



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



**7-OKSİ-4,8-DİMETİLKUMARİN-3-  
PROPANOİKASİT ETİLESTER  
SÜBSTİTÜENTLİ ÇİNKO, İNDİYUM VE  
MAGNEZYUM FTALOSİYANİNLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

---

AYLİN ÇAPKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Program

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL, 2014

---



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



**7-OKSİ-4,8-DİMETİLKUMARİN-3-  
PROPANOİKASİT ETİLESTER  
SÜBSTİTÜENTLİ ÇİNKO, İNDİYUM VE  
MAGNEZYUM FTALOSİYANİNLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

---

AYLİN ÇAPKIN  
(520811024)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Program

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL, 2014

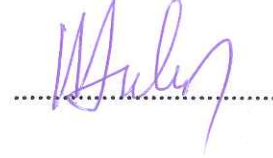
## MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Aylin ÇAPKIN'ın "7-Oksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester süstituentli çinko, indiyum ve magnezyum ftalosiyanimlerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılması" başlıklı tez çalışması, 2 Mayıs 2014 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

### Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa BULUT (Danışman)

Marmara Üniversitesi



Prof. Dr. Ümit SALAN (Üye)

Marmara Üniversitesi



Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ (Üye)

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

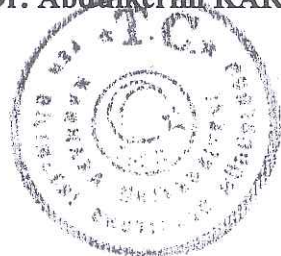


### ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.05.14... tarih ve 2014.112-01 sayılı kararı ile Aylin ÇAPKIN'ın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Abdülkerim KAR



## ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma 7-oksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester sübstitüentli çinko, indiyum ve magnezyum ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılmasını içermektedir.

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

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

Laboratuar çalışmalarım ve bilimsel hazırlık aşamasında birlikte çalıştığım, maddi ve manevi desteğini, fikir ve yardımlarını eksik etmeyen sürekli yanımda olan değerli arkadaşım Baybars KÖKSOY'a, ve bütün laboratuvar arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan biricik AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

**Mayıs, 2014**

**Aylin ÇAPKIN**

**İÇİNDEKİLER**

**SAYFA NO**

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. KUMARİNLER.....	1
1.1.1. Kumarinlerin sınıflandırılması .....	2
1.1.1.1. Basit kumarinler .....	2
1.1.1.2. Furanokumarinler .....	3
1.1.1.3. Piranokumarinler .....	3
1.1.1.4. Piran Halkasına Süstitüe Olmuş Kumarinler.....	4
1.1.1.5. Biskumarinler .....	4
1.1.2. Kumarin türevlerinin sentez metodları.....	5
1.1.2.1. Perkin reaksiyonu .....	5
1.1.2.2. Pechmann reaksiyonu .....	6
1.1.2.3. Knoevenagel reaksiyonu .....	8
1.1.2.4. Reformatsky reaksiyonu .....	8
1.1.3. Kumarinlerin spektroskopik özellikleri.....	9
1.1.3.1. UV-vis spektroskopisi .....	9
1.1.3.2. Infrared (IR) spektroskopisi .....	10
1.1.3.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi .....	11
1.1.3.4. Kütle spektroskopisi .....	12
1.1.3.5. Floresans spektroskopisi.....	13
1.2. FTALOSİYANİNLER.....	14
1.2.1. Ftalosiyaninlerin tanımı ve tarihçesi .....	14
1.2.2. Ftalosiyaninlerin genel sentez metodları .....	15

1.2.2.1. Metalsiz ftalosiyeninler .....	15
1.2.2.2. Metalli ftalosiyeninler.....	16
1.2.3. Ftalosiyenin türleri .....	17
1.2.3.1. Benzo süstitüe ftalosiyeninler.....	17
1.2.3.2. Tetra süstitüe ftalosiyeninler .....	18
1.2.3.3. Okta süstitüe ftalosiyeninler .....	19
1.2.3.4. Eksenel süstitüe ftalosiyeninler .....	20
1.2.3.5. Naftalosiyeninler .....	21
1.2.3.6. Subftalosiyeninler.....	22
1.2.3.7. Süperftalosiyeninler.....	23
1.2.3.8. Sandviç ftalosiyeninler .....	24
1.2.4. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	25
1.2.5. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri .....	25
1.2.6. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri.....	26
1.2.6.1. UV-vis spektroskopisi .....	26
1.2.6.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi .....	28
1.2.6.3. İnfrared (IR) spektroskopisi .....	29
1.2.6.4. Kütle spektroskopisi .....	29
1.2.7. Ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri .....	30
1.2.8. Ftalosiyeninlerin kullanım alanları.....	30
1.2.8.1. Boya.....	30
1.2.8.2. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri.....	31
1.2.8.3. Kimyasal sensörler .....	31
1.2.8.4. Katalizör .....	32
1.2.8.5. Elektrokromik görüntüleme.....	32
1.2.8.6. Optik veri depolama .....	32
1.2.8.7. Sıvı kristaller .....	33
1.3. FOTODİNAMİK TERAPİ (PDT) .....	33
1.3.1. Fotodinamik terapide fotoalgılayıcılar .....	35
1.3.2. Fotodinamik terapide ışık.....	36
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>37</b>
2.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37

2.1.1. 3-Nitroftalimid(1) sentezi.....	38
2.1.2. 3-Nitroftalamid(2) sentezi .....	38
2.1.3. 3-Nitroftalonitril(3) sentezi .....	38
2.1.4. 4-Nitroftalimid(4) sentezi.....	39
2.1.5. 4-Nitroftalamid(5) sentezi .....	40
2.1.6. 4-Nitroftalonitril(6) sentezi .....	40
2.1.7. 7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(7) sentezi .....	41
2.1.8. 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) sentezi.....	42
2.1.9. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) sentezi.....	48
2.1.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(10) sentezi .....	54
2.1.11. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) sentezi .....	58
2.1.12. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(12) sentezi .....	62
2.1.13. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(13) sentezi .....	66
2.1.14. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(14) sentezi.....	70
2.1.15. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(15) sentezi.....	73
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>77</b>
3.1. SENTEZLENEN FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	78
3.1.1. Agregasyon ölçümleri .....	78
3.1.2. Fotokimyasal ölçümler .....	82
3.1.2.1. Singlet oksijen kuantum verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ).....	82
3.1.2.2 .Fotobozunma (photodegradation) kuantum verimi ( $\Phi_d$ ) .....	85
3.1.3. Fotofiziksel ölçümler.....	89
3.1.3.1. Floresans kuantum verimleri ve ömürleri.....	89

3.1.4. Verilerin değerlendirilmesi .....	91
3.1.4.1. Singlet oksijen kuantum verimleri ( $\Phi_{\Delta}$ ) hesaplamaları .....	91
3.1.4.3. Floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) hesaplamaları .....	93
3.1.5. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları .....	93
3.2. TARTIŞMA .....	95
<b>4. SONUÇLAR.....</b>	<b>98</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>99</b>
<b>EK .....</b>	<b>105</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>108</b>



## ÖZET

### **7-OKSİ-4,8-DİMETİLKUMARİN-3-PROPANOİKASİT ETİLESTER SÜBSTİTÜENTLİ ÇİNKO, İNDİYUM VE MAGNEZYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kumarinler,  $\delta$ -lakton halkasına sahip, heterohalkalı yapıdaki bileşiklerdir ve pek çok bitki türünde doğal olarak bulunmaktadır. Antibakteriyel, anti-trombotik (kan pıhtılaşmasını önleyici), vazodilatör (damar genişletici), lipoksijenaz-siklooksijenaz inhibitörü, anti-tümör etkileri gibi özelliklerinden dolayı etkin biyolojik aktivitelere sahiptirler.

Heteroatomik sistemler olan ftalosiyaninler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulama alanında da büyük öneme sahiptirler. Ftalosiyaninler boya ve pigment olarak kullanımlarının yanında kimyasal sensör, sıvı kristal, optik veri depolama, lazer yazıcıları ve foto dinamik terapi ile kanser tedavisi gibi birçok kullanım alanı için potansiyel bileşiklerdir.

Yüksek dalga boyunda (near IR) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet kuantum verimleri, triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir.

Bu tez çalışmasında kumarinlerin ve ftalosiyaninlerin önemli biyolojik ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilecek orijinal ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Deneysel çalışmada, 7-hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester grubu içeren çinko(II), indiyum(III)asetat ve magnezyum(II) ftalosiyaninler sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

**AYLİN ÇAPKIN**

## **SUMMARY**

### **SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL ETHYL 7-OXY-4,8-DIMETHYLCOUMARIN-3-PROPIONATE SUBSTITUTED ZINC, INDIUM AND MAGNESIUM PHTHALOCYANINES**

Coumarins are among the best known oxygen heterocyclics with a  $\delta$ -lactone ring and comprise a very large class of compounds found throughout the plant kingdom. The bio-activity of coumarin and more complex related derivatives appears to be based on the coumarin nucleus. Biological effects observed include anti-bacterial, anti-thrombotic, vasodilatory, lipoxygenase-cyclooxygenase inhibition and anti-tumourigenic.

The phthalocyanines are heteroatomic systems and they have considerable importance not only in theoretical field, but also in many different area of application due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties.

Their absorption in the long wavelength (near IR), high quantum yield, high triplet lifetime and effective oxygen produce capacity lead phthalocyanines to have potential applications in photodynamic cancer therapy.

In this study, synthesis of zinc(II), indium(III) acetate and magnesium(II) phthalocyanines substituted with four ethyl-7-oxy-4,8-dimethylcoumarin-3-propionate units which can probably be used in photodynamic therapy were prepared and also their properties were investigated.

**AYLİN ÇAPKIN**

## **YENİLİK BEYANI**

### **7-OKSİ-4,8-DİMETİLKUMARİN-3-PROPANOİKASİT ETİLESTER SÜBSTİTÜENTLİ ÇİNKO, İNDİYUM VE MAGNEZYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(8), 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) ve bu bileşikler kullanılarak sentezlenen çinko, indiyum ve magnezyum ftalosiyanın [ (EK bölümünde açık formülleri ve isimleri belirtilmiştir.) (10), (11), (12), (13), (14), (15) ] bileşikleri şimdiye kadar sentezi ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olup periferal ve non-periferal olarak kumarin birimleri içeren ftalosiyanın kompleksleridir. Bu bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve Kütle spektrumları ile aydınlatılmıştır.

**MAYIS, 2014**

**Prof.Dr.Mustafa BULUT**

**Aylin ÇAPKIN**

## SEMBOLLER

<b><math>\alpha</math></b> :	Alfa
<b>Al</b> :	Aluminyum
<b>Å</b> :	Angström
<b>Cu</b> :	Bakır
<b><math>\beta</math></b> :	Beta
<b>Zn</b> :	Çinko
<b>dk.</b> :	Dakika
<b><math>\lambda</math></b> :	Dalga boyu
<b>Fe</b> :	Demir
<b>Pc</b> :	Ftalosiyenin
<b><math>\gamma</math></b> :	Gama
<b>Ge</b> :	Germanyum
<b>g</b> :	Gram
<b><math>\Delta</math></b> :	Isı
<b>In</b> :	İndiyum
<b>Cd</b> :	Kadmium
<b>C</b> :	Karbon
<b><math>\delta</math></b> :	Kimyasal kayma
<b>Co</b> :	Kobalt
<b>L</b> :	Litre
<b>Li</b> :	Lityum
<b>Lu</b> :	Lutesyum
<b>Mg</b> :	Magnezyum

<b><i>m-</i></b> :	meta
<b>M</b> :	Metal
<b>mg</b> :	Miligram
<b>mL</b> :	Mililitre
<b>nm</b> :	Nanometre
<b><i>o-</i></b> :	orto
<b><i>p-</i></b> :	para
<b>Π</b> :	Pi sayısı
<b>°C</b> :	Santigrat derece
<b>cm</b> :	Santimetre
<b>Si</b> :	Silisyum
<b>Na</b> :	Sodyum

## KISALTMALAR

<b>Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O :</b>	Çinko asetat (2 mol kristal sulu)
<b>DMF :</b>	Dimetilformamid
<b>DMSO :</b>	Dimetilsülfoksit
<b>LUMO :</b>	En düşük enerjili moleküler orbital
<b>HOMO :</b>	En yüksek enerjili moleküler orbital
<b>E.N. :</b>	Erime noktası
<b>PDT :</b>	Fotodinamik terapi
<b>FT-IR :</b>	Fourier transform infrared spektroskopisi
<b>TLC :</b>	İnce Tabaka Kromatografisi
<b>In(OAc)<sub>3</sub> :</b>	İndiyum asetat
<b>MS :</b>	Kütle spektrometresi
<b>Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O :</b>	Magnezyum asetat (4 mol kristal sulu)
<b>MALDI :</b>	Matrix asisted laser desorption ionization
<b>MHz :</b>	MegaHertz
<b>DMAE :</b>	N,N-Dimetilaminoetanol
<b>NMR :</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :</b>	Potasyum karbonat
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</b>	Sülfürik asit
<b>THF :</b>	Tetrahidrofuran
<b>SOCl<sub>2</sub> :</b>	Tiyonil klorür
<b>UV-Vis :</b>	Ultraviole Visible

## ŞEKİL LİSTESİ

## SAYFA NO

Şekil 1.1. Kumarin (2H-benzopiran-2-on)'ın sentetik yapısı .....	2
Şekil 1.2. Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması .....	5
Şekil 1.3. Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması .....	6
Şekil 1.4. Pechmann reaksiyonu ile 7-hidroksikumarin (Umbelliferon) sentezi .....	7
Şekil 1.5. Pechmann reaksiyon mekanizması .....	7
Şekil 1.6. Knoevenagel reaksiyonunun genel mekanizması .....	8
Şekil 1.7. Reformatsky reaksiyon şeması.....	9
Şekil 1.8. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-[2-nitro-4-(triflorometil)fenil]kumarin bileşiğinin UV spektrumu .....	10
Şekil 1.9. Sübstitüe olmamış kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	11
Şekil 1.10. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-(3',4'-dimetoksifenil)kumarin bileşiğinin 1H- NMR spektrumu .....	12
Şekil 1.11. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-(2-kloro-4-florofenil)kumarin bileşiğinin kütle spektrumu .....	13
Şekil 1.12. 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin floresans spektrumu .....	14
Şekil 1.13. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi.....	14
Şekil 1.14. Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri .....	16
Şekil 1.15. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	17
Şekil 1.16. Ftalosiyanın sübstitüsyon yapabilen atomların numaralandırılması.....	18
Şekil 1.17. Tetra sübstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri .....	19
Şekil 1.18. Periferel ve non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyanınler.....	20
Şekil 1.19. Eksenel sübstitüe ftalosiyanın örneği.....	21
Şekil 1.20. Naftalosiyanın sentez yöntemi .....	22
Şekil 1.21. Subftalosiyanın açık yapısı .....	23
Şekil 1.22. Süperftalosiyanın yapısı .....	24
Şekil 1.23. Sandviç ftalosiyanın örneği.....	25
Şekil 2.1. 3-Nitroftalimid(1) sentezi.....	38

<b>Şekil 2.2.</b> 3-Nitroftalamid(2) sentezi .....	38
<b>Şekil 2.3.</b> 3-Nitroftalonitril(3) sentezi .....	39
<b>Şekil 2.4.</b> 4-Nitroftalimid(4) sentezi.....	39
<b>Şekil 2.5.</b> 4-Nitroftalamid(5) sentezi .....	40
<b>Şekil 2.6.</b> 4-Nitroftalonitril(6) sentezi .....	41
<b>Şekil 2.7.</b> 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(7) bileşiğinin sentezi .....	41
<b>Şekil 2.8.</b> 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(7) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	42
<b>Şekil 2.9.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) sentezi .....	43
<b>Şekil 2.10.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-1 .....	44
<b>Şekil 2.11.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-2 .....	45
<b>Şekil 2.12.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	46
<b>Şekil 2.13.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin DMF’deki UV-vis spektrumu.....	47
<b>Şekil 2.14.</b> 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin DMF’deki floresans spektrumu .....	47
<b>Şekil 2.15.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) sentezi .....	48
<b>Şekil 2.16.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-1 .....	50
<b>Şekil 2.17.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu-2 .....	51
<b>Şekil 2.18.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	52
<b>Şekil 2.19.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiğinin DMF ‘deki UV-vis spektrumu.....	53
<b>Şekil 2.20.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiğinin DMF’deki floresans spektrumu .....	53



<b>Şekil 2.21.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(10) sentezi.....	54
<b>Şekil 2.22.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(10) bileşğinin FT-IR spektrumu .....	55
<b>Şekil 2.23.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(10) kütle spektrumu .....	56
<b>Şekil 2.24.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(10) bileşğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu .....	57
<b>Şekil 2.25.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) sentezi.....	58
<b>Şekil 2.26.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) bileşğinin FT-IR spektrumu .....	59
<b>Şekil 2.27.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) kütle spektrumu .....	60
<b>Şekil 2.28.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) bileşğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu .....	61
<b>Şekil 2.29.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(12) sentezi .....	62
<b>Şekil 2.30.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(12) bileşğinin FT-IR spektrumu.....	63
<b>Şekil 2.31.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(12) kütle spektrumu .....	64
<b>Şekil 2.32.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(12) bileşğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu .....	65
<b>Şekil 2.33.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(13) sentezi .....	66
<b>Şekil 2.34.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat(13) bileşğinin FT-IR spektrumu.....	67

<b>Şekil 2.35.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat( <b>13</b> ) kütle spektrumu .....	68
<b>Şekil 2.36.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat( <b>13</b> ) bileşiğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu.....	69
<b>Şekil 2.37.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>14</b> ) sentezi .....	70
<b>Şekil 2.38.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>14</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	71
<b>Şekil 2.39.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>14</b> ) bileşiğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu.....	72
<b>Şekil 2.40.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>15</b> ) sentezi .....	73
<b>Şekil 2.41.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>15</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	74
<b>Şekil 2.42.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>15</b> ) bileşiğinin A) DMF’de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu.....	75
<b>Şekil 3.2.</b> ( <b>11</b> ) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	79
<b>Şekil 3.3.</b> ( <b>12</b> ) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	80
<b>Şekil 3.4.</b> ( <b>13</b> ) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	80
<b>Şekil 3.5.</b> ( <b>14</b> ) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	81
<b>Şekil 3.6.</b> ( <b>15</b> ) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	81
<b>Şekil 3.7.</b> ( <b>10</b> ) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi. ....	82

<b>Şekil 3.8. (11) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	83
<b>Şekil 3.9. (12) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	83
<b>Şekil 3.10. (13) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-is spektrumu değişimi.</b> .....	84
<b>Şekil 3.11. (14) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	84
<b>Şekil 3.12. (15) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	85
<b>Şekil 3.13. (10) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	86
<b>Şekil 3.14. (11) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	86
<b>Şekil 3.15. (12) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	87
<b>Şekil 3.16. (13) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	87
<b>Şekil 3.17. (14) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	88
<b>Şekil 3.18. (15) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.</b> .....	88
<b>Şekil 3.19. (10) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( <math>\lambda_{Ex}=705</math> nm).....</b>	89
<b>Şekil 3.20. (11) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( <math>\lambda_{Ex}=691</math> nm).....</b>	90
<b>Şekil 3.21. (14) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( <math>\lambda_{Ex}=704</math> nm).....</b>	90
<b>Şekil 3.22. (15) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( <math>\lambda_{Ex}=689</math> nm).....</b>	91
<b>Şekil 3.23. Singlet oksijen kuantum verimleri formülü</b> .....	92
<b>Şekil 3.24. Fotobozunma kuantum verimi formül yardımı</b> .....	92

<b>Şekil 3.25.</b> Floresans kuantum verimi formülü .....	93
<b>Şekil 3.26.</b> <b>10</b> ve <b>11</b> ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları .....	96
<b>Şekil 3.27.</b> <b>12</b> ve <b>13</b> ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları .....	96
<b>Şekil 3.28.</b> <b>14</b> ve <b>15</b> ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları .....	97

## TABLO LİSTESİ

## SAYFA NO

<b>Tablo 1.1.</b> Kumarin türlerinin sınıflandırılması-1 .....	3
<b>Tablo 1.2</b> Kumarin türlerinin sınıflandırılması-2.....	3
<b>Tablo 1.3.</b> Kumarin türlerinin sınıflandırılması-3 .....	4
<b>Tablo 1.4.</b> Kumarin türlerinin sınıflandırılması-4 .....	4
<b>Tablo 1.5.</b> Kumarin türlerinin sınıflandırılması-5 .....	5
<b>Tablo 2.1.</b> 17-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester( <b>8</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	43
<b>Tablo 2.2.</b> 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester( <b>9</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	49
<b>Tablo 2.3.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko( <b>10</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	55
<b>Tablo 2.4.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko( <b>11</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları .....	59
<b>Tablo 2.5.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat( <b>12</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	63
<b>Tablo 2.6.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyumasetat( <b>13</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	67
<b>Tablo 2.7.</b> 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>14</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	71
<b>Tablo 2.8.</b> 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum( <b>15</b> ) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	74
<b>Tablo 3.1.</b> <b>10</b> ve <b>11</b> bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	94
<b>Tablo 3.2.</b> <b>12</b> ve <b>13</b> bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	94
<b>Tablo 3.3.</b> <b>14</b> ve <b>15</b> bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	95

## 1. GİRİŞ

Kumarinler bitkilerde bulunan oksijenli heterosiklik bileşiklerin bir grubunu oluşturan laktonlara verilen isimdir. Oksijenli heterosiklik bileşikler dört karbon atomu taşıyan furan ya da beş karbon atomu taşıyan piron türevidir[1].

Kumarinler biyolojik aktivitelerinin yanında birçok kullanım alanına sahiptirler. Kumarin boyaları mavi-yeşil spektral bölgede floresans verdiği için çoğunlukla floresans veren malzeme olarak, poliestherler gibi sentetik tellerin renklendirilmesinde, ayarlanabilir boya lazerleri, güneş enerjisi kolektörleri, organik ışık diyot (LED)'ları gibi gün ışığı ve diğer fonksiyonel uygulamalarda kullanılmaktadır[2].

Ftalosiyanimler(Pc) sistematik çalışma kapsamında 70 yıldan daha fazla süredir çalışılmaktadır, yine de araştırmacılar halen bu grup bileşiklerle ilgilenmektedirler. Pc kompleksleri yüksek elektron transfer yeteneklerinden dolayı kataliz, elektrokataliz, gaz sensörleri ve fotoduyarlaştırıcılar olarak kullanılan fonksiyonel maddelerdir[3].

Son yıllarda ftalosiyanim türevleri fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) kullanılmaktadır. Çinko ftalosiyanim kompleksleri PDT için oldukça iyi fotoduyarlaştırıcı özelliklere sahiptir[4]. Metalli ftalosiyanimler(MPc) yüksek konjuge  $\pi$ -elektron sistemi ve kimyasal kararlılıklarından dolayı çok amaçlı organik maddelerdir[5].

