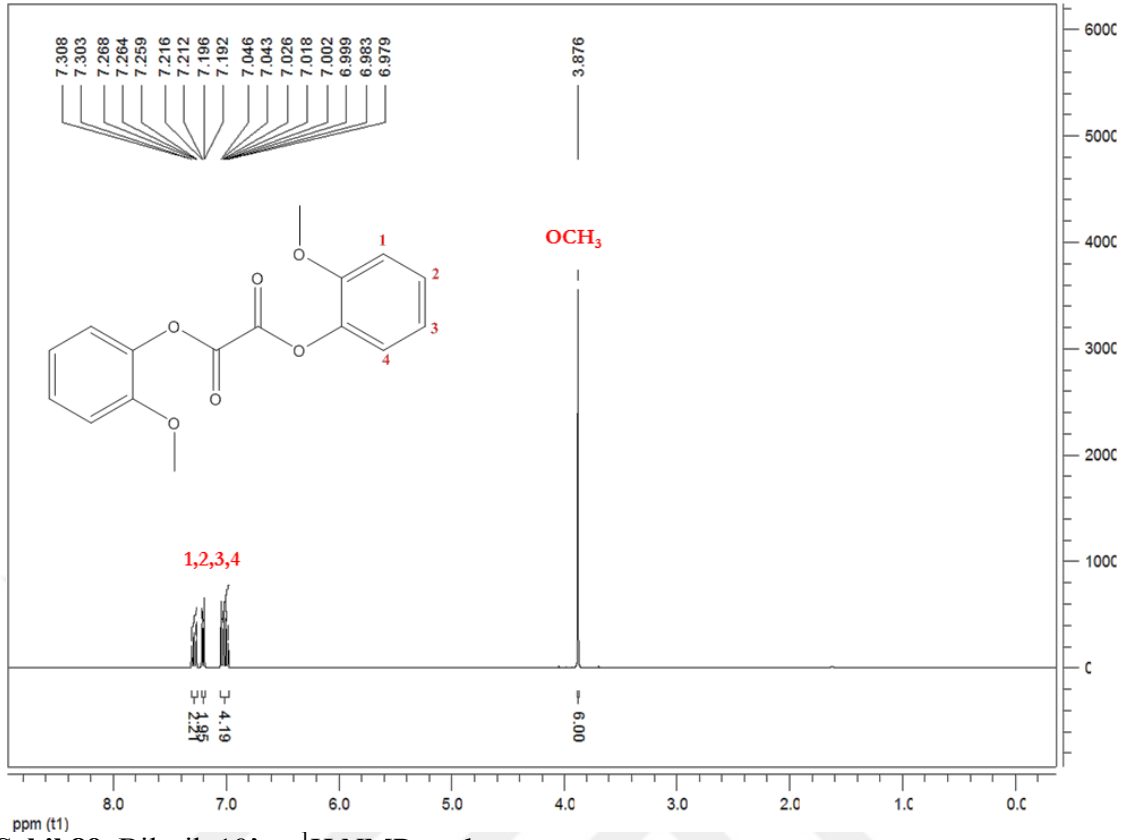
Bileşik 10'un FT-IR spektrumu incelendiğinde guaiakol bileşiğine ait  $3559\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolduğu,  $3020\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2994$ ,  $2957$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1765\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1607$ ,  $1583\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1279$ ,  $1254\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikleri gözlenmiştir. Şekil 88'de bileşik 10'un FT-IR spektrumu verilmiştir.



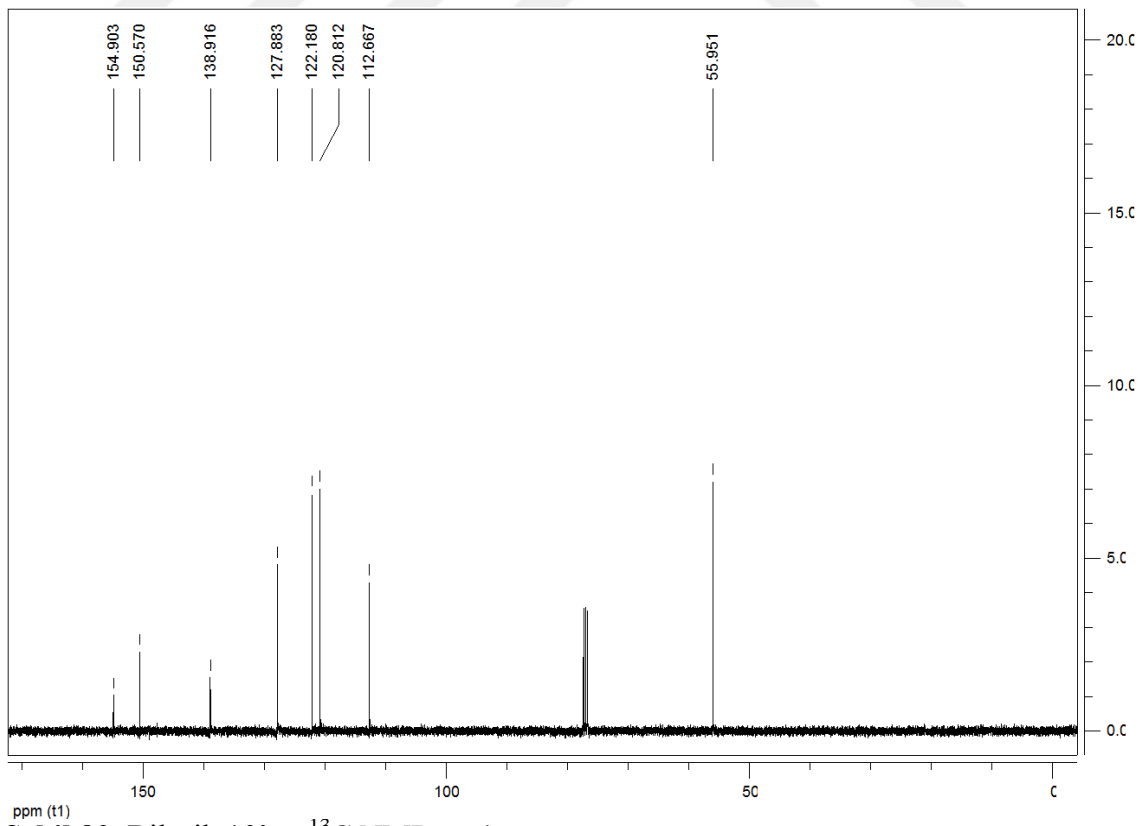
Şekil 88. Bileşik 10'un FT-IR spektrumu

Bileşik 10'un  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak  $7,30\text{-}6,97$  aralığında multipler ve  $3,87\text{ ppm}$ 'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 89).

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Karbonil (C=O) karbonlarına ait sinyal piki  $154,90\text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 90).

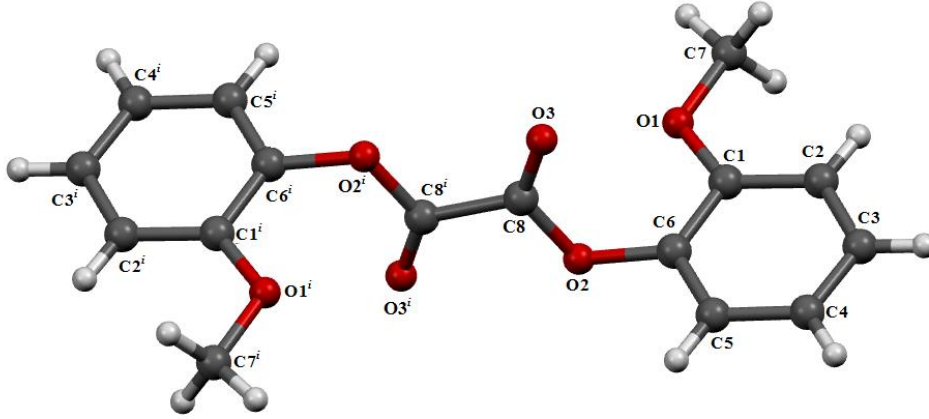


Şekil 89. Bileşik 10'nun <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 90. Bileşik 10'nun <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Bileşik 10'un tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristal yapısı ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 91'de görülmektedir. Bileşiğin kristal yapısından da görüldüğü gibi açık kimyasal yapısı önerilen yapıyla uyum içindedir. Kristalin CCDC numarası 1032474 dir, karakteristik kristal verileri Tablo 10'da görülmektedir.



Şekil 91. Bileşik 10'un kristal yapısı

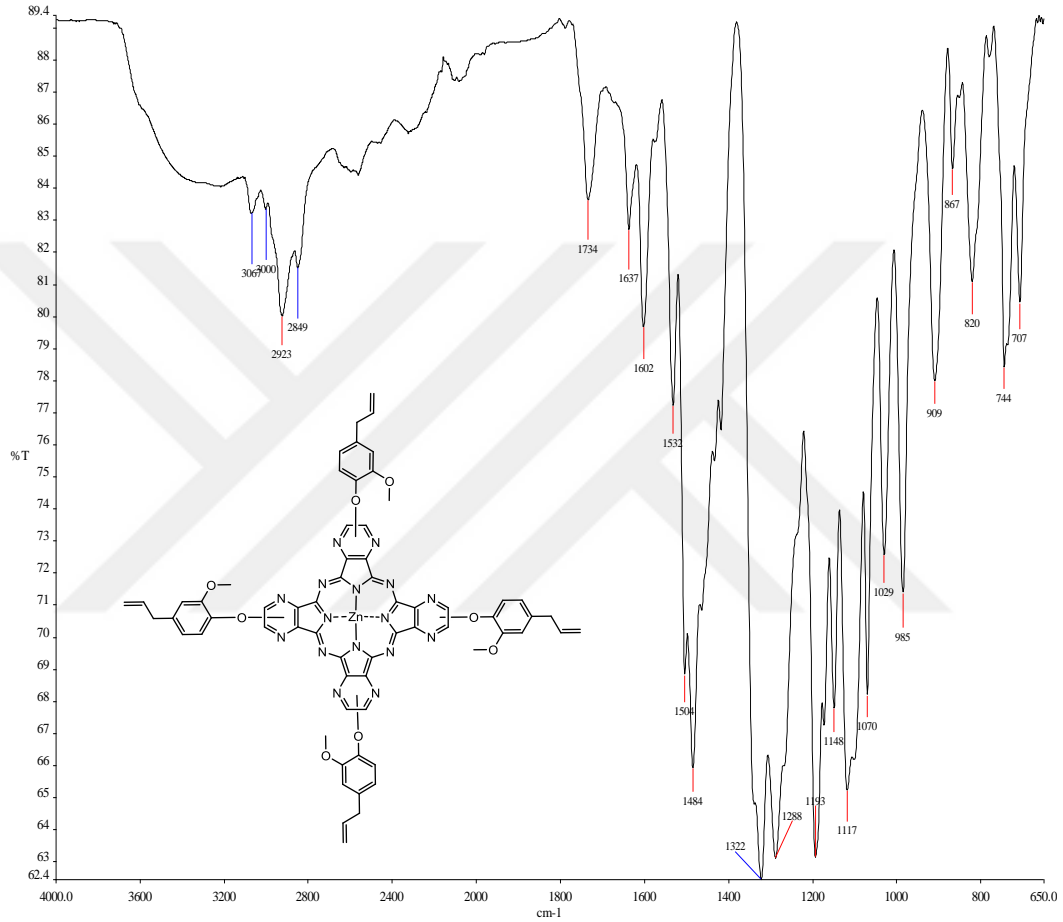
## 3.2. Azaftalosiyenin Bileşikleri

### 3.2.1. Bileşik 1a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

**Tablo 11.** Bileşik 1a'ya ait deneysel ve spektral veriler

<b>1a</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Zn$
M.A (g/mol)	1234,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	78
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067, (Aromatik CH) 2923, 2849 (Alifatik CH), 1637 (Alifatik C=C), 1602, 1532, 1504 (Aromatik C=C), 1484, 1419, 1322, 1288(O-CH <sub>3</sub> ), 1117, 985, 744.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,269 (s, 4H, Ar-H); 7,682-6,978 (m, 12H, Ar-H); 6,249-6,148 (m, 4H, CH); 5,332-5,223 (m, 8H, =CH <sub>2</sub> ); 3,780 (s, 12H, OCH <sub>3</sub> ); 3,625-3,570 (d, $J=22$ , 8H, -CH <sub>2</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	355, 576, 635.
MS: (m/z):	1234,30 [M] <sup>+</sup>

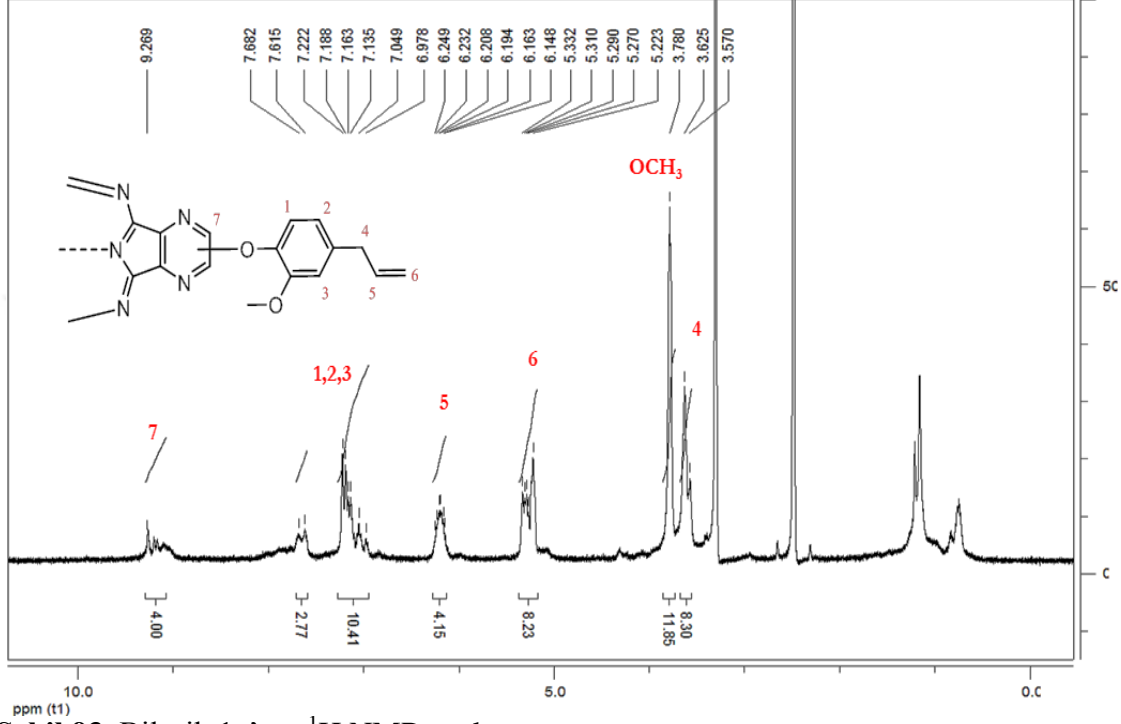
Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2923$ ,  $2849\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1637\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1602$ ,  $1532$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1322$ ,  $1288\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 92'de bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 92. Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu

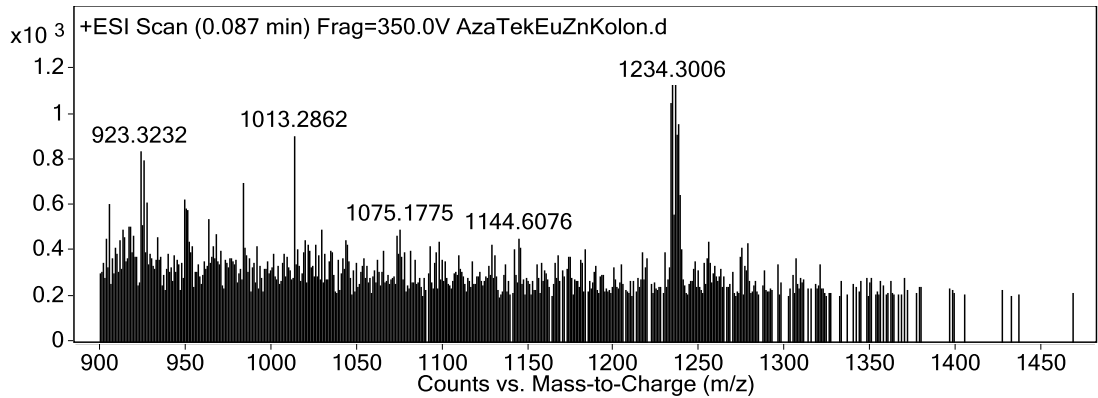


Bileşik 1a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,682-6,978 aralığında multipler şeklinde, öjenole ait alifatik protonlar 6,249-6,148 ve 5,332-5,223 ppm'de iki multipler, 3,625-3,570 ppm'de bir dublet ve 3,780 ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 93).



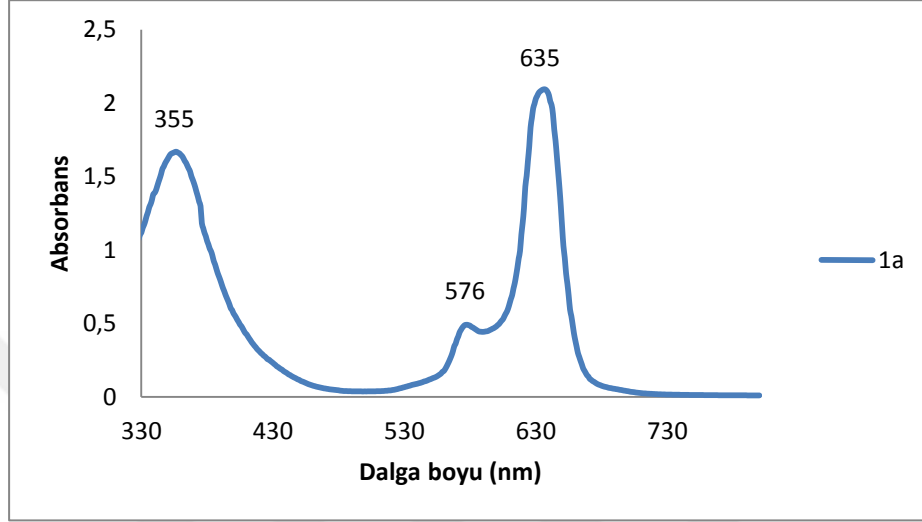
Şekil 93. Bileşik 1a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 1a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1234,30  $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 94).



Şekil 94. Bileşik 1a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 1a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 635 nm'de bir Q bandı 576 nm'de bir omuz ve 355 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 95).



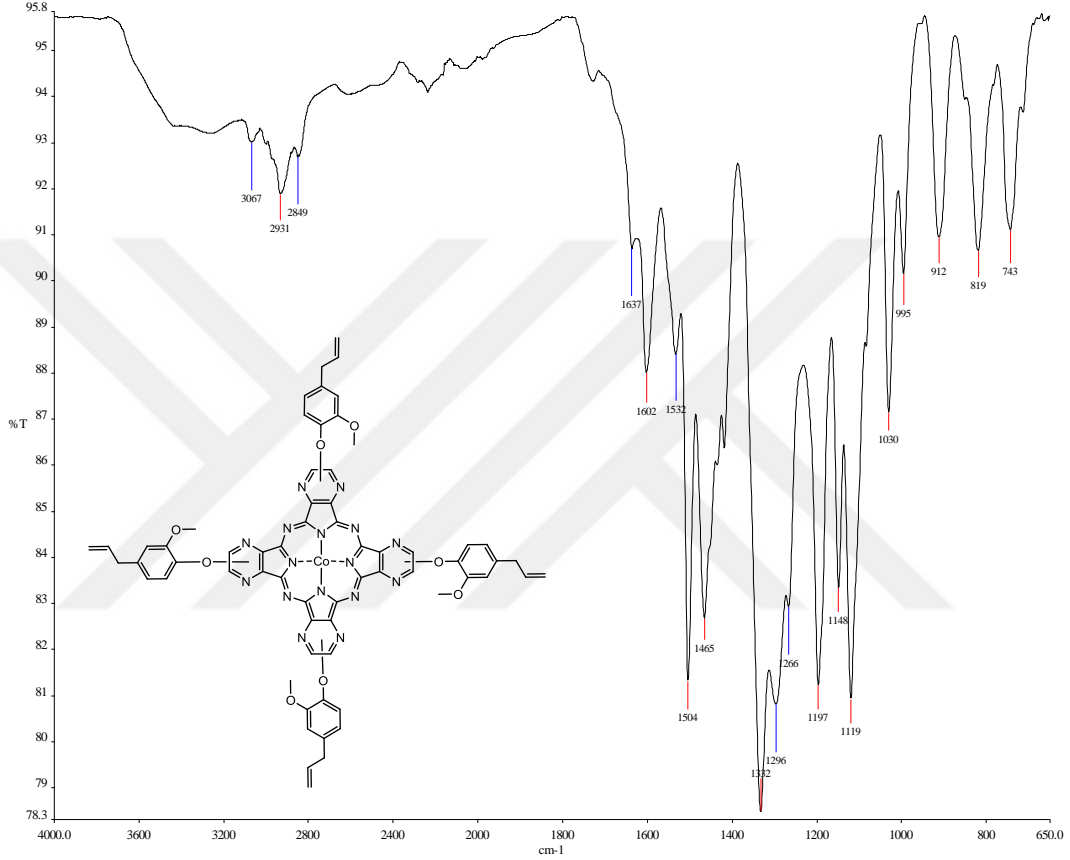
Şekil 95. Bileşik 1a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.2. Bileşik 1b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 12. Bileşik 1b'ye ait deneysel ve spektral veriler

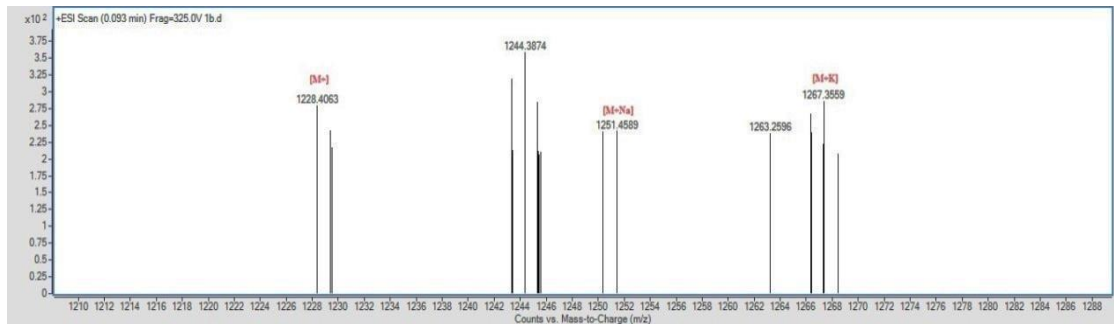
<b>1b</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Co$
M.A (g/mol)	1228,1
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	65
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067, (Aromatik CH) 2931, 2849 (Alifatik CH), 1637 (Alifatik C=C), 1602, 1532, 1504 (Aromatik C=C), 1465, 1332, 1296 (O-CH <sub>3</sub> ) 1266, 1197, 1148, 1119, 1030, 995, 912, 819, 743.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	350, 560, 614.
MS: (m/z):	1228,40 [M] <sup>+</sup> , 1251,45 [M+Na], 1267,35 [M+K]

Bileşik 1b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2931$ ,  $2849\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1637\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1602$ ,  $1532$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1332$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 96'de bileşik 1b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



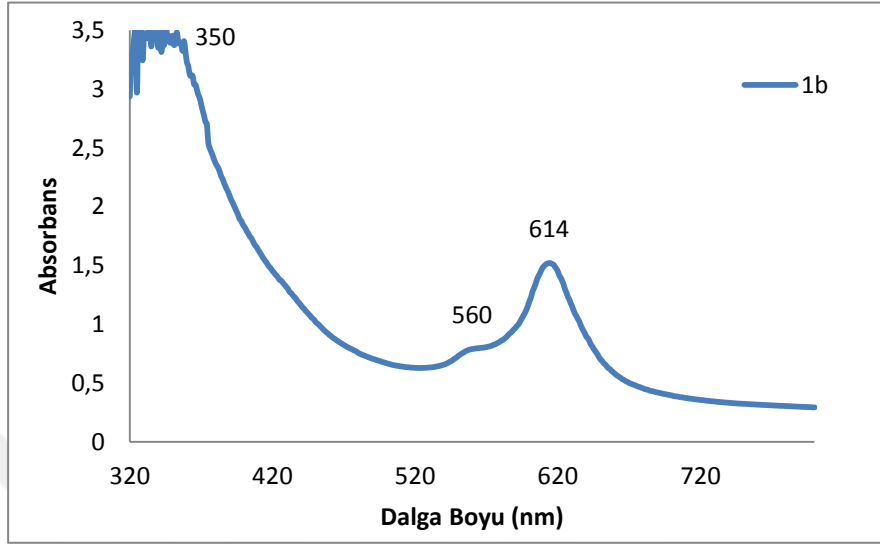
Şekil 96. Bileşik 1b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 1b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1228,40$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 97) .



Şekil 97. Bileşik 1b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 1b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 614 nm'de bir Q bandı 560 nm'de bir omuz ve 350 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 98).



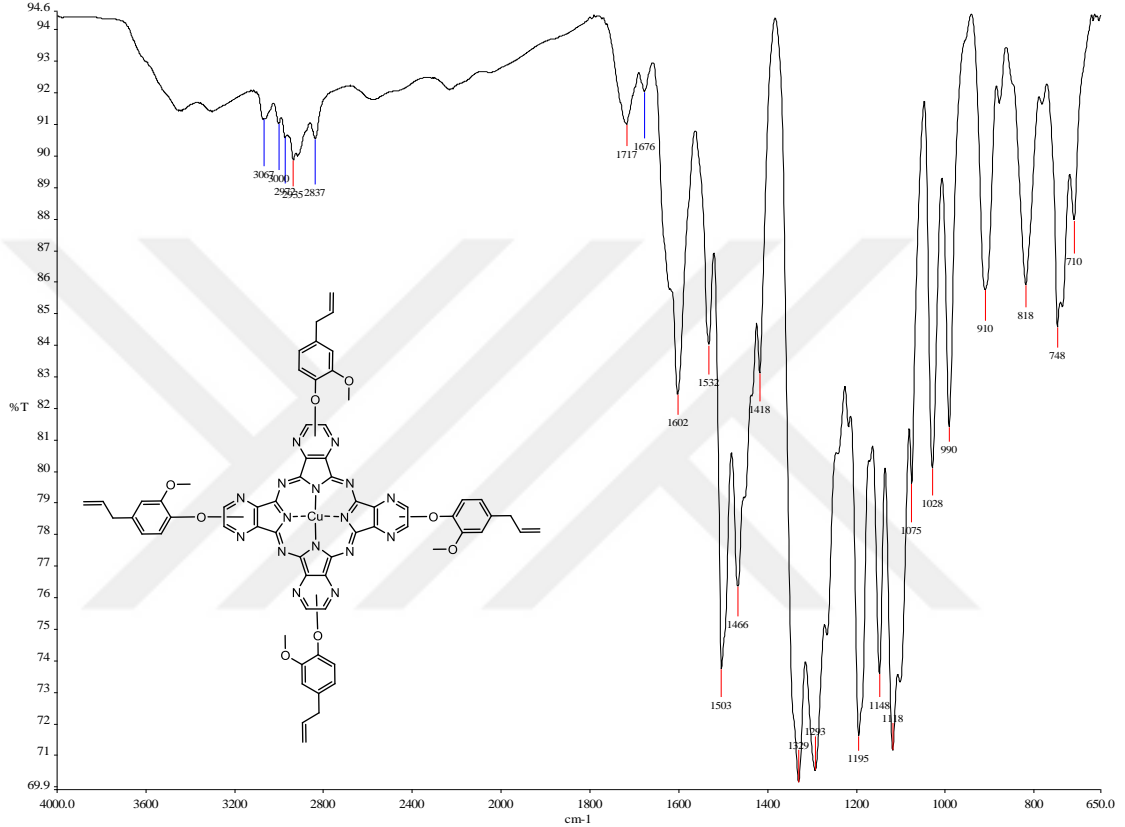
Şekil 98. Bileşik 1b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.3. Bileşik 1c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 13. Bileşik 1c'ye ait deneysel ve spektral veriler

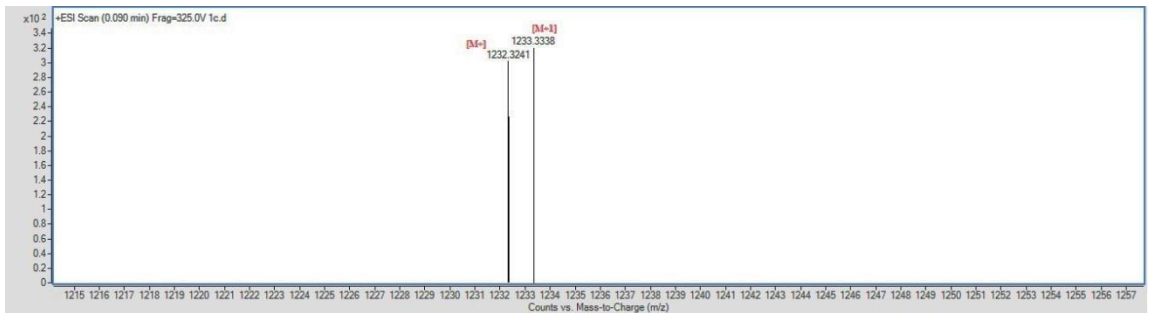
<b>1c</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Cu$
M.A (g/mol)	1232,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	71
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067, 3000 (Aromatik CH) 2972, 2935, 2837 (Alifatik CH), 1676 (Alifatik C=C), 1602, 1532, 1503 (Aromatik C=C), 1466, 1418, 1329, 1293 (O-CH <sub>3</sub> ), 1195, 1148, 1118, 1028, 990, 910, 818, 748.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	340, 573, 628.
MS: (m/z):	1232,32 [M] <sup>+</sup> , 1233,33 [M+1].

Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2972$ ,  $2935$ ,  $2837\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1676\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1602$ ,  $1532$ ,  $1503\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1329$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 99'de bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



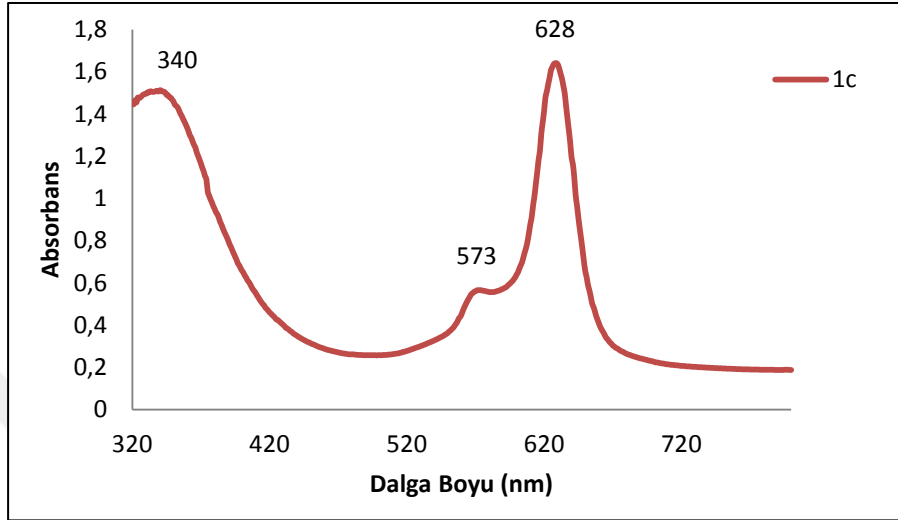
Şekil 99. Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 1c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1232,32$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 100) .



Şekil 100. Bileşik 1c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 1c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 628 nm'de bir Q bandı 573 nm'de bir omuz ve 340 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 101).



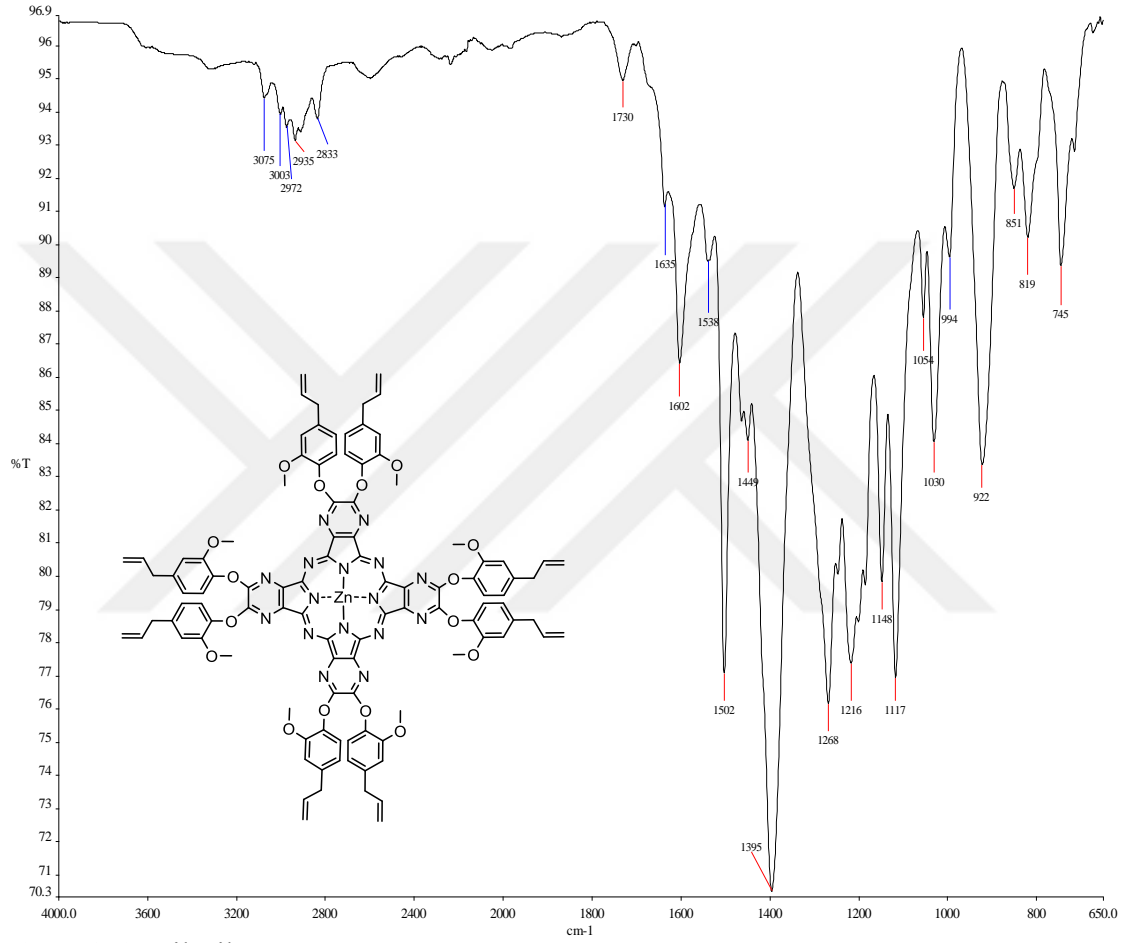
Şekil 101. Bileşik 1c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.4. Bileşik 2a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 14. Bileşik 2a'ya ait deneysel ve spektral veriler

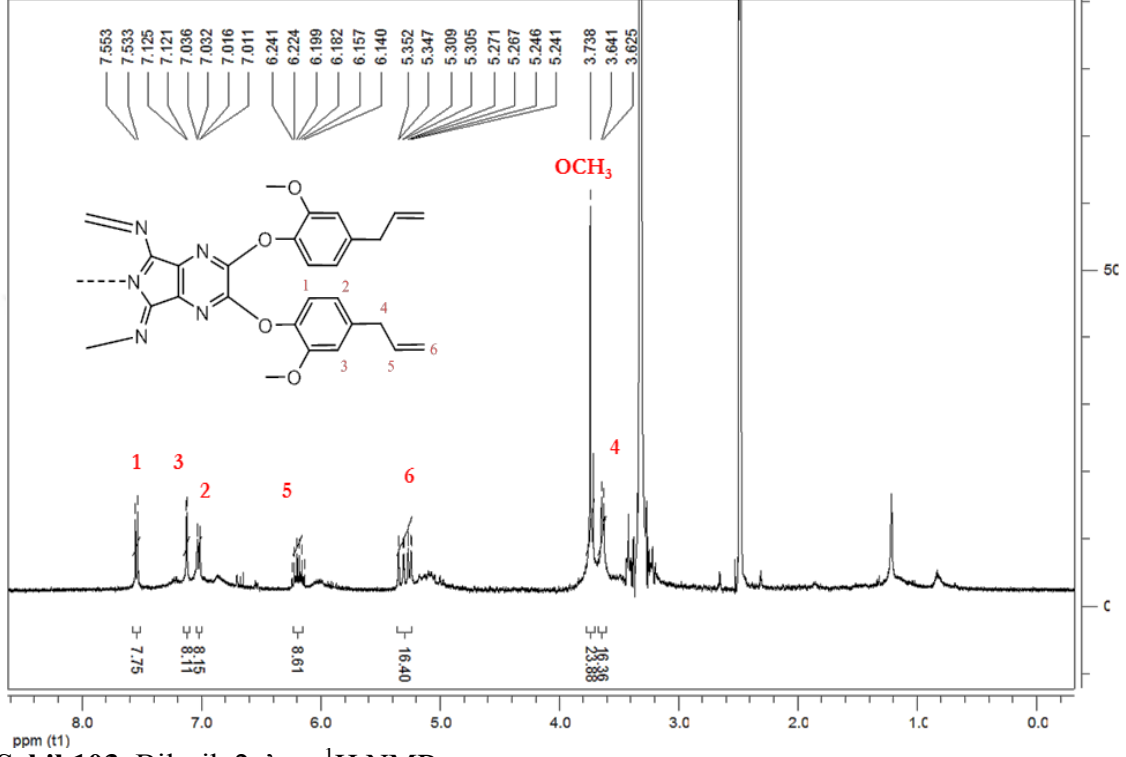
<b>2a</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Zn$
M.A (g/mol)	1883,3
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	75
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3071, 3007 (Aromatik CH) 2968, 2935, 2837 (Alifatik CH), 1635 (Alifatik C=C), 1602, 1538, 1502 (Aromatik C=C), 1395, 1268, 1216 (O-CH <sub>3</sub> ) 1117, 922, 745.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,553-7,533 (d, $J=8$ , 4H, Ar-H) 7,125-7,121 (d, $J=1,6$ , 4H, Ar-H); 7,036-7,016 (dd, $J=1,6$ , $J=2$ , 4H, Ar-H); 6,241-6,140 (m, 8H, CH), 5,352-5,241 (m, 16H, =CH <sub>2</sub> ); 3,738 (s, 24H, OCH <sub>3</sub> ); 3,641-3,625 (d, $J=6,4$ , 16H, -CH <sub>2</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	365, 574, 630.
MS: (m/z):	1882,94 [M] <sup>+</sup> .

Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde bileşik 2'ye ait  $2234\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu  $3071, 3007\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2968, 2935, 2837\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1635\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1602, 1538, 1502\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1268, 1216\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 102'de bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



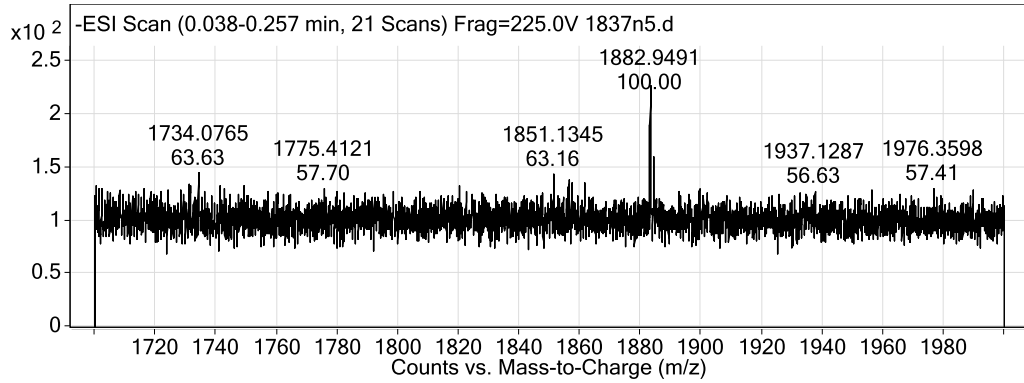
Şekil 102. Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu

Bileşik 2a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,553-7,016 aralığında iki dublet ve bir dubletin dubleti şeklinde, öjenole ait alifatik protonlar 6,241-6,140 ve 5,352-5,241 ppm'de iki multiplet, 3,641-3,625 ppm'de bir dublet ve 3,738 ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 103).



Şekil 103. Bileşik 2a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

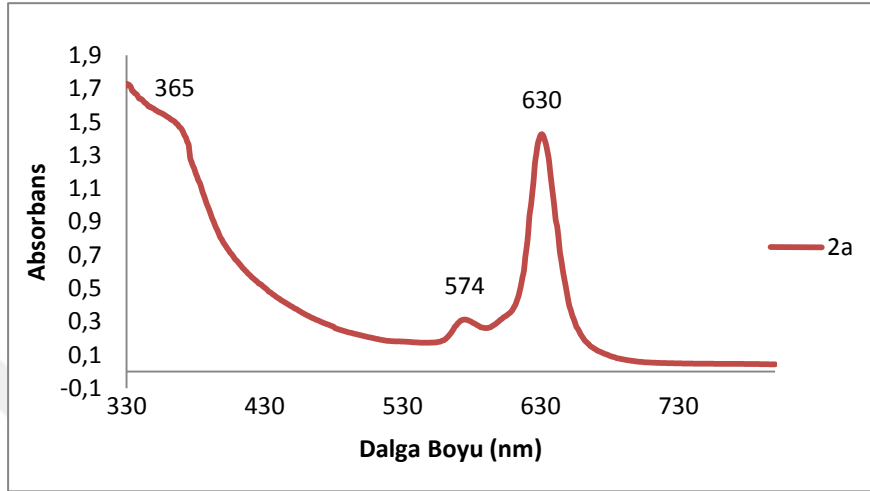
Bileşik 2a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1882,95  $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 104).



Şekil 104. Bileşik 2a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)



Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 630 nm'de bir Q bandı 574 nm'de bir omuz ve 365 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 105).



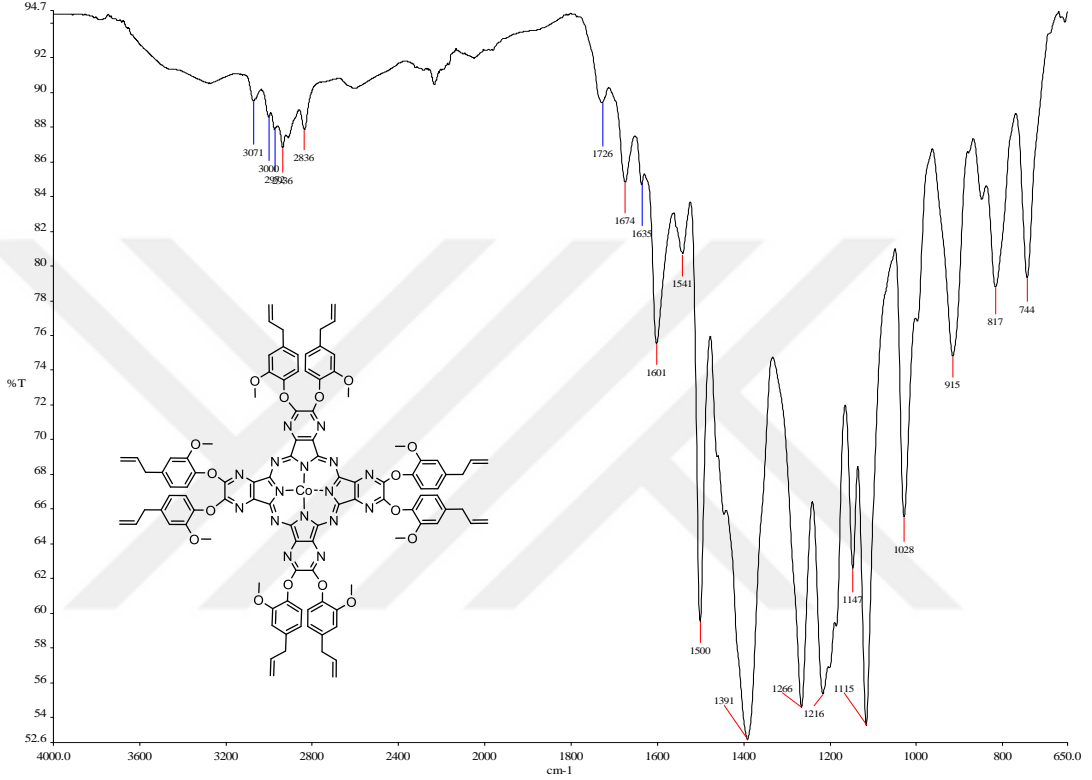
Şekil 105. Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.5. Bileşik 2b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

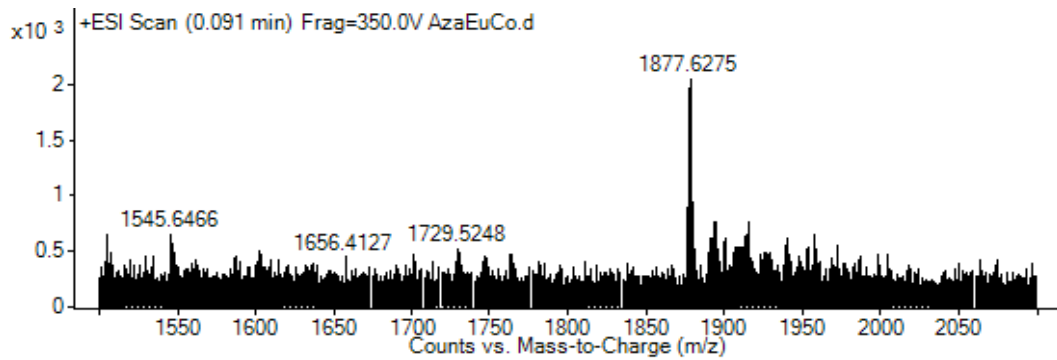
Tablo 15. Bileşik 2b'ye ait deneysel ve spektral veriler

<b>2b</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Co$
M.A (g/mol)	1876,7
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	72
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3071, 3000 (Aromatik CH) 2993, 2726, 2836 (Alifatik CH), 1674, 1635 (Alifatik C=C), 1601, 1541, 1500 (Aromatik C=C), 1391, 1266, 1216 (O-CH <sub>3</sub> ) 1115, 1028, 915, 744.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	368, 557, 609.
MS: (m/z):	1877,62 [M+1].

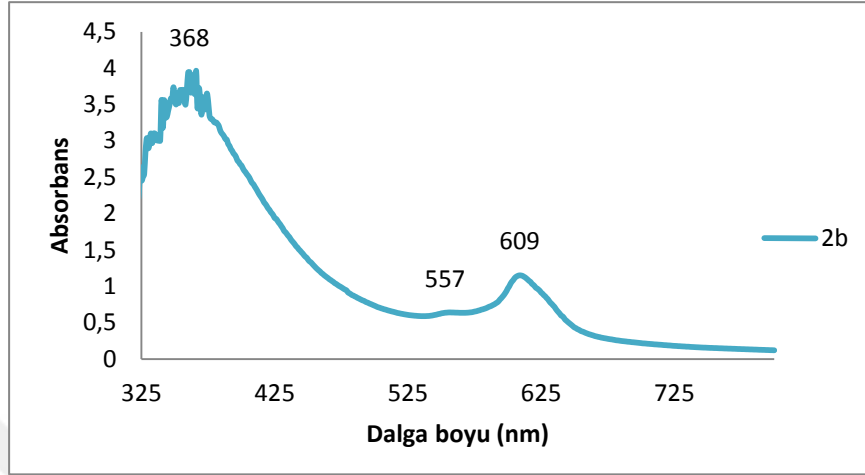
Bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde bileşik 2'ye ait  $2234\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu  $3071$ ,  $3000\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2993$ ,  $2726$ ,  $2836\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1635\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1601$ ,  $1541$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1266$ ,  $1216\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 106'de bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Bileşik 2b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1877,62$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 107).



Bileşik 2b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 609 nm'de bir Q bandı 557 nm'de bir omuz ve 368 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 108)



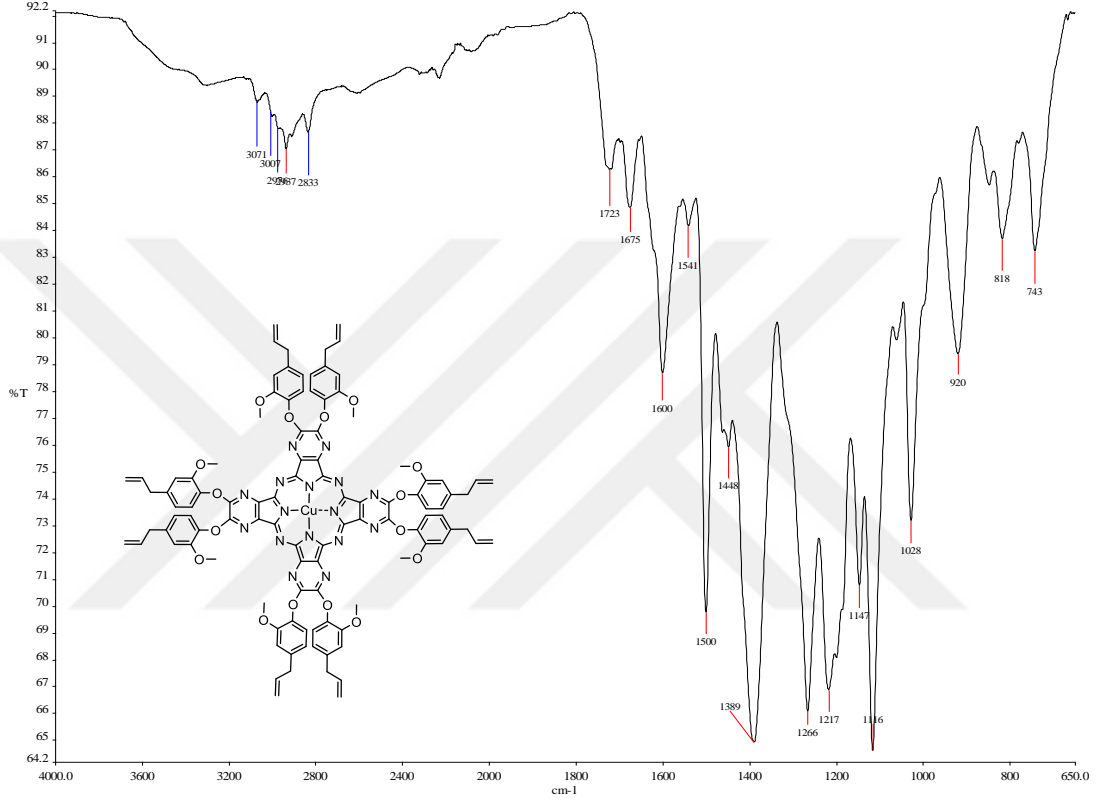
Şekil 108. Bileşik 2b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.6. Bileşik 2c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 16. Bileşik 2c'ye ait deneysel ve spektral veriler

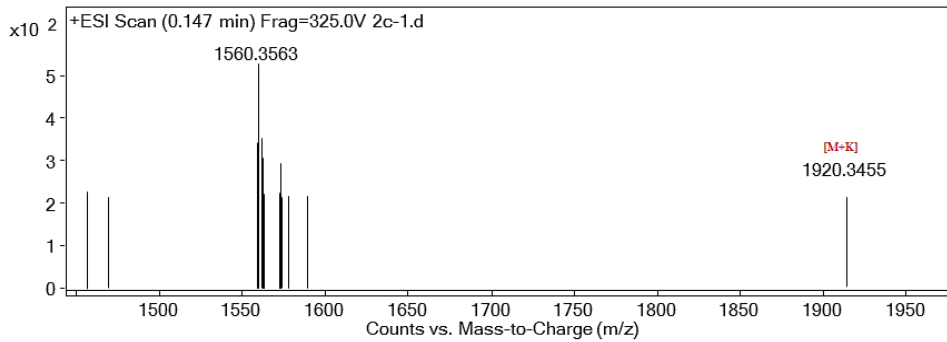
<b>2c</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Cu$
M.A (g/mol)	1881,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	78
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3071, 3007 (Aromatik CH) 2976, 2737, 2833 (Alifatik CH), 1675 (Alifatik C=C), 1600, 1541, 1500 (Aromatik C=C), 1448, 1389, 1266, 1217 (O-CH <sub>3</sub> ) 1116, 1028, 920, 743.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	346, 570, 624.
MS: (m/z):	1920,34 [M+K]

Bileşik 2c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde bileşik 2'ye ait  $2234\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu  $3071$ ,  $3007\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2976$ ,  $2737$ ,  $2833\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1675\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1600$ ,  $1541$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1266$ ,  $1217\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 109'de bileşik 2c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



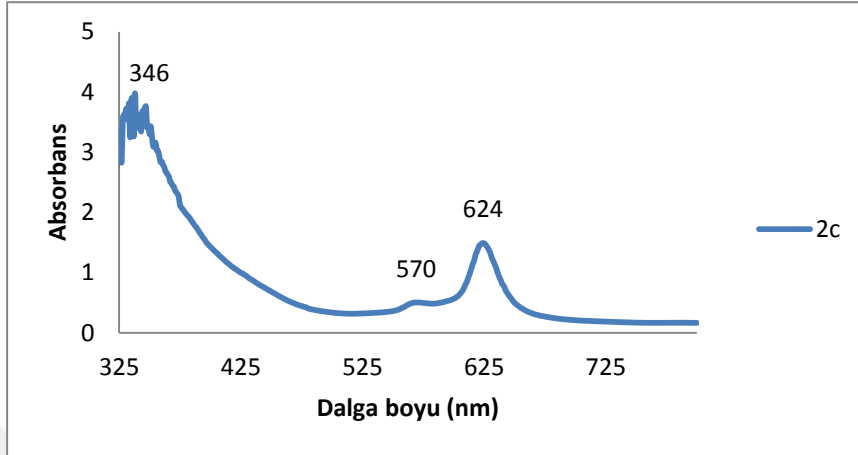
Şekil 109. Bileşik 2c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 2c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1920,34$   $[\text{M}+\text{K}]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 110).



Şekil 110. Bileşik 2c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 2c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 624 nm'de bir Q bandı 570 nm'de bir omuz ve 346 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 111).



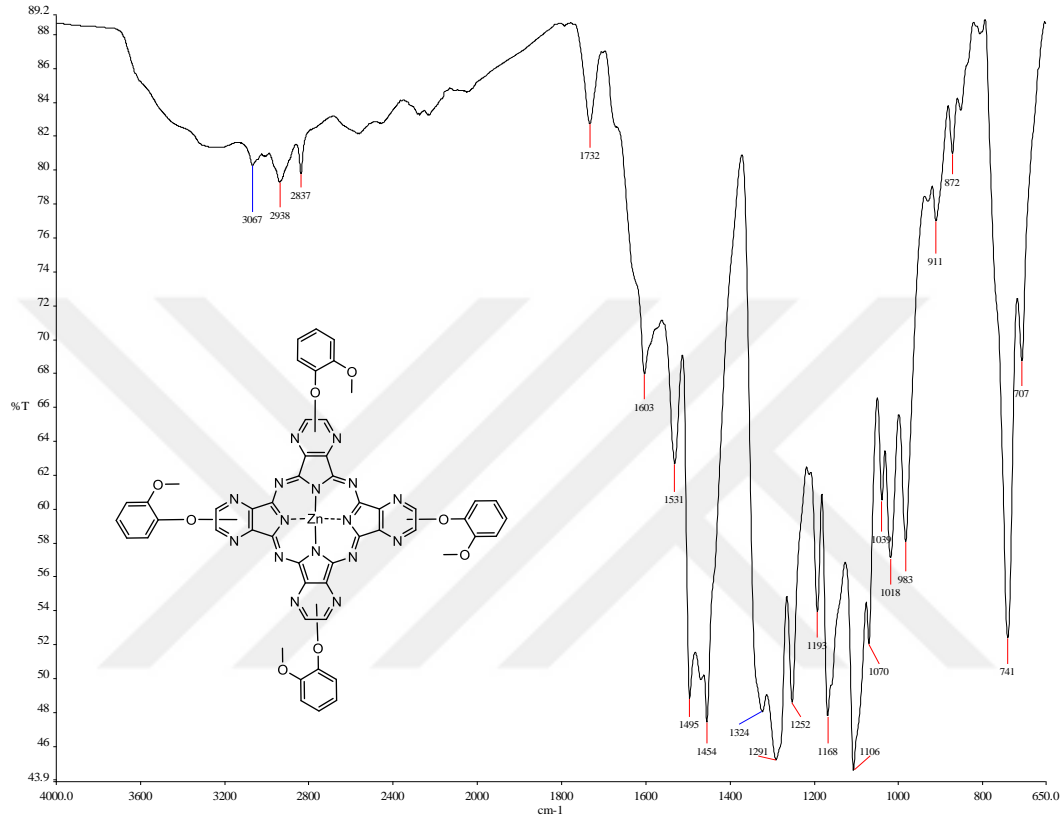
Şekil 111. Bileşik 2c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.7. Bileşik 3a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 17. Bileşik 3a'ya ait deneysel ve spektral veriler

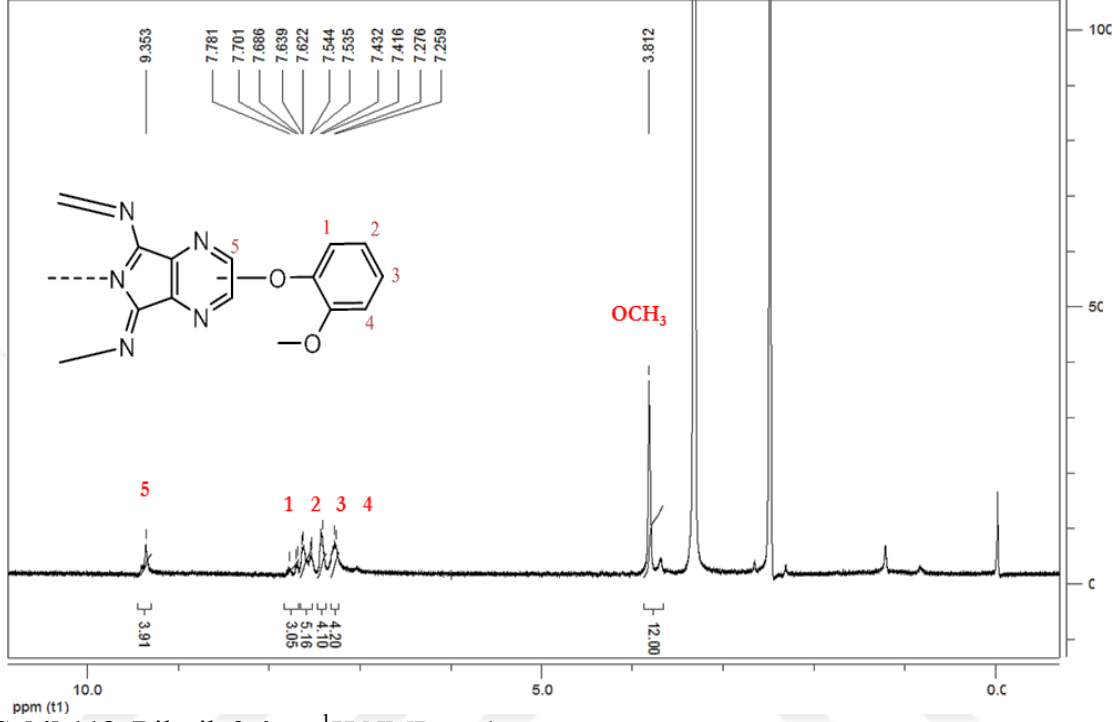
<b>3a</b>	
Kapalı Formül	$C_{52}H_{32}N_{16}O_8Zn$
M.A (g/mol)	1074,3
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	76
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067 (Aromatik CH) 2938, 2837 (Alifatik CH) 1603, 1531 (Aromatik C=C), 1495, 1454, 1324, 1291 (O-CH <sub>3</sub> ), 1252, 983, 741.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,353 (s, 4H, Ar-H); 7,781-7,259 (m, 16H, Ar-H); 3,812 (s, 12H, OCH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	357, 576, 636.
MS: (m/z):	1075,20 [M+1].

Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 3'e ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2938, 2837\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1603, 1531, \text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1324, 1291\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 112'de bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.

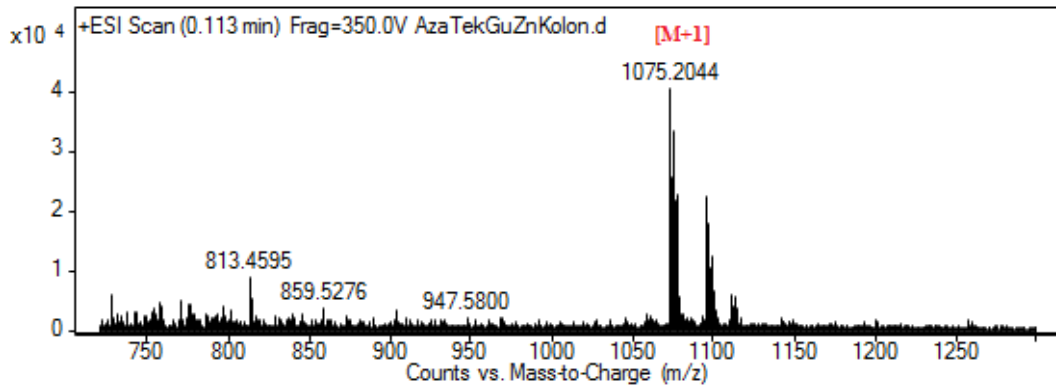


Şekil 112. Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu

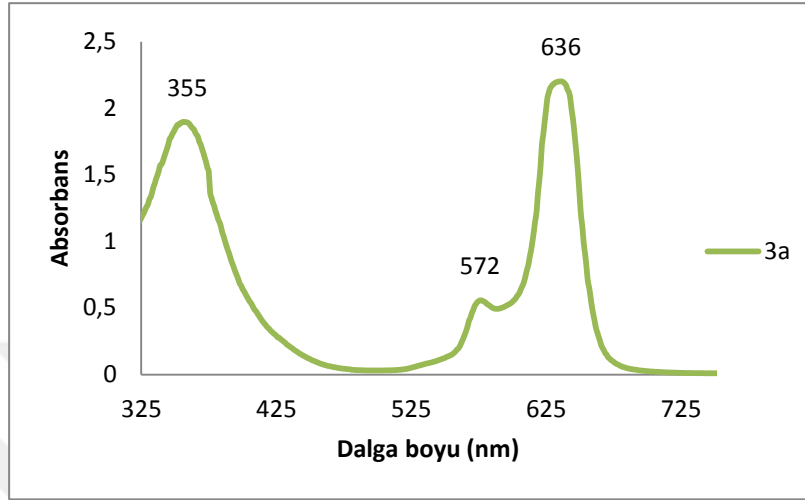
Bileşik 3a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 9,353 ppm de bir singlet, 7,781-7,259 ppm aralığında multipler şeklinde, 3,812 ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 113).



Bileşik 3a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1075,20 [M+1] moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 114).



Bileşik 3a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 636 nm'de bir Q bandı 576 nm'de bir omuz ve 357 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 115).



Şekil 115. Bileşik 3a'nın UV/Vis spektrumu

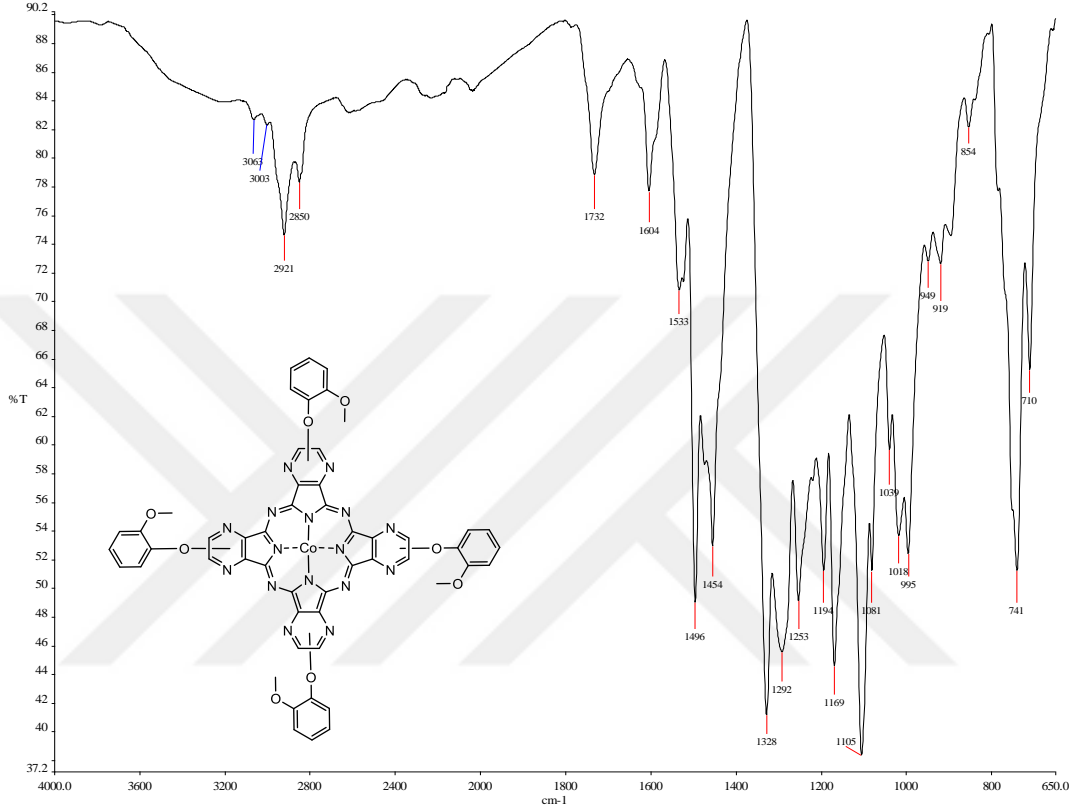
### 3.2.8. Bileşik 3b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 18. Bileşik 3b'ye ait deneysel ve spektral veriler

<b>3b</b>	
Kapalı Formül	$C_{52}H_{32}N_{16}O_8Co$
M.A (g/mol)	1067,2
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	72
FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	3063, 3003 (Aromatik CH) 2921, 2850 (Alifatik CH) 1604, 1533 (Aromatik C=C), 1496, 1454, 1328, 1292 (O-CH <sub>3</sub> ), 1253, 1169, 1105, 995, 741.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	340, 558, 613.
MS: (m/z):	1068,18 [M+1]; 1090,19 [M+Na]

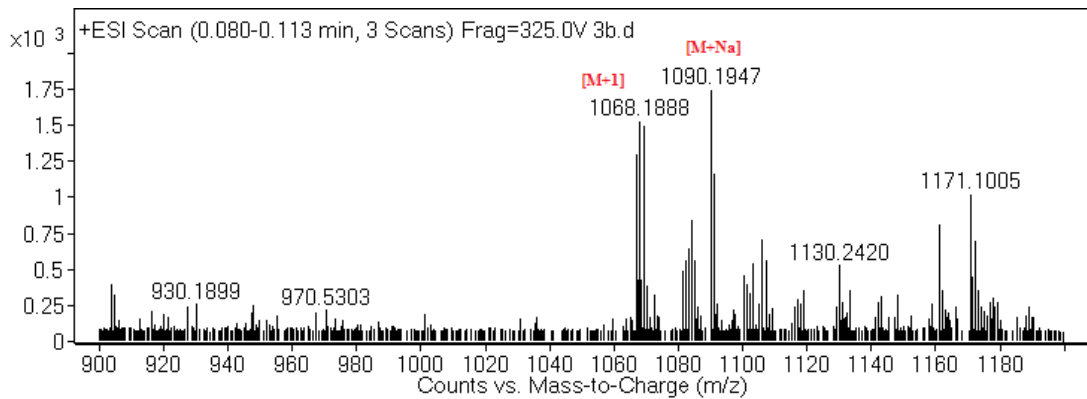


Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 3'e ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3063$ ,  $3003\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2921$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1604$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1328$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 116'de Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



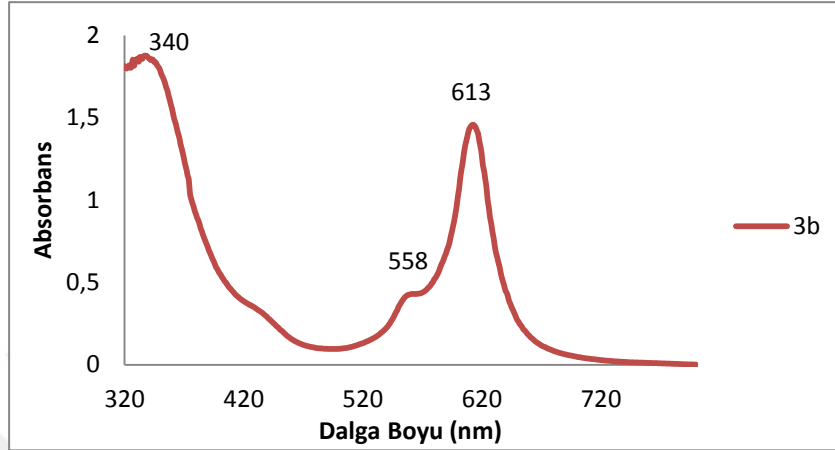
Şekil 116. Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 3b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1068,18$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir.(Şekil 117)



Şekil 117. Bileşik 3b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 3b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 613 nm'de bir Q bandı 558 nm'de bir omuz ve 340 nm'de B bandını görülmektedir.(Şekil 118)



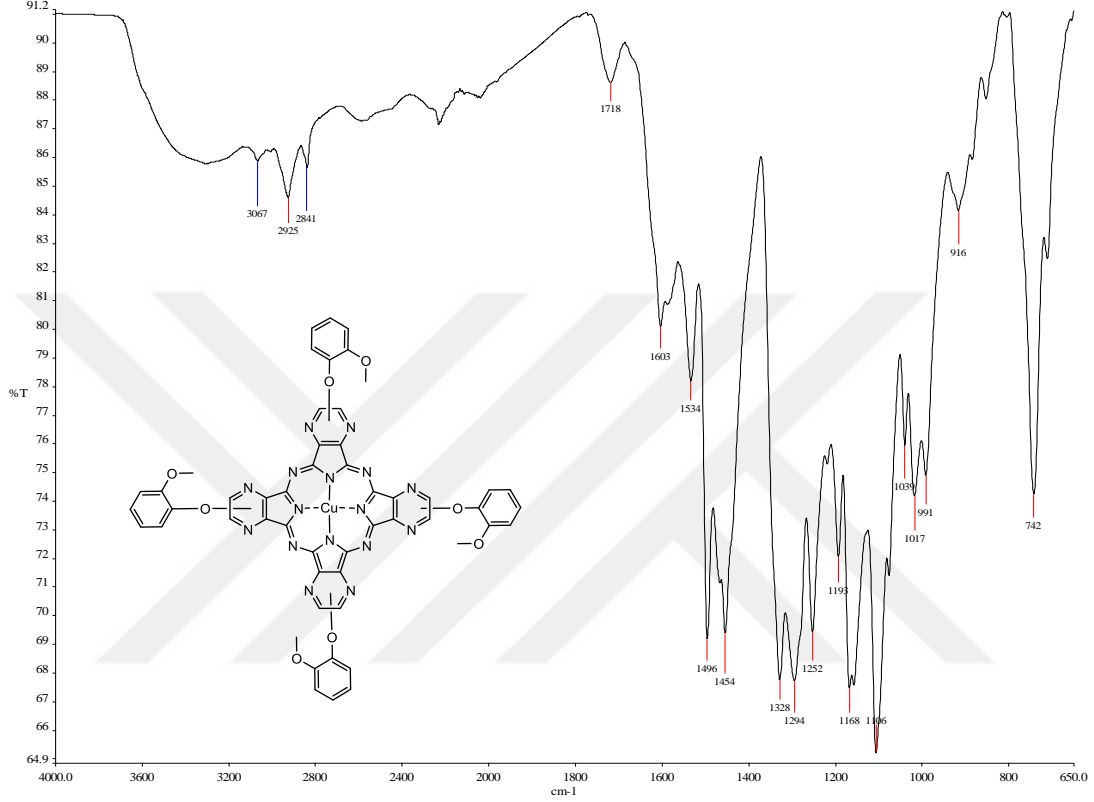
Şekil 118. Bileşik 3b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.9. Bileşik 3c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 19. Bileşik 3c'ye ait deneysel ve spektral veriler

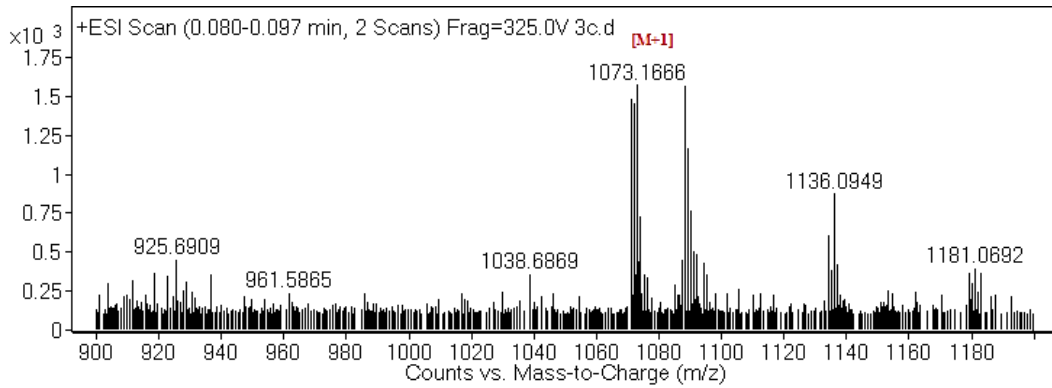
<b>3c</b>	
Kapalı Formül	$C_{52}H_{32}N_{16}O_8Cu$
M.A (g/mol)	1072,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	50
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067(Aromatik CH) 2925, 2841 (Alifatik CH) 1603, 1534 (Aromatik C=C), 1496, 1454, 1328, 1294 (O-CH <sub>3</sub> ) 1252, 1168, 1106, 991, 742.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	325, 570, 628.
MS: (m/z):	1073,16 [M+1].

Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 3'e ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2925, 2841\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1603, 1534, \text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1328, 1294\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 119'de Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



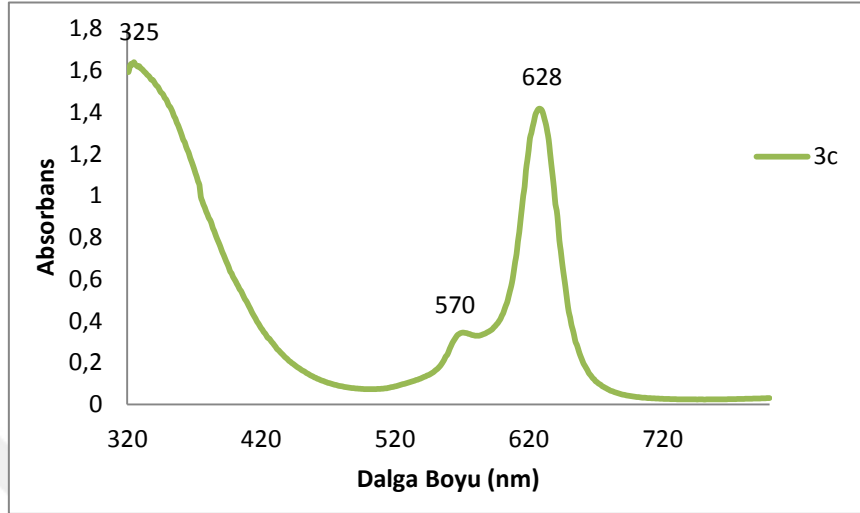
Şekil 119. Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 3c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1073,16$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 120).



Şekil 120. Bileşik 3c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 3c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 628 nm'de Q bandı, 570 nm'de bir omuz ve 325 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 121).



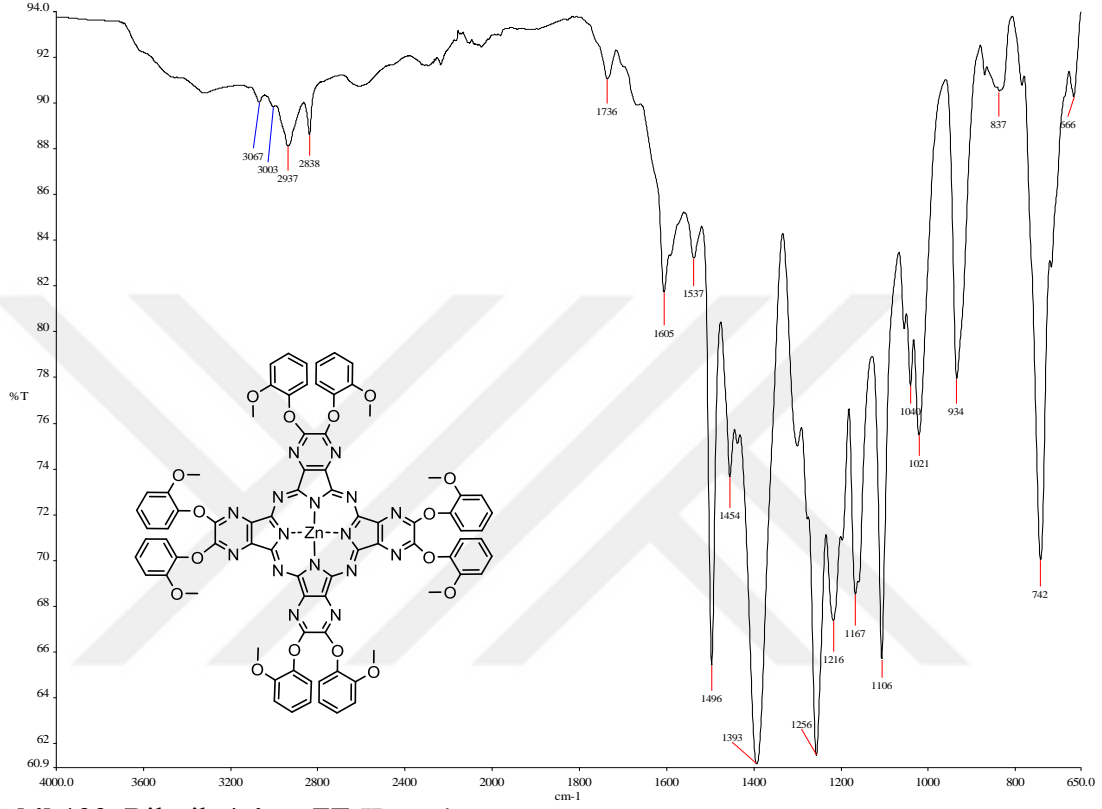
Şekil 121. Bileşik 3c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.10. Bileşik 4a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 20. Bileşik 4a'ya ait deneysel ve spektral veriler

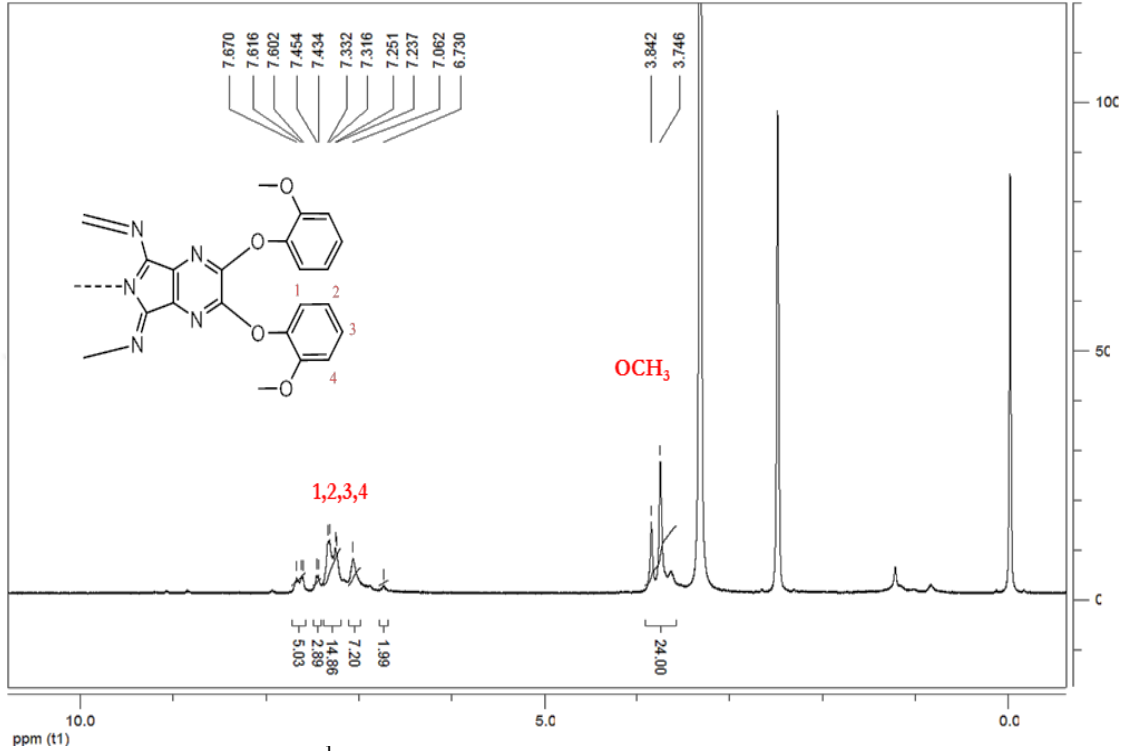
<b>4a</b>	
Kapalı Formül	$C_{80}H_{56}N_{16}O_{16}Zn$
M.A (g/mol)	1562,8
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	79
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3075 (Aromatik CH) 2937, 2838 (Alifatik CH) 1605, 1537 (Aromatik C=C), 1496, 1454, 1393, 1256, 1216 (O-CH <sub>3</sub> ), 1167, 934, 742.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,67-6,73 (m, 32H, Ar-H); 3,74 (s, 24H, OCH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	363, 571, 630.
MS: (m/z):	1563,31 [M+1].

Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 4'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3075\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2938, 2837\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1605, 1537\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1256\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 122'de bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



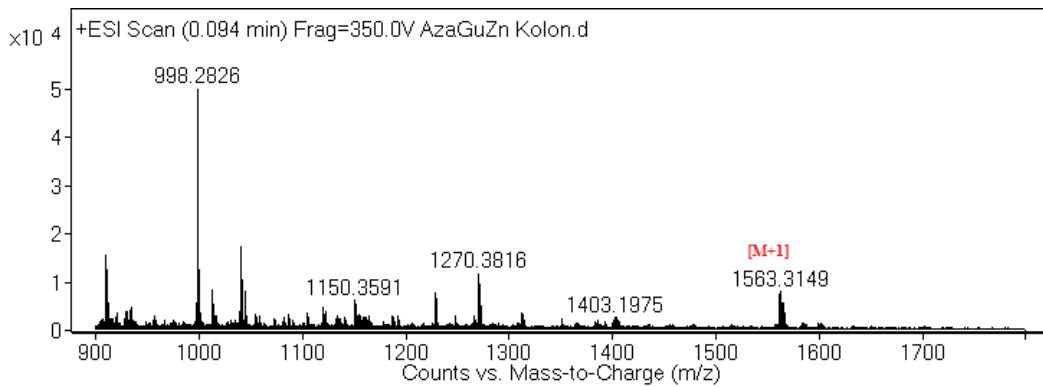
Şekil 122. Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu

Bileşik 4a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,670-6,730 ppm aralığında multiplet şeklinde, 3,746 ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 123)



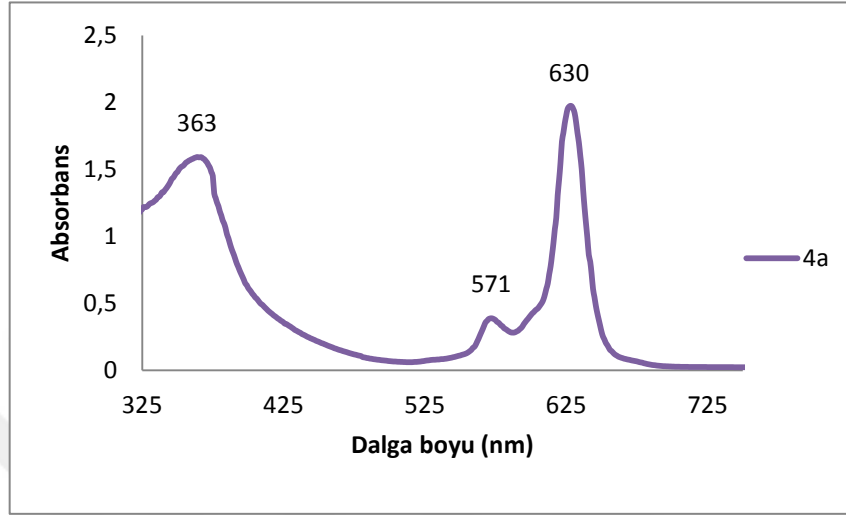
Şekil 123. Bileşik 4a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 4a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1563,31 [M+1] moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 124).



Şekil 124. Bileşik 4a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 4a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 630 nm'de bir Q bandı 571 nm'de bir omuz ve 363 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 125).



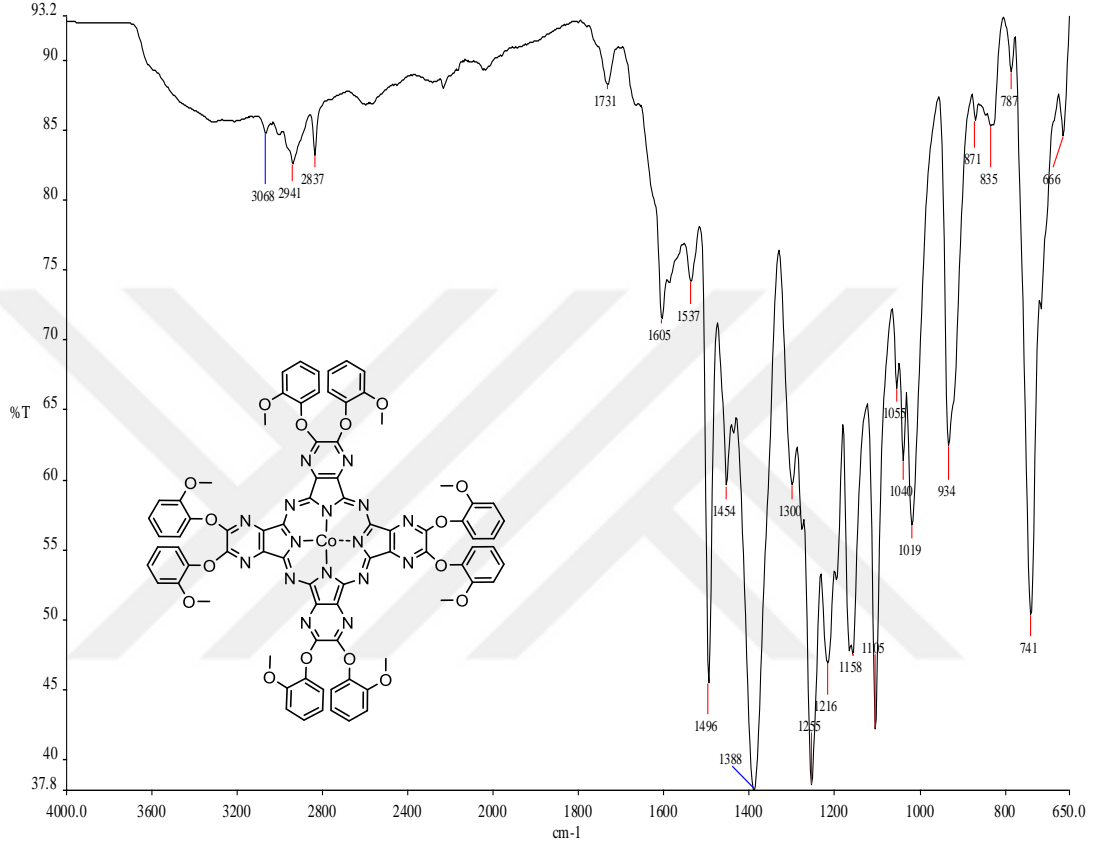
Şekil 125. Bileşik 4a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.11. Bileşik 4b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 21. Bileşik 4b'ye ait deneysel ve spektral veriler

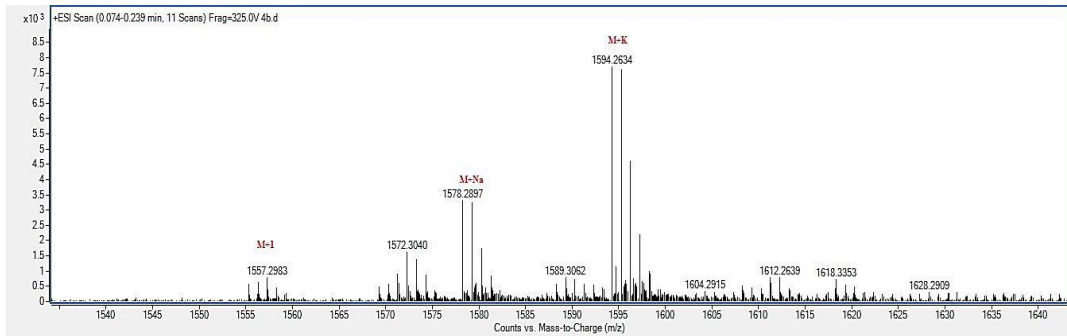
<b>4b</b>	
Kapalı Formül	$C_{80}H_{56}N_{16}O_{16}Co$
M.A (g/mol)	1556,4
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	76
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067, 3007 (Aromatik CH) 2941, 2839 (Alifatik CH) 1606, 1538 (Aromatik C=C), 1496, 1392, 1255, 1218 (O-CH <sub>3</sub> ), 1158, 1105, 1019, 937, 742.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	324, 554, 606.
MS: (m/z):	1557,31 [M+1]; 1578,28 [M+Na]; 1594,26[M+K].

Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 4'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067$ ,  $3007\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2941$ ,  $2839\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1606$ ,  $1538\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1255$ ,  $1218\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 126'de bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 126. Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu

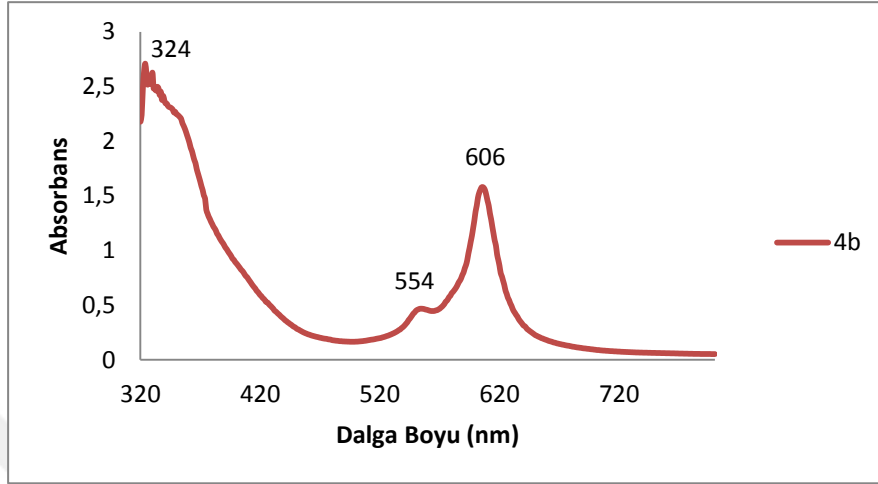
Bileşik 4b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1557,31$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 127).



Şekil 127. Bileşik 4b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)



Bileşik 4b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 606 nm'de bir Q bandı 554 nm'de bir omuz ve 324 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 128).



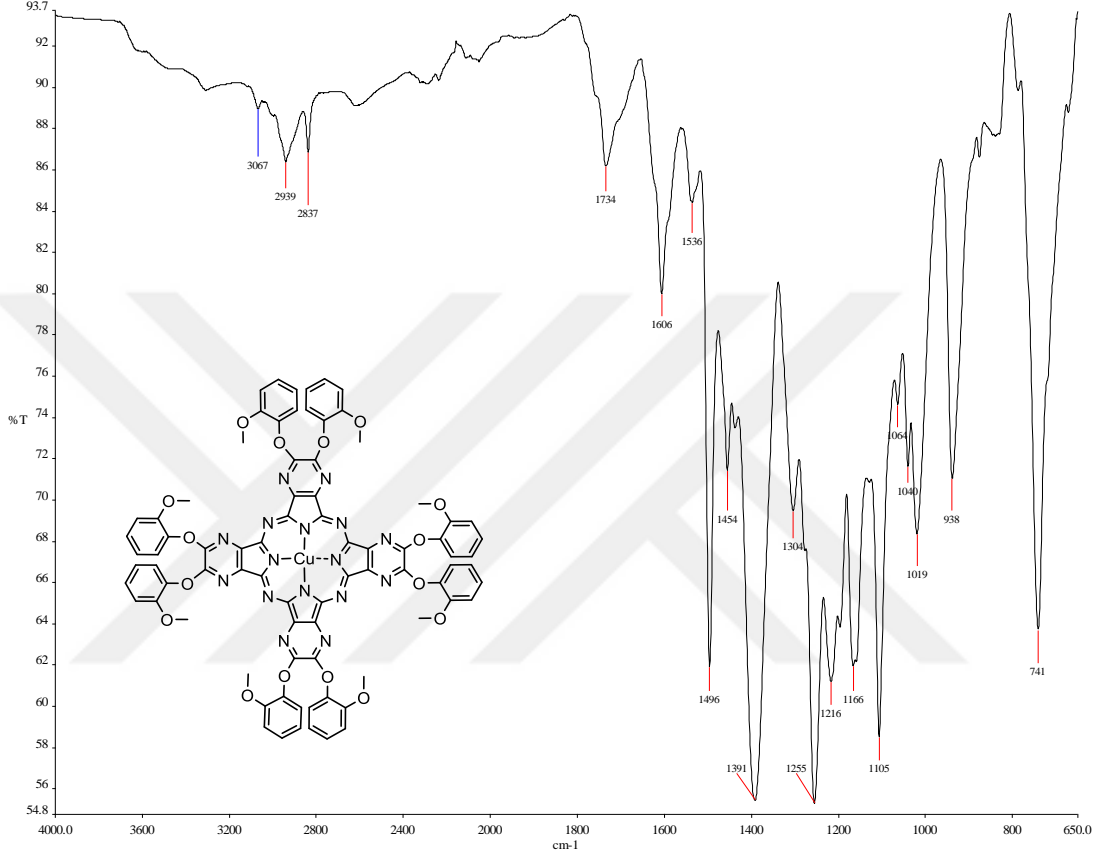
Şekil 128. Bileşik 4b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.12. Bileşik 4c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 22. Bileşik 4c'ye ait deneysel ve spektral veriler

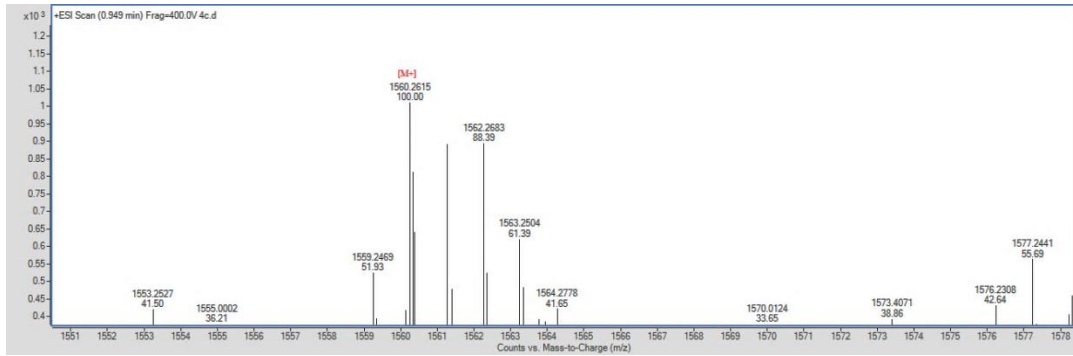
<b>4c</b>	
Kapalı Formül	$C_{80}H_{56}N_{16}O_{16}Cu$
M.A (g/mol)	1560,9
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	66
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067 (Aromatik CH) 2939, 2837 (Alifatik CH) 1606, 1536 (Aromatik C=C), 1496, 1391, 1255, 1216 (O-CH <sub>3</sub> ), 1166, 1105, 1019, 938, 741.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	335, 566, 621.
MS: (m/z):	1560,26 [M] <sup>+</sup> .

Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 4'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3067\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2939$ ,  $2837\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1606$ ,  $1536\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1255$ ,  $1216\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 129'de bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



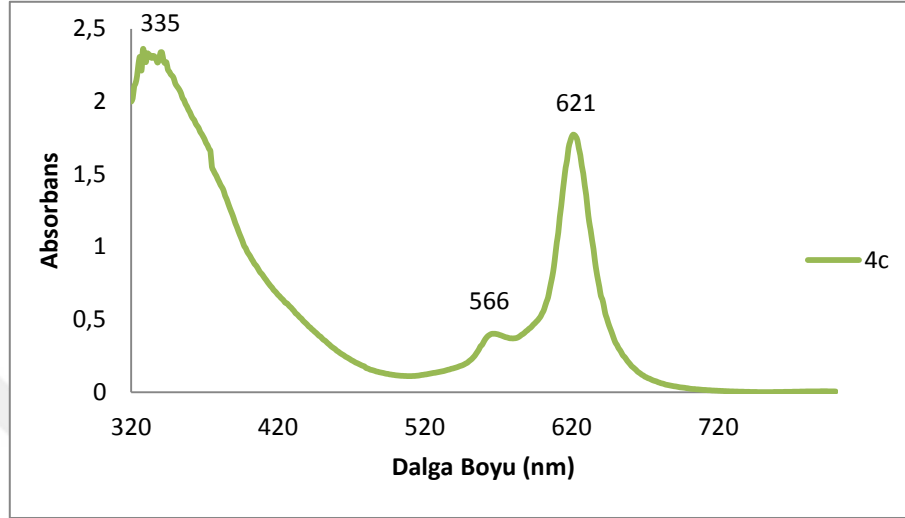
Şekil 129. Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 4c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1560,26$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 130).



Şekil 130. Bileşik 4c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 4c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 621 nm'de bir Q bandı 566 nm'de bir omuz ve 335 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 131).



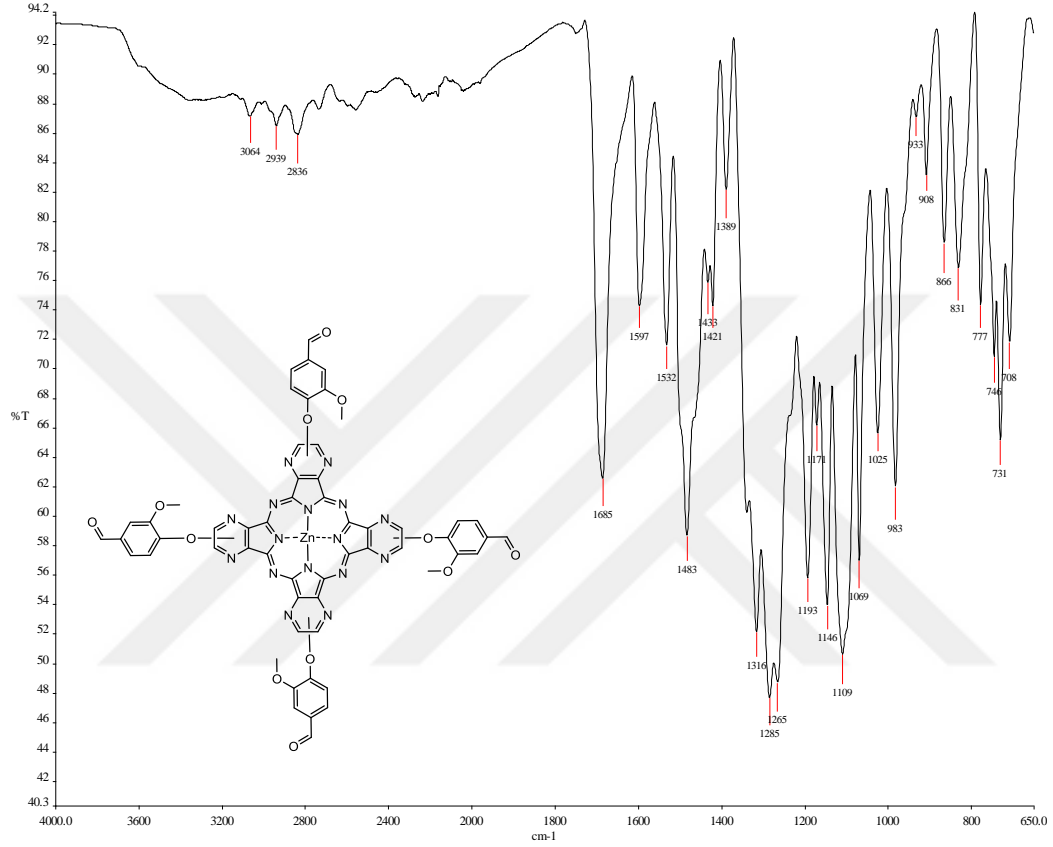
Şekil 131. Bileşik 4c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.13. Bileşik 5a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 23. Bileşik 5a'ya ait deneysel ve spektral veriler

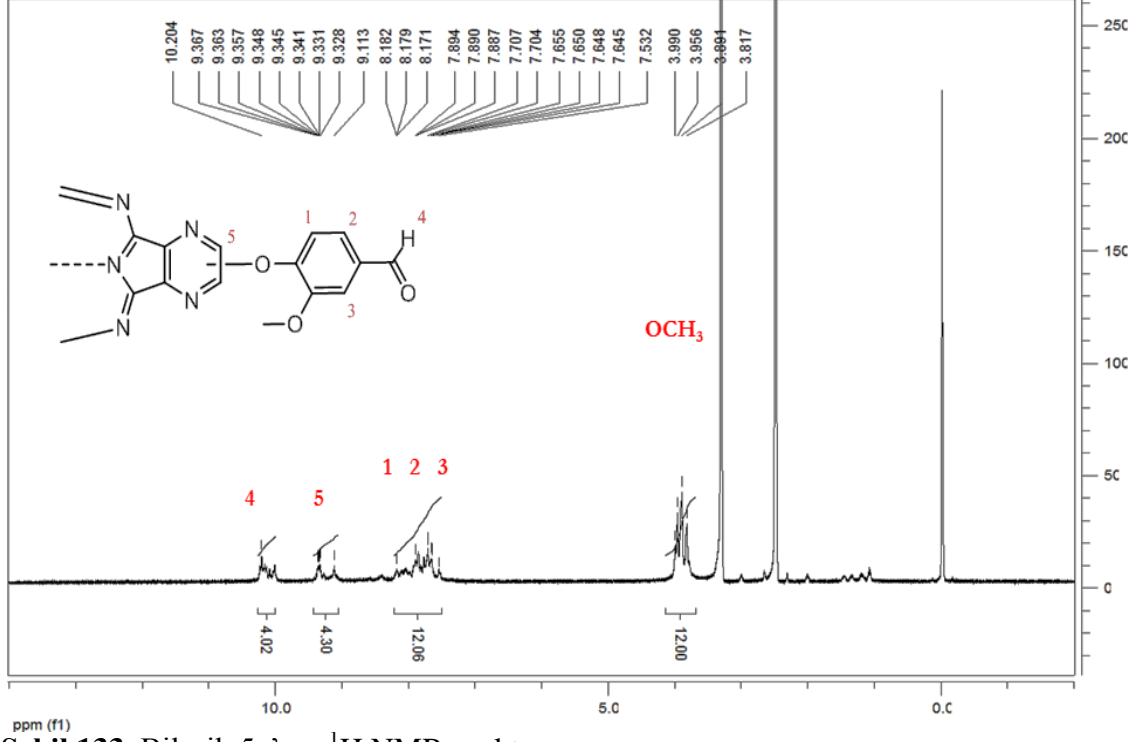
<b>5a</b>	
Kapalı Formül	$C_{56}H_{32}N_{16}O_{12}Zn$
M.A (g/mol)	1186,3
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	74
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3064 (Aromatik CH) 2939, 2836 (Alifatik CH), 1685 (C=O), 1597, 1532, 1483 (Aromatik C=C), 1389, 1316, 1285, 1265 (O-CH <sub>3</sub> ), 1193, 1146, 1109, 1069, 1025, 983, 731.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	10,20 (s, 4H, H-C=O); 9,36-9,11 (m, 4H, Ar-H); 8,18-7,53 (m, 12H, Ar-H); 3,99-3,81 (m, 12H, O-CH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	355, 579, 635.
MS: (m/z):	1186,58 [M] <sup>+</sup>

Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 5'e ait  $2243\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3064\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2939$ ,  $2836\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1685\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1285$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 132'de bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



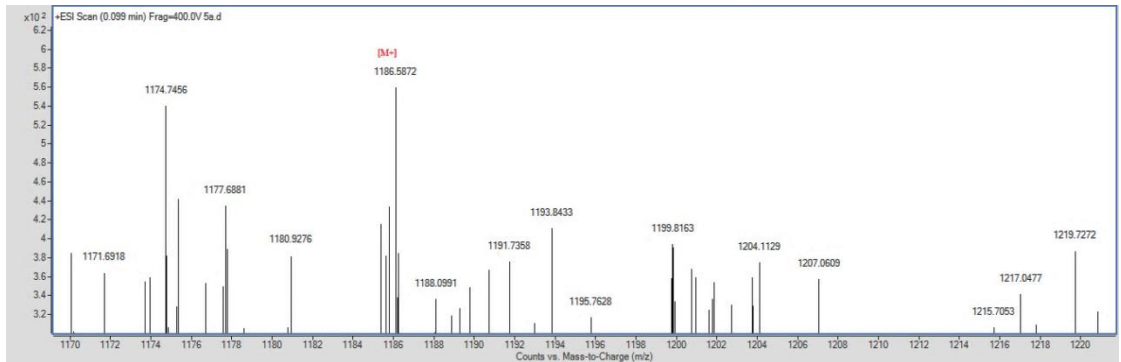
Şekil 132. Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu

Bileşik 5a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 9,36-7,53 aralığında multipllet şeklinde, vaniline ait aldehit protonu ise 10,20 ppm'de yayvan singlet ve 3,99-3,81 ppm'de  $\text{OCH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 133).



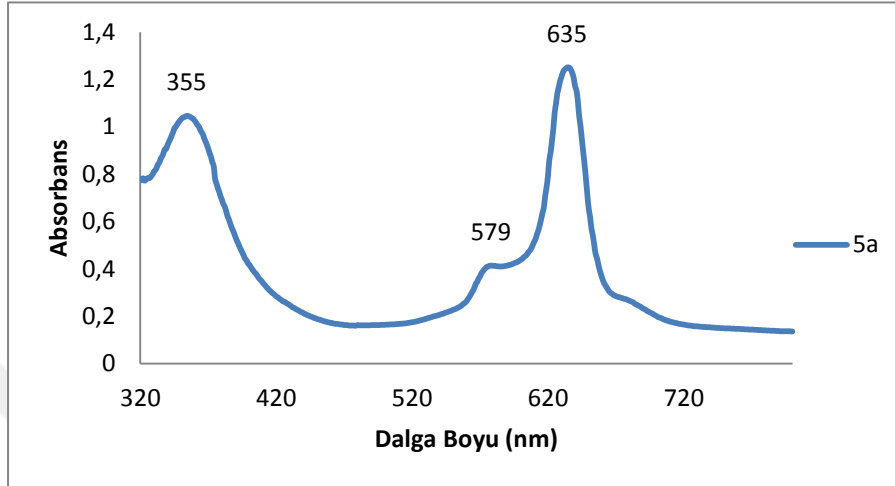
Şekil 133. Bileşik 5a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 5a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1186,58  $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 134).



Şekil 134. Bileşik 5a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 5a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 635 nm'de bir Q bandı 579 nm de bir omuz ve 355 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 135).



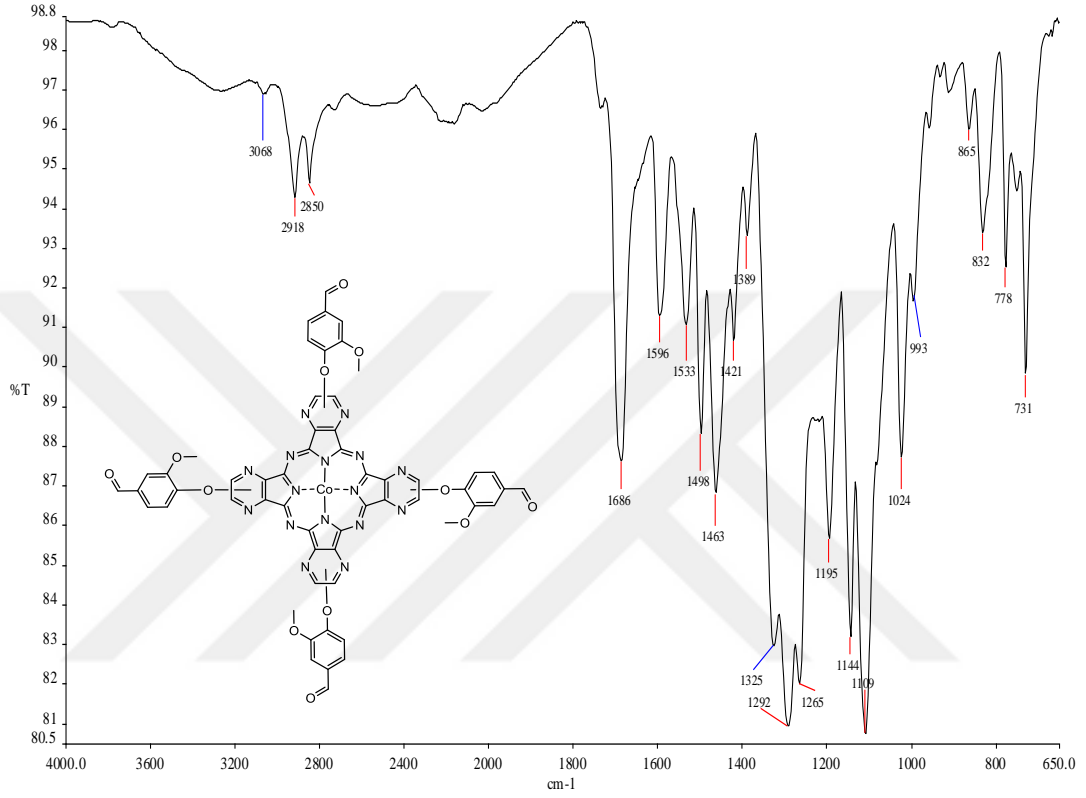
Şekil 135. Bileşik 5a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.14. Bileşik 5b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 24. Bileşik 5b'ye ait deneysel ve spektral veriler

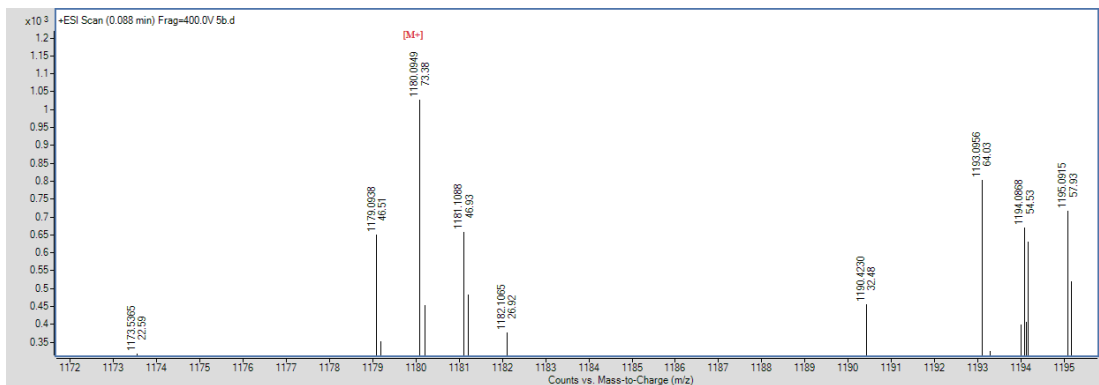
<b>5b</b>	
Kapalı Formül	$C_{56}H_{32}N_{16}O_{12}Co$
M.A (g/mol)	1179,9
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	61
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3068 (Aromatik CH) 2918, 2850 (Alifatik CH), 1686 (C=O), 1596, 1533, 1498 (Aromatik C=C), 1463, 1389, 1292, 1265 (O-CH <sub>3</sub> ), 1195, 1144, 1109, 1024, 832, 731.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	343, 561, 613.
MS: (m/z):	1180,09 [M] <sup>+</sup> .

Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 5'e ait  $2243\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3068\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2918$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1686\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1292$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 136'de bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



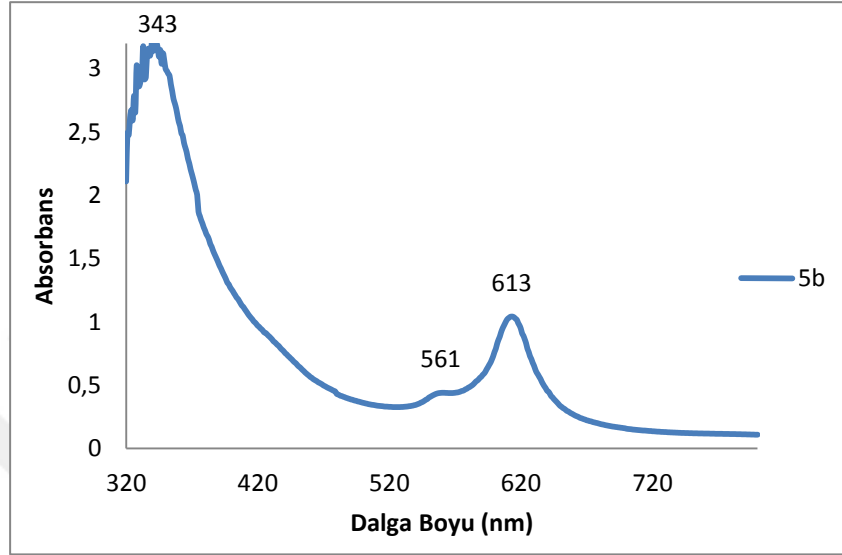
Şekil 136. Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 5b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1180,09$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 137).



Şekil 137. Bileşik 5b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 5b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 613 nm'de bir Q bandı 561 nm'de bir omuz ve 343 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 138).



Şekil 138. Bileşik 5b'nin UV/Vis spektrumu

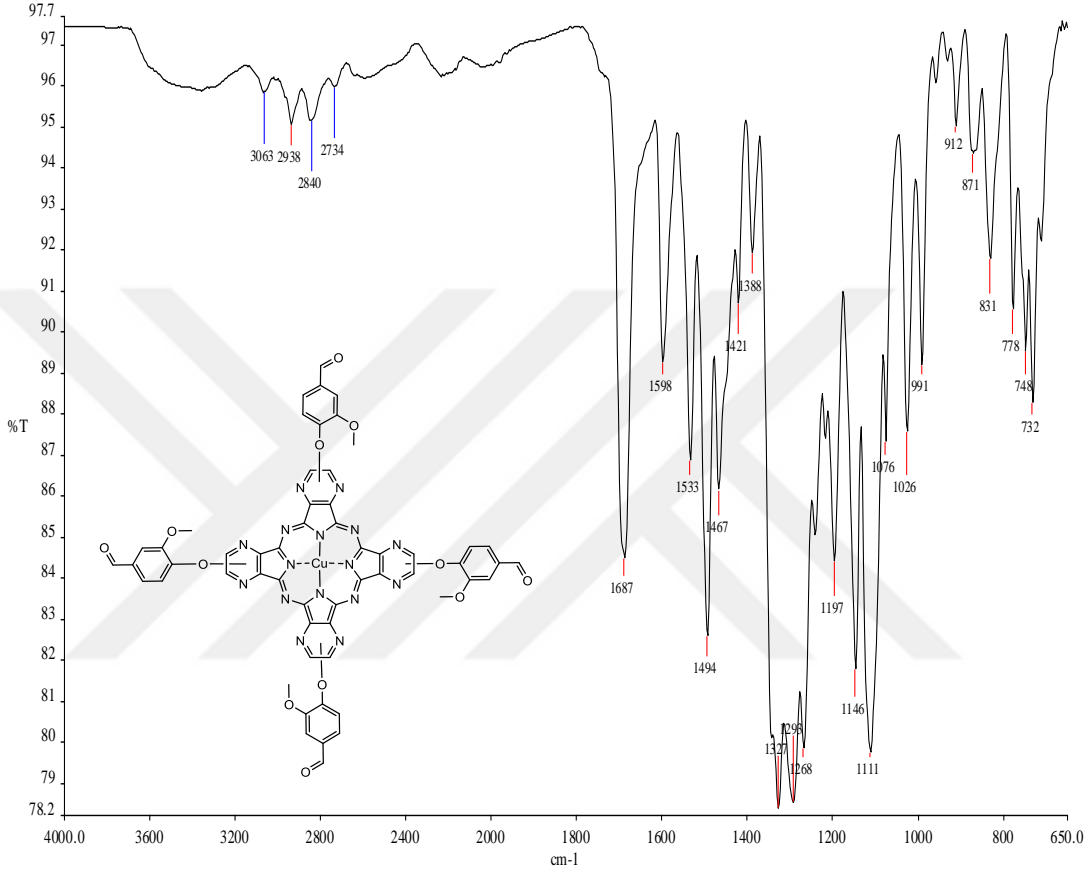
### 3.2.15. Bileşik 5c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 25. Bileşik 5c'ye ait deneysel ve spektral veriler

<b>5c</b>	
Kapalı Formül	$C_{56}H_{32}N_{16}O_{12}Cu$
M.A (g/mol)	1184,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	73
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3063 (Aromatik CH) 2938, 2840, 2734 (Alifatik CH), 1687 (C=O), 1598, 1533, 1494 (Aromatik C=C), 1467, 1388, 1327, 1293, 1268 (O-CH <sub>3</sub> ), 1197, 1146, 1111, 1026, 991, 831, 732.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	345, 574, 628.
MS: (m/z):	1185,73 [M+1].

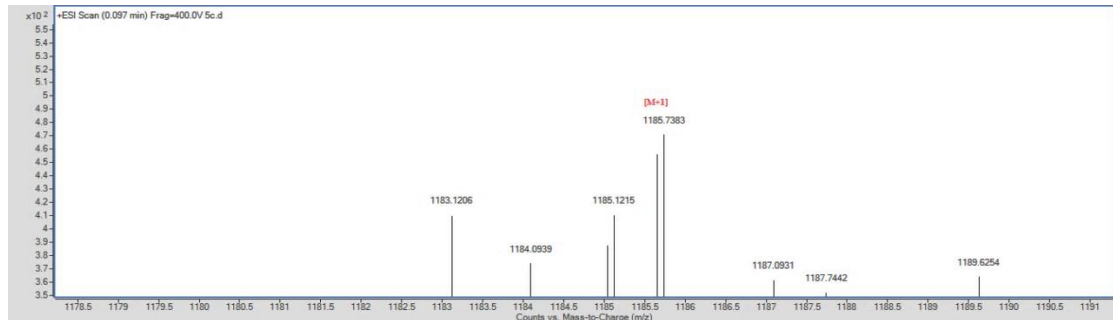


Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 5'e ait  $2243\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3063\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2938, 2840, 2734\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1687\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{C}=\text{O}$ ,  $1293, 1268\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 139'de bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



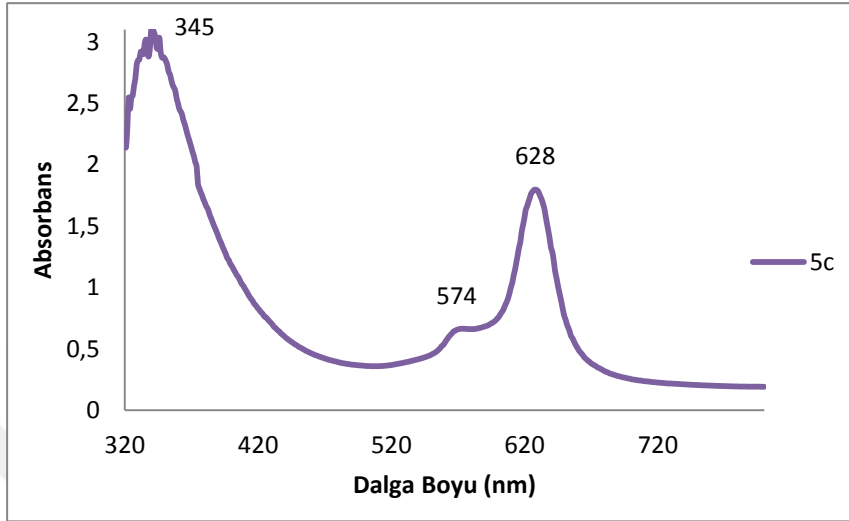
Şekil 139. Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 5c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1185,73$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 140).