Bu çalışmada kumarin ve ftalosiyanim gibi biyolojik olarak önemli iki molekül tek bir bileşik yapısında birleştirilmiş ve oluşan yapının fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

### 1.1. Kumarinler

Kumarin, benzo- $\alpha$ -piron diye adlandırılan heterohalkalı oksijen bileşiklerinin en basit üyesidir. Kumarinler ilk olarak 1820 yılında Tonko bezelyesinin alkol ekstresinden izole edilmiştir[6]. Oda şartlarında beyaz kristal bir katı olan kumarin, karakteristik bir vanilya kokusuna ve 68-70°C erime noktasına sahiptir[7]. Kumarinler, Hint baklası, lavanta çiçeği, tatlı yonca otu ve meyan kökü gibi birçok bitkide, ayrıca çilek, kayısı, vişne ve tarçın gibi birçok meyvede bulunmaktadır[6].



**Şekil 1.1.** Kumarin (2H-benzopiran-2-on)'ın sentetik yapısı

Ayrıca görünür bölge aralığındaki elverişli floresansları, büyük Stoks kaymasları, yüksek fotoluminesans kuantum verimleri ve uygun çözünürlükleri nedeniyle geniş çaplı araştırmalara konu olmakta ve önemli ticari organik malzeme olarak kullanılmaktadırlar[8].

Biyoloji ve tıp alanlarında; kumarinlerin antiinflamatuvar, antiviral, anti HIV, antifungal, sitotoksik, anti bakteriyel, antikoagülan, anti kanser, anthelmintik, antiproliferatif, antioksidan özelliklerinden yararlanılmaktadır[9].

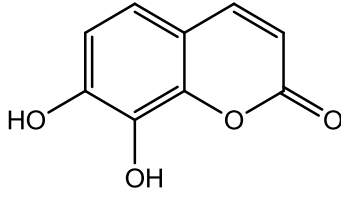
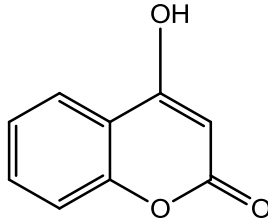
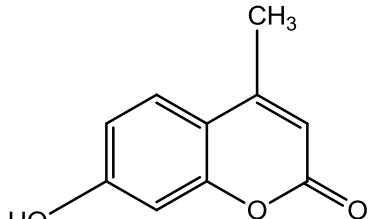
Biyolojik aktivitelerin dışında, ilginç fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleride ilgi çekmektedir. Bazı kumarin türevleri ise, likit kromatografisi floresans tütetme belirteci, protein çalışmaları için floresans sondası ve floresans iyonoforları olarak kullanılmaktadır. Biyolojik aktif madde sentezinde kumarinler sıvıdan katı hale dönüş engelleyicisi olarak, fizyolojik pH alanında floresans indikatörü ve canlı hücre ve onu çevreleyen ortamın akıcılığı-kararlılığı ve sertliğini saptamada floresans sondası olarak kullanılmaktadır.

### **1.1.1. Kumarinlerin sınıflandırılması**

#### **1.1.1.1. Basit kumarinler**

Kumarin halkasında benzen, piron veya hem benzen hem de piron halkalarına değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla meydana gelen kumarinlerdir[10].

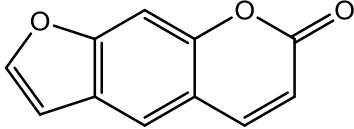
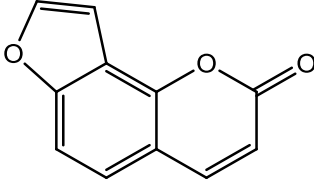
**Tablo 1.1.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-1

<b>Benzen halkası üzerinde süstitüent bulunan kumarinler</b>	<b>Piron halkası üzerinde süstitüent bulunan kumarinler</b>	<b>Benzen ve piron halkaları üzerinde süstitüent bulunan kumarinler</b>
 <p>Dafnetin</p>	 <p>4-Hidroksikumarin</p>	 <p>7-Hidroksi-4-metilkumarin</p>

### 1.1.1.2. Furanokumarinler

Kumarin halkasının furan halkası ile kondenzasyonundan meydana gelen bileşiklerdir[10].

**Tablo 1.2** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-2

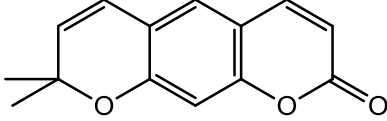
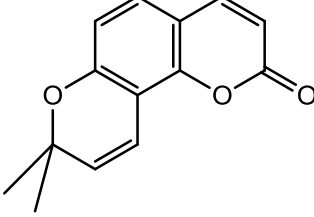
<b>lineer furanokumarinler</b>	<b>açısıl furanokumarinler</b>
 <p>Psoralen</p>	 <p>Anjelisin</p>

### 1.1.1.3. Piranokumarinler

Piranokumarinler, kumarin çekirdeğine 6-üyelı halkanın bağı olduğu kumarinlerdir[11].

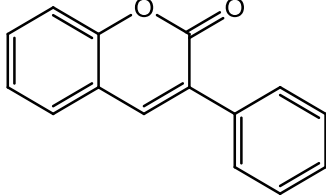
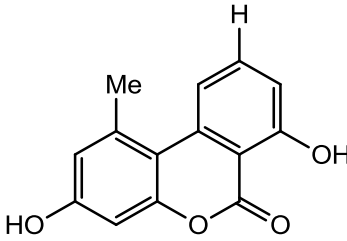
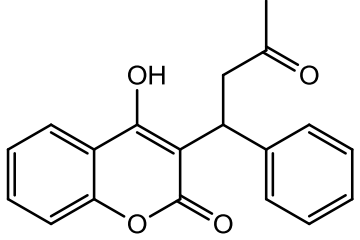


**Tablo 1.3.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-3

<b>lineer piranokumarinler</b>	<b>açısıl piranokumarinler</b>
 <p>Ksantiletin</p>	 <p>Seselin</p>

#### 1.1.1.4. Piran Halkasına Süstitüe Olmuş Kumarinler

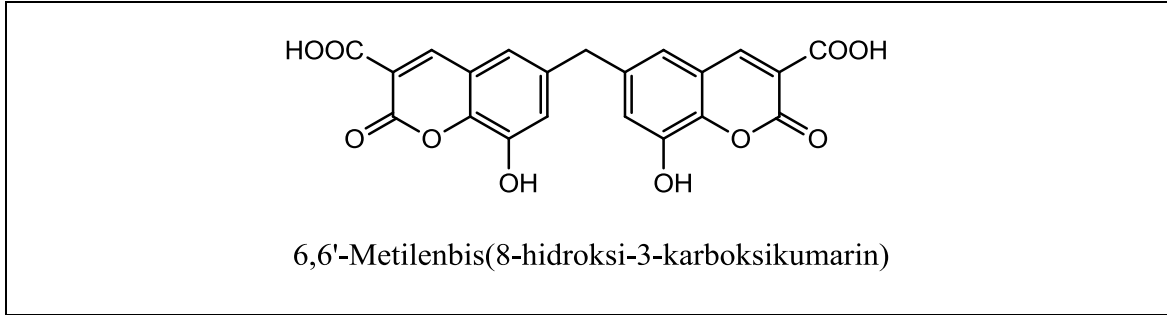
**Tablo 1.4.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-4

<b>Mono-Süstitüe Kumarinler</b>	<b>Di-Süstitüe Kumarinler</b>	<b>Hidroksi Grubu İçeren Kumarinler</b>
 <p>3-fenilkumarin</p>	 <p>Autumnariol</p>	 <p>Warfarin</p>

#### 1.1.1.5. Biskumarinler

Biskumarinler iki molekül kumarinin kondenzasyonu ile oluşan kumarinlerdir[12].

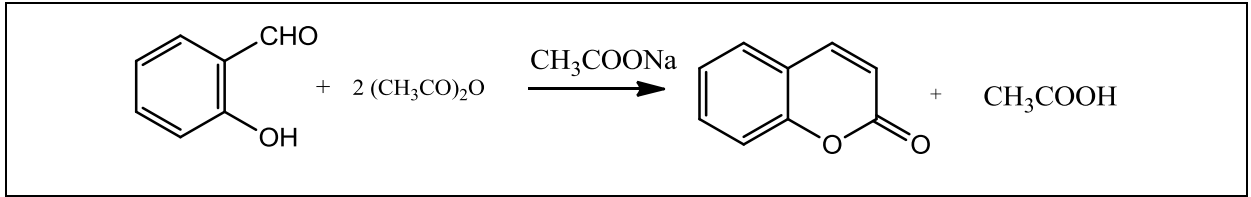
**Tablo 1.5.** Kumarin türlerinin sınıflandırılması-5



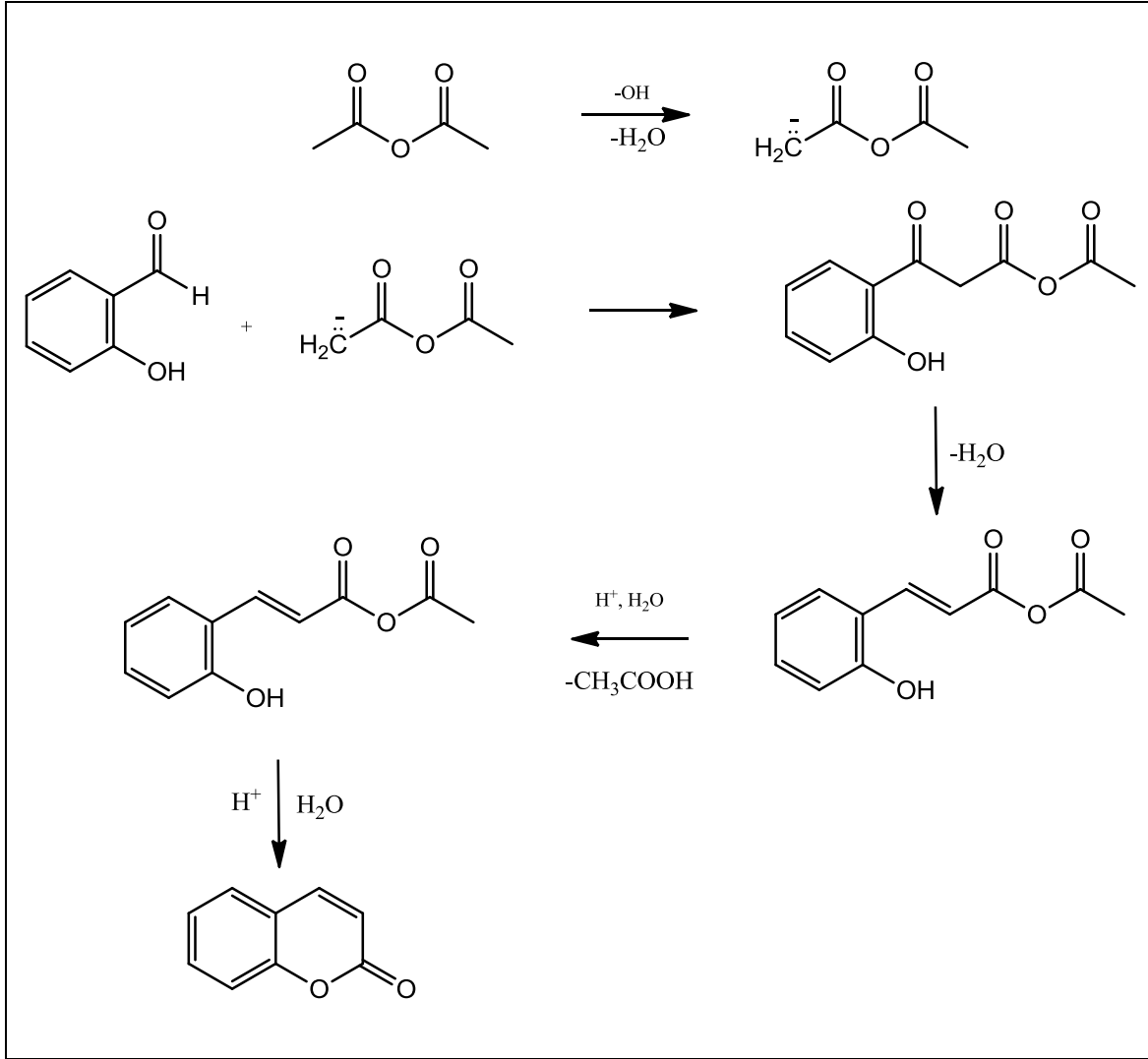
### 1.1.2. Kumarin türevlerinin sentez metodları

#### 1.1.2.1. Perkin reaksiyonu

Perkin tepkimesi, William Perkin tarafından geliştirilmiş aromatik aldehit ve asidik anhidritin aldol kondenzasyonu ile sinamik asit elde edilmesinde kullanılan bir sentez mekanizmasıdır[13].



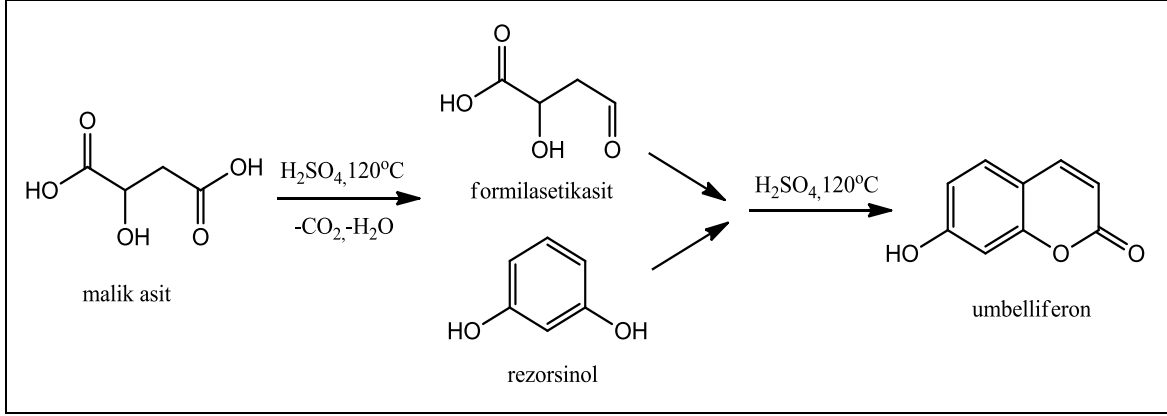
**Şekil 1.2.** Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması



Şekil 1.3. Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması

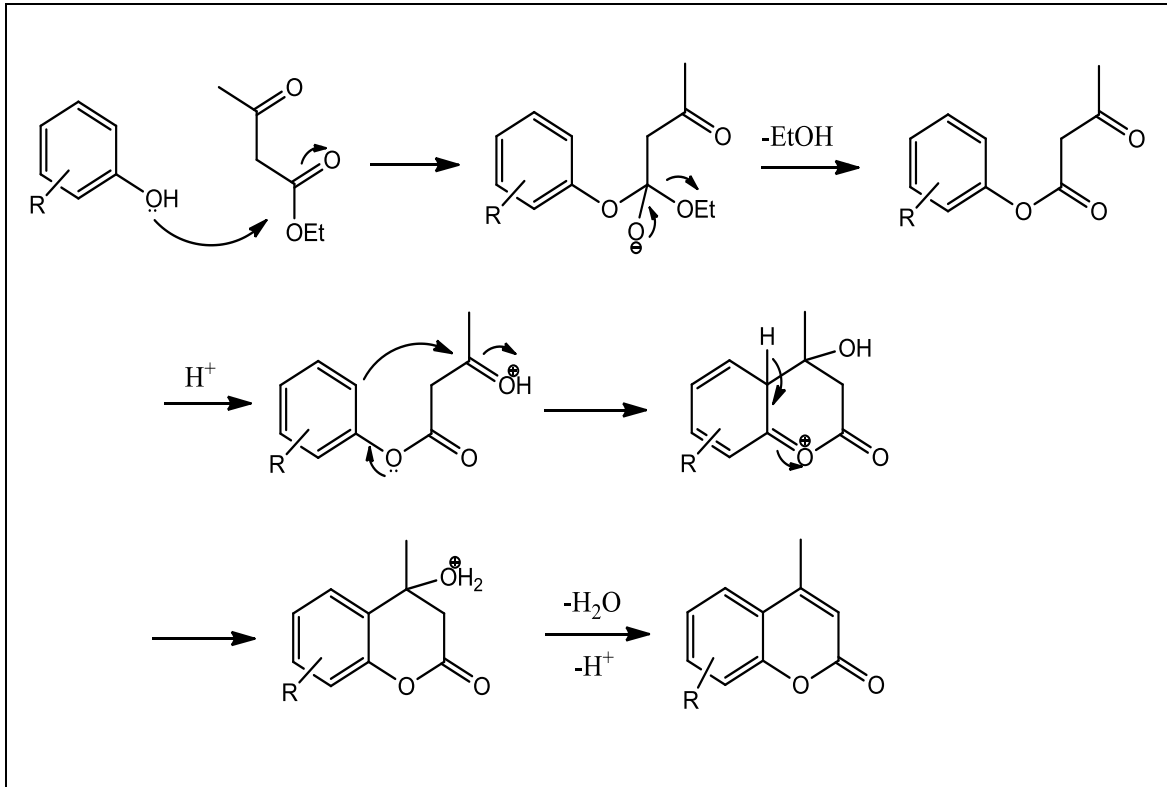
### 1.1.2.2. Pechmann reaksiyonu

Pechmann, bir mol fenol ile malik asidin konstantre sülfürik asit varlığında ısıtıldığında bir kumarin türevinin oluştuğunu keşfetmiştir[14].



**Şekil 1.4.** Pechmann reaksiyonu ile 7-hidroksikumarin (Umbelliferon) sentezi

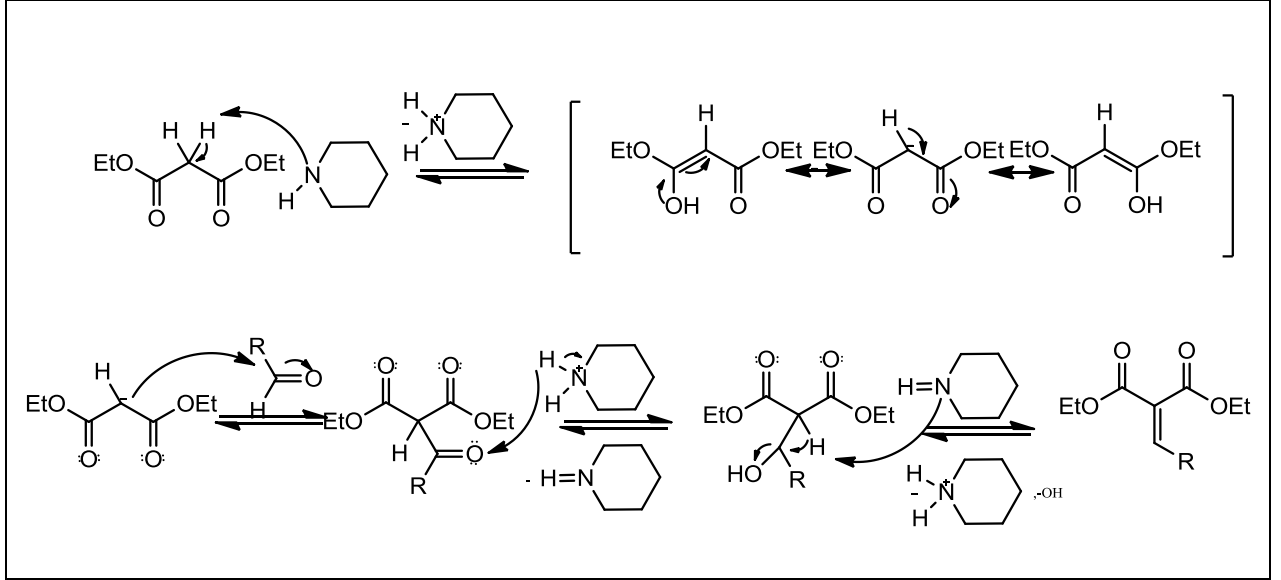
Tepkime metansülfonik asit gibi kuvvetli Bronsted asitleri ile veya  $\text{AlCl}_3$  gibi Lewis asitleri ile meydana gelir. Literatürde, sülfirik asit, trifloroasetik asit, hidroklorik asit, fosfor pentaoksit, alüminyum klorür, demir klorür, çinko klorürün yanında montmorillonite ve diğer çeşitli killerin de kullanılması yer almaktadır[15].



**Şekil 1.5.** Pechmann reaksiyon mekanizması

### 1.1.2.3. Knoevenagel reaksiyonu

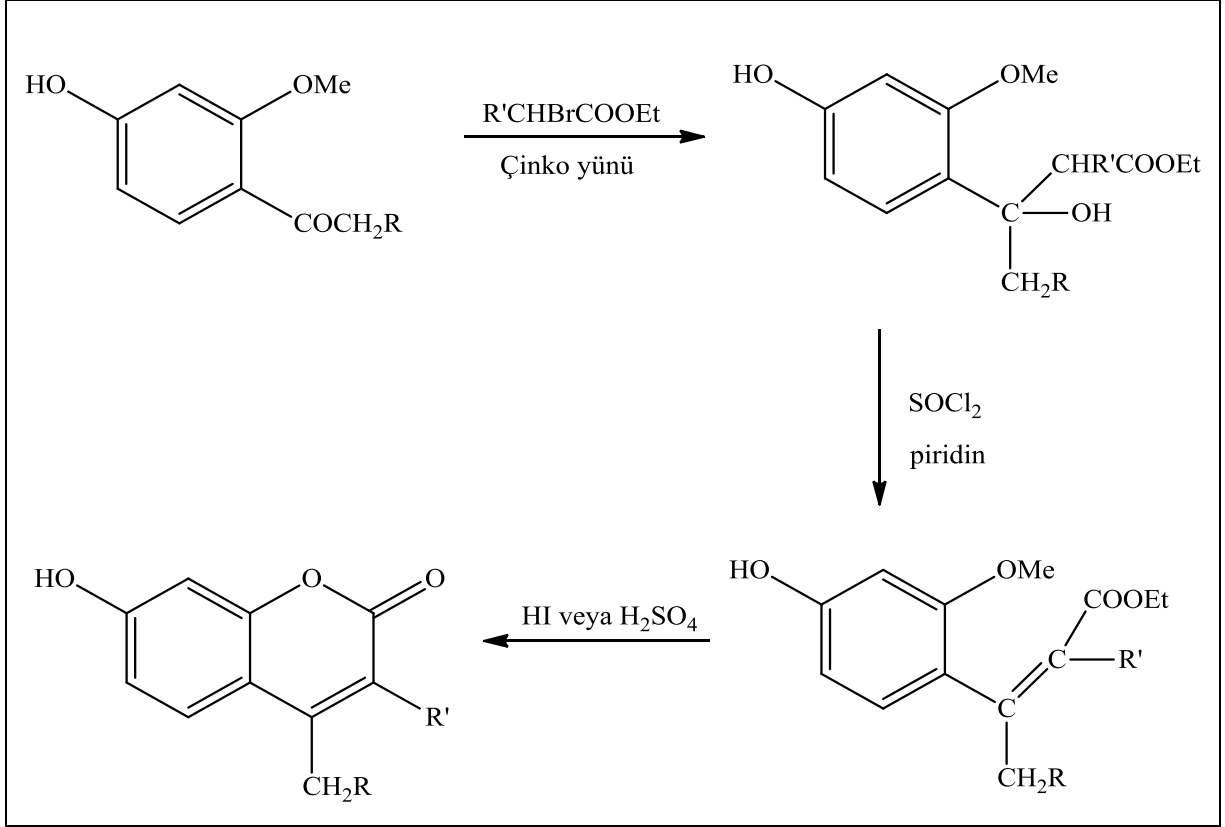
Knoevenagel reaksiyonu, o-hidroksialdehitlerin; piperidin, piridin veya diğer zayıf organik bazlar varlığında etil malonat, etil asetoasetat, etil siyanoasetat gibi ester türevleri kondenzasyonları sonucu kumarin türevlerinin sentezini mümkün kılmaktadır[16].



Şekil 1.6. Knoevenagel reaksiyonunun genel mekanizması

### 1.1.2.4. Reformatsky reaksiyonu

Temel olarak Reformatsky tepkimesi çinko metali varlığında bir aldehit veya keton ile bir  $\alpha$ -halo esterin reaksiyona girerek  $\beta$ -hidroksiesterleri veren organik sentez metodudur[17].

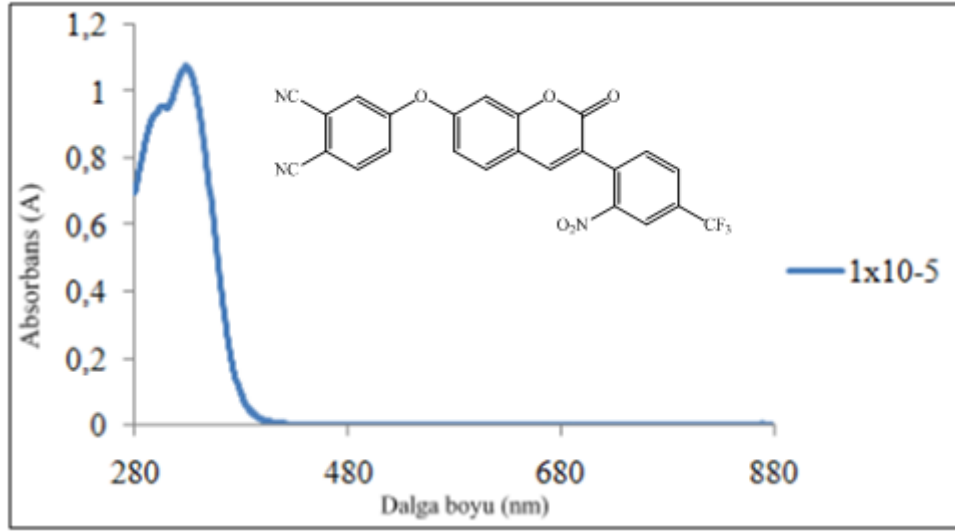


Şekil 1.7. Reformatsky reaksiyon şeması

### 1.1.3. Kumarinlerin spektroskopik özellikleri

#### 1.1.3.1. UV-vis spektroskopisi

Kumarinler görünür (visible) bölgede şiddetli floresans göstermektedirler ve UV bölgede 270-310 nm arasında maksimum absorpsiyon bandları vermektedirler. Kumarine ait absorpsiyon bantları ya benzen halkası ya da piron halkası üzerindeki geçişlere aittir. Kumarin UV-Görünür bölge spektrumunda  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri göstermektedir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri, karbonil (C=O) kromoforundan kaynaklanmaktadır. Kumarinde C-O-C arasındaki halka-oksijen atomu  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır. Bundan dolayı, oksijen atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlardan biri 2p<sub>z</sub> atomik orbitalidir ve molekülün  $\pi$ - sisteminin bir parçasıdır[18].

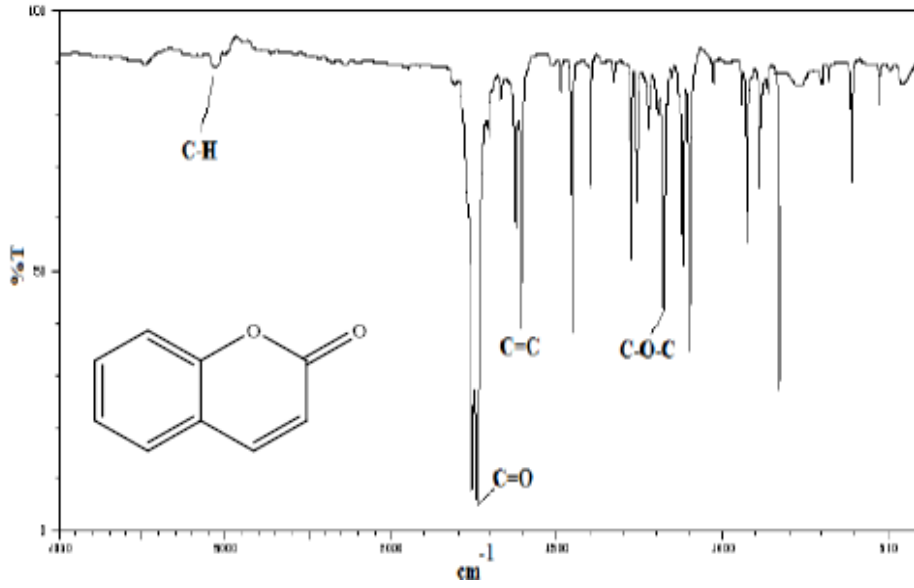


**Şekil 1.8.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-[2-nitro-4-(triflorometil)fenil]kumarin bileşiminin UV spektrumu

3. ya da 7. pozisyonda elektron veren süstitüentler (metoksi, amino gibi) sadece absorpsiyon maksimumunun uzun dalga boyuna (batokromik) kaymasına sebep olmaz aynı zamanda absorpsiyon ve fluoresans bantlarının şiddetini artırır. 6 yada 8 pozisyonlarında elektron veren süstitüentlerin olması ise tam tersi duruma sebep olur[19].

### 1.1.3.2. Infrared (IR) spektroskopisi

Kumarinlerin Infrared spektrumlarında pirondaki karbonil gerilmesine ait 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen band kumarinler için karakteristiktir. Kumarinlerde C-H gerilme frekansları 3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinin solunda çıkmaktadır. C=C iskelet titreşimleri ise, 1600-1660  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde üç güçlü absorpsiyon bandı olarak kendini göstermektedir[20].

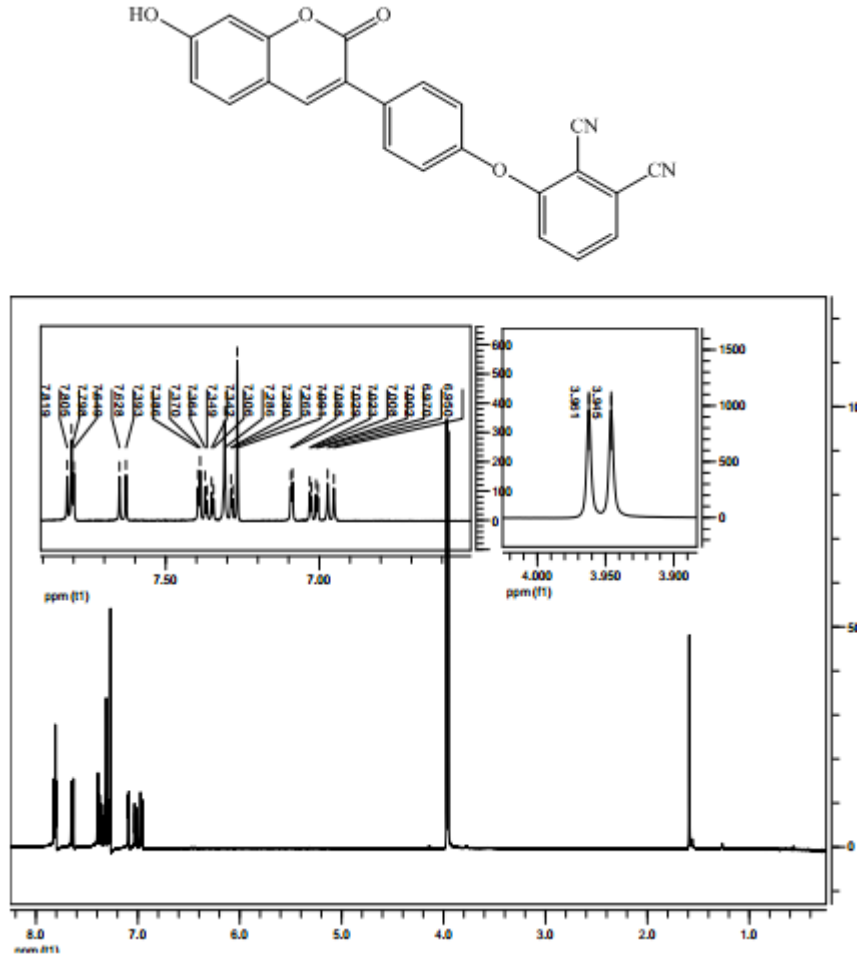


Şekil 1.9. Süstitüe olmamış kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu

### 1.1.3.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Doğal bir kumarinin döterokloroform ( $\text{CDCl}_3$ )’da kaydedilen  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 6,1 ve 6,4 ppm ve 7,5-8,3 ppm de görülen iki dublet, piron halkasındaki H-3 ve H-4 deki protonlarına aittir. Doğal kumarinlerin önemli bir kısmında, 3 nolu ya da 4 nolu karbon pozisyonlarında bir süstitüent bulunmaktadır. 4 nolu karbondaki bir metil grubunun bulunması durumunda, H-3 protonu ~6,15 ppm de sinyal verir. 4 nolu karbondaki bir aril bulunması durumunda ise ~6,0 ppm de sinyal gözlenmektedir. 3 nolu karbondaki bir alkil grubu varsa ve 5 nolu karbon süstitüe değilse, H-4 ~7,65 ppm rezonansa gelmektedir. 5 nolu karbondaki bir oksijen süstitüe grubu varsa H-4 ~7,95 ppm de görünmektedir. 3 nolu karbondaki bir aril grubu varsa ve 5 nolu karbon süstitüe değilse H-4 ~7,5 ppm de görünmektedir[21].

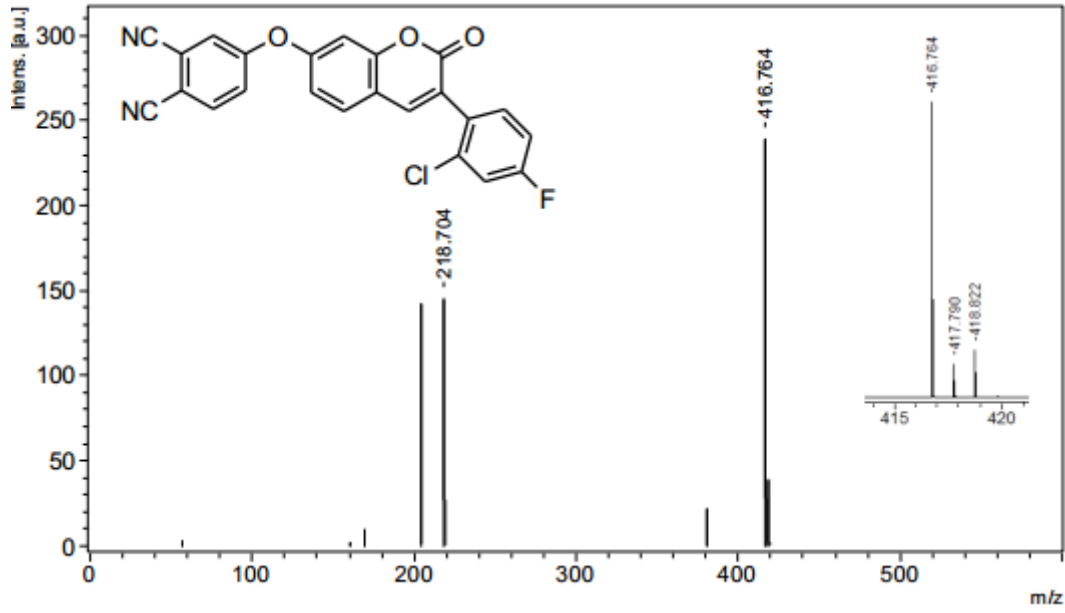




**Şekil 1.10.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-(3',4'-dimetoksifenil)kumarin bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

#### 1.1.3.4. Kütle spektroskopisi

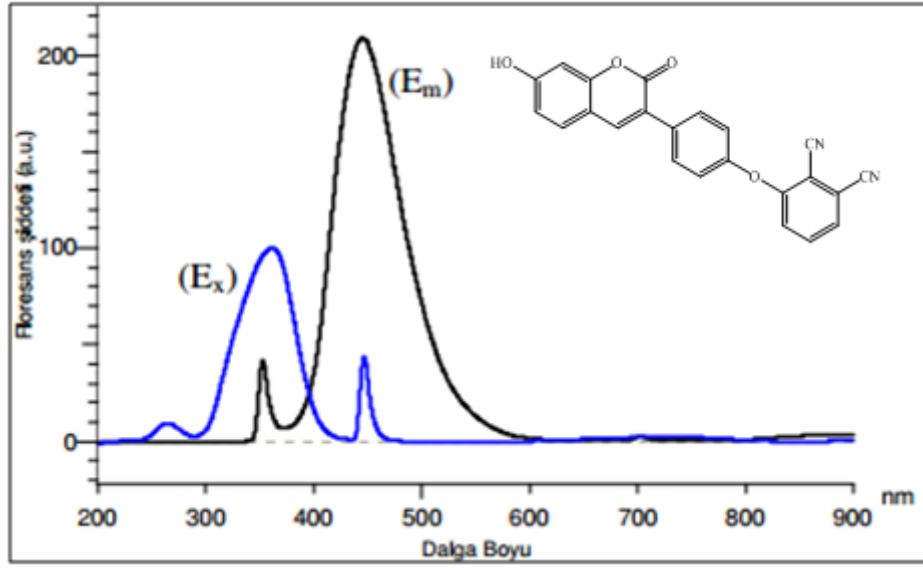
Kütle spektrumlarında, önce piron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan parçalanma ürünleri, bunlara ait sinyallerin  $m/e$  değerlerinden ve moleküler iyondan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir[22].



**Şekil 1.11.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-(2-kloro-4-florofenil)kumarin bileşiğinin kütle spektrumu

### 1.1.3.5. Floresans spektroskopisi

Kumarin kromoforları farklı pozisyonlarda çeşitli fonksiyonel gruplarla süstitüe edildiğinde şiddetli floresans verirler. Bu kumarinler sentetik liflerde floresans boyalar olarak, boyalara ve mürekkeplere gün ışığında canlı bir parlaklık vermede geniş uygulama alanı bulurlar. 3- ve 7- Pozisyonunda süstitüent bulunan kumarinlerin floresans özelliği artar. Amino, hidroksil, metoksi gibi elektron veren gruplar 7- pozisyonunda olduğunda veya benzotiazol, benzoksazol, benzimidazol gibi elektron çeken hetero halkalı bileşikler 3- pozisyonunda olduğunda güçlü floresans ve batokromik kayma görülür. Kromofor özelliğindeki birçok kumarin türevi 420-450 nm aralığında absorbans verirler[23].

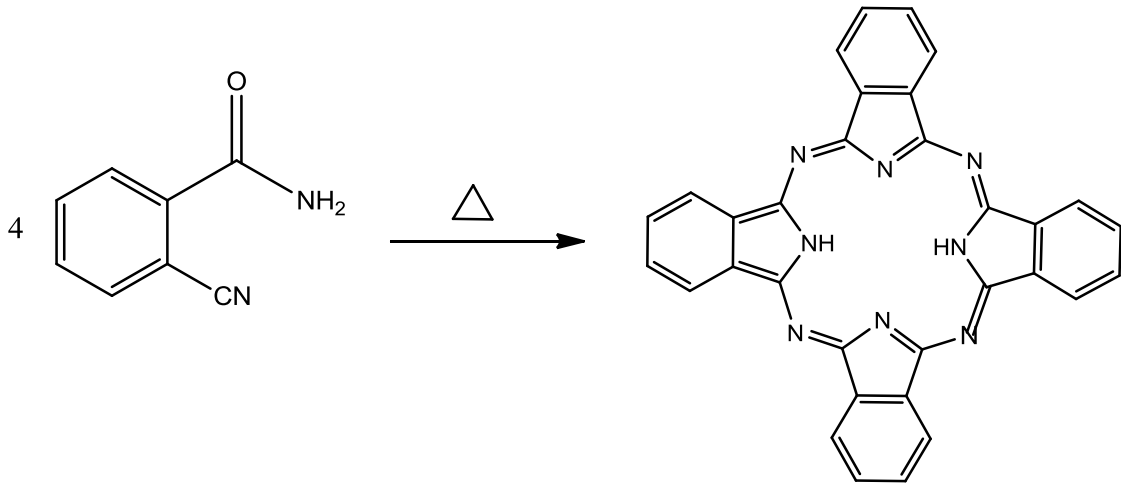


**Şekil 1.12.** 7,8-Dihidroksi-3-[p-(2',3'-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin floresans spektrumu

## 1.2. FTALOSİYANİNLER

### 1.2.1. Ftalosiyanınların tanımı ve tarihçesi

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirel türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra'da bulunan South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmiştir[24].



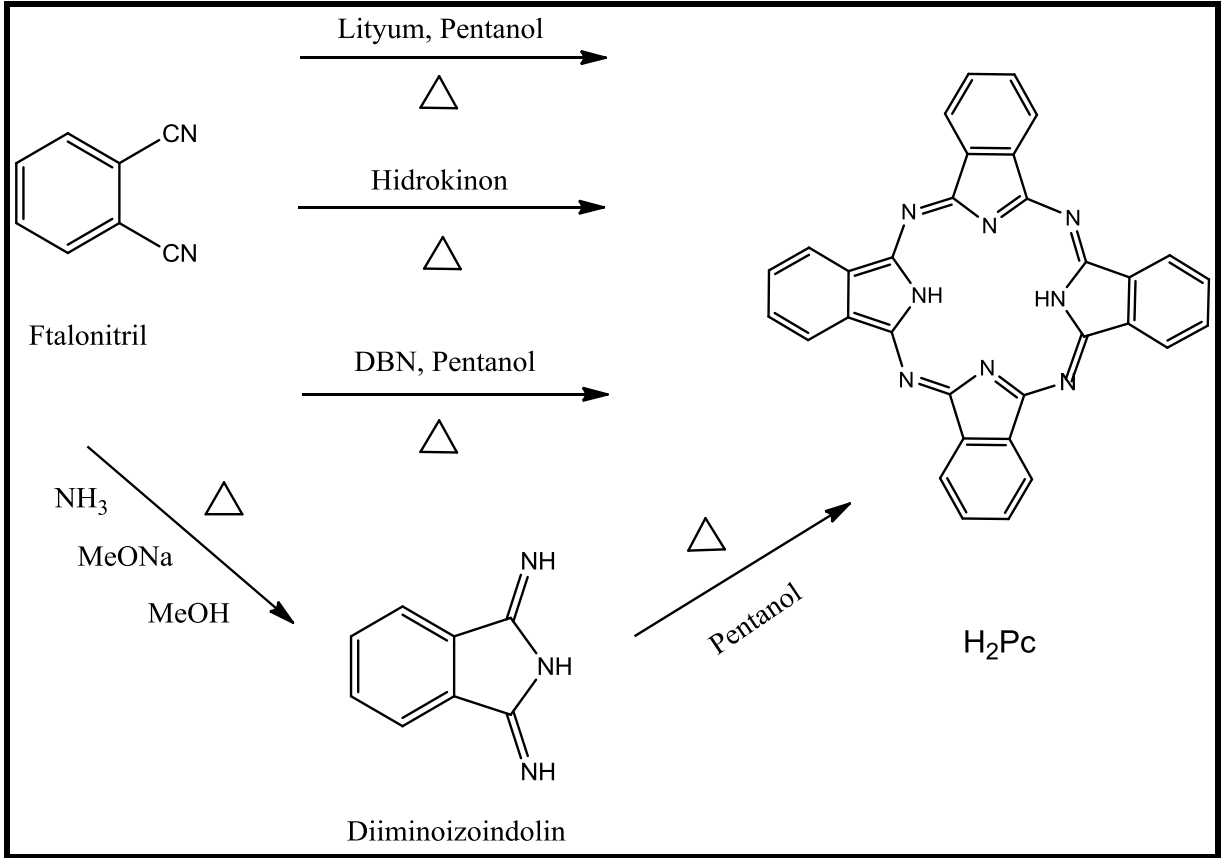
**Şekil 1.13.** Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve von der Weid, *o*-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyaniyi elde etmişler ancak yapısını aydınlatamamışlardır[25]. Ftalosiyaniyi elde etmesiyle ilgili bir diğer çalışmada, 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde, emaye kaplı bir reaktörde ftalik anhidrit ve amonyaktan, ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır[26]. 1929-1933 yılları arasında Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaniyi yapısı aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyaniyi üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapısını doğrulamıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği belirlenmiştir[27]. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaniyi polimorfizm, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır[28].

## **1.2.2. Ftalosiyaniyi genel sentez metotları**

### **1.2.2.1. Metalsiz ftalosiyaniyi**

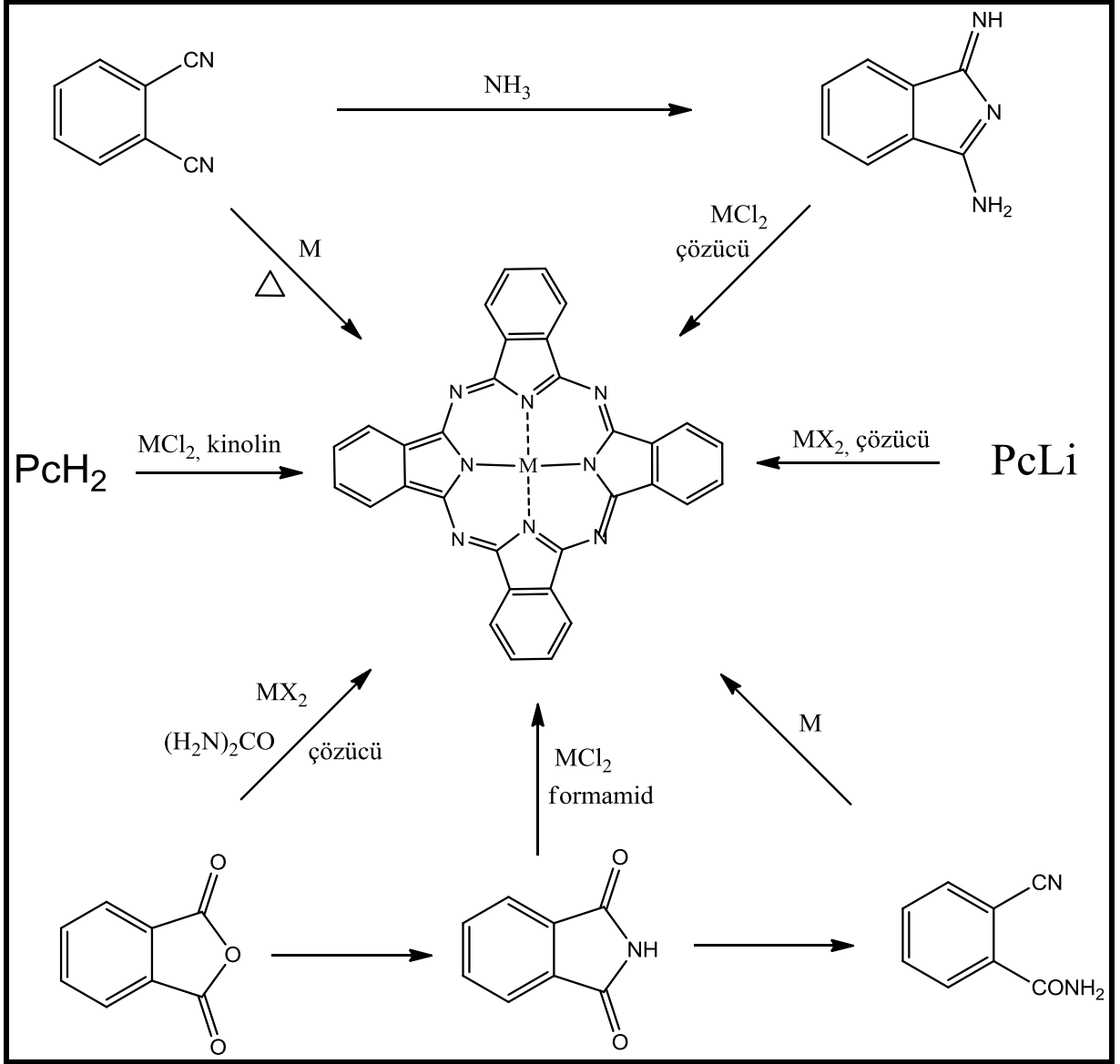
Metalsiz ftalosiyaniyi sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H<sub>2</sub>Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır[29]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin kullanılarak H<sub>2</sub>Pc oluşturulabilir[30]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H<sub>2</sub>Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur[31]. 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir[32]. Diğer bir yöntemde, Li<sub>2</sub>Pc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H<sub>2</sub>Pc hazırlanmasıdır[33].