Şekil 140. Bileşik 5c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 5c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 628 nm'de bir Q bandı 574 nm'de bir omuz ve 345 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 141).



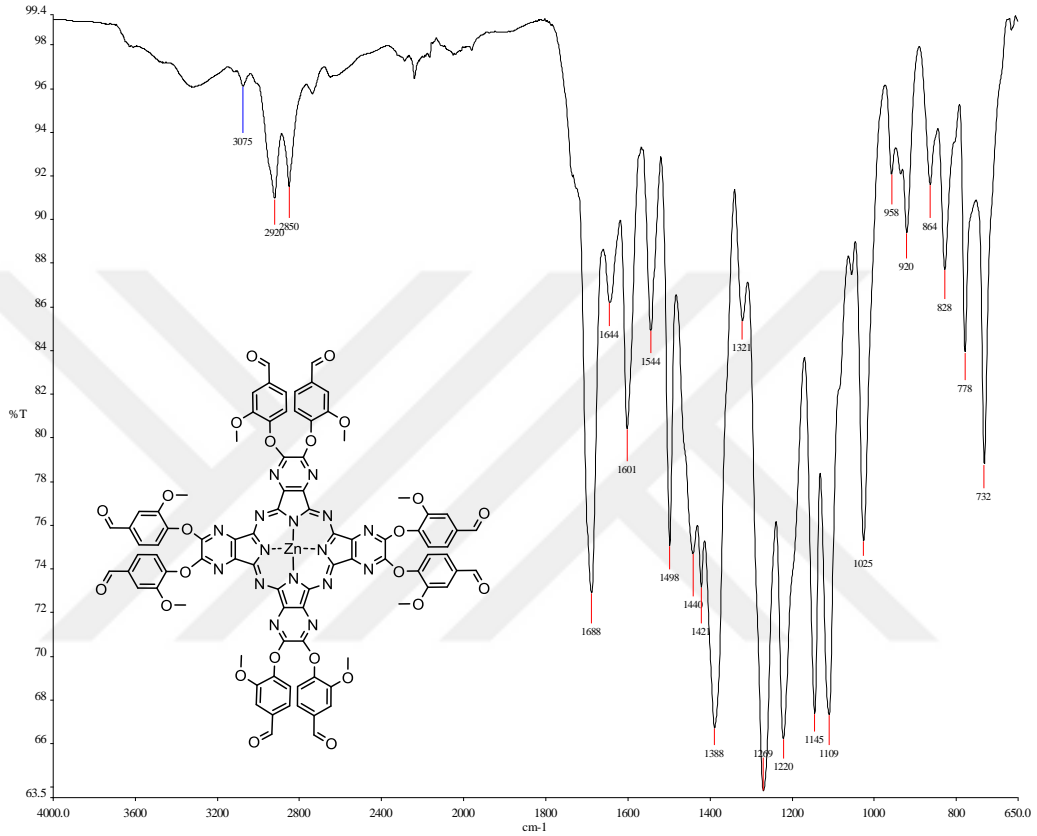
Şekil 141. Bileşik 5c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.16. Bileşik 6a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 26. Bileşik 6a'ya ait deneysel ve spektral veriler

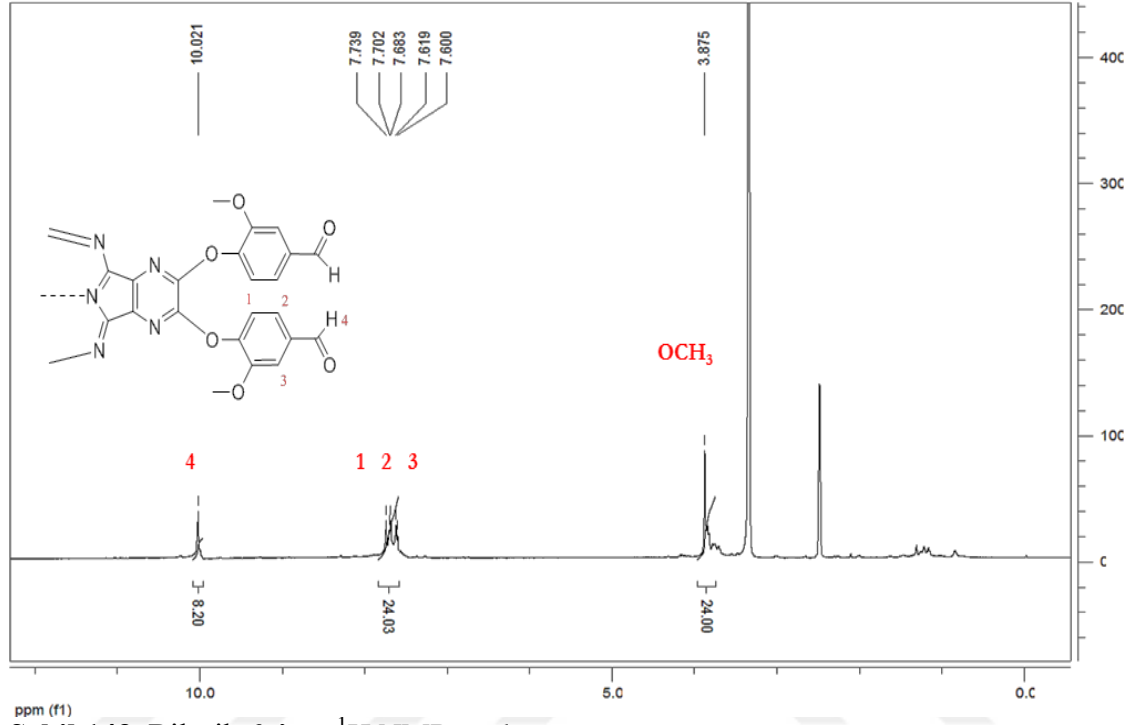
<b>6a</b>	
Kapalı Formül	$C_{88}H_{56}N_{16}O_{24}Zn$
M.A (g/mol)	1786,8
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	72
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3075 (Aromatik CH) 2920, 2850 (Alifatik CH), 1688 (C=O), 1644, 1601, 1544 (Aromatik C=C), 1498, 1388, 1321, 1269 (O-CH <sub>3</sub> ) 1220, 1145, 1109, 1025, 920, 732.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	10,02 (s, 8H, H-C=O); 7,73-7,60 (m, 24H, Ar-H); 3,87 (s, 24H, O-CH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	338, 575, 631.
MS: (m/z):	1787,5 [M+1].

Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 6'ya ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3075\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2920$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1688\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1269\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 142'de bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.

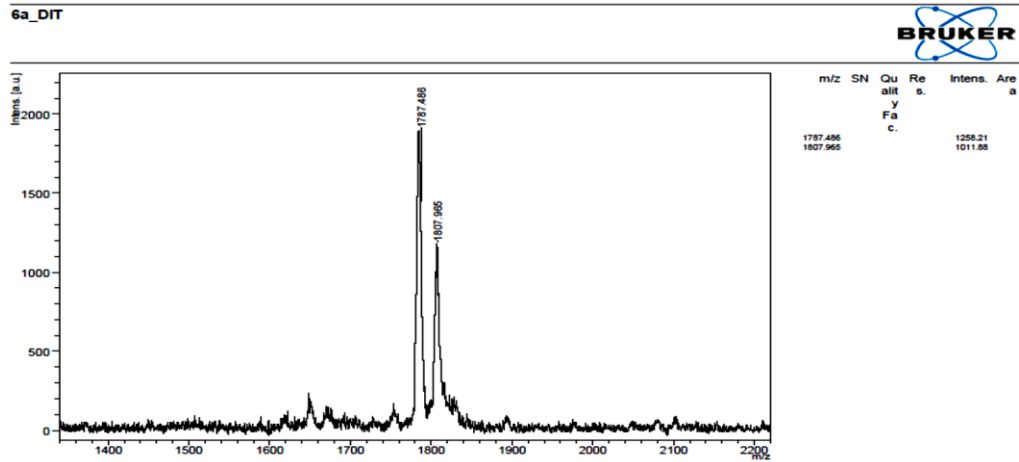


Şekil 142. Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu

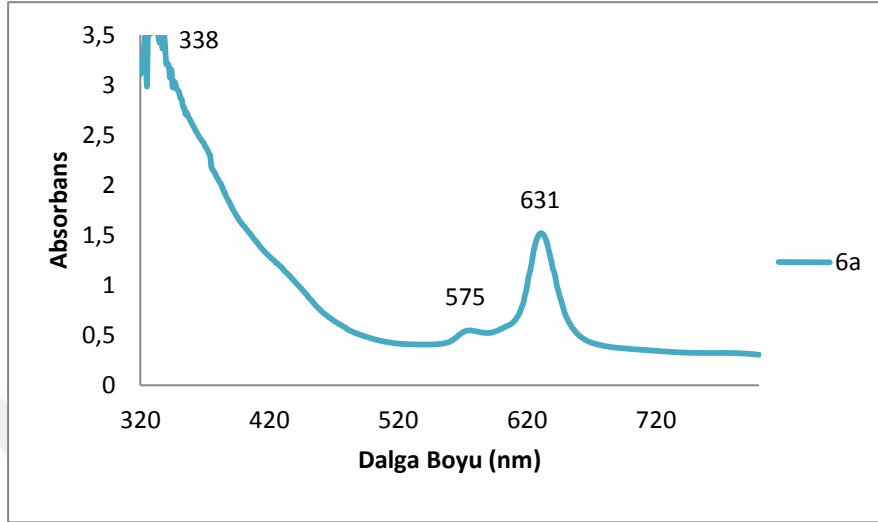
Bileşik 6a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, vaniline ait aldehit protonu 10,02 ppm'de singlet, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,73-7,60 ppm aralığında multiplet şeklinde, 3,87 ppm'de O-CH<sub>3</sub> piki görülmektedir (Şekil 143).



Bileşik 6a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1787,5 [M+1] moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 144).



Bileşik 6a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 631 nm'de bir Q bandı 575 nm'de bir omuz ve 338 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 145).



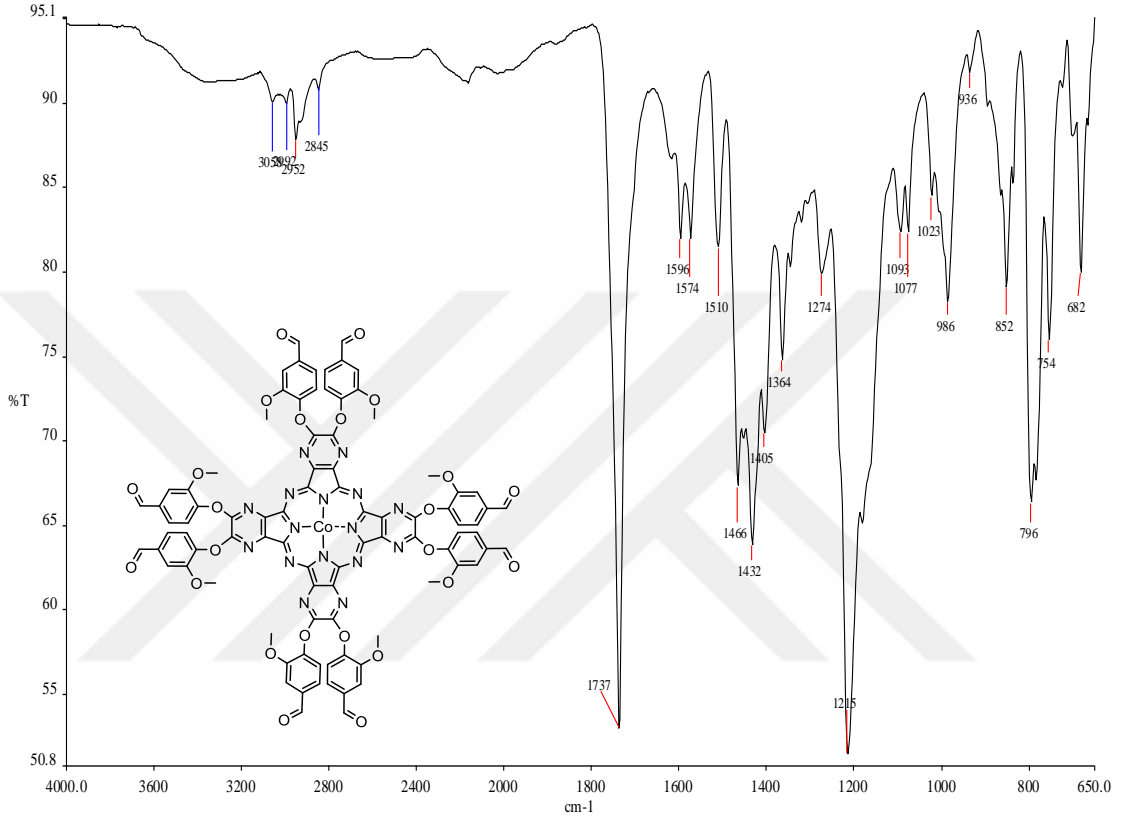
Şekil 145. Bileşik 6a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.17. Bileşik 6b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 27. Bileşik 6b'ye ait deneysel ve spektral veriler

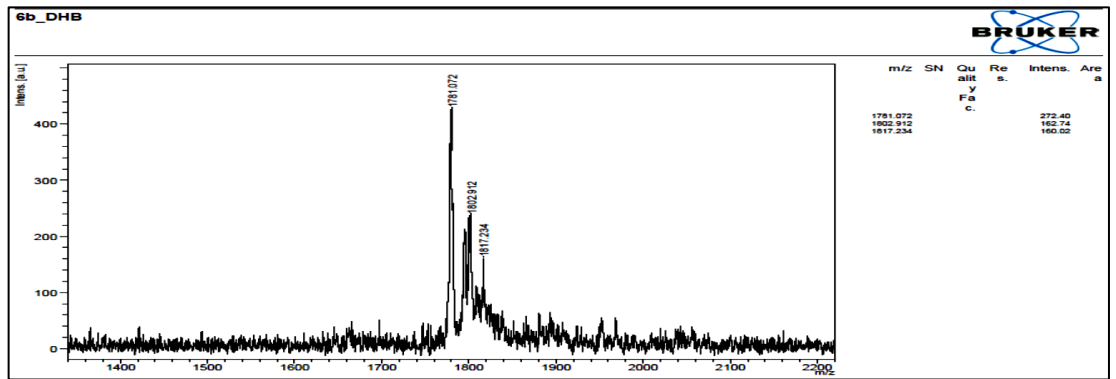
<b>6b</b>	
Kapalı Formül	$C_{88}H_{56}N_{16}O_{24}Co$
M.A (g/mol)	1780,4
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	60
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3058 (Aromatik CH) 2992, 2952, 2845 (Alifatik CH), 1737 (C=O), 1596, 1574, 1510 (Aromatik C=C), 1466, 1432, 1405, 1364, 1274, 1215 (O-CH3) 1093, 1077, 1023, 986, 852, 796.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	342, 557, 608.
MS: (m/z):	1781,1 [M+1].

Bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 6'ya ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3058\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2992, 2952, 2845\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1737\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1215\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 146'de bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



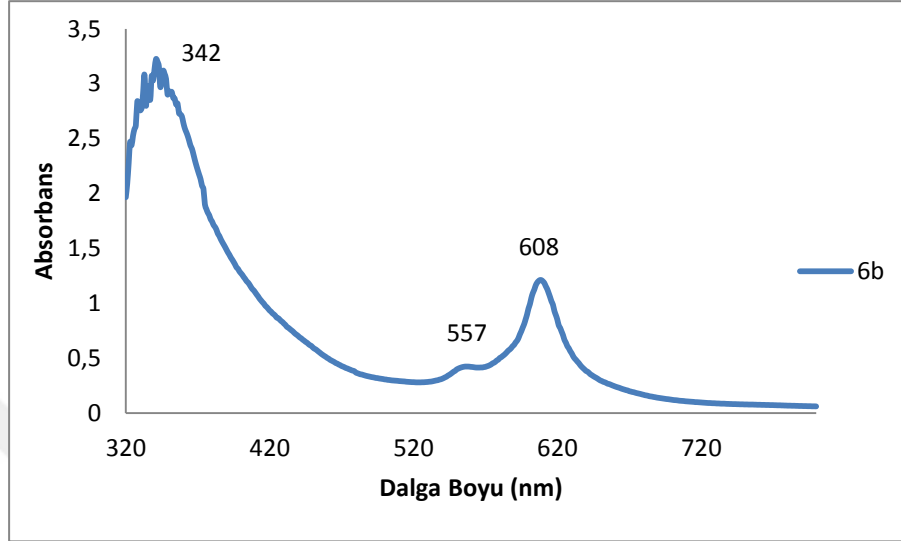
Şekil 146. Bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 6b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1781,1$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 147).



Şekil 147. Bileşik 6b'nin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

Bileşik 6b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 608 nm'de bir Q bandı 557 nm'de bir omuz ve 342 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 148).



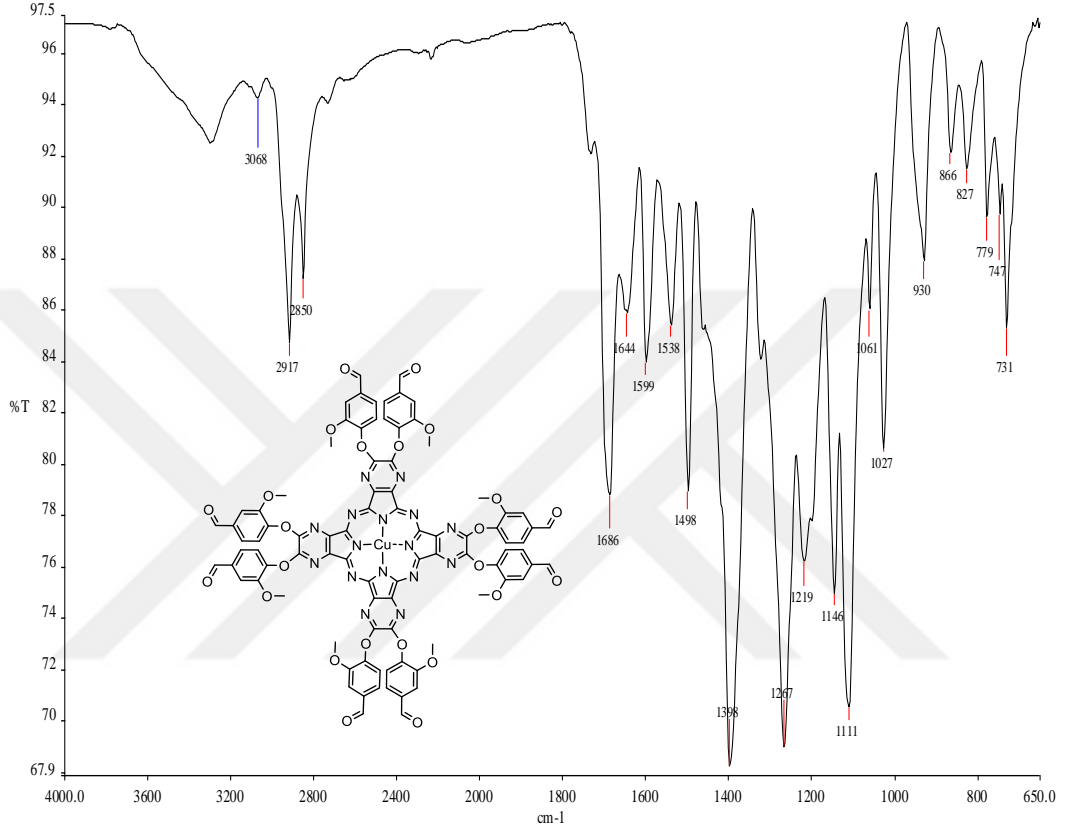
Şekil 148. Bileşik 6b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.18. Bileşik 6c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 28. Bileşik 6c'ye ait deneysel ve spektral veriler

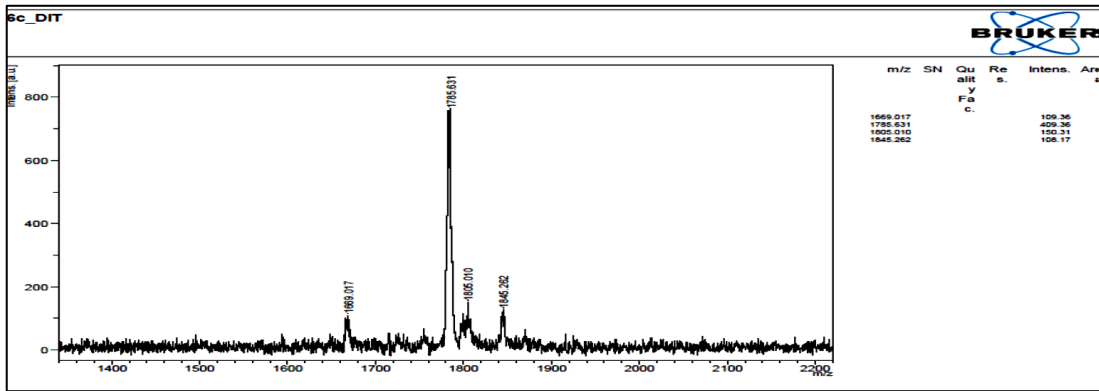
<b>6c</b>	
Kapalı Formül	$C_{88}H_{56}N_{16}O_{24}Cu$
M.A (g/mol)	1785,1
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	68
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3068 (Aromatik CH) 2917, 2850 (Alifatik CH), 1686 (C=O), 1644, 1599, 1538 (Aromatik C=C), 1498, 1398, 1267 (O-CH <sub>3</sub> ) 1219, 1146, 1111, 1027, 930, 731.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	325, 569, 624.
MS: (m/z):	1785,6 [M] <sup>+</sup> .

Bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 6'ya ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3068\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2917$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1686\text{ cm}^{-1}$  de C=O,  $1267\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 149'da bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 149. Bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu

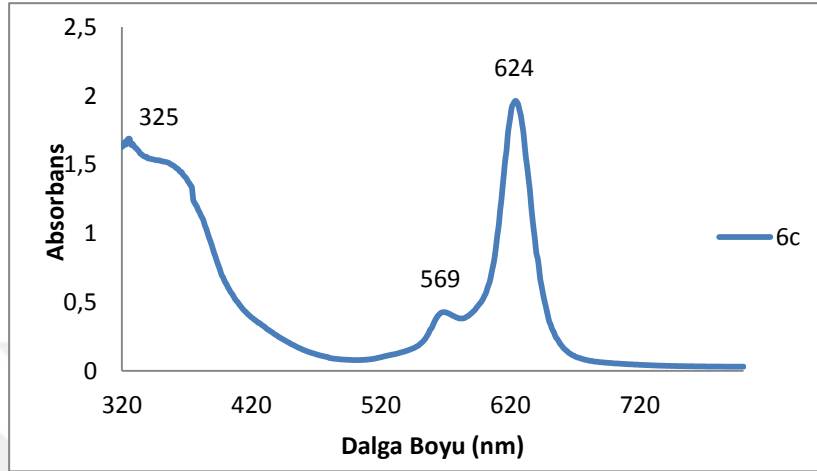
Bileşik 6c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1175,6\text{ [M]}^{+1}$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 150).



Şekil 150. Bileşik 6c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)



Bileşik 6c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 624 nm'de bir Q bandı 569 nm'de bir omuz ve 325 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 151).



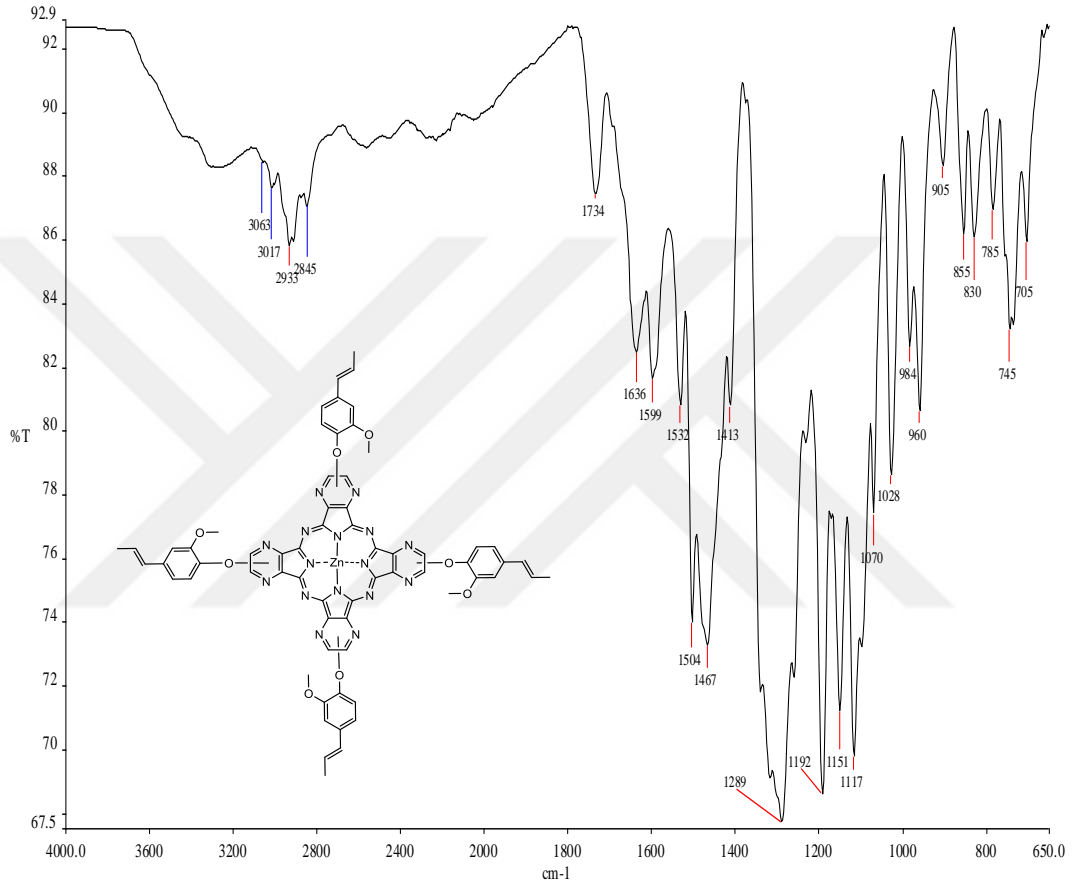
Şekil 151. Bileşik 6c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.19. Bileşik 7a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 29. Bileşik 7a'ya ait deneysel ve spektral veriler

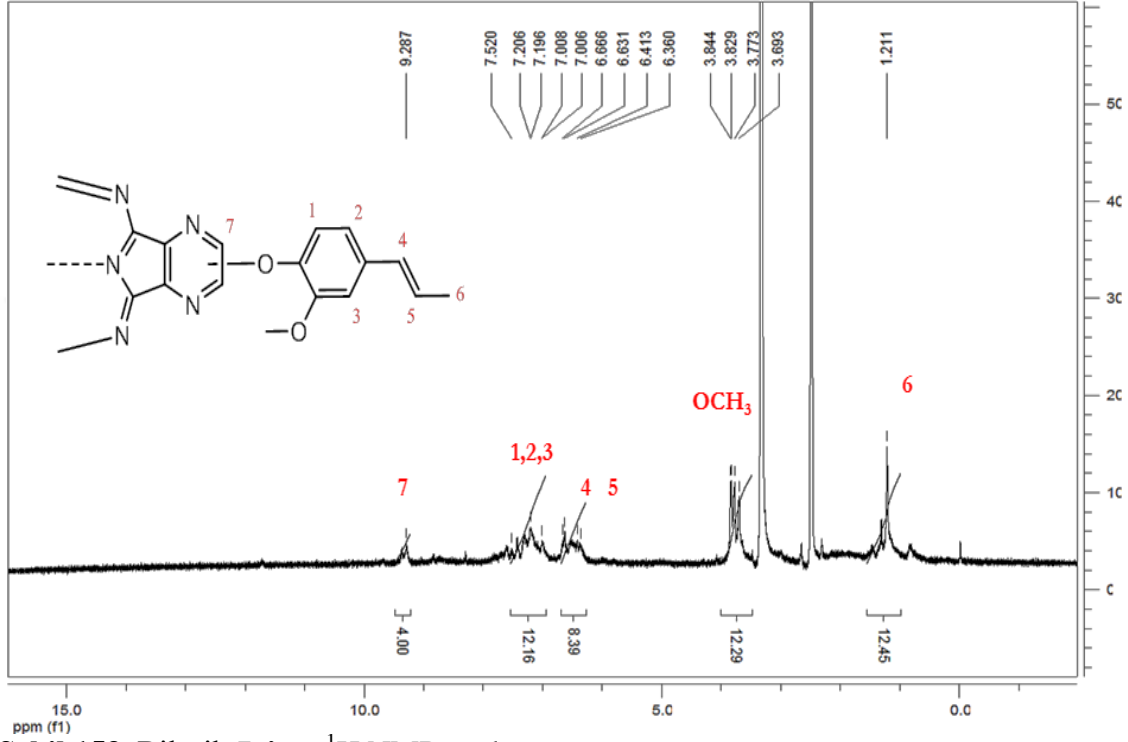
<b>7a</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Zn$
M.A (g/mol)	1234,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	74
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3063, 3017 (Aromatik CH) 2933, 2845 (Alifatik CH), 1636 (Alifatik C=C), 1599, 1532, 1504, 1467 (Aromatik C=C), 1289 (O-CH <sub>3</sub> ) 1192, 1151, 1117, 1028, 960, 855, 745.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	9,28 (s, 4H, Ar-H); 7,52-7,00 (m, 12H, Ar-H); 6,66-6,36 (m, 12H, =CH); 3,84-3,69 (m, 12H, OCH <sub>3</sub> ); 1,21 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	346, 577, 636.
MS: (m/z):	1234,30 [M] <sup>+</sup> ; 1273,3 [M+K]

Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 7'ye ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3063$ ,  $3017\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2933$ ,  $2845\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1636\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C,  $1599$ ,  $1532$ ,  $1504$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1289\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 152'de bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



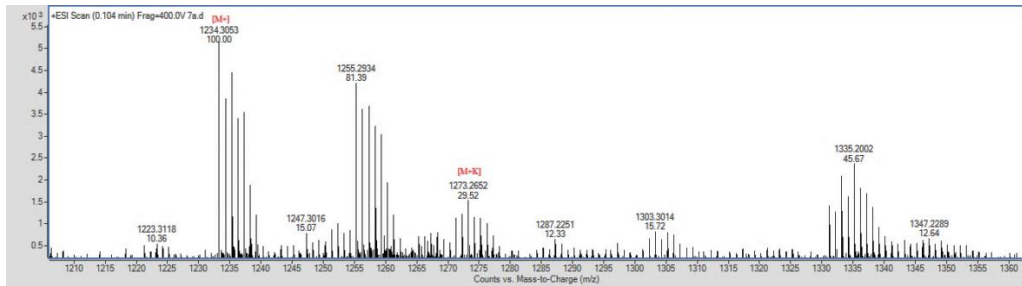
Şekil 152. Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu

Bileşik 7a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,52-7,00 ppm aralığında multiplet şeklinde, izoöjenole ait alifatik protonlar 6,66-6,36 ppm de multiplet 3,84-3,69 ppm'de multiplet  $\text{OCH}_3$  ve 1,21 ppm'de yayvan singlet piki görülmektedir (Şekil 153)



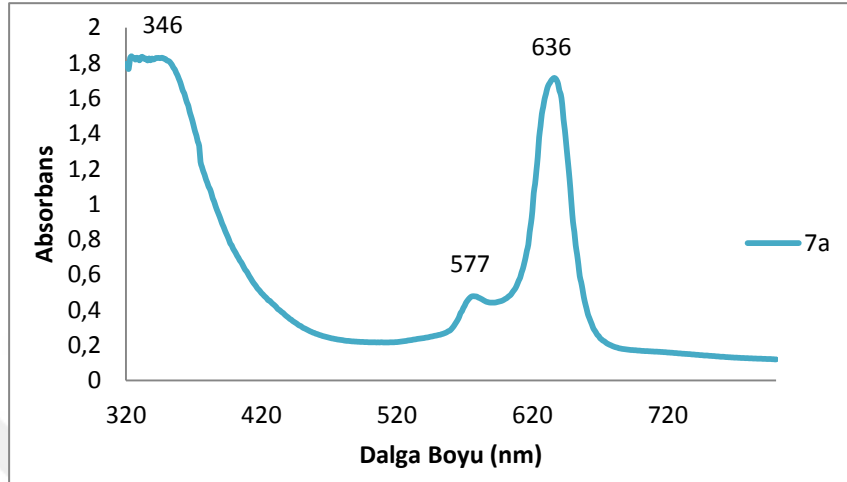
Şekil 153. Bileşik 7a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 7a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1234,30 [M+1] moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 154).



Şekil 154. Bileşik 7a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 7a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 636 nm'de bir Q bandı 577 nm'de bir omuz ve 346 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 155).



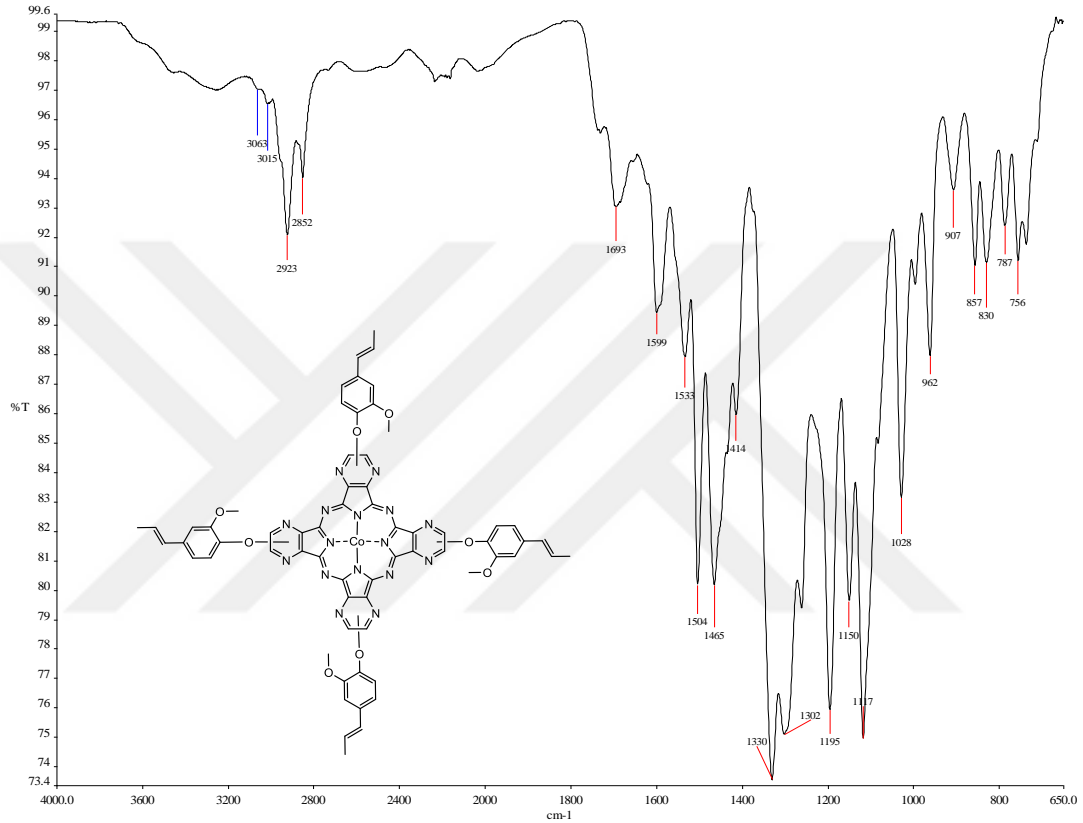
Şekil 155. Bileşik 7a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.20. Bileşik 7b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 30. Bileşik 7b'ye ait deneysel ve spektral veriler

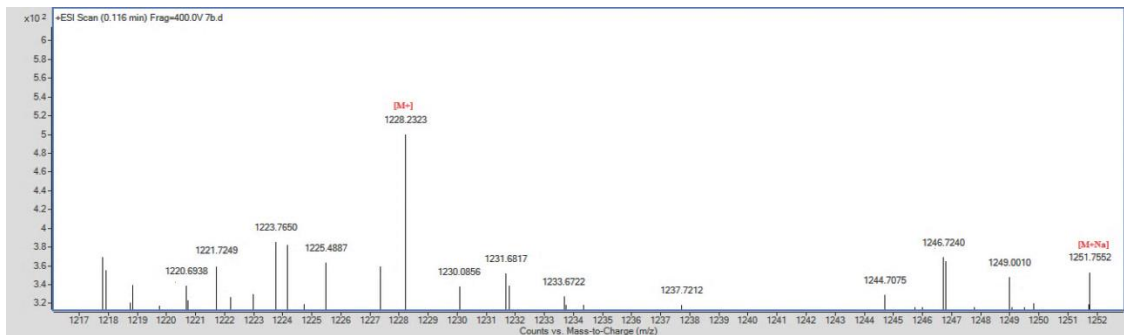
<b>7b</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Co$
M.A (g/mol)	1228,1
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	62
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3063, 3015 (Aromatik CH) 2923, 2852 (Alifatik CH), 1693 (Alifatik C=C), 1599, 1533, 1504 (Aromatik C=C), 1465, 1414, 1330, 1302 (O-CH <sub>3</sub> ) 1195, 1150, 1117, 1028, 962, 830, 756.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	353, 562, 613.
MS: (m/z):	1228,23 [M] <sup>+</sup>

Bileşik 7b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 7'ye ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3063$ ,  $3015\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2923$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1693\text{ cm}^{-1}$  de öjenole ait alifatik C=C,  $1599$ ,  $1533$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1330$ ,  $1302\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 156'de bileşik 7b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



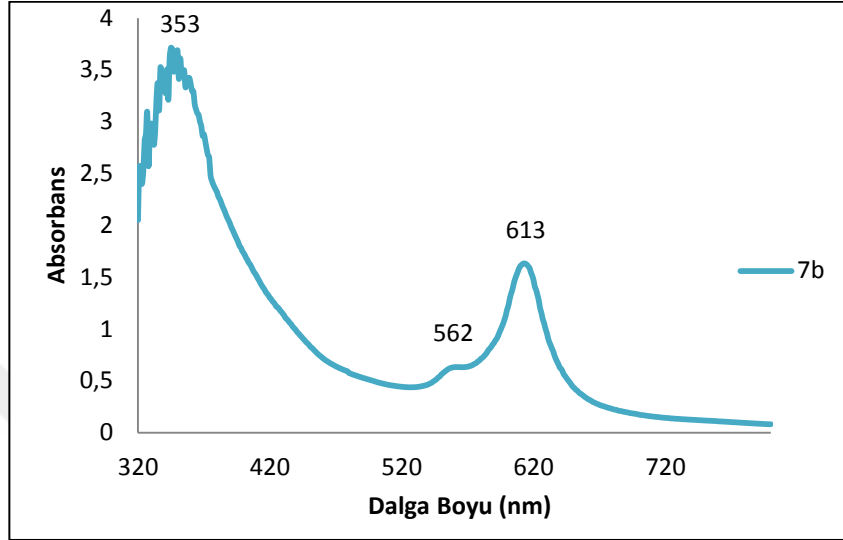
Şekil 156. Bileşik 7b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 7b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1228,23$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 157).



Şekil 157. Bileşik 7b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 7b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 613 nm'de bir Q bandı 562 nm'de bir omuz ve 353 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 158).



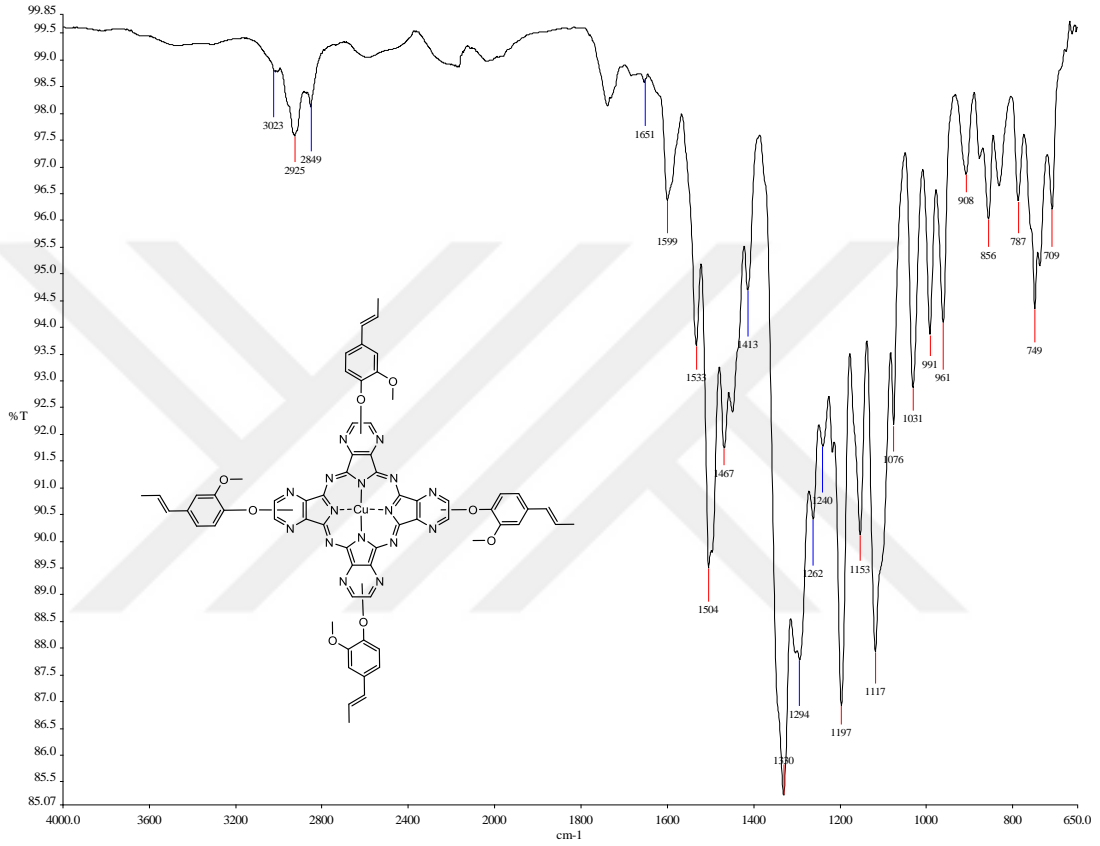
Şekil 158. Bileşik 7b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.21. Bileşik 7c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 31. Bileşik 7c'ye ait deneysel ve spektral veriler

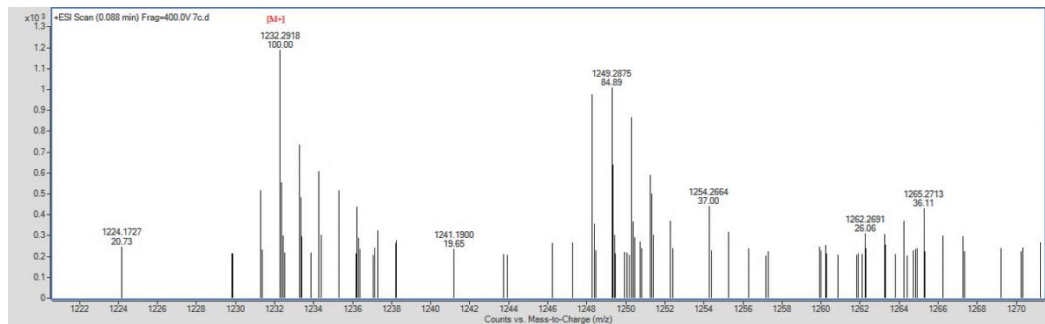
<b>7c</b>	
Kapalı Formül	$C_{64}H_{48}N_{16}O_8Cu$
M.A (g/mol)	1232,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	72
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3023 (Aromatik CH) 2925, 2849 (Alifatik CH), 1651 (Alifatik C=C), 1599, 1533, 1504 (Aromatik C=C), 1467, 1413, 1330, 1294 (O-CH <sub>3</sub> ), 1262, 1197, 1153, 1117, 1031, 991, 961, 749.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	330, 574, 629.
MS: (m/z):	1232,29 [M] <sup>+</sup> .

Bileşik 7c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 7'ye ait  $2238\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3023\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2925, 2849\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1651\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C,  $1599, 1533, 1504\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1330, 1294\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 159'de bileşik 7c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



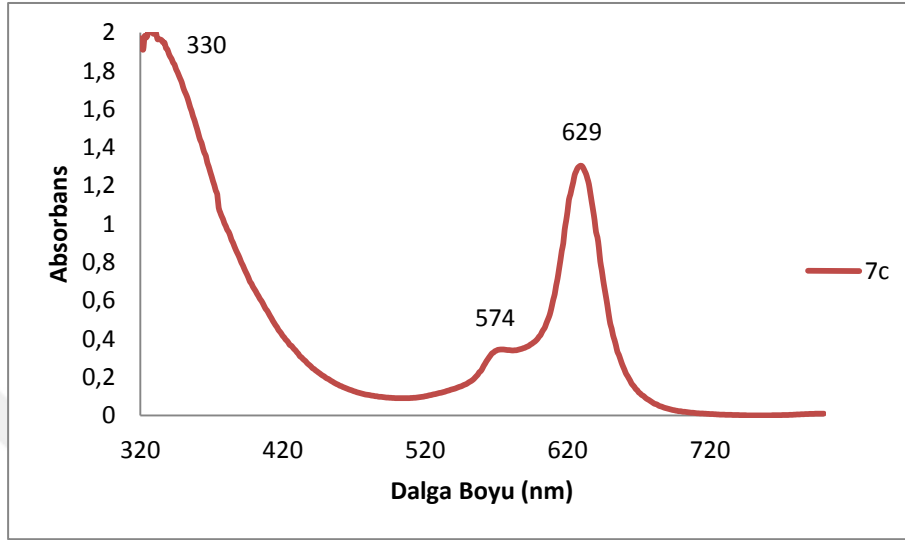
Şekil 159. Bileşik 7c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 7c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1232,29$   $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 160).



Şekil 160. Bileşik 7c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 7c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 629 nm'de bir Q bandı 574 nm'de bir omuz ve 330 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 161).



Şekil 161. Bileşik 7c'nin UV/Vis spektrumu

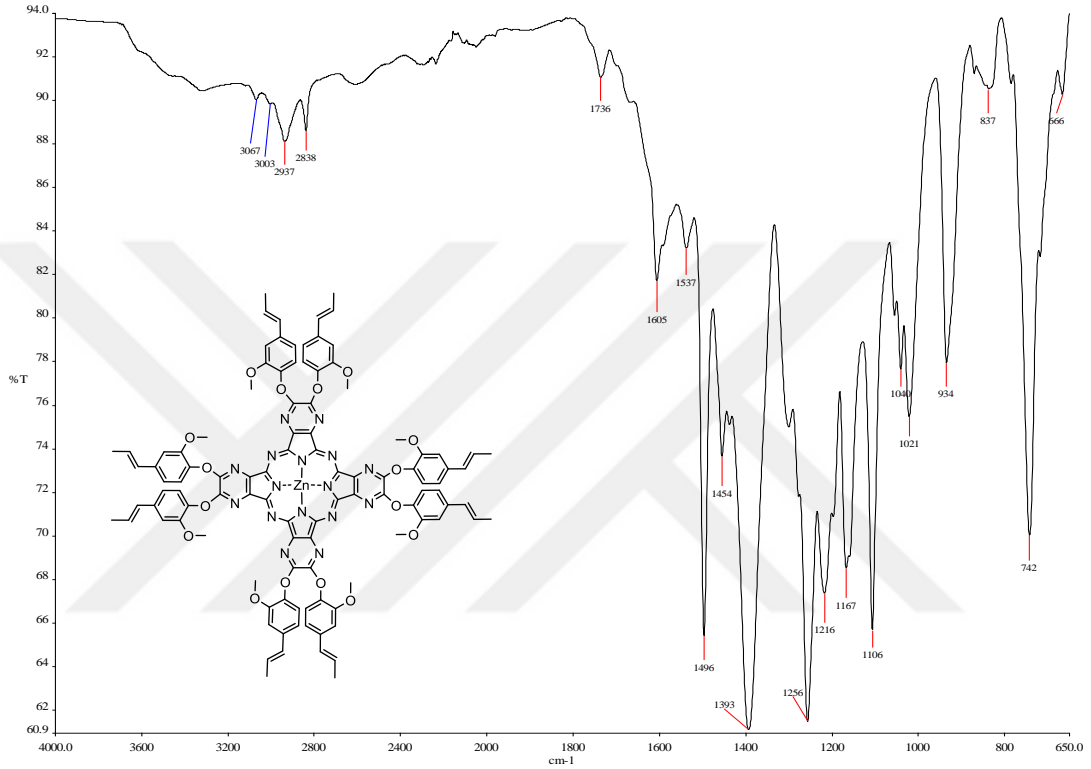
### 3.2.22. Bileşik 8a'ya ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 32. Bileşik 8a'ya ait deneysel ve spektral veriler

<b>8a</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Zn$
M.A (g/mol)	1883,32
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	79
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3067, 3003 (Aromatik CH) 2938, 2838 (Alifatik CH), 1605 (Alifatik C=C), 1537, 1496, 1454 (Aromatik C=C), 1393, 1256, 1216 (O-CH <sub>3</sub> ), 1167, 1106, 1021, 934, 742.
<sup>1</sup> H NMR DMSO( $\delta$ , ppm):	7,51-6,92 (m, 24H, Ar-H); 6,71-6,39 (m, 16H, =CH); 3,78 (s, 24H, OCH <sub>3</sub> ); 1,86-1,85 (d, $J=4,8$ , 24H, CH <sub>3</sub> ).
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	357, 574, 630.
MS: (m/z):	1883,48 [M] <sup>+</sup> .

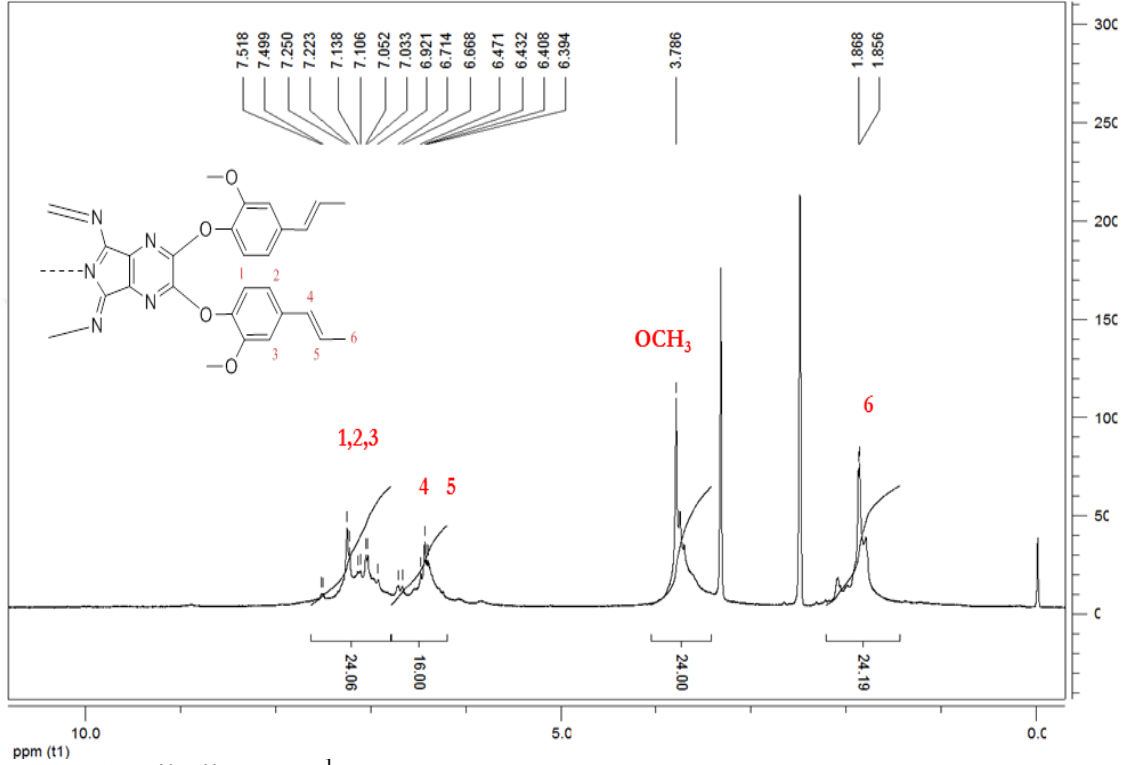


Bileşik 8a'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 8'e ait 2239  $\text{cm}^{-1}$  de karakteristik  $-\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu, 3067, 3003  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C-H, 2937, 2838  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik C-H, 1605  $\text{cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C, 1537, 1496, 1454  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C, 1256, 1216  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. şekil 162'de bileşik 8a'nın FT-IR spektrumu verilmiştir.



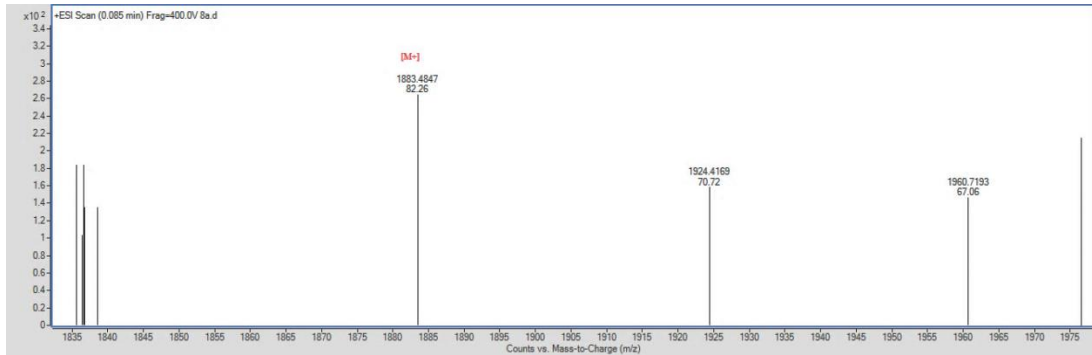
şekil 162. Bileşik 8a'nın FT-IR spektrumu

Bileşik 8a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlar yapıyla uyumlu olarak 7,51-6,92 aralığında multipler, izoöjenole ait alifatik protonlar 6,71-6,39 ppm de multipler ve 1,86-1,85 ppm'de dublet ve 3,78 ppm'de  $\text{O-CH}_3$  piki görülmektedir (Şekil 163).



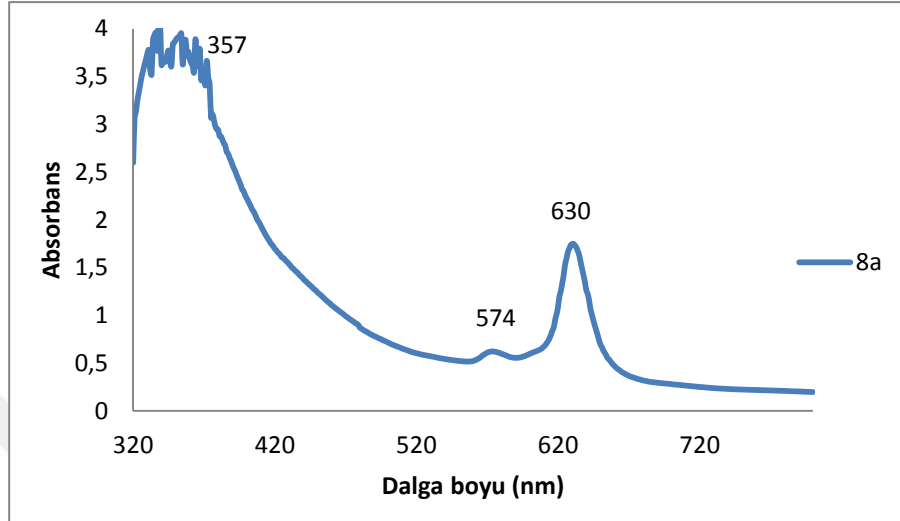
Şekil 163. Bileşik 8a'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 8a'nın kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak 1883,48  $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 164).



Şekil 164. Bileşik 8a'nın kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 8a'nın UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 630 nm'de bir Q bandı 574 nm'de bir omuz ve 357 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 165).



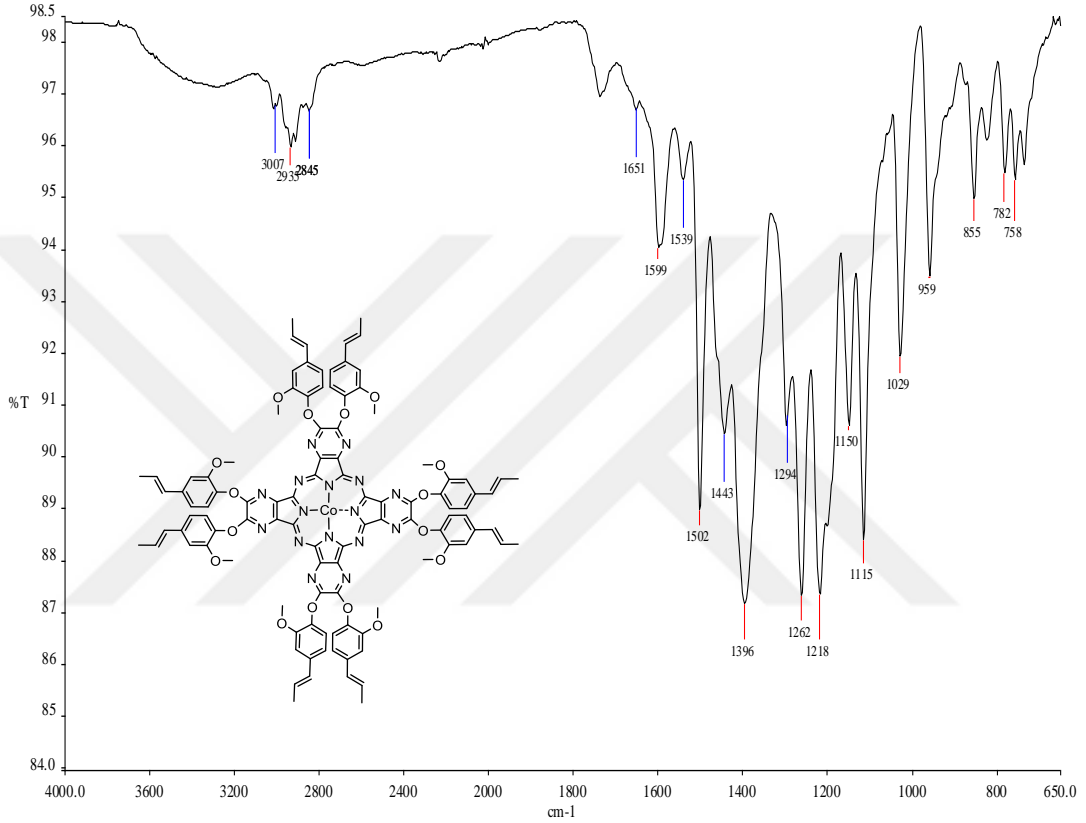
Şekil 165. Bileşik 8a'nın UV/Vis spektrumu

### 3.2.23. Bileşik 8b'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 33. Bileşik 8b'ye ait deneysel ve spektral veriler

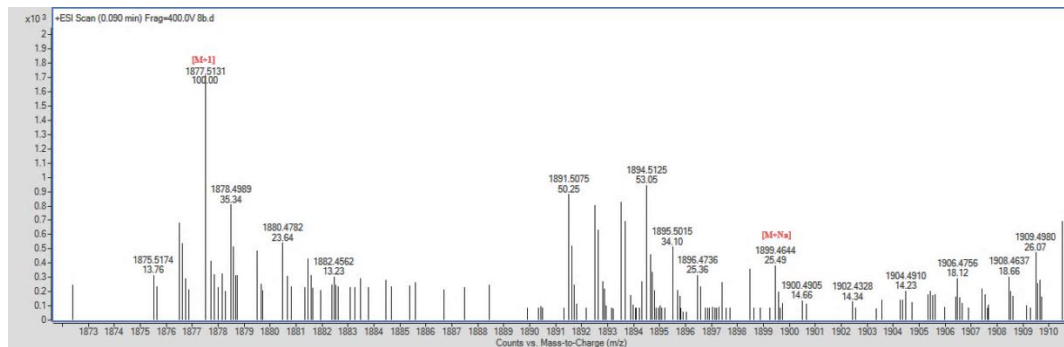
<b>8b</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Co$
M.A (g/mol)	1876,7
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	61
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3007 (Aromatik CH) 2935, 2845 (Alifatik CH) 1651 (Alifatik C=C), 1599, 1539, 1502 (Aromatik C=C), 1443, 1396, 1262, 1218 (O-CH <sub>3</sub> ), 1115, 1029, 1019, 959, 758.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	352, 554, 608.
MS: (m/z):	1877,51 [M+1]

Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 8'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3007\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2935, 2845\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1651\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C,  $1599, 1539, 1502\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1262, 1218\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 166'de bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



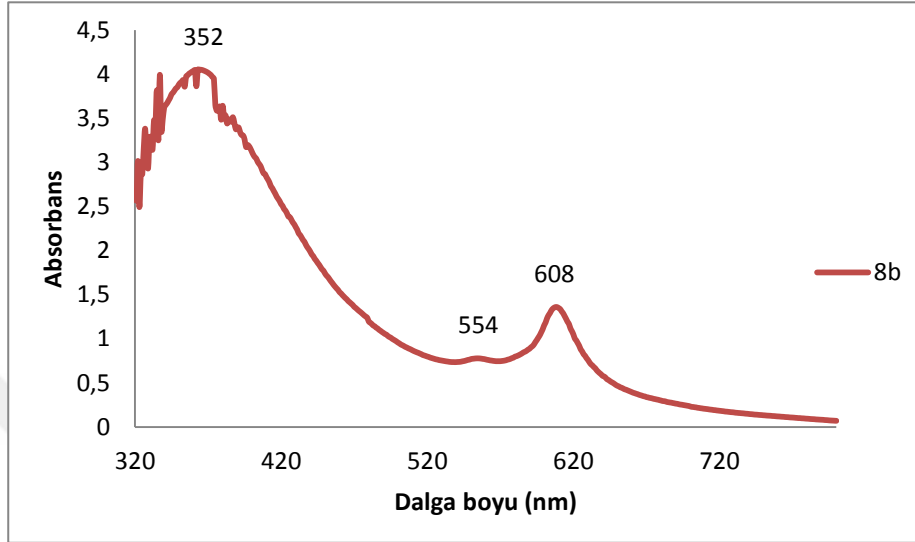
Şekil 166. Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 8b'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1877,51$   $[\text{M}+1]$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 167).