**Şekil 1.14.** Metallsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

### 1.2.2.2. Metalli ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir[34]. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyenin kompleksi elde edilir[35-39].



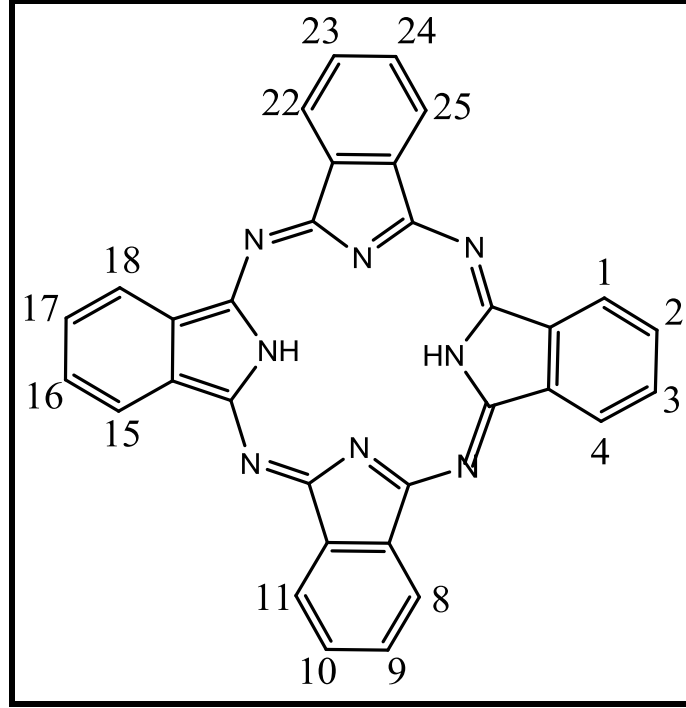
Şekil 1.15. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

### 1.2.3. Ftalosiyenin türleri

#### 1.2.3.1. Benzo sübtitüe ftalosiyeninler

Benzen üzerinde sübtitüenti olmayan  $H_2Pc$  ve  $MPc$  genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (aksiyal olarak sübtitüe olmuş ftalosiyeninler ve bazı  $Li_2Pc$ ,  $MgPc$  dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferel

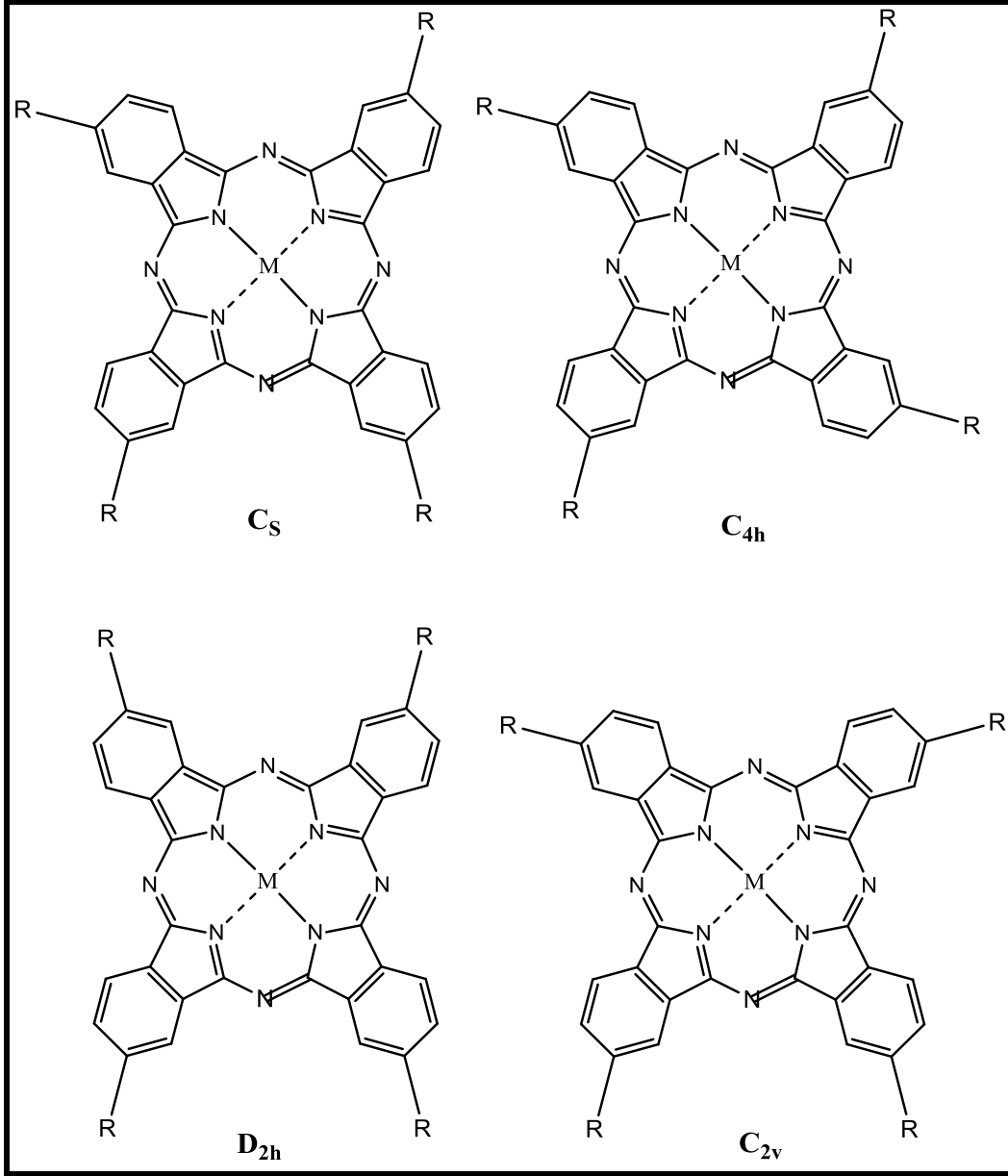
(p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşmeleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir[40].



Şekil 1.16. Ftalosiyaninin sübstitüsyon yapabilen atomların numaralandırılması

### 1.2.3.2. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılır[40]. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler[41]. Bu farklı pozisyonlar nedeniyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler meydana gelir[42]. Bu izomerlerin ayrımı kromatografik yöntemlerle çok küçük miktarlarda gerçekleştirilebilir. İzomerlerin varlığı kristal yapısını pozitif etkileyerek çözünürlüğün artmasına neden olur fakat ince film istenirse bu bir dezavantajdır[43]. Ayrıca bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara bağlı olarak değişir[41].



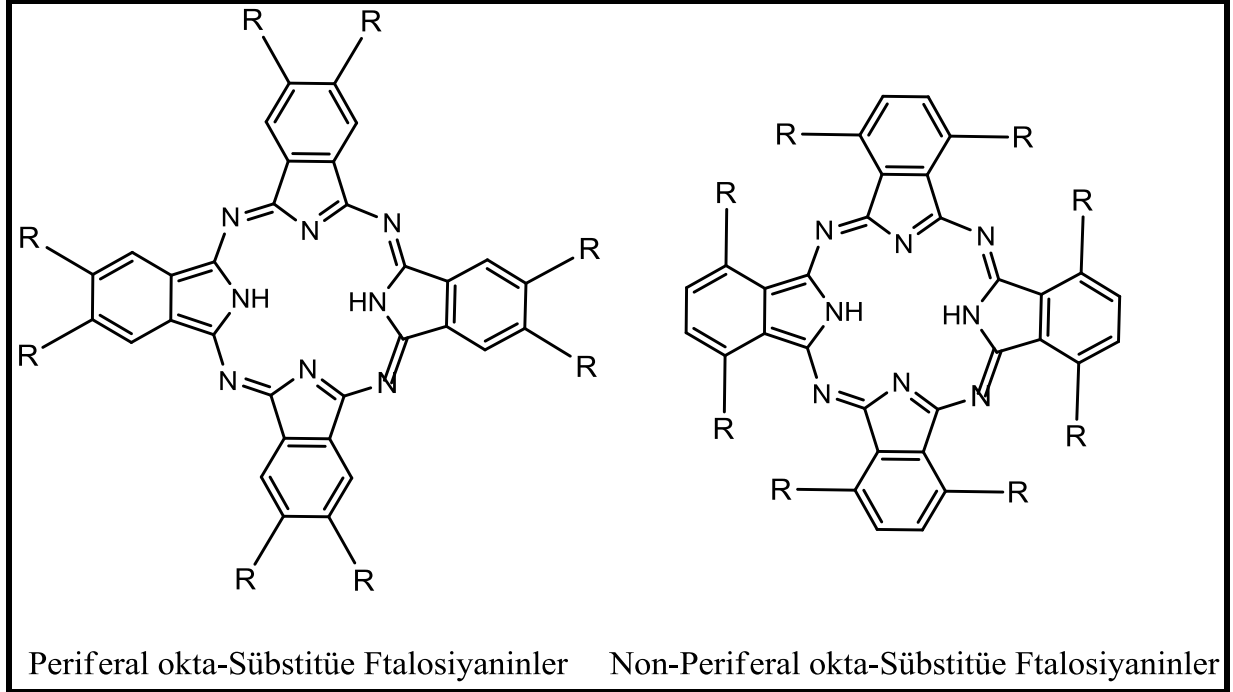
**Şekil 1.17.** Tetra süstitüe ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri

### 1.2.3.3. Okta süstitüe ftalosiyanınler

Okta-süstitüe Pc'lerin sentezi tetra-süstitüe olanlar ile aynıdır. Tek fark sırasıyla 3- ve 4-monosüstitüe ftalonitrillerin yerine 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller kullanılmıştır. İki çeşit ürün elde edilir. Bu ürünler 1,4,8,11,15,18,22,25 ve 2,3,9,10,16,17,23,23 pozisyonlarında süstitüent bulunduran nonperiferal 1,4- ve periferal 2,3-oktasüstitüe Pc'lerdir. 2,3-Oktasüstitüe makrosikliklerinin sentezi 1,4-



oktasüstitüe Pc'lerin senteziyle kıyaslandığı zaman 1,4-süstitüelerin sentezi sterik engelden dolayı daha zordur ve düşük verimlidir[44].

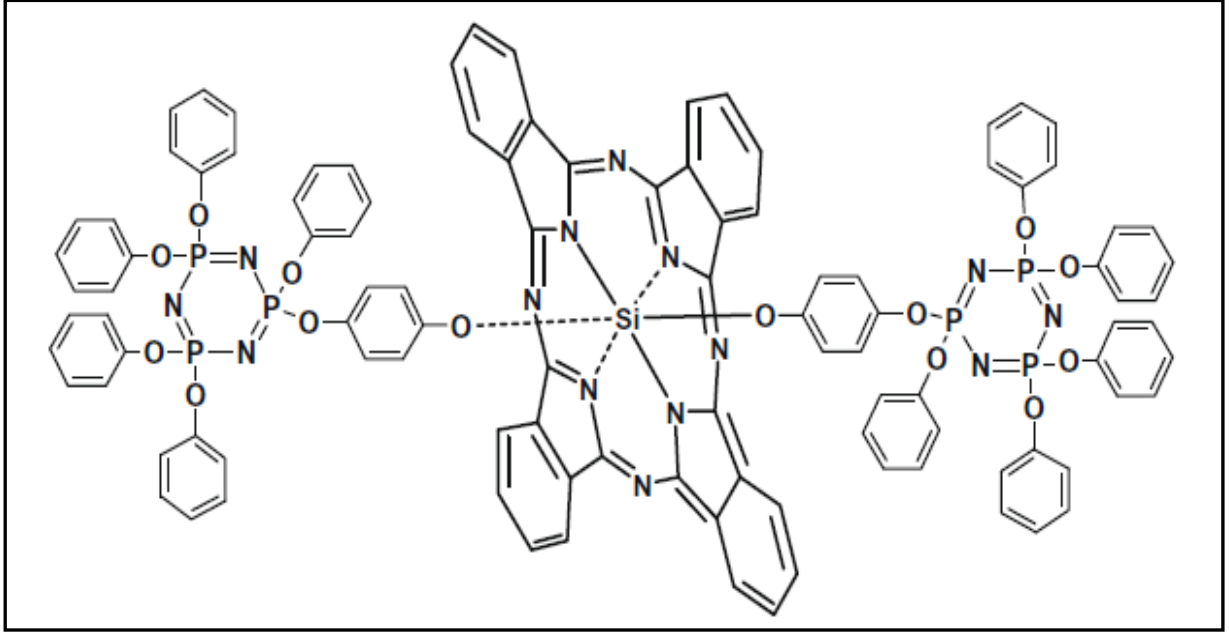


Şekil 1.18. Periferal ve non-periferal okta-süstitüe ftalosiyanimler

#### 1.2.3.4. Eksenel süstitüe ftalosiyanimler

Bazı metalli ftalosiyanimlerde merkez metal atomuna eksenel ligant bağlanması mümkündür. Eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu durum molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligantlar 3+ ya da 4+ oksidasyon halinde olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak süstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Ayrıca uygun ligantlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar[40].

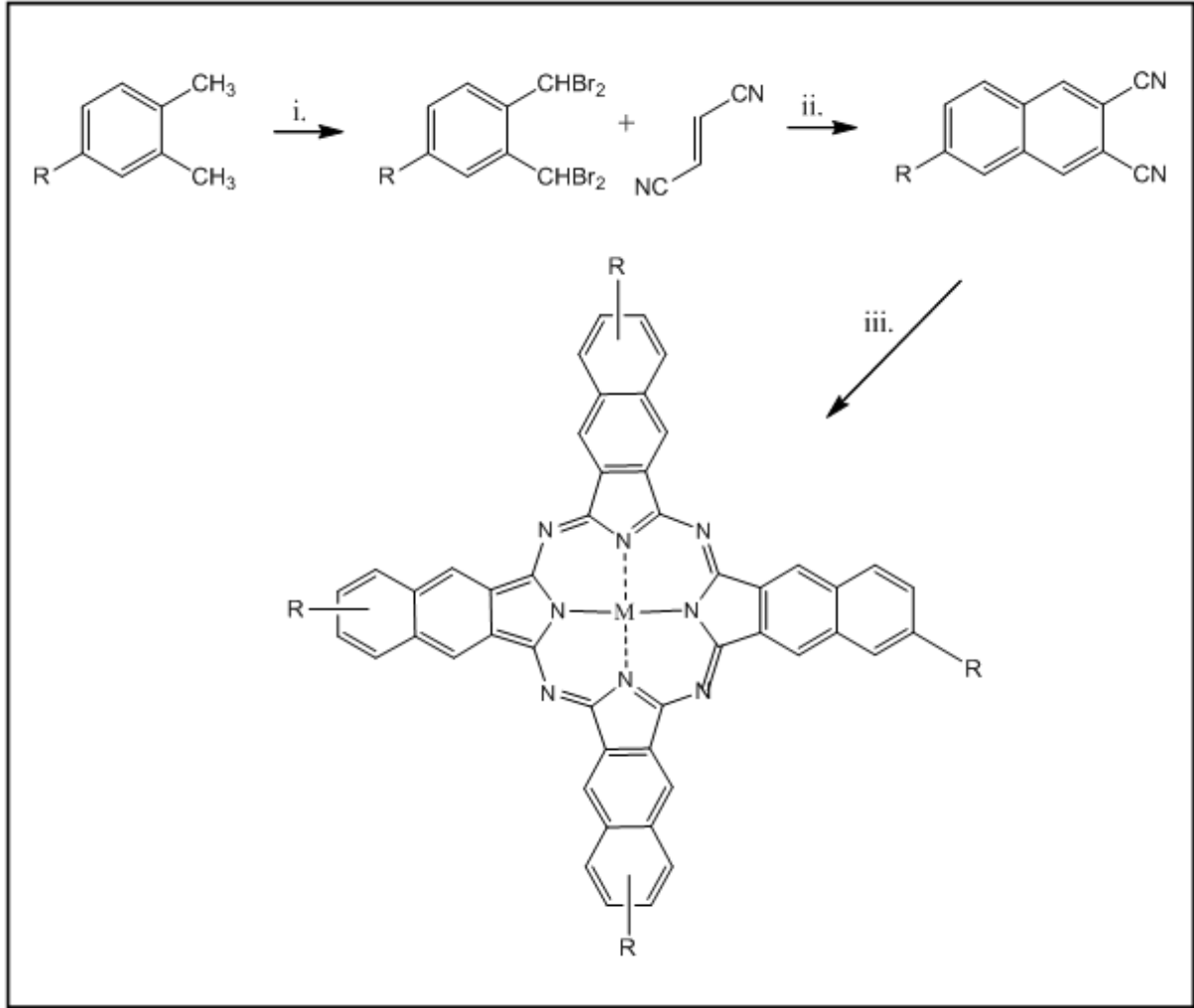
Bünyemin Coşut ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada eksenel süstitüe ftalosiyanim 2010 yılında Polyhedron'da yayınlanmıştır[45].



Şekil 1.19. Eksenel süstitüe ftalosiyanın örneği

### 1.2.3.5. Naftalosiyanınler

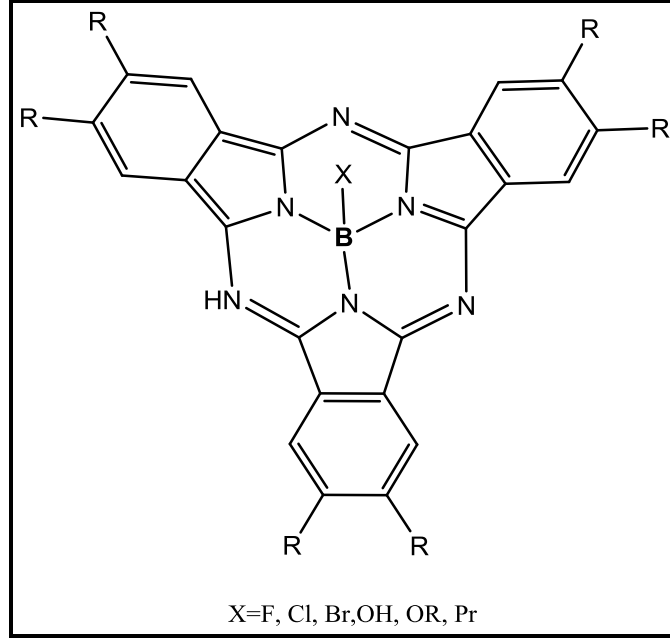
Naftalosiyanınler geniş bir konjuge yapı gösterir ve çözeltileri yakın IR’de bile (800 nm civarında) absorpsiyon yaparlar bu nedenle naftalosiyanınler fotoelektronik malzeme olarak ilgi çekicidirler. Luk’yanets ve yardımcıları tarafından geliştirilen naftalosiyanınlerin en bilinen sentezi Şekil 1.20’de gösterilmiştir[46].



**Şekil 1.20.** Naftalosiyenin sentez yöntemi, başlangıç maddeleri ve şartlar: i.N-bromsuksinimid,ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür ii. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80°C iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu

### 1.2.3.6. Subftalosiyeninler

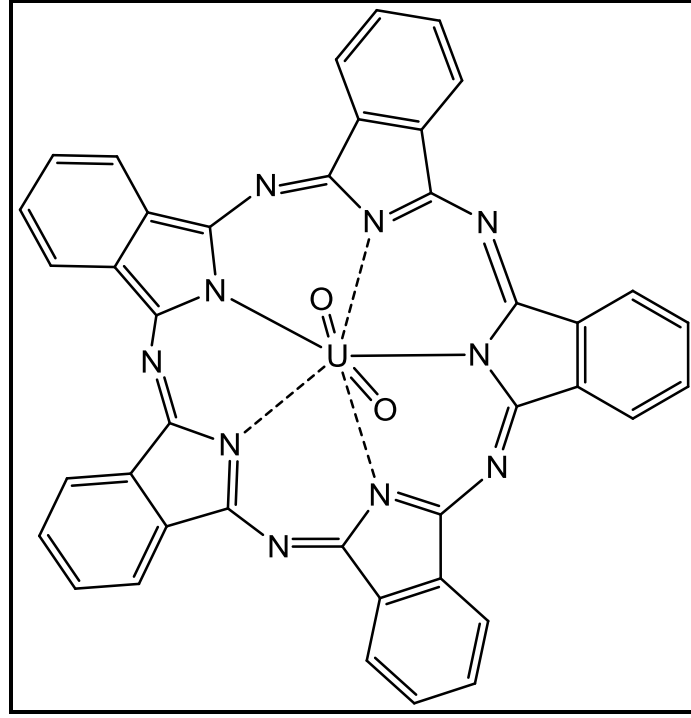
Subftalosiyeninler, ilk kez Ooska tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir. Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14- $\pi$  elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır. Q bandı ve soret bandının absorpsiyon katsayısı Pc'lerden daha küçüktür. SubPc'ler kırmızımsı mor bir renge sahiptir ve Pc'lerin bilinen yeşil renginden farklıdır[47].



Şekil 1.21. Subftalosiyenin açık yapısı

### 1.2.3.7. Süperftalosiyaninler

Süperftalosiyaninler 22  $\pi$ -elektronuna sahip konjuge makrosiklik bileşiklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyaninlerin spektrumları alındığı zaman 914 nm’de yoğun bir bant, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Süperftalosiyaninler 914 nm civarında yani yakın-IR alanında gösterdikleri absorpsiyon ile güneş pili ve fotodinamik terapi için kullanışlıdır[48].