Şekil 167. Bileşik 8b'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 8b'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 608 nm'de bir Q bandı 554 nm'de bir omuz ve 352 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 168).



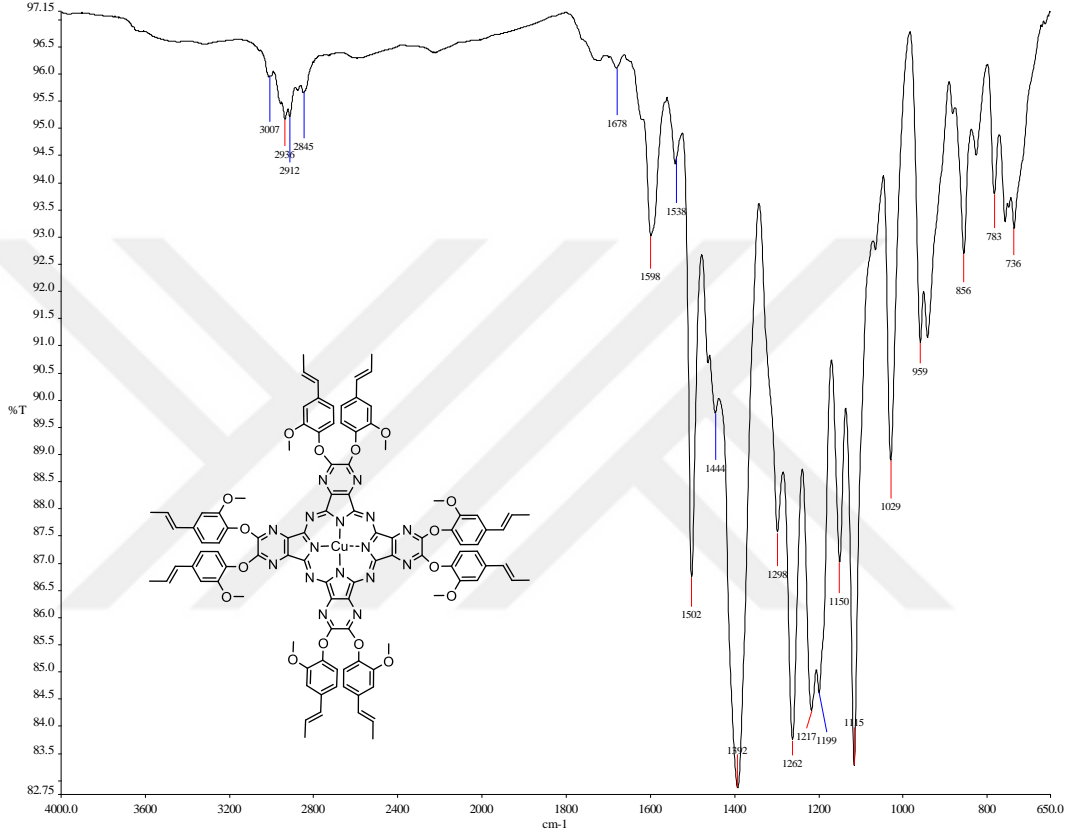
Şekil 168. Bileşik 8b'nin UV/Vis spektrumu

### 3.2.24. Bileşik 8c'ye ait deneysel bulgular ve analizler

Tablo 34. Bileşik 8c'ye ait deneysel ve spektral veriler

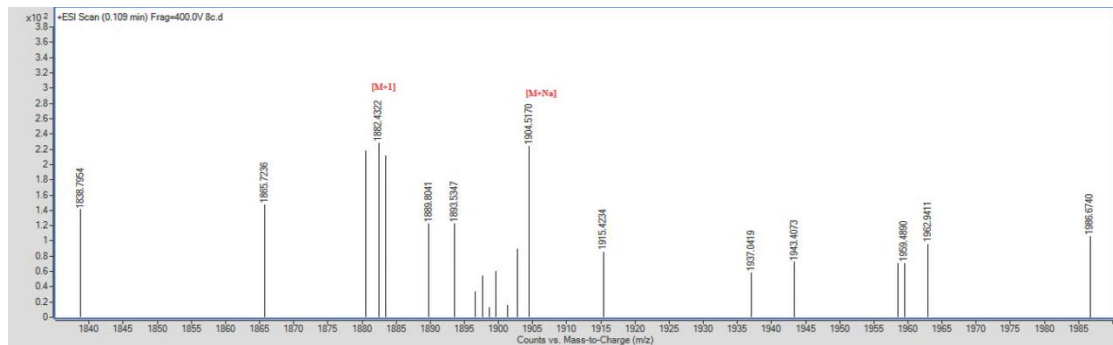
<b>8c</b>	
Kapalı Formül	$C_{104}H_{88}N_{16}O_{16}Cu$
M.A (g/mol)	1881,5
E.N. (°C)	>300
Verim (%)	68
FT-IR ( $cm^{-1}$ )	3007 (aromatik CH) 2936, 2912, 2845 (alifatik CH), 1678 (alifatik C=C), 1598, 1538, 1502 (aromatik C=C), 1444, 1392, 1262 (O-CH <sub>3</sub> ), 1217, 1150, 1115, 1029, 959, 856, 783.
UV/Vis (DMSO) : $\lambda_{max}$ /nm	354, 570, 625.
MS: (m/z):	1882,43 [M+1]; 1904,51[M+Na].

Bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 8'e ait  $2239\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu,  $3007\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H,  $2936, 2912, 2845\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H,  $1678\text{ cm}^{-1}$  de izoöjenole ait alifatik C=C  $1598, 1538, 1502\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C,  $1262\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{OCH}_3$  pikinin varlığı gözlenmiştir. Şekil 169'de bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu verilmiştir.



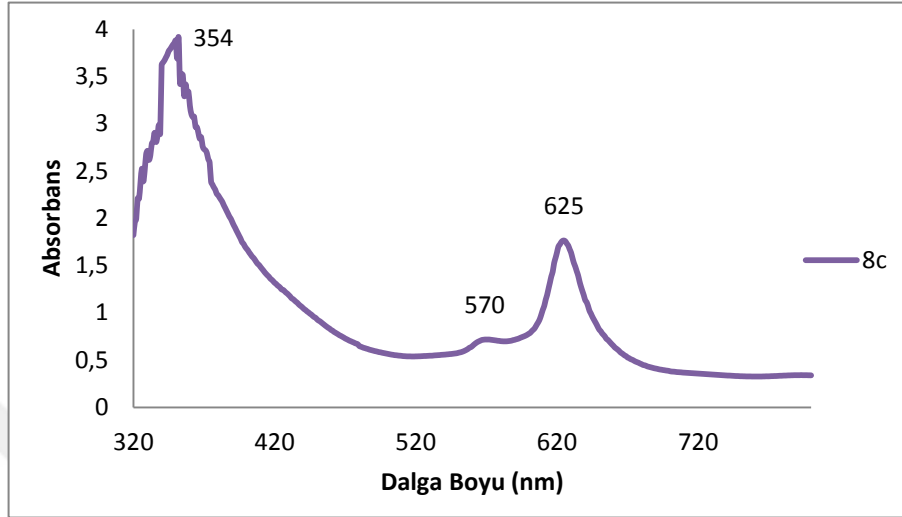
Şekil 169. Bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu

Bileşik 8c'nin kütle spektrumuna bakıldığında yapıya uyumlu olarak  $1882,43\text{ [M]}^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 170).



Şekil 170. Bileşik 8c'nin kütle spektrumu (ESI-TOF)

Bileşik 8c'nin UV/Vis spektrumu DMSO içinde alınmıştır. UV/Vis spektrumuna bakıldığında 625 nm'de bir Q bandı 570 nm'de bir omuz ve 354 nm'de B bandını görülmektedir (Şekil 171).



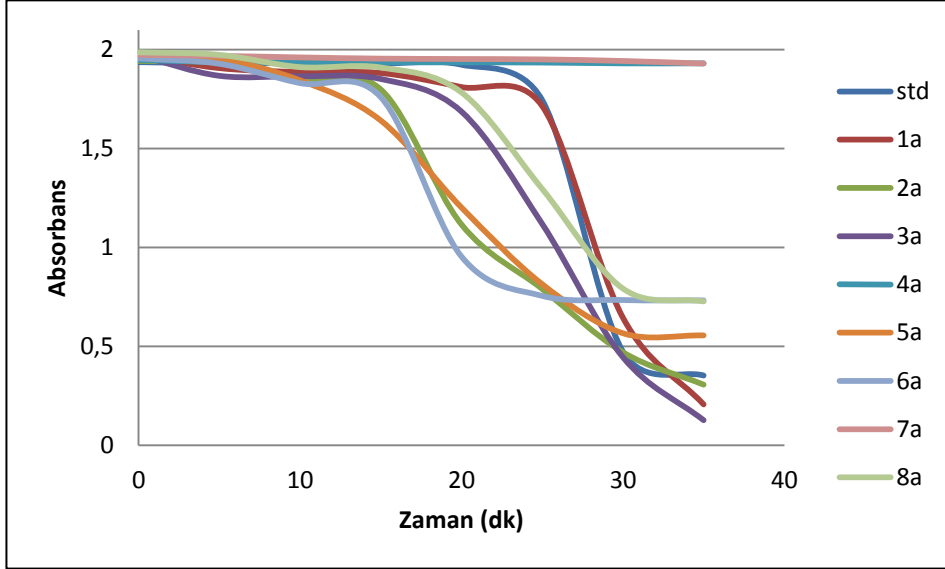
Şekil 171. Bileşik 8c'nin UV/Vis spektrumu

### 3.3. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi\Delta$ ) Bulguları

Ftalosiyanimler ve analoglarının singlet oksijen kuvantum verimlerini tespit edebilmek için literatürde en çok kullanılan yöntem DPBF sönmelenmesinin incelendiği yöntemdir (Zhao vd., 2005). Elde ettiğimiz ZnAzaPc bileşiklerinin singlet oksijen kuvantum verimleri vücut sıvısına, sudan sonra en yakın olan DMSO içerisinde tespit edilmiştir. Çalışmayı yaparken standart olarak süstitüentsiz çinko ftalosiyanim (Şekil 52) kullanılmıştır. Süstitüentsiz çinko ftalosiyanim bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuvantum verimi literatürde 0,67 olarak belirtilmiştir (Ogunsipe vd., 2003).

ZnAzaPc'lerin ve standart olarak kullanılan süstitüensiz Pc'nin DPBF sönmelenme grafiği Şekil 172'de görülmektedir. Bu grafiğe göre elde edilen singlet oksijen kuvantum verimleri

Tablo 35'de verilmiştir. Buna göre yeni sentezlenen AzaPc'lerin singlet oksijen kuvantum verimleri sıralaması  $3a > 2a = Std > 1a > 6a > 8a > 5a > 7a > 4a$  şeklindedir.



Şekil 172. DPBF çözeltisinin, ZnAzaPc bileşikleri (1a-8a) ve Std Pc'nin varlığında 417 nm'de absorbans değişim grafiği (DMSO)

Tablo 35. AzaPc bileşikleri 1a-8a ve Std Pc'nin singlet oksijen kuantum verimleri

Bileşik	$\Phi_A$
Std Pc	0,67
1a	0,64
2a	0,67
3a	0,68
4a	0,0004
5a	0,046
6a	0,51
7a	0,008
8a	0,50



#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında 8 tanesi azaftalonitril, 24 tanesi AzaPc ve 2 tanesi de oksalat bileşiği olmak üzere toplam 34 tane yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, kütle, <sup>1</sup>H NMR, ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca 7 tane azaftalonitril bileşiği ve 2 tane oksalat bileşiğinin tek kristal yapısı çözümlenmiştir. Elde edilen ZnAzaPc'lerin singlet oksijen kuantum verimleri DPBF tekniği kullanılarak hesaplanmıştır.

AzaPc'lerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 5-kloropirazin-2,3-dikarbonitril (I) ve 5,6-Dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (II) bileşikleri literature uygun şekilde sentezlenmiştir (Morkved vd., 1996; Nakamura vd., 1983; Suzuki vd., 1986). Bileşik I'nın sentezinin birinci basamağında sıcaklığın önemi bahsedilen literatürde yeterince yer almamaktadır. Reaksiyon esnasında sıcaklık gittikçe arttığından 20 °C'de sabit tutulması tespit edilmiştir. Benzer şekilde ikinci basamakta klorlama aşamasında sıcaklığın 90 °C 'yi geçmemesi ve bu sıcaklıkta sabit kalması gerekmektedir. Bileşik II'nin sentezinin ikinci basamağında kullanılan DMF miktarının çok önemli olduğu, Suzuki ve arkadaşlarının (Suzuki vd., 1986) belirttiği miktarda kullanıldığında reaksiyonun gerçekleştiği, fazlasının ilavesinde ise reaksiyonun oluşmadığı tesbit edilmiştir.

Süstitüe azaftalonitrillerin sentezi literature kayıtlı olan yöntemlerle gerçekleştirilmiştir (Donzello vd., 2016). Ancak başlangıç maddelerinin elde edilmesi uzun ve meşakkatli olmasından dolayı “Daha kısa ve kolay bir yöntemle azaftalonitril sentezlenebilir mi?” sorusuna cevap aramak için literatür araştırması yapıldığında Liu ve arkadaşlarının çalışmasıyla karşılaşılmıştır (Liu vd., 2009). Bu çalışmaya göre yapmamız gereken oksalil klorür ve fenolün etkileştirilmesinden elde edilen oksalat bileşiği ile diaminomaleonitrilin asidik ortamda reaksiyona sokarak azaftalonitril elde edilmesidir. Oksalat bileşikler başarıyla elde edilmesine rağmen diaminomaleonitril ile reaksiyon basamağı gerçekleştirilememiştir. Bunun sebebinin oksalat bileşiğinin asidik ortamda bozunmuş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

AzaPc'lerin sentezi için literatürde var olan a) DBU varlığında DMF içinde kaynatma (Kantar vd., 2015b) b) Metal tuzu varlığında kinolin içinde ısıtma (Makhseed vd., 2007) c) DBU varlığında hekzanol veya amil alkol içinde kaynatma (Atilla vd., 2007) yöntemi ile hedeflenen AzaPc'ler elde edilememiştir. Bu denemelerde c yöntemi kullanıldığında çözücüye göre hekzil yada pentil süstitüe AzaPc'ler elde edilmiştir. Azaftalonitril bileşikleri hidrokinon içinde metallsiz AzaPc yapımı içinde denendiğinde hidrokinon süstitüe AzaPc elde edilmiştir. Bunun üzerine hedeflenen AzaPc'lerin sentezi azaftalonitril bileşiğinin metal tuzu ile iyice karıştırılması ve 250 °C de ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ariloksi AzaPc'lerin sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa bu tez kapsamında yapılan ariloksi AzaPc'ler için kullanılmıştır.

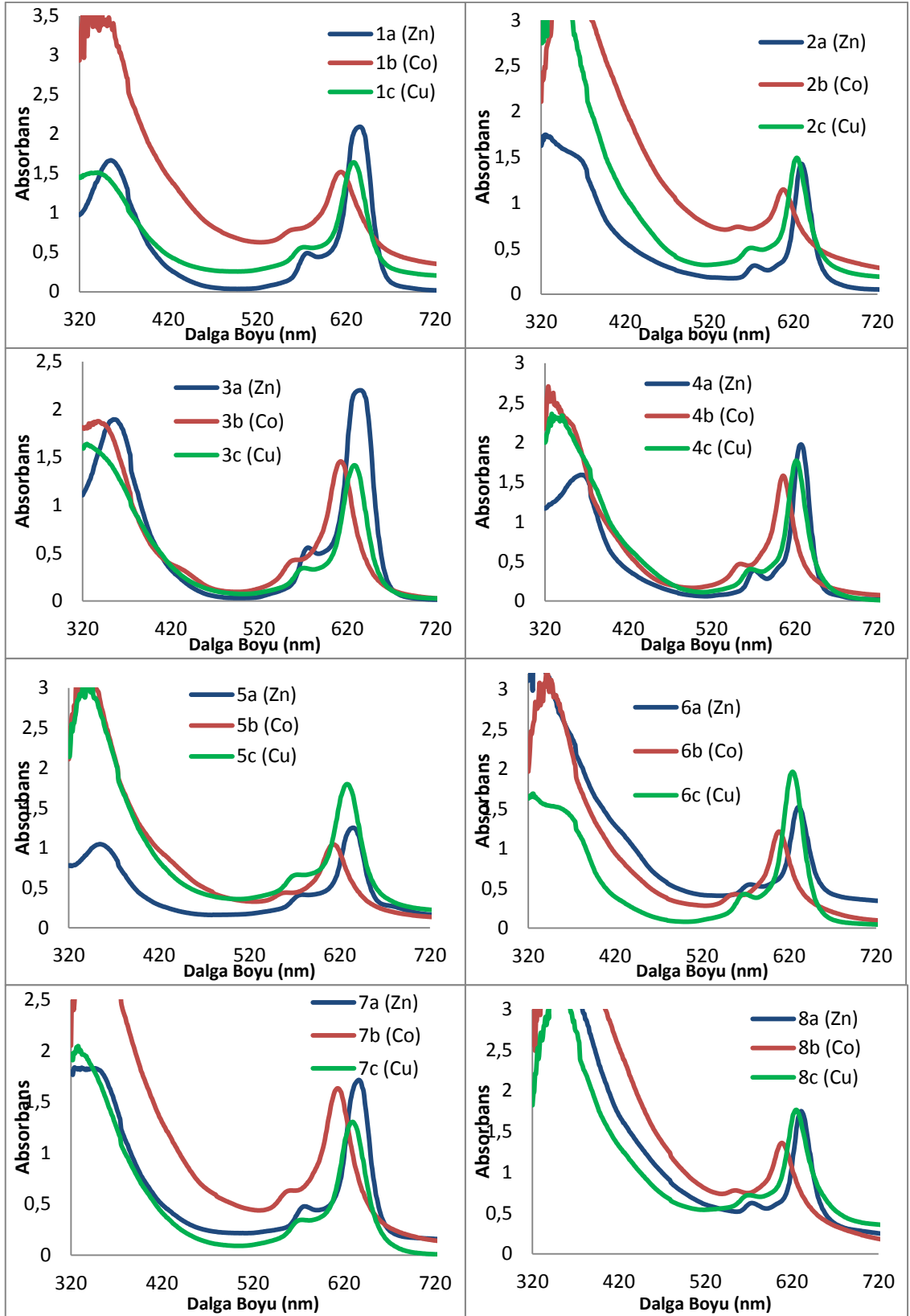
Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında, azaftalonitril bileşiklerinde fenollerden gelen OH piklerinin kaybolduğu ve CN piklerinin oluştuğu, AzaPc'lerde ise başlangıç maddelerindeki CN piklerinin kaybolduğu görülmektedir (Tablo 36).

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 8 adet azaftalonitril bileşiğinin 7 tanesinin amil alkol içerisinde yavaş buharlaştırma tekniği kullanılarak tek kristali elde edilmiş ve bileşiklerin açık kimyasal yapıları kristallerin X-Ray kırınım analizi ile ortaya çıkarılarak önerilen yapılarla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Bakır ve kobalt AzaPc'lerin NMR spektrumları içerdikleri paramagnetik metal atomlarından dolayı alınamamıştır. Çinko AzaPc'lerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları önerilen kimyasal yapıyla uyum içerisinde olup başlangıç azaftalonitril bileşiklerinin NMR spektrumlarına göre daha geniş ve yayvan piklere sahiptir. Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişimlerden ve elde edilen AzaPc'lerin izomer karışımı olmalarından dolayı olduğu düşünülmektedir (Atsay vd., 2009). Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahip olabilirler.

**Tablo 36.** Sentezlenen bileşiklerin fonksiyonel gruplarının IR spektrum değerleri

	<b>OH</b>	<b>Aromatik CH</b>	<b>Alifatik CH</b>	<b>C≡N</b>	<b>C=O</b>	<b>Alifatik C=C</b>	<b>Aromatik C=C</b>	<b>O-CH3</b>
<b>Öjenol</b>	3518	3076, 3003	2975,2938,2842			1637	1606,151	1264, 1231
<b>Guaiakol</b>	3508	3053,3006	2949,2842				1596,1498	1255,1219
<b>Vanilin</b>	3552	3098,3052	2945,2859		1661		1585,1508	1297,1263
<b>Izodjenol</b>	3510	3016,3003	2937,2914,2850			1653	1596,1509	1260,1231
<b>1</b>		3059	2969, 2943, 2843	2239		1637	1606, 1557, 1534, 1503	1279, 1263
<b>2</b>		3087, 3059	2984, 2944, 2845	2234		1639	1605, 1545, 1501	1272, 1221
<b>3</b>		3059, 3027, 3001	2955	2238			1606, 1554, 1533	1279, 1265
<b>4</b>		3075, 3019	2945, 2842	2239			1611, 1591, 1539	1256, 1225
<b>5</b>		3099, 3056	2955, 2862	2243	1700		1605, 1558, 1534	1264
<b>6</b>		3071	2976, 2944, 2850	2238	1700		1604, 1543	1273, 1223
<b>7</b>		3062, 3022	2969, 2943, 2918, 2842	2238		1655	1601, 1556, 1535	1297, 1263
<b>8</b>		3020	2972, 2914, 2849	2239		1654	1601, 1546, 1504	1264, 1223
<b>9</b>		3080	2957, 2941, 2832		1759	1637	1606, 1505, 1467	1289, 1271
<b>10</b>		3020	2957, 2852		1765		1607, 1496	1279, 1254
<b>1a</b>		3067	2923, 2849			1637	1602, 1532, 1504	1322, 1288
<b>1b</b>		3067	2931, 2849			1637	1602, 1532, 1504	1332, 1296
<b>1c</b>		3067, 3000	2972, 2935, 2837			1676	1602, 1532, 1503	1329, 1293
<b>2a</b>		3071, 3007	2968, 2935, 2837			1635	1602, 1538, 1502	1268, 1216
<b>2b</b>		3071, 3000	2993, 2726, 2836			1635	1601, 1541, 1500	1266, 1216
<b>2c</b>		3071, 3007	2976, 2737, 2833			1675	1600, 1541, 1500	1266, 1217
<b>3a</b>		3067	2938, 2837				1603, 1531	1324, 1291
<b>3b</b>		3063, 3003	2921, 2850				1604, 1533	1328, 1292
<b>3c</b>		3067	2925, 2841				1603, 1534	1328, 1294
<b>4a</b>		3075	2937, 2838				1605, 1537	1256, 1216
<b>4b</b>		3067, 3007	2941, 2839				1606, 1538	1255, 1218
<b>4c</b>		3067	2939, 2837				1606, 1536	1255, 1218
<b>5a</b>		3064	2939, 2836		1685		1597, 1532, 1483	1255, 1216
<b>5b</b>		3068	2918, 2850		1686		1596, 1533, 1498	1285, 1265
<b>5c</b>		3063	2938, 2840, 2734		1687		1598, 1533, 1494	1293, 1268
<b>6a</b>		3075	2920, 2850		1688		1644, 1601, 1544	1269
<b>6b</b>		3058	2992,2952,2845		1737		1596, 1574, 1510	1215
<b>6c</b>		3068	2917, 2850		1686		1644, 1599, 1538	1267
<b>7a</b>		3063, 3017	2933, 2845			1636	1599, 1532, 1504, 1467	1289
<b>7b</b>		3063, 3015	2923, 2852			1693	1599, 1533, 1504	1330, 1302
<b>7c</b>		3023	2925, 2849			1651	1599, 1533, 1504	1330, 1294
<b>8a</b>		3064, 3003	2938, 2838			1605	1537, 1496, 1454	1256, 1216
<b>8b</b>		3007	2935, 2845			1651	1599, 1539, 1502	1262, 1218
<b>8c</b>		3007	2936, 2912, 2845			1678	1598, 1538, 1502	1262



Şekil 173. Azaftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumları

**Tablo 37.** Azaftalosiyeninlerin UV/Vis bandları

	<b>B</b>	<b>Omuz</b>	<b>Q</b>
<b>1a (Zn)</b>	355	576	635
<b>1b (Co)</b>	350	560	614
<b>1c (Cu)</b>	340	573	628
<b>2a (Zn)</b>	365	574	630
<b>2b (Co)</b>	368	557	609
<b>2c (Cu)</b>	346	570	624
<b>3a (Zn)</b>	357	576	636
<b>3b (Co)</b>	340	558	613
<b>3c (Cu)</b>	325	570	628
<b>4a (Zn)</b>	363	571	630
<b>4b (Co)</b>	324	554	606
<b>4c (Cu)</b>	335	566	621
<b>5a (Zn)</b>	355	579	635
<b>5b (Co)</b>	343	561	613
<b>5c (Cu)</b>	345	574	628
<b>6a (Zn)</b>	338	575	631
<b>6b (Co)</b>	342	557	608
<b>6c (Cu)</b>	325	569	624
<b>7a (Zn)</b>	346	577	636
<b>7b (Co)</b>	353	562	613
<b>7c (Cu)</b>	330	574	629
<b>8a (Zn)</b>	357	574	630
<b>8b (Co)</b>	352	554	608
<b>8c (Cu)</b>	354	570	625

AzaPc bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV/Vis spektrumlarıdır. Yeni sentezlenen AzaPc'lerin UV/Vis spektrumları iyi çözüldükleri DMSO içinde alınmıştır.

AzaPc'lerin UV/Vis spektrumları incelendiğinde Q bandında Pc'lere göre ortalama 40-50 nm maviye kayma gözlenmektedir. AzaPc'lerde Q bandının maviye kayması, Pc'lerdeki sekiz tane karbon atomun yerine karbona göre daha elektronegatif azot atomunun geçmesi ve böylece halkanın elektron yoğunluğunu düşmesinden kaynaklandığı bilinmektedir (Galpern vd., 1973; Stuzhin vd., 2003). Farklı metalleri içeren AzaPc'lerin Q bandı değerleri Co<Cu<Zn şeklinde sıralanmaktadır. Bu durumun halkadan metale doğru verilen elektronların yerleşebileceği boş d orbitallerinin doluluğu bakımından uygunluğuyla doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Yeni sentezlenen ZnAzaPc'lerin singlet oksijen kuantum verimlerine bakıldığında 3a ve 2a bileşiklerinin standart ile hemen hemen aynı singlet oksijen kuvantum verimine, diğer AzaPc'lerin ise standartdan çok daha düşük singlet oksijen verimlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Şekil 172'ye bakıldığında 4a ve 7a bileşileri dışındaki ZnAzaPc'ler standart ZnPc'ye göre singlet oksijen üretimi daha erken sürede başladığı görülmektedir. Bu da özellikle 3a ve 2a'nın Std Pc'ye göre PDT'de avantaj sağlayabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Bu tez çalışmasını yapmaktaki motivasyon kaynağımız Pc'lere göre nispeten daha az çalışılan AzaPc'lerin sentezini gerçekleştirmek ve grubumuzun daha önce çalıştığı Pc'lerle karşılaştırma yapabilmektir. Bu tez çalışması ariloksi AzaPc'lerin sentezi için yeni bir yöntem önermesi bakımından ilk ve önemlidir. Daha sonra yapılacak çalışmalara kaynak teşkil edecek yeni tür ariloksi AzaPc'ler için öncü bir tez çalışması olacaktır.

Tez çalışması kapsamında aşağıdaki makaleler ve bildirimler yapılmıştır.

1-) Bileşik 1, 2, 1a ve 2a'nın lipaz ve DNA etkileşimlerinin de bulunduğu bir makale, "Phthalocyanine and azaphthalocyanines containing eugenol: synthesis, DNA interaction and comparison of lipase inhibition properties, Journal of Chemical Sciences Vol. 129, No. 8, August 2017, pp. 1247–1256" olarak yayınlanmıştır.

2-) Bileşik 3, 4, 3a-c, 4a-c bileşiklerinin floresans özelliklerinin bulunduğu bir makale "Guaiacol substituted azaphthalocyanines; a novel synthesis method and investigation of photophysical properties" Journal of Structural Chemistry dergisinde (Ocak 2017) kabul edilmiştir.

3-) Bileşik 9 ve onun kristal yapısını ve teorik hesaplamalarını da içeren bir makale "Theoretical and experimental investigations on molecular structure of bis(2-methoxy-4-allylphenyl)oxalate, Journal of Molecular Structure 1103 (2016) 156-165" olarak yayınlanmıştır.

4-) Bileşik 10 ve onun kristal yapısını ve teorik hesaplamalarını da içeren bir makale "Synthesis, molecular structure, spectroscopic analysis, thermodynamic parameters and molecular modeling studies of (2-methoxyphenyl)oxalate, Journal of Molecular Structure 1087 (2015) 104–112" olarak yayınlanmıştır.

5-) Bileşik 9 ve 10'un asetilkolinesteraz inhibisyonunu içeren bir makale, "Acetylcholinesterase Inhibition, Antibacterial and Antioxidant Properties of Diaryl Oxalates, Current Enzyme Inhibition, 2017, 13, 27-33" olarak yayınlanmıştır.

6-) Bileşik 1, 2, 1a ve 2a'nın sentezi ve karakterizasyonunu içeren bir poster bildiri "Eugenol İçeren Çinko AzaPc'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu", V.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, MERSİN, TÜRKİYE, 22-25 Nisan 2015, no.P-048, ss.129-129 olarak sunulmuştur.

7-) Bileşik 3 ve 4'ün sentezini ve kristal yapılarını içeren bir poster bildiri "Guaiacol substituted pyrazine -2,3- dicarbonitriles; synthesis and characterization and x-ray diffraction analysis", Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry ASCOS II, AYDIN, TÜRKİYE, 21-24 Mart 2016, pp.172-172 olarak sunulmuştur.

8-) Bileşik 5, 6, 5a ve 6a'nın sentezini ve  $\alpha$ -Glucosidase inhibisyonunu içeren bir poster bildiri "Azaphthalocyanines and pyrazine compounds containing vanilin: synthesis and  $\alpha$ -Glucosidase inhibition properties", İVEK 3. İlaç ve Eczacılık Kongresi, İSTANBUL, TÜRKİYE, 26 Mayıs 2017 - 29 Mayıs 2019, no.P-379, pp.567-567 yapılmıştır olarak sunulmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ariloksi AzaPc'ler için literatürde olmayan yeni bir sentez yöntemi önerilmiştir. Bu hızlı ve kolay sentez yöntemi kullanılarak ileride farklı fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, termal özelliklere sahip polimerik ariloksi AzaPc'lerin veya suda çözünebilir biyoaktif AzaPc'lerin sentezi gerçekleştirilebilir.

Sentezlenen bileşiklerin bazı biyolojik özelliklerinin incelenmesi yanı sıra çinko AzaPc'lerin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanmıştır. Gelecek çalışmalarda bu biyolojik özellikleri geliştirecek AzaPc'ler tasarlanabilir.

Aynı liganda sahip Pc ve AzaPc'lerin sentezi ve çeşitli biyolojik özelliklerinin karşılaştırılması üzerine çalışmalar yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- Agar, E., Sasmaz, S. and Agar, A., 1999.** Synthesis and properties of the phthalocyanines containing eugenol (4-allyl-2-methoxyphenol). *Turkish Journal of Chemistry*, 23, 131-137.
- Anthony, J. R., Warczak, K. L. and Donohue, T. J., 2005.** A transcriptional response to singlet oxygen, a toxic byproduct of photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 6502-6507.
- Atila, D., Saydan, N., Durmus, M., Gurek, A. G., Khan, T., Ruck, A., Walt, H., Nyokong, T. and Ahsen, V., 2007.** Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 186, 298-307.
- Atsay, A., Koca, A. and Kocak, M. B., 2009.** Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of water-soluble phthalocyanines. *Transition Metal Chemistry*, 34, 877-890.
- Berezin, B., Klyuev, V. and Korzhenevskii, A., 1977a.** IR spectra of tetrapyrazinoporphyrazine and its complexes. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 20, 170-173.
- Berezin, B., Klyuev, V. and Korzhenevskii, A., 1977b.** Protonation of tetrapyrazineporphyrazine complexes in sulfuric acid. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 20, 619-622.
- Berezin, B., Klyuev, V. N. and Korzhenevskii, A., 1977c.** Spectral characteristics of tetrapyrazinoporphyrazine and its complexes. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 20, 357-362.
- Bonnett, R., 2000.** Chemical aspects of photodynamic therapy. CRC Press.
- Danzig, M. J., Liang, C. Y. and Passaglia, E., 1963.** Preparation and electrical conductivity of copper tetra-2,3-pyridinoporphyrazine and copper tetra-2,3-pyrazinoporphyrazine. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 668-671.
- De Mori, G., Fu, Z., Viola, E., Cai, X. H., Ercolani, C., Donzello, M. P. and Kadish, K. M., 2011.** Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Thienyl Rings: Synthesis, UV-Visible Spectra, Electrochemical Behavior, and Photoactivity for the Generation of Singlet Oxygen. *Inorganic Chemistry*, 50, 8225-8237.
- Dini, D., Hanack, M. and Meneghetti, M., 2005.** Nonlinear Optical Properties of Tetrapyrazinoporphyrazinato Indium Chloride Complexes Due to Excited-State Absorption Processes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 12691-12696.

- Donzello, M. P., Ercolani, C., Novakova, V., Zimcik, P. and Stuzhin, P. A., 2016.** Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, 309, 107-179.
- Donzello, M. P., Viola, E., Bergami, C., Dini, D., Ercolani, C., Giustini, M., Kadish, K. M., Meneghetti, M., Monacelli, F., Rosa, A. and Ricciardi, G., 2008.** Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with externally appended pyridine rings. 6. Chemical and redox properties and highly effective photosensitizing activity for singlet oxygen production of penta- and monopalladated complexes in dimethylformamide solution. *Inorganic Chemistry*, 47, 8757-8766.
- Donzello, M. P., Viola, E., Ercolani, C., Fu, Z., Futur, D. and Kadish, K. M., 2012.** Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 12. New Heteropentanuclear Complexes Carrying Four Exocyclic Cis-platin-like Functionalities as Potential Bimodal (PDT/Cis-platin) Anticancer Agents. *Inorganic Chemistry*, 51, 12548-12559.
- Donzello, M. P., Vittori, D., Viola, E., Manet, I., Mannina, L., Cellai, L., Monti, S. and Ercolani, C., 2011.** Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 9. Novel Heterobimetallic Macrocycles and Related Hydrosoluble Hexacations as Potentially Active Photo/Chemotherapeutic Anticancer Agents. *Inorganic Chemistry*, 50, 7391-7402.
- Efimova, S. V., Koifman, O. I., Bykova, V. V., Lukyanov, I. Y., Sotsky, V. V. and Usol'tseva, N. V., 2012.** Synthesis and Mesomorphic Properties of Substituted Pyrazinoporphyrazines. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 553, 66-71.
- Faust, R. and Weber, C., 1999.** Three-step synthesis and absorption and emission properties of peripherally peralkynylated tetrapyrazinoporphyrazines. *Journal of Organic Chemistry*, 64, 2571-2573.
- Findik, E., Ceylan, M. and Elmastas, M., 2011.** Isoeugenol-based novel potent antioxidants: Synthesis and reactivity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 4618-4624.
- Fraser, J. M., Tulk, S. E., Jeans, J. A., Campbell, D. A., Bibby, T. S. and Cockshutt, A. M., 2013.** Photophysiological and Photosynthetic Complex Changes during Iron Starvation in *Synechocystis* sp. PCC 6803 and *Synechococcus elongatus* PCC 7942.
- Gal'pern, M. G. and Luk'yanets, E. A., 1969.** Phthalocyanines and related compounds. III. Synthesis and electron absorption spectra of some nitrogen-containing heterocyclic analogs of phthalocyanine. *Zhurnal obshchei khimii*, 39, 2536-2541.
- Gal'pern, M. G. and Luk'yanets, E. A., 1971.** Phthalocyanines and related compounds. VII. Tetra-2,3-benzo[g]quinoxalinoporphyrazines. *Zhurnal obshchei khimii*, 41, 2549-2552.

- Galpern, E., EA, L. and Galpern, M., 1973.** Effect Of Aza-Substitution On Electron Absorption-Spectra Of Phthalocyanines. *Izvestiya Akademii Nauk Sssr-Seriya Khimicheskaya*, 1976-1980.
- Galpern, M. and EA, L., 1971.** Phthalocyanines And Related Compounds. 7. Tetra-2, 3-Benzo [G] Quinoxalinoporphyrazines. *Zhurnal Obshechi Khimii*, 41, 2549.
- Ghazal, B., Machacek, M., Shalaby, M. A., Novakova, V., Zimcik, P. and Makhseed, S., 2017.** Phthalocyanines and tetrapyrizinoporphyrazines with two cationic donuts: high photodynamic activity as a result of rigid spatial arrangement of peripheral substituents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 60, 6060-6076.
- Gregory, P. and Foster, C. E.,** Composition containing an azaphthalocyanine and use in ink-jet printing inks and ink cartridges. *Avecia Limited*, 22, 2002.
- Halliwell, B. and Gutteridge, J. M., 1985.** The importance of free radicals and catalytic metal ions in human diseases. *Molecular aspects of medicine*, 8, 89-193.
- Hatano, H., Nagasaki, F. and Takagi, M.,** Preservatives containing tetrapyrizinoporphyrazines, for cut flowers. *Nippon Soda Company Limited.*, Japan, 6, 1990.
- Higashi, R., Kitao, A., Shintou, T. and Miyazaki, T.,** Phthalocyanine pigment and pigment dispersion, ink and color filter resist composition containing same. *Google Patents*, 2014.
- Hill, J. P., Subbaiyan, N. K., D'Souza, F., Xie, Y. S., Sahu, S., Sanchez-Ballester, N. M., Richards, G. J., Mori, T. and Ariga, K., 2012.** Antioxidant-substituted tetrapyrizinoporphyrazine as a fluorescent sensor for basic anions. *Chemical Communications*, 48, 3951-3953.
- Hirose, N. and Omura, T.,** Color toners containing silicon phthalocyanines and their manufacture. *Konica Minolta Business Technologies*, Japan, 46, 2010.
- Horiguchi, E., Shirai, K., Matsuoka, M. and Matsui, M., 2002.** Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives. *Dyes and Pigments*, 53, 45-55.
- Inai, K., Miyazaki, H., Takai, H. and Go, N.** Electrophotographic photoreceptors using tetraazaporphyrins and their metal complexes. *Canon Japan* 02029660, 1990.
- Jung, C. Y., Yao, W., Park, J. M., Hyun, I. H., Seong, D. H. and Jaung, J. Y., 2015.** Synthesis of A(3)B zinc tetrapyrizinoporphyrazine covalently functionalized reduced graphene oxide. *Tetrahedron Letters*, 56, 6915-6918.

- Kalkan, A., Guner, S. and Bayir, Z. A., 2007.** Synthesis and EPR studies of metallophthalocyanines containing four carbhexyloxybiphenyloxy substituents. *Dyes and Pigments*, 74, 636-641.
- Kanno, T., Ueno, N., Kondo, S., Nagata, Y., Kanehira, J., Takahashi, H. and Uematsu, Y.,** Optical recording medium. Japan, JP 02139284 1990.
- Kantar, C., Sahin, Z. S., Buyukgungor, O. and Sasmaz, S., 2015a.** Microwave-assisted synthesis, characterization and spectral properties of non-peripherally tetra-substituted phthalocyanines containing eugenol moieties. *Journal of Molecular Structure*, 1089, 48-52.
- Kantar, G. K., Baltas, N., Mentese, E. and Sasmaz, S., 2015b.** Microwave-assisted synthesis and investigation of xanthine oxidase inhibition of new phthalonitrile and phthalocyanines containing morpholino substituted 1,2,4-triazole-3-one. *Journal of Organometallic Chemistry*, 787, 8-13.
- Kobak, R. Z. U. and Gul, A., 2009.** Synthesis and solution studies on azaphthalocyanines with quaternary aminoethyl substituents. *Coloration Technology*, 125, 22-28.
- Kopecky, K., Zimcik, P., Novakova, V., Miletin, M., Musil, Z. and Stribna, J., 2008.** The synthesis and characterization of metal-free, unsymmetrical azaphthalocyanines with hydroxy groups and their complex formation with pyridine. *Dyes and Pigments*, 78, 231-238.
- Korzhenevskii, A. B., Koifman, O. I. and Efimova, S. V.,** Improved process for preparation of tetrakis(5-tert-butylpyrazino)porphyrizine by heating 5-tert-butyl-2,3-dicyanopyrazine with dry sodium hydroxide and subsequent acid demetalation. Russia, RU 2269532, 2006a.
- Korzhenevskii, A. B., Koifman, O. I. and Efimova, S. V.,** Improved process for preparation of tetrakis(5-tert-butylpyrazino)porphyrizine by refluxing 5-tert-butyl-2,3-dicyanopyrazine in aqueous sodium hydroxide and subsequent acid demetalation. Russia RU 2269535, 2006b.
- Korzhenevskii, A. B., Shikova, T. G., Bykova, V. V. and Koifman, O. I., 2002.** Influence of the structure of the macroheterocyclic ligand on the catalytic properties of metal tetraareno porphyrizine complexes: I. Decomposition of hydrogen peroxide on Co and Fe complexes. *Russian Journal of General Chemistry*, 72, 1123-1127.
- Korzhenevskii, A. B., Shikova, T. G., Koffman, O. I. and Bykova, V. V., 2003.** Effect of the structure of the macroheterocyclic ligand on the catalytic properties of tetraareno porphyrizine metal complexes: II. Oxidation of cysteine, catalyzed by cobalt tetraareno porphyrizines. *Russian Journal of General Chemistry*, 73, 1315-1318.

- Korzhenevskii, A. B., Shikova, T. G., Koffman, O. I. and Bykova, V. V., 2004.** Influence of the structure of the macroheterocyclic ligand on the catalytic properties of 1 metal tetraareno porphyrazine complexes: III. Oxidative decarboxylation of oxalic acid. *Russian Journal of General Chemistry*, 74, 1766-1769.
- Kostka, M., Zimcik, P., Miletin, M., Klemera, P., Kopecky, K. and Musil, Z., 2006.** Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 178, 16-25.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., 1996a.** Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 163-182.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., 1996b.** Substituted tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines. Part II. Bis(tri-n-hexylsiloxy)silicon derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 74, 1718-1723.
- Kudrik, E. V., Theodoridis, A., van Eldik, R. and Makarov, S. V., 2005.** Kinetics and mechanism of the Co(II)-assisted oxidation of thioureas by dioxygen. *Dalton Transactions*, 1117-1122.
- Lebedeva, T. A., Kulinich, V. P., Shaposhnikov, G. P., Efimova, S. V., Korzhenevskii, A. B. and Koifman, O. I., 2007.** Synthesis and properties of lanthanide complexes with tetrapyrazinoporphyrazine and its substituted derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 77, 1944-1950.
- Lee, B. H., Jaung, J. Y., Jang, S. C. and Yi, S. C., 2005.** Synthesis and optical properties of push-pull type tetrapyrazinoporphyrazines. *Dyes and Pigments*, 65, 159-167.
- Linstead, R. P., Noble, E. G. and Wright, J. M., 1937a.** 187. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 911-921.
- Linstead, R. P., Noble, E. G. and Wright, J. M., 1937b.** Phthalocyanines. IX. Derivatives of thiophene, thionaphthene, pyridine and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society*, 911-921.
- Liu, Y., Lin, H., Li, J. and He, K., 2009.** Phenanthroline-appended azaphthalocyanine with peripheral chelating site and panchromatic absorptivity. *Materials Science and Engineering: B*, 161, 8-11.
- Machacek, M., Cidlina, A., Novakova, V., Svec, J., Rudof, E., Miletin, M., Kucera, R., Simunek, T. and Zimcik, P., 2015.** Far-Red-Absorbing Cationic Phthalocyanine Photosensitizers: Synthesis and Evaluation of the Photodynamic Anticancer Activity and the Mode of Cell Death Induction. *Journal of Medicinal Chemistry*, 58, 1736-1749.

- Makhseed, S., Ibrahim, F., Bezzu, C. G. and McKeown, N. B., 2007.** The synthesis of metal-free octaazaphthalocyanine derivatives containing bulky phenoxy substituents to prevent self-association. *Tetrahedron Letters*, 48, 7358-7361.
- Makhseed, S., Ibrahim, F., Samuel, J., Helliwell, M., Warren, J. E., Bezzu, C. G. and McKeown, N. B., 2008.** Clathrate Formation from Octaazaphthalocyanines Possessing Bulky Phenoxy Substituents: A New Cubic Crystal Containing Solvent-Filled, Nanoscale Voids. *Chemistry-a European Journal*, 14, 4810-4815.
- Maleki, A. and Rezayan, A. H., 2014.** Synthesis of pyrido[2',1':2,3]imidazo[4,5-c]isoquinolines via a one-pot, three-component reaction. *Tetrahedron Letters*, 55, 1848-1850.
- Manet, I., Manoli, F., Donzello, M. P., Ercolani, C., Vittori, D., Cellai, L., Masi, A. and Monti, S., 2011.** Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 10. A Water-Soluble Bimetallic (Zn-II/Pt-II) Porphyrazine Hexacation as Potential Plurimodal Agent for Cancer Therapy: Exploring the Behavior as Ligand of Telomeric DNA G-Quadruplex Structures. *Inorganic Chemistry*, 50, 7403-7411.
- Manet, I., Manoli, F., Donzello, M. P., Viola, E., Masi, A., Andreano, G., Ricciardi, G., Rosa, A., Cellai, L., Ercolani, C. and Monti, S., 2013.** Pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 13. Structure, UV-Visible Spectral Features, and Noncovalent Interaction with DNA of a Positively Charged Binuclear (Zn-II/Pt-II) Macrocyclic with Multimodal Anticancer Potentialities. *Inorganic Chemistry*, 52, 321-328.
- Miletin, M., Zimcik, P., Kopecky, K., Musil, Z., Novakova, V., Haluza, R. and Buncek, M.,** Non-fluorescent phthalocyanine and azaphthalocyanine derivatives as fluorescence extinguishers. *Univerzita Karlova v Praze, Farmaceuticka Fakulta Hradec Kralove, Czech Republic, Generi Biotech 21*, 2009.
- Mishima, M., Yamasaki, H., Matsuse, T., Sakuma, T. and Togashi, H.,** Photorecepteur pour électrophotographie. *Google Patents*, 1995.
- Mitsubishi, K., Yanagida, T., Murakami, A., Oda, K. and Shiraishi, S., 1978.** Syntheses of 1,4,5,8-tetraazaphthalene derivatives from diaminomaleonitrile. *Seikei Daigaku Kogakubu Kogaku Hokoku*, 26, 1867-1868.
- Mitzel, F., FitzGerald, S., Beeby, A. and Faust, R., 2004.** The synthesis of arylalkyne-substituted tetrapyrazinoporphyrazines and an evaluation of their potential as photosensitisers for photodynamic therapy. *European Journal of Organic Chemistry*, 1136-1142.
- Moan, J. and Peng, Q., 2003.** An outline of the hundred-year history of PDT. *Anticancer Research*, 23, 3591-3600.

- Morkved, E. H., Holmaas, L. T., Kjosén, H. and Hvistendahl, G., 1996.** Preparation of magnesium azaphthalocyanines by cyclotetramerisation of S-substituted 4,5-disulfanylpiazine-2,3-dicarbonitriles. *Acta Chemica Scandinavica*, 50, 1153-1156.
- Morkved, E. H., Kjosén, H., Ossletten, H. and Erchak, N., 1999a.** Syntheses of Octa(dialkylamino)azaphthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 417-423.
- Morkved, E. H., Ossletten, H. and Kjosén, H., 1999b.** Preparation of octa(alkoxy)azaphthalocyanines. *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 1117-1121.
- Musil, Z., Zimcik, P., Miletin, M., Kopecky, K., Link, M., Petrik, P. and Schwarz, J., 2006.** Synthesis and singlet oxygen production of azaphthalocyanines bearing functional derivatives of carboxylic acid. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 10, 122-131.
- Nakamura, A., Ataka, T., Segawa, H., Takeuchi, Y. and Takematsu, T., 1983.** Studies on Herbicidal 2,3-Dicyanopyrazines .1. Structure-Activity Relationship of Herbicidal 2,3-Dicyano-5-Substituted Pyrazines. *Agricultural and Biological Chemistry*, 47, 1555-1560.
- Novakova, V., Lochman, L., Zajicova, I., Kopecky, K., Miletin, M., Lang, K., Kirakci, K. and Zimcik, P., 2013.** Azaphthalocyanines: Red Fluorescent Probes for Cations. *Chemistry-a European Journal*, 19, 5025-5028.
- Novakova, V., Miletin, M., Filandrova, T., Lenco, J., Ruzicka, A. and Zimcik, P., 2014.** Role of Steric Hindrance in the Newman-Kwart Rearrangement and in the Synthesis and Photophysical Properties of Arylsulfanyl Tetrapyrazinoporphyrazines. *Journal of Organic Chemistry*, 79, 2082-2093.
- Novakova, V., Zimcik, P., Kopecky, K., Miletin, M., Kunes, J. and Lang, K., 2008.** Self-assembled azaphthalocyanine dimers with higher fluorescence and singlet oxygen quantum yields than the corresponding monomers. *European Journal of Organic Chemistry*, 3260-3263.
- Nowis, D., Makowski, M., Stokłosa, T., Legat, M., Issat, T. and Gołab, J., 2005.** Direct tumor damage mechanisms of photodynamic therapy. *Acta Biochimica Polonica*, 52, 339-352.
- Ogunsipe, A., Maree, D. and Nyokong, T., 2003.** Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 650, 131-140.
- Ohta, K., Azumane, S., Kawahara, W., Kobayashi, N. and Yamamoto, I., 1999.** Discotic liquid crystals of transition metal complexes. Part 26: Supramolecular structures of long-chain-substituted octaphenyltetrapyrazinoporphyrazine derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2313-2320.

- Okutsu, S., Tamano, M. and Eda, T.,** Organic electroluminescent devices of high luminance in red-emission regions and materials therefor. Toyo Ink Manufacturing. Company Limited, Japan, JP 10036830, 1998.
- Ono, N., Okushima, T., Kikuchi, M., Aramaki, S., Sakai, Y. and Hirao, A.,** Bicyclo-tetraazaporphyrin compounds used in formation of tetraazaporphyrin compounds in manufacture of organic electronic devices. Ehime University, Japan, JP 2007320957, 2007.
- Osipov, Y. M., Shaposhnikov, G. P., Kulinich, V. P., Korzhenevskii, A. B. and Smirnov, R. P., 1987.** New zirconium and hafnium complexes of "sandwich" structure with different tetrapyrrole ligands. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 30, 29-32.
- Ota, K.,** Homeotropically-aligning porphyrine compounds, discotic liquid-crystal film from them, conductors and semiconductors having the film, and electronic devices. Shinshu University, Japan, JP 2006241124, 2006.
- Patrice, T. and Wilson, B. C., 2003.** Technologies and biophysical techniques for PDT, Photodynamic Therapy, 127-158.
- Reinert, G., Hoelzle, G. and Graf, G.,** Water-soluble azaphthalocyanines and their use as photoactivators. Ciba-Geigy A, Switzerland, DE 3518804, 1985.
- Rothkopf, H. W., Woehle, D., Mueller, R. and Kossmehl, G., 1975.** Di- and tetracyanopyrazines. *Chemische Berichte*, 108, 875-886.
- Sahin, Z. S., Kantar, G. K., Sasmaz, S. and Buyukgungor, O., 2015.** Synthesis, molecular structure, spectroscopic analysis, thermodynamic parameters and molecular modeling studies of (2-methoxyphenyl)oxalate. *Journal of Molecular Structure*, 1087, 104-112.
- Sato, T. and Takahashi, H.,** Preservatives containing tetrapyrazinoporphyrazines for cut flowers. Nippon Soda Company Limited, Japan, JP 04066501, 1992.
- Shishkin, V. N., Kudrik, E. V., Makarov, S. V. and Shaposhnikov, G. P., 2007.** Cobalt 4-octasulfophenyltetrapyrazinoporphyrazine as a catalyst for the oxidation of organic substrates with atmospheric oxygen. *Kinetics and Catalysis*, 48, 660-663.
- Smirnova, G. N., Korzhenevskij, A. B., Kojfman, O. I., Markova, L. V. and Vostrukhin, I. B.,** Tetra-2,3-quinoxalinoporphyrazine chromochloride as heat stabilizer for PVC. Ivanovskaya Gosudarstvennaya Khimiko-Tekhnologicheskaya Akademiya, Belarus, RU 2074188, 1997..
- Sotomura, T., Hashimoto, M. and Yamada, Y.,** Electrode for use in oxygen reduction. Matsushita Electric Industrial Co Limited, Japan, PCT/JP2006/316773, 2007.



- Stuzhin, P. and Ercolani, C., 2003.** The Porphyrin Handbook. Academic Press: New York, USA 15, 263-364.
- Suzuki, T., Nagae, Y. and Mitsuhashi, K., 1986.** Synthesis of Pyrido[1',2'-1,2]Imidazo[4,5-B]Pyrazines from 2,3-Dichloro-5,6-Dicyanopyrazine with 2-Aminopyridines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 23, 1419-1421.
- Tai, S., Hayashi, N., Kamijima, K., Katayose, M., Akimoto, T. and Hagiwara, H., 1989.** Tetraazaporphin, process for producing the same, as well as optical recording media using the same and production processes thereof. Google Patents.
- Tateno, H. and Aotani, M.,** IR-absorbing printing inks. Toyo Ink Manufacturing. Company Limited, Japan, JP 03227378, 1991.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C., 1996.** Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their H-1 NMR spectra. *Journal of Organic Chemistry*, 61, 3034-3040.
- Togashi, H., Yamazaki, H., Mishima, M. and Sakuma, T.,** Electrophotographic photoreceptor using quinoxalineporphyrazine. Kao Corporation, Japan, JP 02129650, 1990.
- Tomachinskaya, L. and Tret'yakova, I., 2007.** Effect of styryl substituents introduced into the periphery of pyrazinoporphyrazine macrocycle on the spectral and luminescence properties of complexes. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43, 125-130.
- Vlasova, E. A., Hessenauer-Ilicheva, N., Salnikov, D. S., Kudrik, E. V., Makarov, S. V. and van Eldik, R., 2009.** Kinetics and mechanism of the Co(II)-assisted oxidation of L-ascorbic acid by dioxygen and nitrite in aqueous solution. *Dalton Transactions*, 10541-10549.
- Wasserman, H. H. and Murray, R. W., 1979.** Singlet oxygen. Academic Press, New York, USA.
- Yamamoto, I. and Ota, K.,** 2,3,9,10,16,17,23,24 Octaalkyltetrapyrzino-tetraazaporphyrazines and their metal complexes and discotic liquid-crystal compositions containing them. Eastern, Japan, JP 02215783, 1990.
- Yauchi, H. and Kimura, S.,** Organic transistors provided with phthalocyanine derivatives. Toyo Ink Manufacturing. Company Limited, Japan, JP 2008108854, 2008.
- Yusof, N. N. M., Tanioka, E. and Kobayashi, T., 2014.** Molecularly imprinted polymer particles having coordinated hydrogen bonding in covalent-imprinting for efficient recognition towards vanillin. *Separation and Purification Technology*, 122, 341-349.

- Zhao, Z., Ogunsipe, A. O., David Maree, M. and Nyokong, T., 2005.** Synthesis and photophysical properties of a covalently linked porphyrin-phthalocyanine conjugate. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9, 186-197.
- Zimcik, P., 2012.** Azaphthalocyanines from Synthesis through Photochemical and Photophysical Properties to Emerging Applications. *Chemické Listy*, 106, 275-282.
- Zimcik, P., Malkova, A., Hrubá, L., Miletin, M. and Novakova, V., 2017.** Bulky 2,6-diphenylphenylsulfanyl substituents efficiently inhibit aggregation in phthalocyanines and tetrapyrroline porphyrins and control their photophysical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*, 136, 715-723.
- Zimcik, P., Miletin, M., Kostka, M., Schwarz, J., Musil, Z. and Kopecky, K., 2004.** Synthesis and comparison of photodynamic activity of alkylheteroatom substituted azaphthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 163, 21-28.
- Zimcik, P., Miletin, M., Musil, Z., Kopecky, K., Kubza, L. and Brault, D., 2006.** Cationic azaphthalocyanines bearing aliphatic tertiary amino substituents - Synthesis, singlet oxygen production and spectroscopic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 183, 59-69.
- Zimcik, P., Miletin, M., Novakova, V., Kopecky, K., Nejedla, M., Stara, V. and Sedlackova, K., 2009.** Effective Monofunctional Azaphthalocyanine Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *Australian Journal of Chemistry*, 62, 425-433.
- Zimcik, P., Miletin, M., Ponec, J., Kostka, M. and Fiedler, Z., 2003.** Synthesis and studies on photodynamic activity of new water-soluble azaphthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 155, 127-131.
- Zimcik, P., Morkved, E. H., Andreassen, T., Lenco, J. and Novakova, V., 2008.** Syntheses of octasubstituted zinc azaphthalocyanines with thiophene or thiophene combined with sulfanyl, amino or imido substituents: Influence of the substituents on photochemical and photophysical properties. *Polyhedron*, 27, 1368-1374.
- Zimcik, P., Novakova, V., Kopecky, K., Miletin, M., Uslu Kobak, R. Z., Svandrlíkova, E., Váchová, L. and Lang, K., 2012.** Magnesium azaphthalocyanines: an emerging family of excellent red-emitting fluorophores. *Inorganic Chemistry*, 51, 4215-4223.

## ÖZGEÇMİŞ

Günay KAYA KANTAR, 09/04/1986 tarihinde Yozgat'ta doğdu. 2004 yılında Niğde Üniversitesi, Kimya Bölümün'de başladığı lisans öğrenimini 2008 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2008 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2010 yılında Recep Tayyip Erdoğan (Rize) Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başlamıştır. 2009 yılı itibariyle Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Günay KAYA KANTAR, evli ve bir çocuk annesidir.