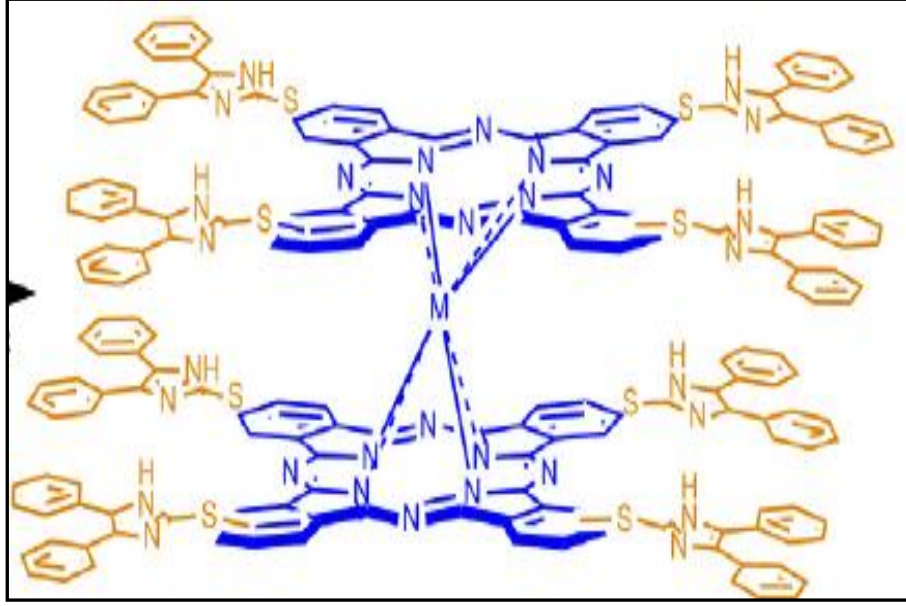


Şekil 1.22. Süperftalosiyanin yapısı

#### 1.2.3.8. Sandviç ftalosiyaninler

Lantanit metal iyonları (Lutesyum,  $\text{Lu}^{3+}$  gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler[40].

Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sandviç ftalosiyanin 2012 yılında Polyhedron’da yayınlanmıştır[49].



Şekil 1.23. Sandviç ftalosiyanın örneği

#### 1.2.4. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri

Ftalosiyanın çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve  $18\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır[50].

Ftalosiyanın üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir[51]. En önemli kristal yapıları  $\alpha$ -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formudur.  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.  $\alpha$ -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmaktadır.  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ısıtma ile  $\alpha$ -formu,  $\beta$ -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metalofthalosiyaninlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur.  $\alpha$ -formunun öğütülmesiyle elde edilen  $\text{H}_2\text{P}$ 'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların foto duyarlılığını çoğaltmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur[52].

#### 1.2.5. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri

Ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyanın eldesi sırasında ortamda

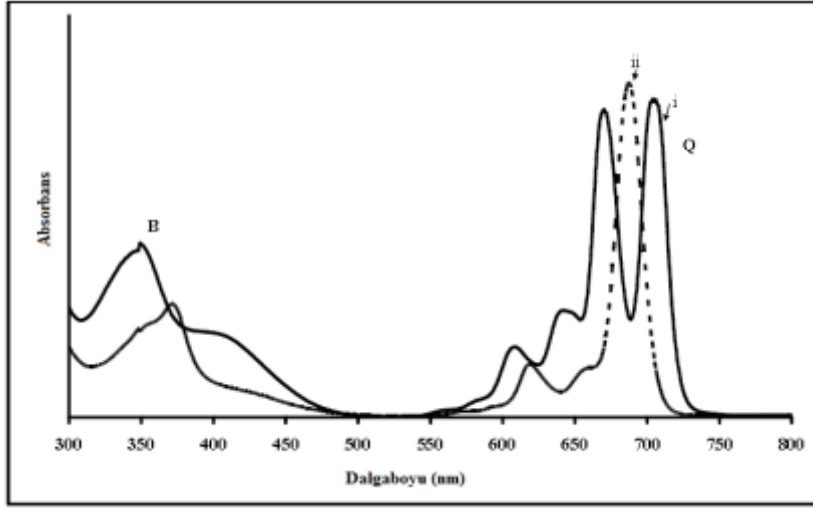
bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür[53]. Ftalosiyanınların kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çarpının ftalosiyanının ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75Å, magnezyumun çapı ise 1.18Å'dur[54].

Metal içeren ftalosiyanınlar genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyanınları içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun kasyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur[54].

## **1.2.6. Ftalosiyanınların spektral özellikleri**

### **1.2.6.1. UV-vis spektroskopisi**

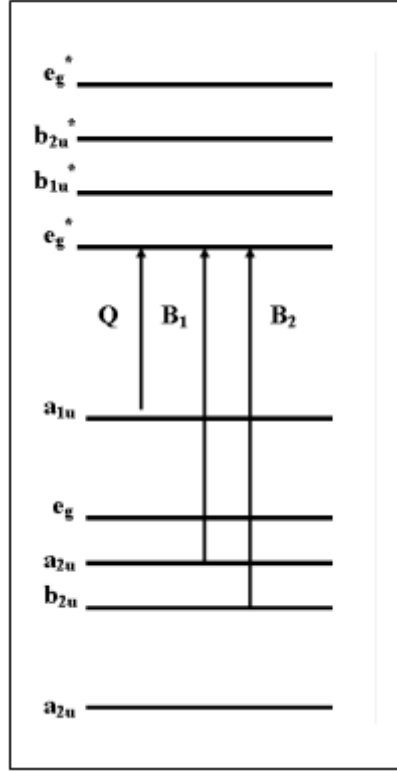
Ftalosiyanınlar  $\pi$ -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis spektrumda farklı absorpsiyon bandları verirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, sübstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olan Q bandları ftalosiyanınların metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyanınlar moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band veririrken, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli band verirler[55]. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.



**Şekil 1.24.** Metalsiz(i) ve metalli(ii) ftalosiyanınların temel hal elektronik absorpsiyon spektrumu

Her iki durumda da 670-720 nm arasında Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. Ayrıca 320-370 nm arasında da B-bandı (ya da soiret bandı) denilen bir absorpsiyon bandı gözlenir. Bu Q-bandı ftalosiyanın makrohalkasının çevre şartlarına ve süstitüsyona bağlıdır. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bandının titreşim tonlarına aittir. En yüksek dolu moleköl yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan moleköl yörüngesine (LUMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur[56]. Düzlemsel metalli ftalosiyanınların  $D_{4h}$  simetrisine göre daha düşük  $D_{2h}$  simetrisiyle metalsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi  $Q_x$  ve  $Q_y$  durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye yarılr. Metalli ftalosiyanınların Q-bandının yeride merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.





**Şekil 1.25.** Ftalosiyani komplekslerindeki Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.

### 1.2.6.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Süstitüe olmamış ftalosiyaniinlerde periferel ve non-periferel pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Okta-süstitüe ftalosiyaniinler tek bir izomerden oluşurken tetra-süstitüe ftalosiyaniinler izomer karışımı halinde bulunmaktadır. Bu yüzden tetra-süstitüe ftalosiyaniinlerin sinyalleri spektrumda okta-süstitüe ftalosiyaniinlere göre daha geniş çıkmaktadır.

Halkaya eklenen süstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyaniinlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferel süstitüentler içeren ftalosiyaniinlerde <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferel süstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır[57].

Metalsiz ftalosiyaniinlere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında, ftalosiyaniin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır[58].

### 1.2.6.3. İnfrared (IR) spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin infrared spektrumları  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında ölçülmektedir. Makrohalkalı yapının çok büyük olmasından dolayı, infrared spektrumları oldukça karmaşıktır ve metalden bağımsız liganta ait birçok titreşim bandı göstermektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaniinlerin FT-IR spektrumlarındaki önemli fark, metalsiz ftalosiyaniinlerin iç kısmında bulunan  $-\text{NH}$  grubunun titreşim frekansından sorumlu piktir. İnfrared spektrumları ftalosiyaniinlerin yapıları hakkında tek başına yeterli bilgi vermemekle birlikte, ftalosiyaniinler üzerinden yapılan reaksiyonlarda fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerin de anlaşılabilmesi açısından önem teşkil etmektedir[59].

Metalli ve metalsiz ftalosiyaniinlerin her ikisinde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı  $3000-3050\text{ cm}^{-1}$  civarında, C-C gerilme titreşim bandı  $1450-1600\text{ cm}^{-1}$  civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları  $750-800\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmektedir.

### 1.2.6.4. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir[60]. Metalli ftalosiyaniinlerin kütle spektrumları başlıca,  $\text{M}^+$  ve  $\text{M}^{+2}$  moleküler iyonlarını göstermektedir. Pt(II), Zn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerini içeren ftalosiyaniinlerin analizlerinde metalin makrohalkalı yapıdan ayrılması gözlenmezken, Mg(II) ve Mn(II) metallerini içeren ftalosiyaniinlerin analizlerinde ise metalin ayrılması ve stabilizasyonunun değişmesi gözlenebilmektedir. Buna rağmen, Mn(III) ve Al(III) gibi metalleri içeren ftalosiyaniin yapılarında da stabil iyonlar görülebilmektedir. Bu durum, değişik değerliklere sahip komplekslerin stabilizasyonlarının da metale göre değişebildiğini göstermektedir[61].

### 1.2.7. Ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bu faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligantların bağlanması, ftalosiyenin metalsiz ya da metaloftalosiyenin oluşu ve makrodönüşümlü birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir[62].

Ftalosiyeninler, fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı başta kanser olmak üzere birçok medikal problemin fotodinamik terapisi (PDT) için kullanım potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte, fotodinamik terapide kullanılabilir olmaları onların fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerine bağlı olmaktadır. Diğer yandan, ftalosiyeninler gibi büyük makrohalkalı yapıya sahip olan moleküllerde görülen, moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla makrohalkalı yapının üst üste istiflenerek yığın oluşturma durumu olan "agregasyon" kavramı, ftalosiyeninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Çünkü uyarılmış elektronik hallerin deaktivasyonlarının fotokimyasal mekanizmaları agregasyona bağlı olarak değişmektedir ve fotooksidasyon olayı da buna göre belirlenmektedir. Çözücülerdeki agregasyon olayları, fotoduyarlastırıcı olarak kullanılan ftalosiyeninlerin; hasarlı biyolojik doku ile etkileşecek yüksek enerjili singlet oksijen oluşturan uyarılmış triplet haldeki fotoduyarlastırıcı ile reaksiyona girebilen serbest radikallerin oluşumuna uzanan prosesin gerçekleşmesine etki etmektedir[63].

### 1.2.8. Ftalosiyeninlerin kullanım alanları

#### 1.2.8.1. Boya

Ftalosiyeninler yaklaşık çeyrek asırdan bugüne kadar ticari önemi sahip olan mavi-yeşil pigment ve boyalardır[64]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük  $\alpha$ -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat  $\beta$ -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Daha sonraları sülfolanmış ftalosiyeninler

sentezlenerek suda çözünen, tekstil sektöründe kullanılabilir dayanıklı boyalar bulunmuştur[65].

Bakır metali içeren ftalosiyanimler mükemmel haslık özelliklerinden dolayı tekstil, baskı mürekkepleri, resim boya, kauçuk boya, duvar kağıtları gibi alanlarda kullanılan ftalosiyanim türevlerindedir[64].

### **1.2.8.2. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri**

Langmuir-Blodgett tipi filmler, yağın suda miseller halinde yani hidrofobik uçları içe dönük küresel moleküller topluluğu şeklinde bulunmasından hareket edilerek yapılmış ince filmlerdir. Bu tür filmler hem ince ve homojen olması bakımından hem de moleküler boyutta bir düzenleme yapılabilmesinden dolayı diğer ince film kaplama yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Langmuir-Blodgett tipi film kaplamalarında en çok kullanılan maddelerden biride ftalosiyanimlerdir. Okta ve tetra süstitüe çeşitlerinin çok fazla olması, düzlemsel yapılarından dolayı yönlendirme ve istiflenmeye daha yatkın olmaları bu tür kaplama yöntemi için ftalosiyanimleri cazip hale getirmektedir.

### **1.2.8.3. Kimyasal sensörler**

Ftalosiyanimlerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır[66]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar[67]. Ftalosiyanimlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir[68]. Ftalosiyanimlerin makrohalkalı yapılarındaki konjuge  $\pi$ -elektron sisteminin

elektron verici özelliği sayesinde, NO<sub>2</sub> gibi elektron alıcısı gazlarla yüzeysel yük transferi oluşabilmektedir. Böylece, kristal tabakaları şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında NO<sub>2</sub> gibi gazlar ve organik çözücü buharları için sensör olarak kullanılabilirler[69].

#### 1.2.8.4. Katalizör

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizleme yeteneğine sahiptirler. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal halde olan ve demir ya da kobalt metalleri içeren ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır[70].

Kobalt ftalosiyanimli elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksitinde daha sonra da metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanim ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür  $\text{FePc-}t\text{-SO}_3\text{H}$  kullanılarak yok edilmesi ftalosiyanimlerin kullanıldığı önemli heterojen reaksiyonlardır[71].

#### 1.2.8.5. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlerdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde de farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde kullanılmaktadırlar[72].

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin bisftalosiyanimleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü  $\text{LnPc}_2$  olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü  $\text{LnHPc}_2$  olan nötral mavi bir ürün elde edilebilmektedir. Nötral mavi ürün,  $\text{LnPc}_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan  $[\text{Pc}^{2-}, \text{Ln}^{3+}, \text{Pc}^{2-}]$  anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanimine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki p elektron sistemlerinin düzlemler arası etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır[73].

#### 1.2.8.6. Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz

yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur[74]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanınler malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirmektedirler. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirmektedir[75].

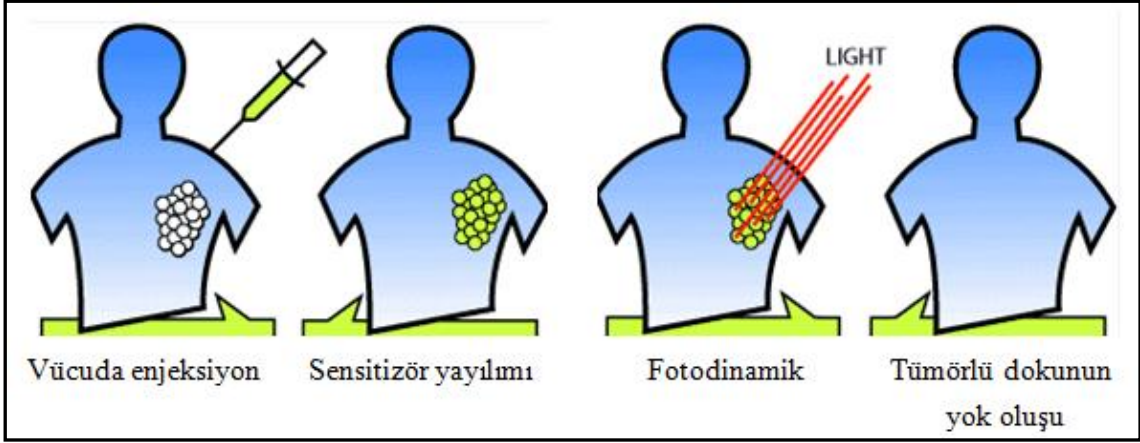
### **1.2.8.7. Sıvı kristaller**

Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Moleküllerin yapıları daha uzun ve ince olduğundan dolayı bu maddeler sıradan sıvılardan farklıdırlar. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar[76-78]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir[79-80]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır[81-82].

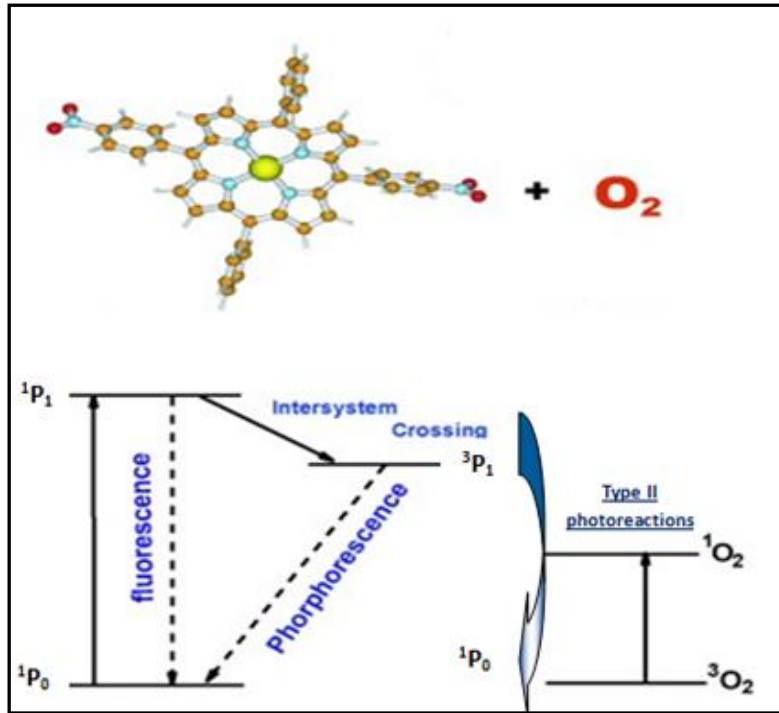
### **1.3. Fotodinamik Terapi (PDT)**

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisinde kullanılan nispeten yeni bir yöntemdir. Bu yöntem üç bileşenden oluşmaktadır: fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen[83,84]. Yöntem genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır: ilk olarak fotoalgılayıcının vücuda verilmesi, ikinci olarak ilacın doku üzerinde dağılımı için gerekli zamanın tanınması ve son olarak kırmızı veya yakın infrared bölge ışınıyla uyarılması. II. Tip fotoalgılayıcılarla  $^1O_2$  tedavi edilecek alanda üretilir ve aktiveleştirilmiş türlerle hastalıklı dokunun yok edilmesi sağlanır[83].



Şekil 1.26. Fotodinamik tedavi prosesinin şematik diyagramı

Fotodinamik terapi ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi gibi bilinen diğer yöntemlere göre bazı önemli avantajlara sahiptir[84-86]. Fotodinamik terapinin bileşenleri tek başlarına zararsız olmalarına rağmen ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücrelerin yok edilmesini sağlar. PDT böylece spesifik olarak hasta dokuyu tedavi edebilir. PDT genel olarak hasta tarafından iyi bir şekilde tolere edilebilir, böylece birden fazla defa uygulanabilir ve diğer terapi yöntemleriyle birlikte kullanılabilir[84].



Şekil 1.27. Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi

Burada enerji transferi uyarılmış fotoalgılayıcının triplet halinden oksijen molekülünün triplet haline gerçekleşir. Type I ve Type II proseslerinin oranı algılayıcının ve substratın cinsine, substratın derişimine ve reaksiyon ortamındaki oksijenin miktarına bağılıdır. Bununla beraber genel olarak hücrel hasarda singlet oksijenin anahtar rol oynadığı normal PDT sırasında Type II prosedürünün baskın olduğu kabul edilir. Şekil 1.29.'da gösterildiği gibi birbiriyle yarışan prosesler (floresans, non-radyoaktif düşüş ve fosforesans) ilk enerjinin bir kısmını dağıtırlar[83,84].

Oksijenin dış kabuk orbitallerindeki elektronların bir tanesinin ters spinli olarak dönmesiyle oluşan singlet oksijen oldukça reaktiftir[87]. Singlet oksijen ile biomoleküller arasındaki reaksiyon tümörlü hücreyi doğrudan yok edebilir. Bununla beraber hücre yıkımına sebep olan singlet oksijen damarlarda hasarlara da sebep olabilir[88,89].

### **1.3.1. Fotodinamik terapide fotoalgılayıcılar**

İdeal bir PDT fotoalgılayıcısının şu özelliklere sahip olması gerekmektedir: tek bir türe sahip olmalı izomer karışımına sahip olmamalıdır, hedeflenen hücreye karşı yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır, karanlıkta düşük toksik etki göstermeli bununla beraber ışıpta yüksek fototoksitate göstermelidir, kırmızı ve yakın infrared bölgede yüksek absorpsiyona sahip olmalıdır (iyi bir ışık nüfuzu için)[90].

Kanser tedavisinde onaylanan ilk fotoalgılayıcı, yutak, akciğer, mesane, mide ve servikal kanserlerin tedavisinde kullanılmış olan Photofrin (PF)'dir[91].

Photofrin etkili bir ilk jenerasyon PDT ilacı olmasına rağmen, iyileştirici dalga boyu bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyona sahiptir, bu nedenle ışığa karşı olan hassasiyeti düşüktür. Bu da ikinci nesil PDT ilaçlarının gelişmesini gerekli kılmıştır[92,93].

İkinci nesil fotoalgılayıcılar, belirli ve iyi karakterize edilmiş yapılarının olması, terapinin yapıldığı dalga boyu bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması ve düşük toksik etki göstermeleri nedeniyle daha iyi özellikler göstermektedir[90].

Ftalosiyanimler ikinci nesil fotoalgılayıcıların içinde en yaygın sentezlenenlerdir[94]. Ftalosiyanimler, porfirinlerden farklı olarak her bir pirol



ünitesinde ilave benzen halkasına sahip oldukları için daha çok kırmızıya doğru kayma gösterirler.

### **1.3.2. Fotodinamik terapide ışık**

PDT’de kırmızı ya da kızılötesi denen, gözle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın fotoalgılayıcılar tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyişle kullanılan ışığın dalga boyunun fotoalgılayıcıların absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir[95].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

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

FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazında alınmıştır.

UV-visible spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

<sup>1</sup>H-NMR Spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN UNITY INOVA 500 MHz NMR spektrometresi ile alınmıştır.

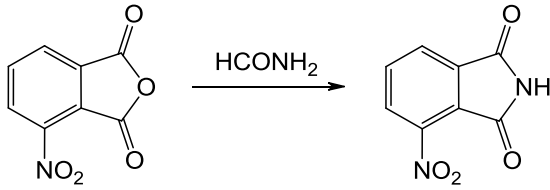
Mass spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazında alınmıştır.

### 2.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada ftalosiyanın sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 7-hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmıştır. 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester bileşiğinin 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril bileşikleriyle reaksiyonu sonucu sırasıyla 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester ve 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester bileşikleri sentezlenip kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bu bileşiklerden çinko(II), indiyum(III)asetat ve magnezyum(III) ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $In(III)(OAc)_3$  tuzları) ftalosiyanınler sentezlenmiş, çeşitli çözücülerde yıkanarak ve kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. UV-visible, FT-IR ve Maldi-Tof spektrumları ile yapıları aydınlatılmıştır.

### 2.1.1. 3-Nitroftalimid(1) sentezi

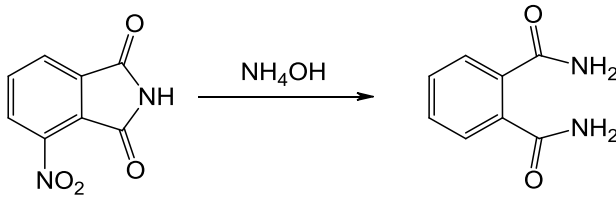
22,2 g (0,115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 mL formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti süzülür ve elde edilen katı madde saf suyla yıkandıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile ürünün saflığı kontrol edilir ve son olarak vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü  $C_8H_4O_4N_2$ , erime noktası  $203^{\circ}C$ 'dir[96]. Erişilebilen verim %89 dur.



Şekil 2.1. 3-Nitroftalimid(1) sentezi

### 2.1.2. 3-Nitroftalamid(2) sentezi

23,6 g (0,123 mol) 3-nitroftalimid 60 mL %25'lik  $NH_4OH$  çözeltisinde karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça  $45^{\circ}C$  ye ısıtılır ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülür ve katı madde soğuk su ile yıkanır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü  $C_8H_7O_4N_3$ , erime noktası  $223^{\circ}C$ 'dir[96]. Erişilebilen verim %86'dır.

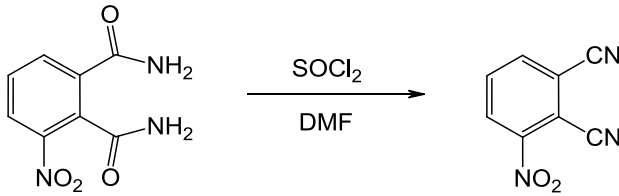


Şekil 2.2. 3-Nitroftalamid(2) sentezi

### 2.1.3. 3-Nitroftalonitril(3) sentezi

250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisinde argon atmosferinde 40 mL DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek  $0^{\circ}C$  ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 mL tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı  $5^{\circ}C$ 'yi

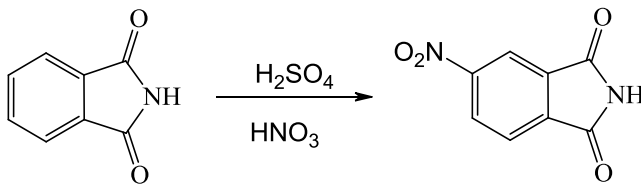
geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7,01g (0,033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160 g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutulur. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, erime noktası 163°C'dir[96]. Erişilebilen verim %70'dir.



**Şekil 2.3.** 3-Nitroftalonitril(3) sentezi

#### 2.1.4. 4-Nitroftalimid(4) sentezi

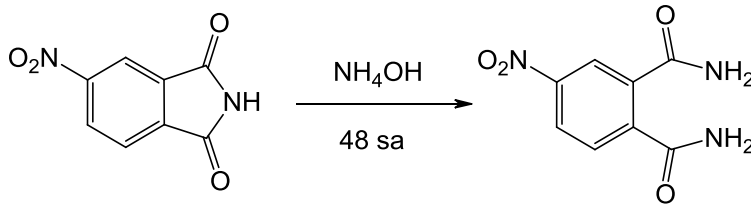
200 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir beher içerisine koyulur ve üzerine 50 mL %65'lik HNO<sub>3</sub> yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım 15°C' ye soğutulduktan sonra 40 g (0,272 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edilir. Karışım 35°C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0°C'ye soğutulur. Daha sonra karışım 1kg buzun üzerine sıcaklık 15°C'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş dökülür. Oluşan çökelti süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Ele geçen katı madde 1,5 L etanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edilerek vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, erime noktası 197-199°C'dir[97]. Erişilebilen verim %43 tür.



**Şekil 2.4.** 4-Nitroftalimid(4) sentezi

### 2.1.5. 4-Nitroftalamid(5) sentezi

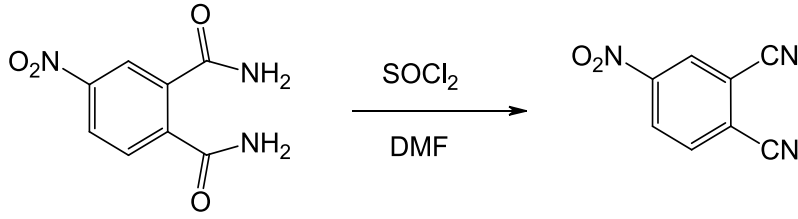
5 g (0,026 mol) 4-nitroftalimid 35 mL %30'luk  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisine ilave edilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Alınan beyaz çökeltiler 150 mL THF ile karıştırılır ve süzülür. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir ve vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ , erime noktası  $198^\circ\text{C}$ 'dir[97]. Erişilebilen verim %82'dir.



Şekil 2.5. 4-Nitroftalamid(5) sentezi

### 2.1.6. 4-Nitroftalonitril(6) sentezi

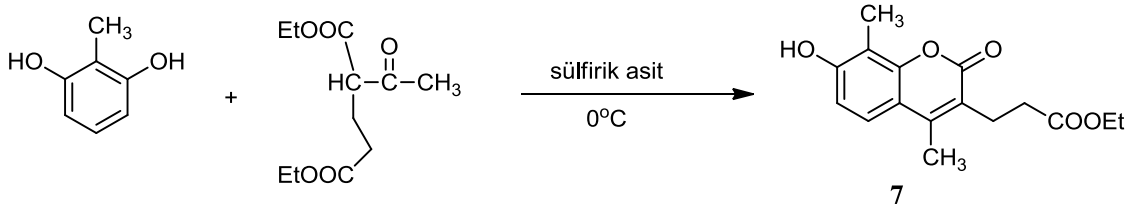
250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 140 mL DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek  $0^\circ\text{C}$  ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 14,2 mL tiyonil klorür sıcaklık  $5^\circ\text{C}$  yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 16,9 g (0,093 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık  $5^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 400 g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek vakum etüvünde  $70-80^\circ\text{C}$  de kurutulur. Kapalı formülü  $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ , erime noktası  $139^\circ\text{C}$ 'dir[97]. Erişilebilen verim %79 dur.



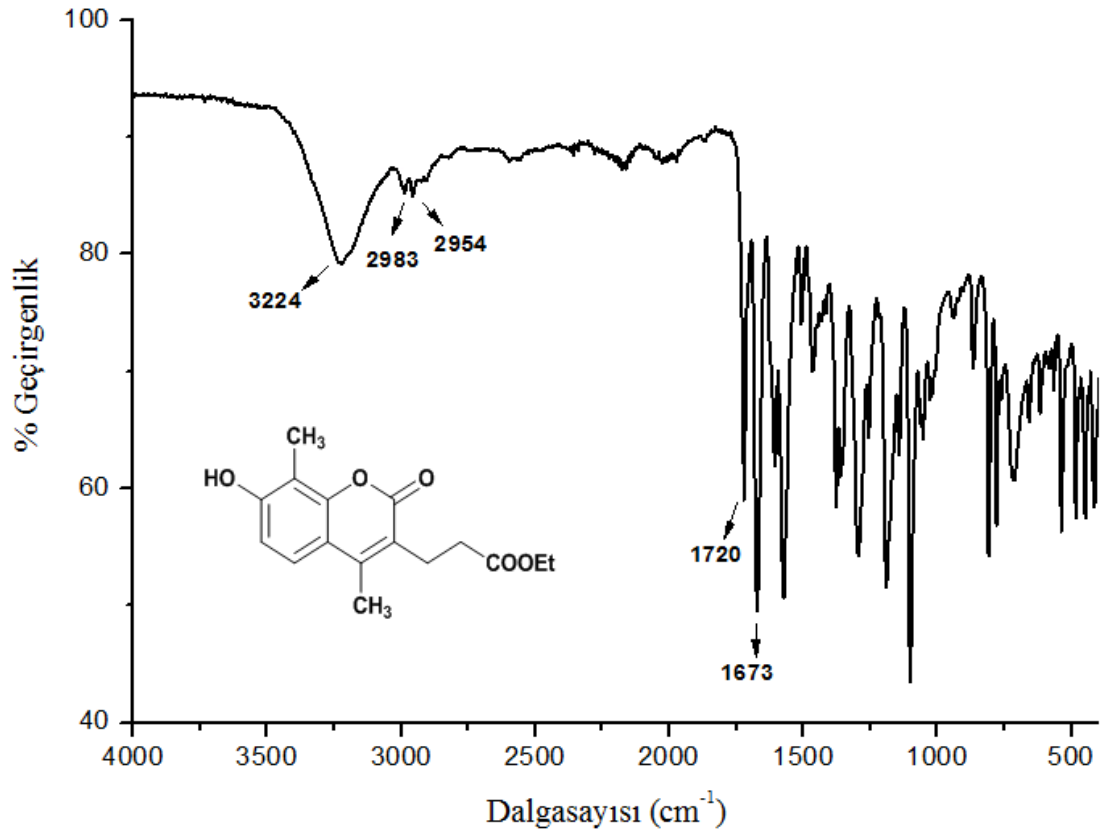
**Şekil 2.6.** 4-Nitroftalonitril(6) sentezi

### 2.1.7. 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(7) sentezi

1 g (4,34 mmol) dietil-2-asetilglutarat ve 0,5385 g (4,34 mmol) 2-metilrezorsin tartılarak üzerine 9 mL derişik sülfirikasit ilave edilerek 0°C de 3 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buza damlatılarak çöktürüldü. Çöken ürün vakum altında süzülüp nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ürün THF te çözümlenerek ince tabaka kromatografisi uygulandı. Spektroskopik analiz sonuçlarına göre bileşimin yapısının literatür ile uyum içinde olduğu görüldü.



**Şekil 2.7.** 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(7) bileşiminin sentezi

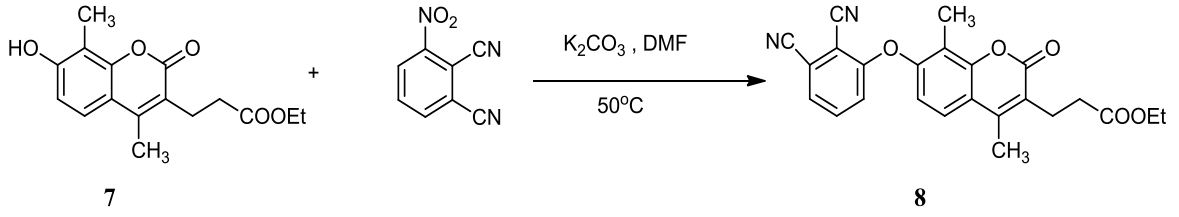


**Şekil 2.8.** 7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(7) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Ramadan A. Abuknesha, Fatima Darwish tarafından sentezlenen 7-hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester 2005 yılında Talanta’da yayımlanmıştır[98].

### 2.1.8. 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(8) sentezi

1 g (3,45 mmol) 7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(7) ve 0,5963 g (3,45 mmol) 3-nitroftalonitril(3) 9 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,7130 g (5,16 mmol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> slenk tüpünün içerisine konuldu ve vakum altında 50°C de 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışım buza damlatılarak çöktürüldü. Çöken ürün vakum altında süzülüp nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolonda sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.9.** 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**8**) sentezi

**Tablo 2.1.** 17-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**8**) bileşğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Erime noktası:** 175°C

**Verim:** 88% (1,26 g)

**Renk:** Beyaz

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

**MA:** 416,14 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3084-3028 (aromatik-CH), 2983-2932 (alifatik-CH), 2231 (aromatik-CN), 1712 (lakton C=O), 1622 (aromatik-C=C), 1261 (aromatik-O-aromatik)

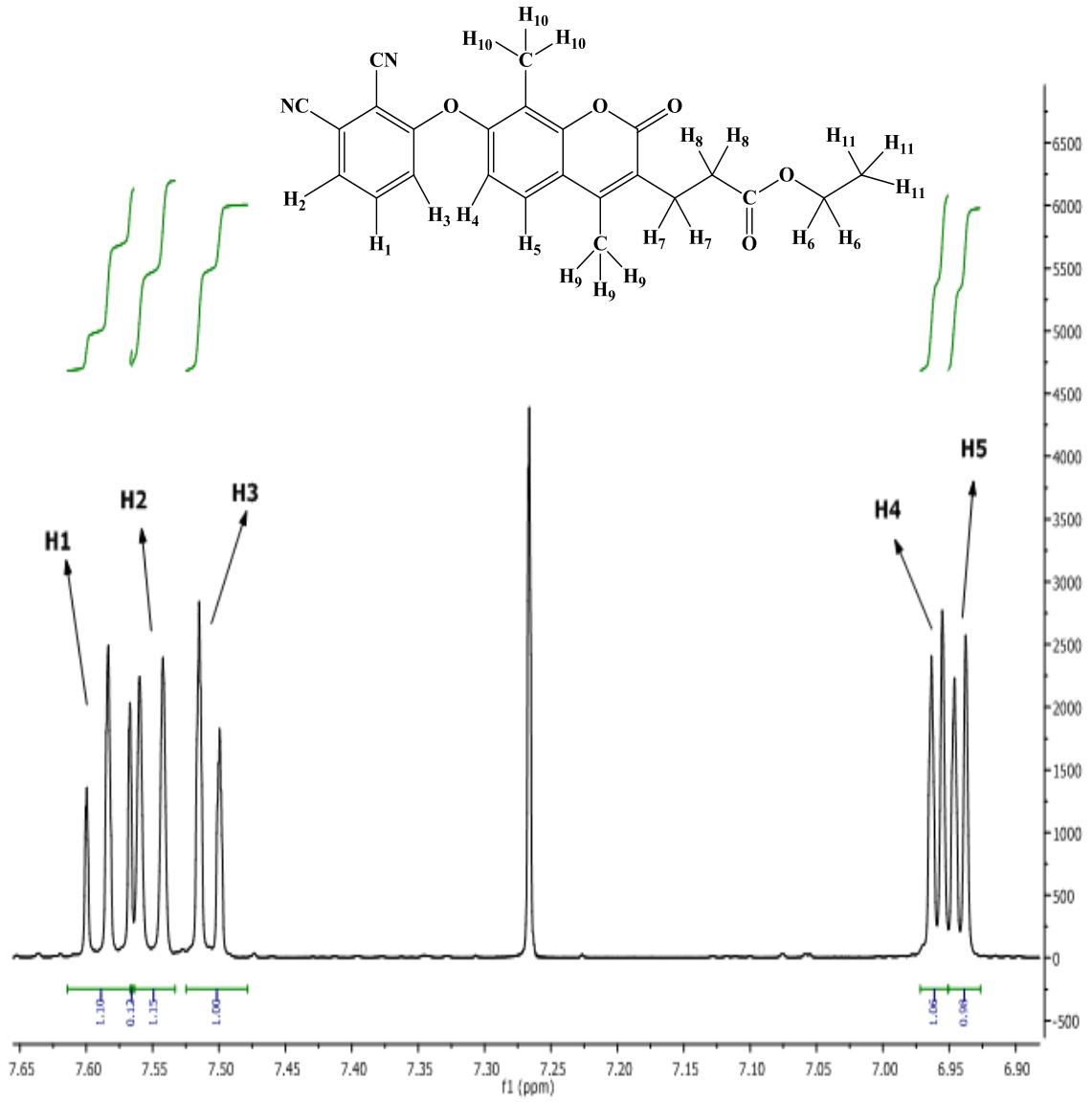
**<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  H (CDCl<sub>3</sub>):** 7.58 (dd, 1H, *J* =8.24, 8.21 Hz), 7.55 (d, 1H, *J* =8.89 Hz), 7.50 (d, 1H, *J* =7.82 Hz), 6.95 (d, 1H, *J* =8.63 Hz), 6.94 (d, 1H, *J* =8.74 Hz), 4.13 (q, 2H), 3.01 (t, 2H), 2.64 (t, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.26 (t, 3H)

**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup>M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 287, 317

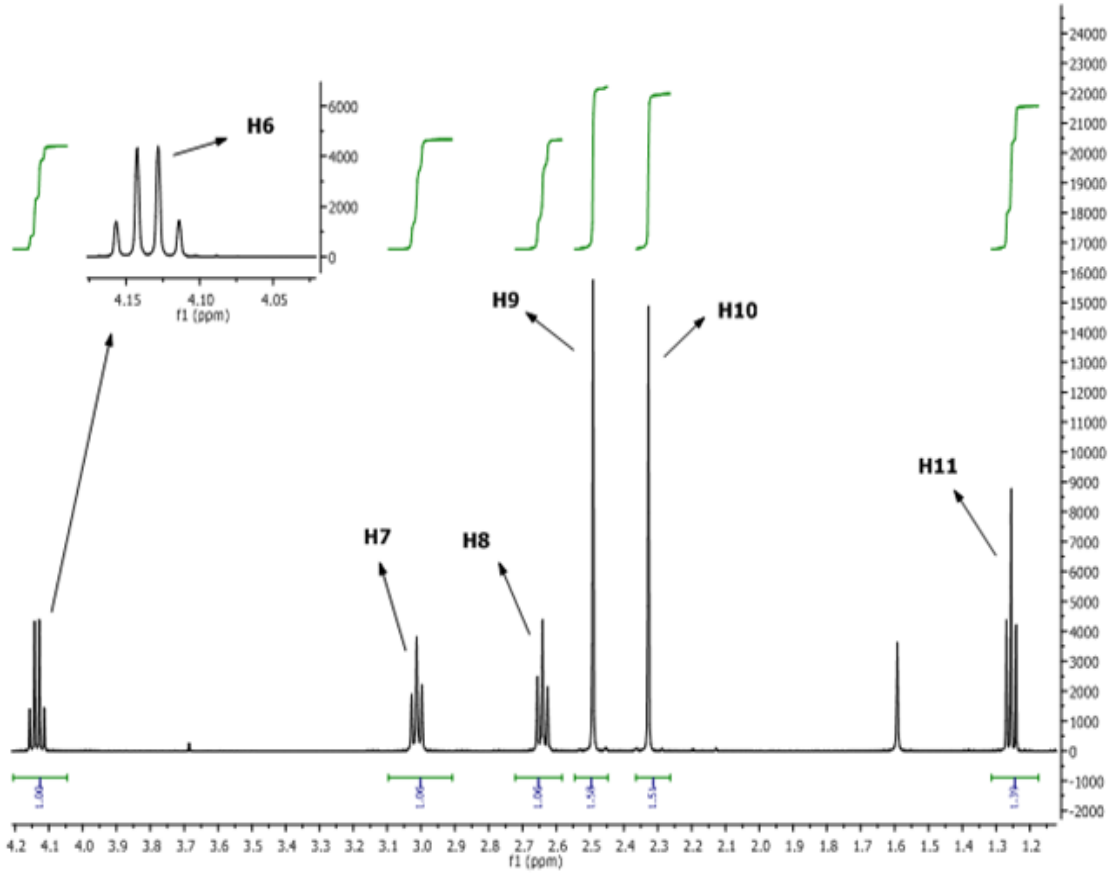
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup>M),  $\lambda$ em: 462 (DMF)

**MS (MALDI-TOF) *m/z*:** 417 [M]<sup>+</sup>



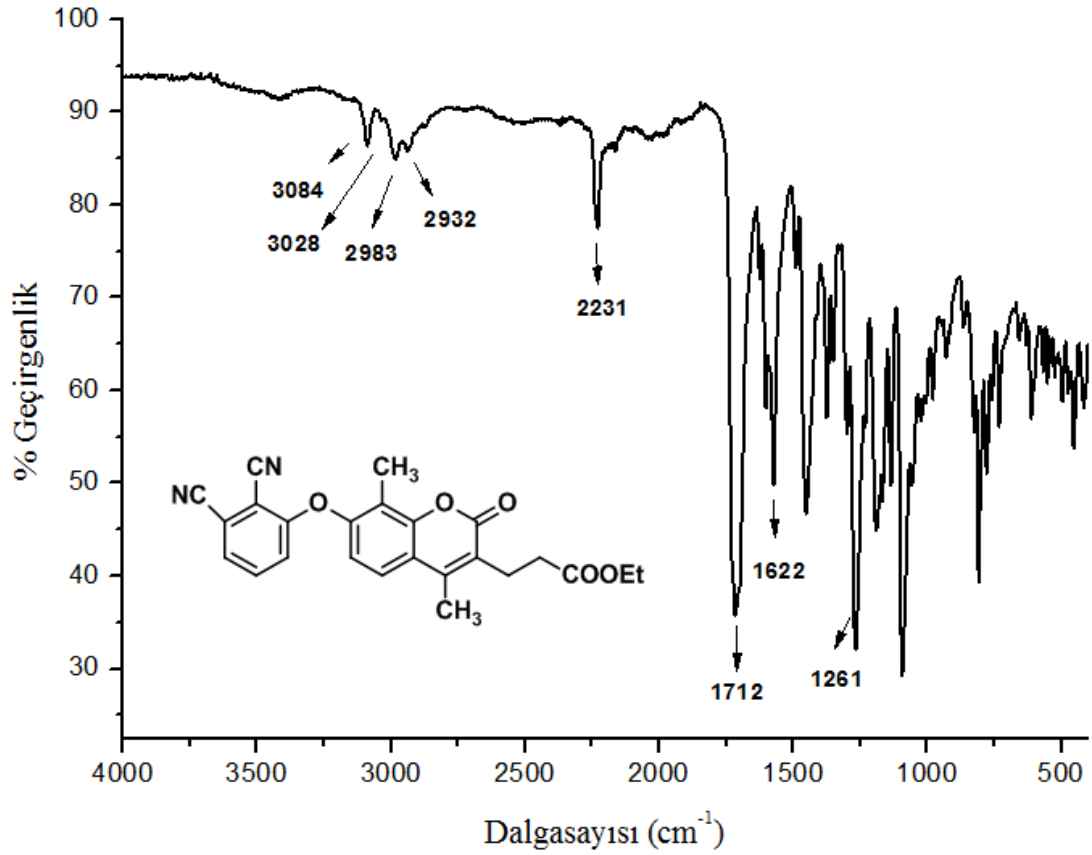


**Şekil 2.10.** 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-1



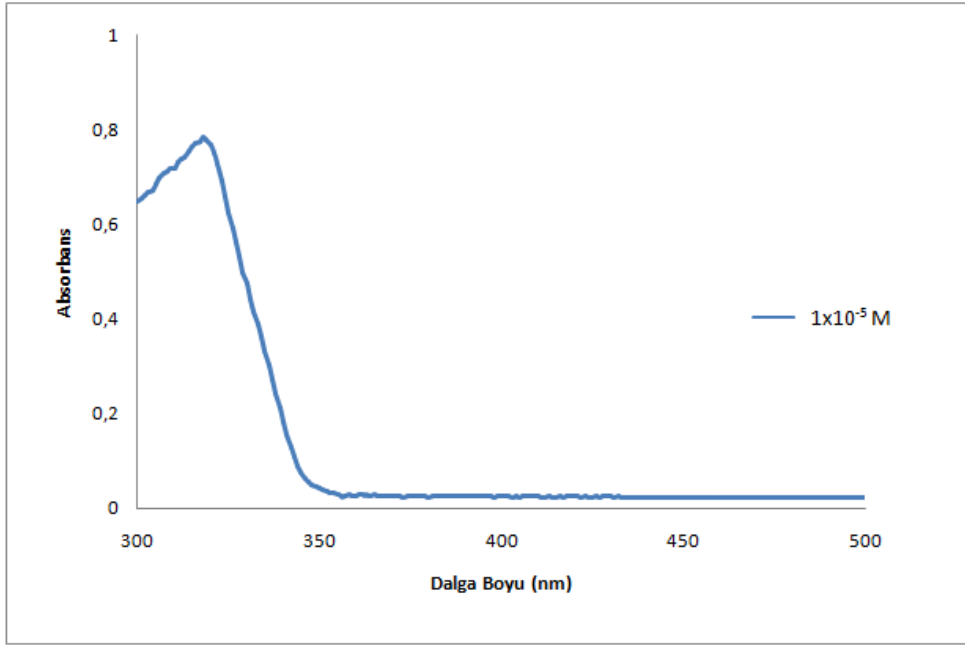
**Şekil 2.11.** 7-(2,3-Disianofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(**8**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu-2

**8** numaralı bileşiğin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik protonlar 6,95-7,58 ppm aralığında gözlenmiştir. **H<sub>1</sub>** protonu 7,58 ppm’de duble-dublet ( $J=8.24$ ) olarak gözlenmiştir. **H<sub>2</sub>** protonu 7,55 ppm’de dublet olarak gözlenmiştir. **H<sub>3</sub>** protonu 7,50 ppm’de dublet ( $J=7.82$ ) olarak gözlenmiştir. **H<sub>4</sub>** ve **H<sub>5</sub>** protonları 6,95 ve 6,94 ppm’de dublet ( $J=8.63$  ve  $J=8.74$ ) olarak gözlenmiştir. Yapıdaki etoksi grubunun **H<sub>6</sub>** protonu düşük alanda ve 4,13 ppm’de quartet olarak gözlenmiştir. **H<sub>7</sub>** protonu 3,01 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. **H<sub>8</sub>** protonu 2,64 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. **H<sub>9</sub>** protonu 2,49 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. **H<sub>10</sub>** protonu 2,33 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. **H<sub>11</sub>** protonu 1,26 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. Bu bileşik için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ), eşleşme sabitleri ( $J$ ) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



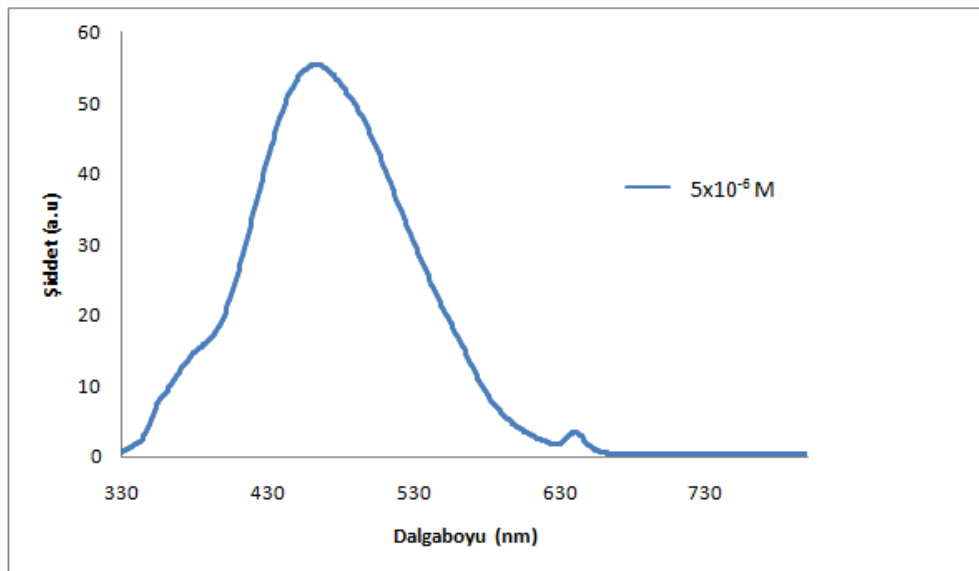
**Şekil 2.12.** 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3084-3028  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandı, 2983-2932  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandı, 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin -CN bandı, 1712  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı, 1622  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı ve 1261  $\text{cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin nitril (C≡N) bandının görülmesi ve 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında -OH bandının görülmemesi 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(**8**) bileşiğinin sentzlendiğini göstermektedir.



**Şekil 2.13.** 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(8) bileşiğinin DMF’deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 318 nm’ de ( $\log \epsilon = 4.89$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

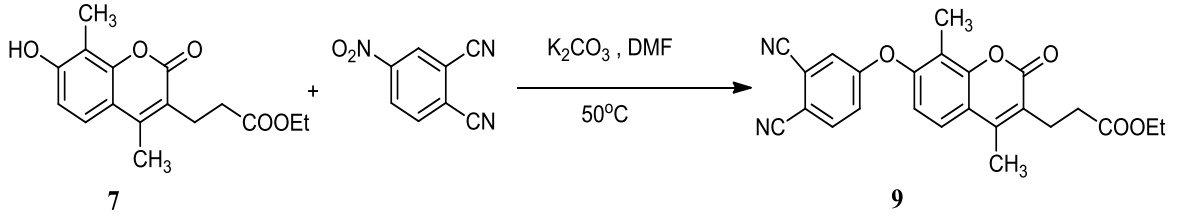


**Şekil 2.14.** 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(8) bileşiğinin DMF’deki floresans spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 462 nm'de gözlenmiştir.

### 2.1.9. 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) sentezi

1 g (3,45 mmol) 7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(7) ve 0,5963g (3,45 mmol) 4-nitroftalonitril(6) 9 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,7130 g (5,16 mmol) kuru  $K_2CO_3$  slenk tüpünün içerisinde azar azar ilave edildi ve vakum altında  $50^\circ C$ 'de 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışım buza damlatılarak çöktürüldü. Çöken ürün vakum altında süzülüp nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ürün kolonda sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı.



**Şekil 2.15.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) sentezi

**Tablo 2.2.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(**9**) bileşiminin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Erime noktası:** 162°C

**Verim:** %:80.53 (1,154 g)

**Renk:** Beyaz

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

**MA:** 416,14 g/mol

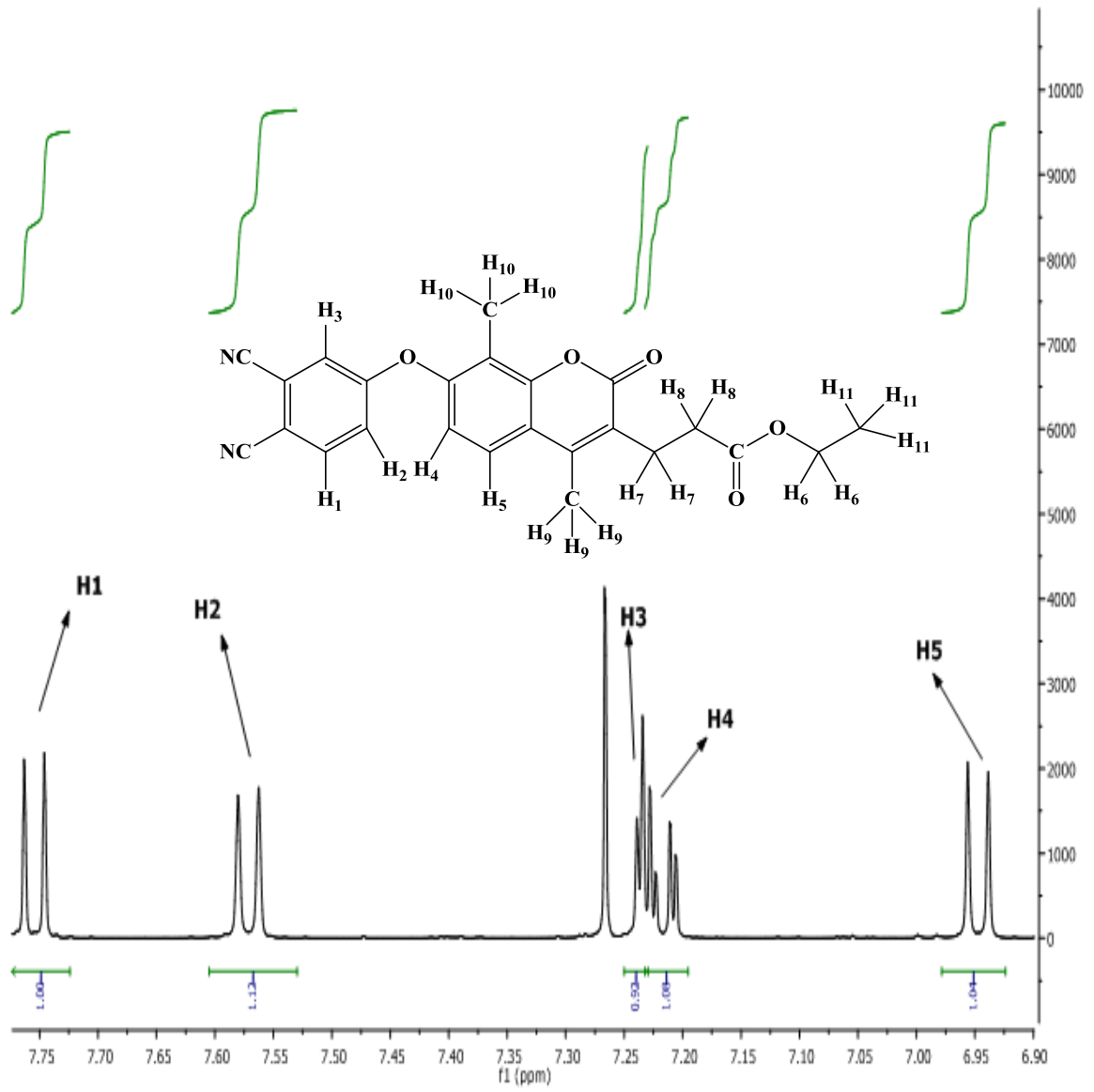
**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3096-3039 (aromatik-CH), 2994-2949 (alifatik-CH), 2231 (aromatik-CN), 1709 (lakton C=O), 1622 (aromatik-C=C), 1247(aromatik-O-aromatik)

**<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  H (CDCl<sub>3</sub>):** 7.75 (d, 1H, *J* =8.7 Hz), 7.57 (d, 1H, *J* =8.84 Hz), 7.23 (d, 1H, *J* =2.41 Hz), 7.22 (d, 1H, *J* =8.55 Hz), 6.95 (d, 1H, *J* =8.76 Hz), 4.14 (q, 2H), 3.02 (t, 2H), 2.64 (t, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.26 (t, 3H)

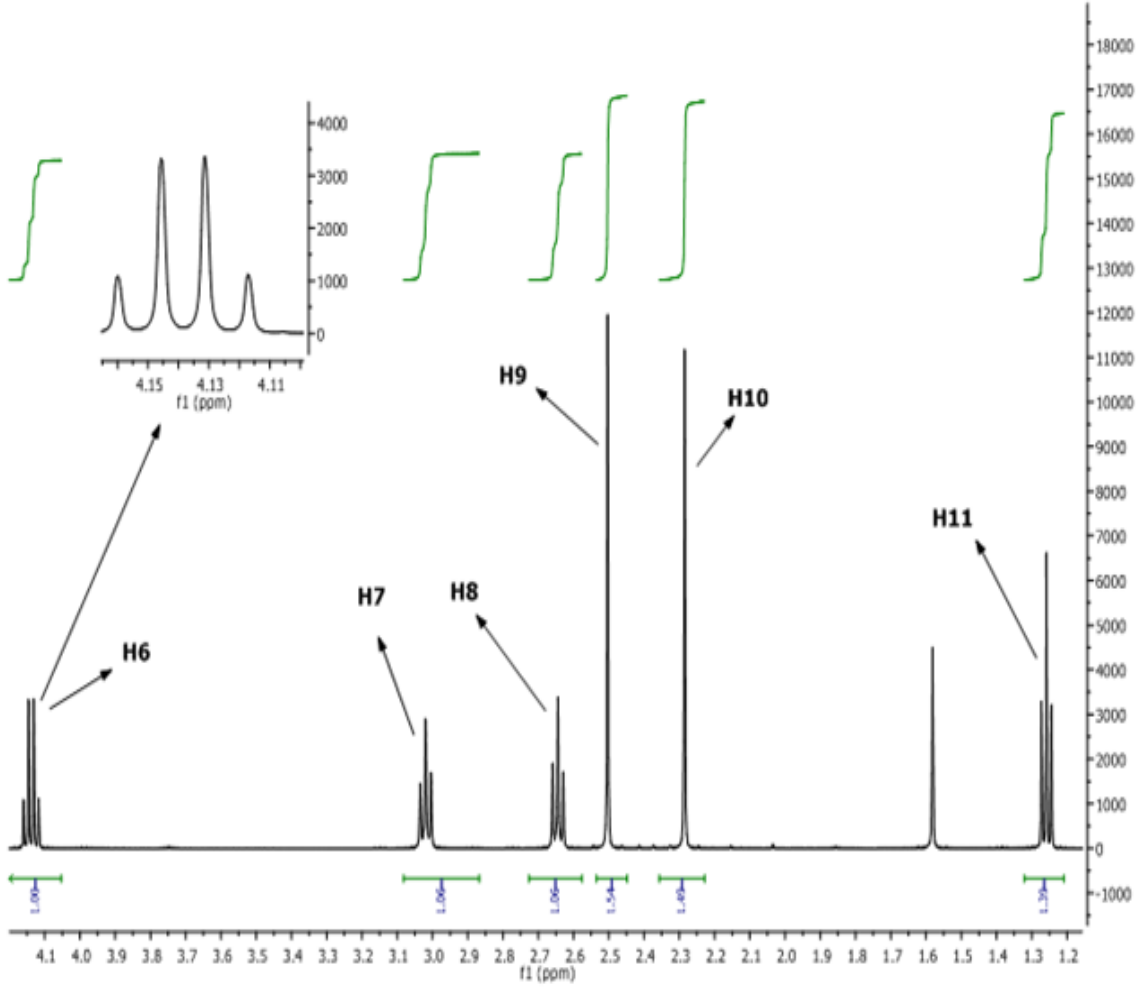
**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup>M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 288, 306

**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup>M),  $\lambda_{em}$ : 400 (DMF)

**MS (MALDI-TOF) *m/z*:** 417 [M]<sup>+</sup>



**Şekil 2.16.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu-1

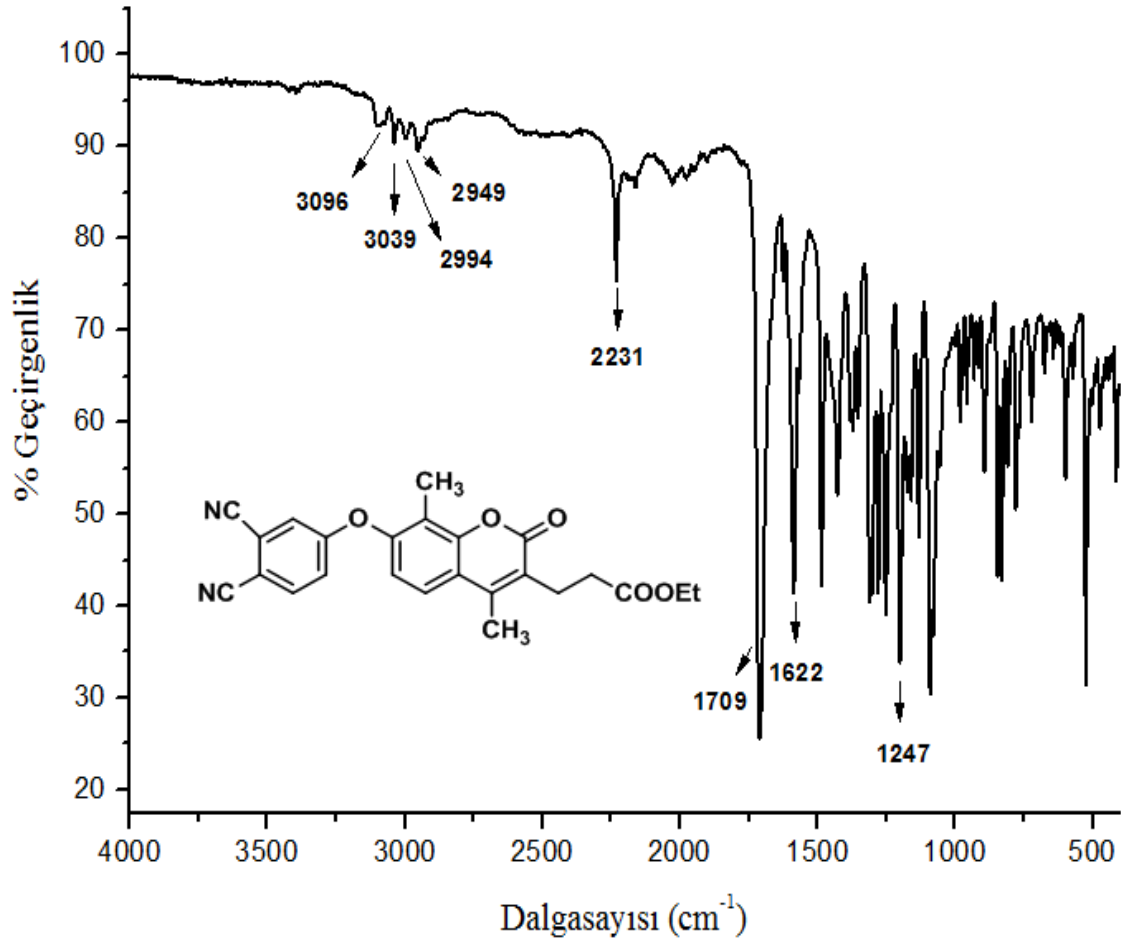


**Şekil 2.17.** 7-(3,4-Disianofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(**9**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu-2

**9** numaralı bileşiğin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik protonlar 6,95-7,75 ppm aralığında gözlenmiştir. **H**<sub>1</sub> protonu 7,75 ppm'de dublet ( $J=8.7$ ) olarak gözlenmiştir. **H**<sub>2</sub> protonu 7,57 ppm'de dublet ( $J=8.84$ ) olarak gözlenmiştir. **H**<sub>3</sub> protonu 7,23 ppm'de dublet ( $J=2.41$ ) olarak gözlenmiştir. **H**<sub>4</sub> protonu 7,22 ppm'de dublet ( $J=8.55$ ) olarak gözlenmiştir. **H**<sub>5</sub> protonu 6.95 ppm'de dublet ( $J=8.76$ ) olarak gözlenmiştir. Yapıdaki etoksi grubunun **H**<sub>6</sub> protonu düşük alanda ve 4,14 ppm'de quartet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>7</sub> protonu 3,02 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>8</sub> protonu 2,64 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>9</sub> protonu 2,50 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>10</sub> protonu 2,29 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. **H**<sub>11</sub> protonu 1,26 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. Bu bileşik için

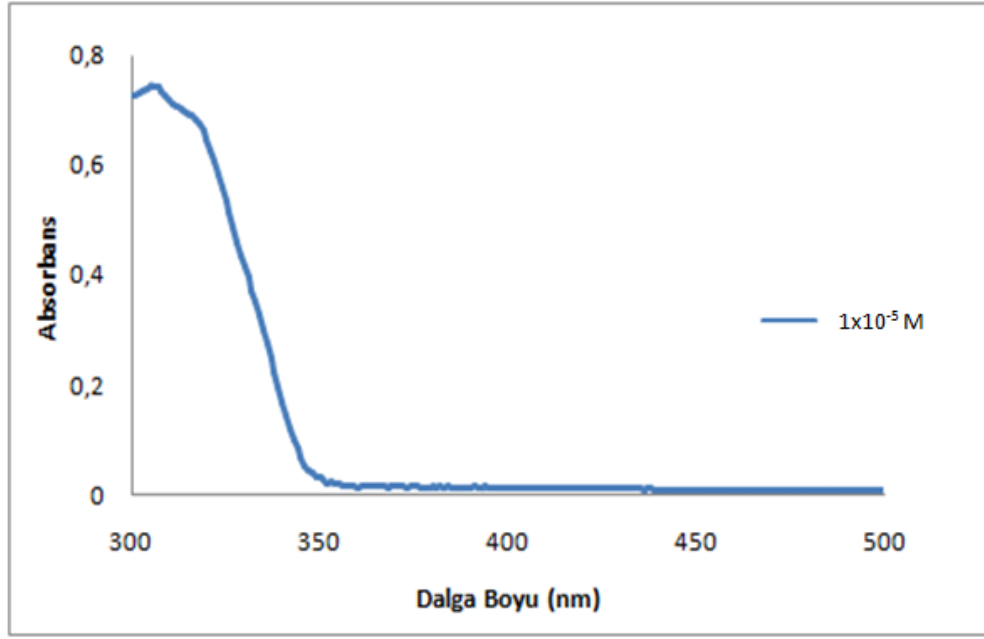


gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ), eşleşme sabitleri ( $J$ ) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



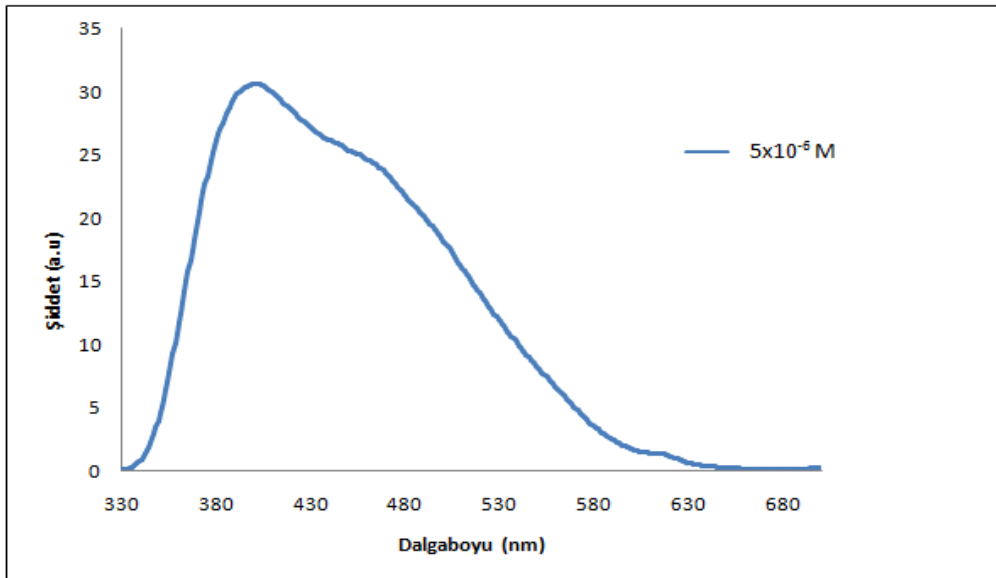
**Şekil 2.18.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3096-3039  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandları, 2994-2949  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandları, 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin -CN bandı, 1709  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı, 1622  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı ve 1247  $\text{cm}^{-1}$ 'de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin nitril (C≡N) bandının görülmesi ve 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında -OH bandının görülmemesi 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



**Şekil 2.19.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) bileşğinin DMF 'deki UV-vis spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 308 nm'de ( $\log \epsilon = 4.87$ ) maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

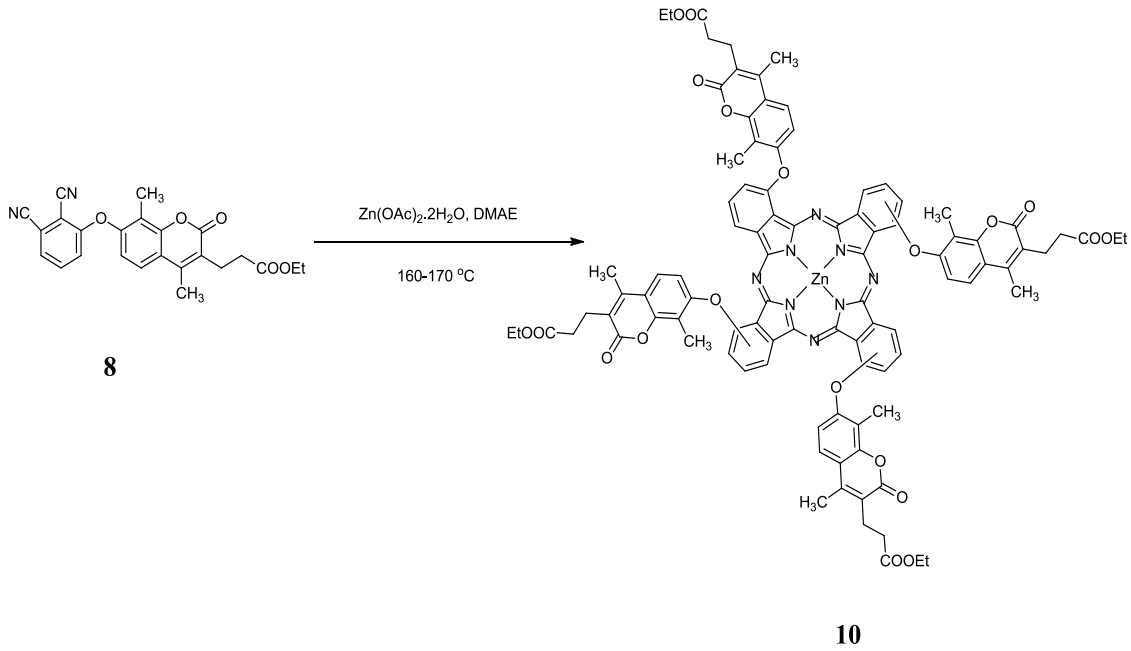


**Şekil 2.20.** 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(9) bileşğinin DMF'deki floresans spektrumu

DMF çözücüsü kullanılarak  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan floresans spektrumunda emisyon bandı 400 nm’de gözlenmiştir.

### 2.1.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyaninato çinko(10) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(8) bileşiği 13,16 mg (0,06 mmol)  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  bileşiği alındı ve üzerine 2-3 mL DMAE katıldı. Karışımın vakumda havası alındı ve  $170^\circ C$ ’de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



**Şekil 2.21.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyaninato çinko(10) sentezi

**Tablo 2.3.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(**10**) bileşğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>96</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Zn

**Erime noktası:** >300 °C

**Verim:** %52

**Renk:** Yeşil

**Çözünürlük:** THF, DMF, DMSO

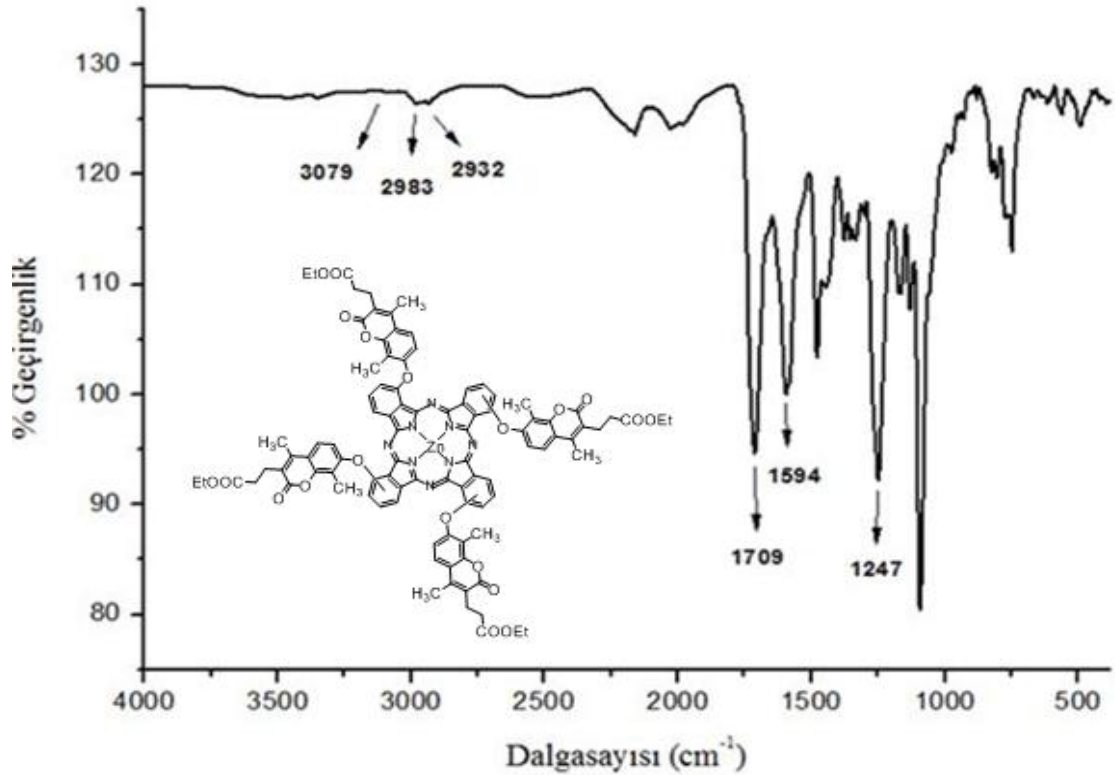
**MA:** 1731,06 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3079 (aromatik CH), 2983-2932 (alifatik CH), 1709 (C=O), 1594 (C=C)

**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 318(log $\epsilon$ =4.099), 691 (log $\epsilon$ =4.991)

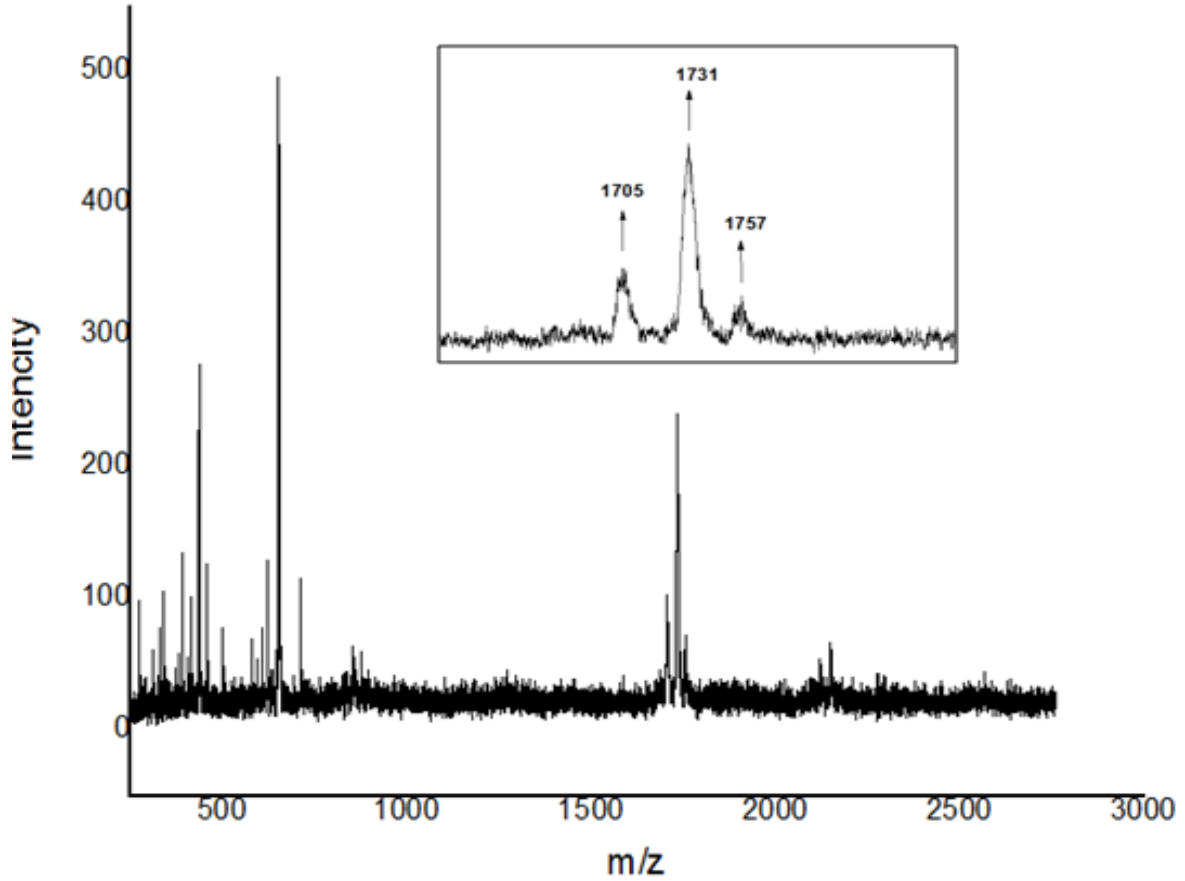
**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda$ em: 705 (EX) (1.10<sup>-6</sup>M)  $\lambda$ ex: 692 (5 slitt) (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1731,784 [M]<sup>+</sup>



**Şekil 2.22.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(**10**) bileşğinin FT-IR spektrumu

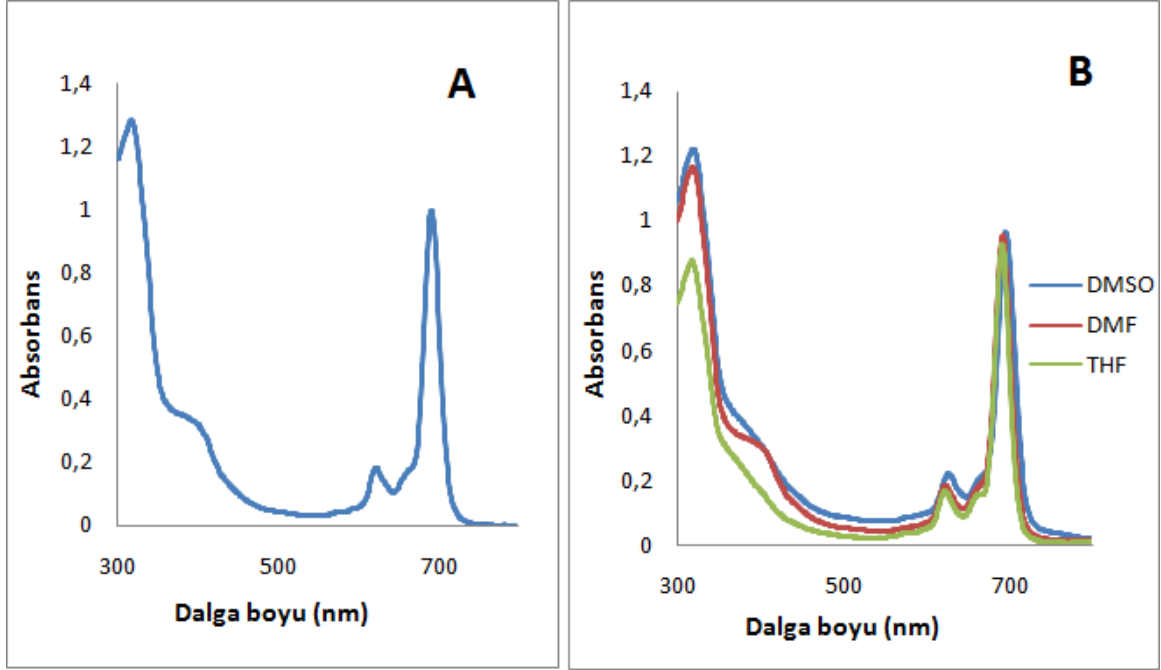
Başlangıç bileşiği olan 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato çinko(**10**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**8**) bileşiğinin spektrumunda 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**10**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**10**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3079  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandı, 2983 ve 2932  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandı, 1709  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı, 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.23.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato çinko(**10**) kütle spektrumu

Maldi-Tof kütle spektrumuna bakıldığında 1731 m/z te görünen pik  $[M^+]$  ya denk gelmekte buda yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca ftalosiyanim

iskeletine periferel konumda bağlı olan her bir kumarinde 8. pozisyonda ve 4. pozisyonda bulunan 2 adet metil grubunun kopması sonucu spektrumda görünen 1705 m/z piki  $[MH]^+ - 3CH_3 + H_2O$  ve 1757 m/z pikide  $[M2H]^+ + Na$  a karşılık gelmektedir.

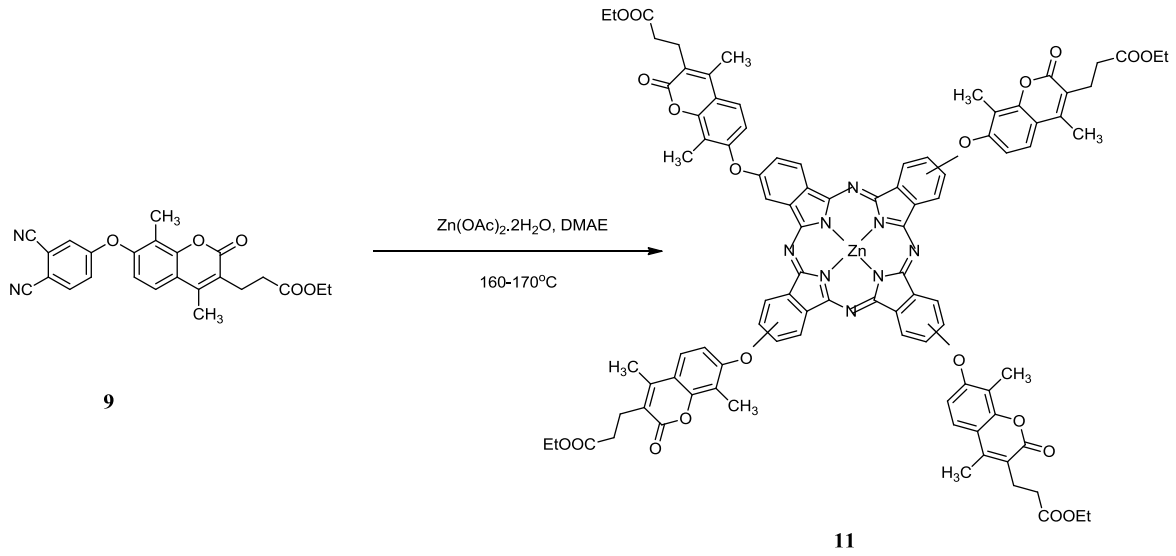


**şekil 2.24.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasetilester] ftalosiyanimato çinko(**10**) bileşiğinin A) DMF’de  $1 \times 10^{-5} M$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik zclerdeki UV-vis spektrumu

(**10**) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 623-691 nm arasında, Soret bandı ise 318 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalga boyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 318 nm’de ( $\log \epsilon = 4.099$ ) ve Q bandı bölgesinde 691 nm’de ( $\log \epsilon = 4.991$ ) şeklinindedir.  $\pi$ -Elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik band vermektedirler. (**10**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca (**10**) bileşiğinin THF, DMF ve DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (şekil 2.24B). THF ve DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 5 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

### 2.1.11. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiği 13,16 mg (0,06 mmol) Zn(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O bileşiği alındı ve üzerine 2-3ml DMAE katıldı. Karışımın vakumda havası alındı ve 170°C’de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



**Şekil 2.25.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) sentezi

**Tablo 2.4.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(11) bileşiğinin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>96</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Zn

**Erime noktası:** >300 °C

**Verim:** %49

**Renk:** Yeşil

**Çözünürlük:** THF, DMF, DMSO

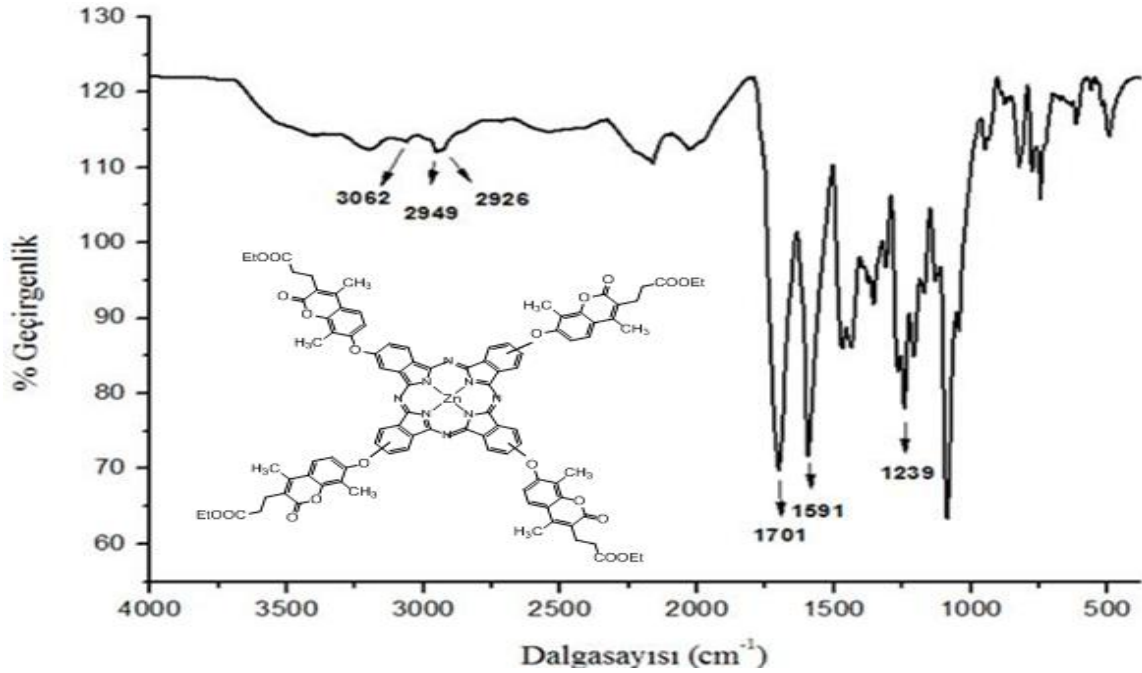
**MA:** 1731,06 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3062 (aromatik CH), 2949-2926 (alifatik CH), 1701 (C=O), 1591 (C=C)

**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup>M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 319(log $\epsilon$ =4.019), 678 (log $\epsilon$ =4.991)

**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 698 (EX) (1.10-6M)  $\lambda_{ex}$ : 679 (5 slitt) (DMF)

**MS (MALDI-TOF)  $m/z$ :** 1731,561 [M]<sup>+</sup>

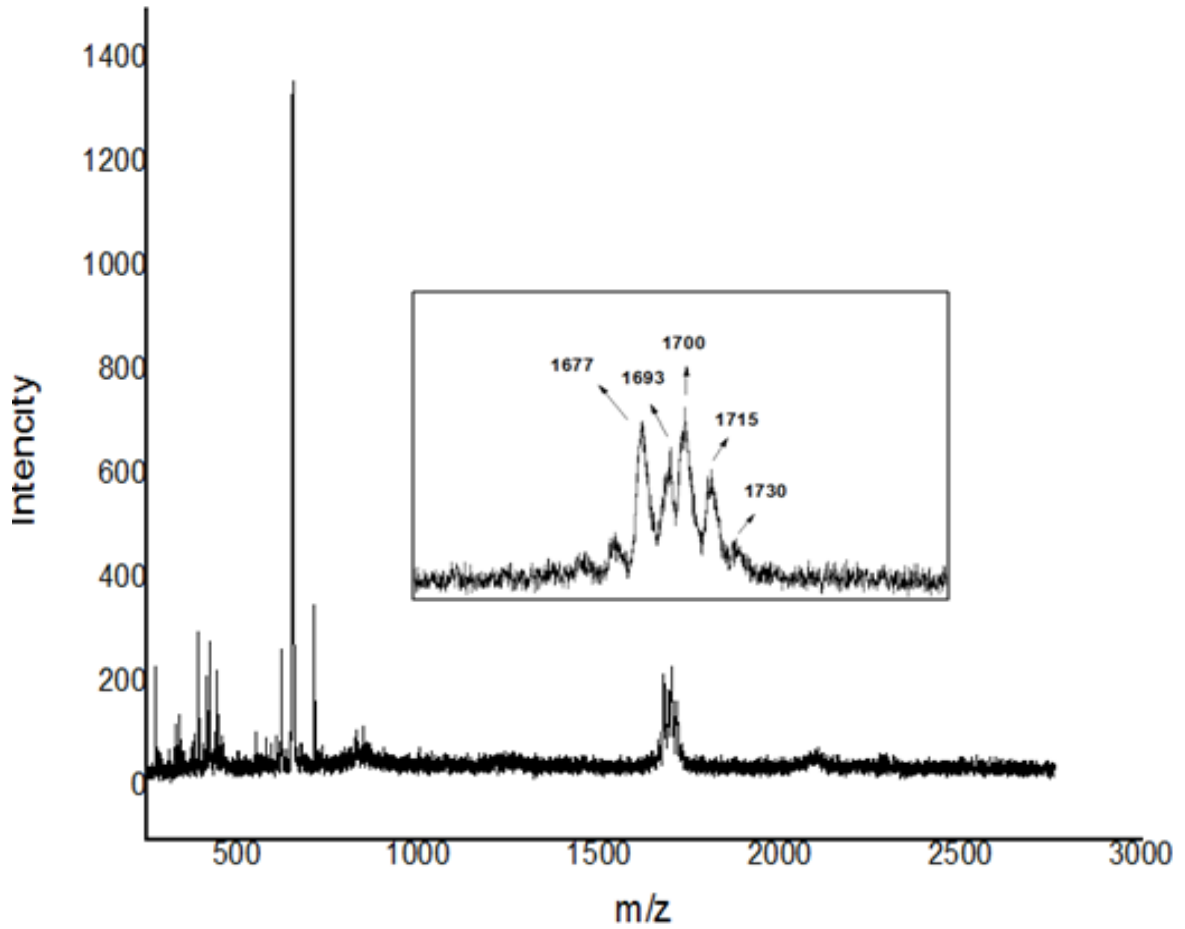


**Şekil 2.26.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(**9**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-



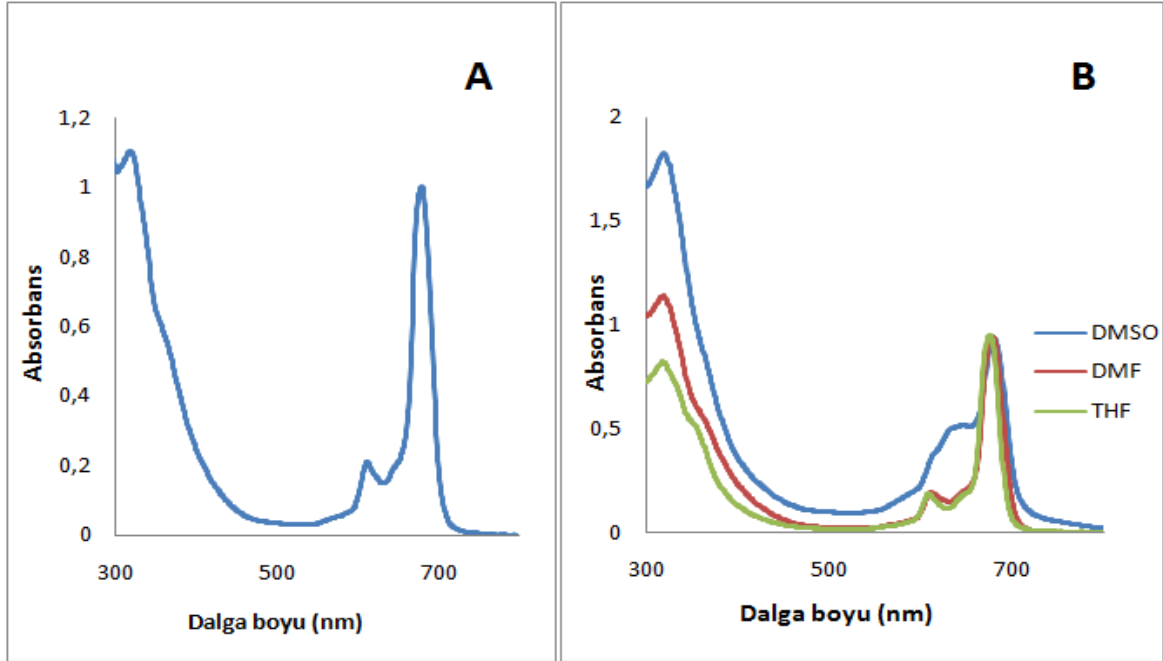
dimetilkumarin-3-propanoikasil etilester] ftalosiyanimato çinko(**11**) bileŒiđinin FT-IR spektrumu karŒılaŒtırıldıđında (**9**) bileŒiđinin spektrumunda 2231 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**11**) bileŒiđinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması baŒlangı bileŒiđinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**11**) bileŒiđinin FT-IR spektrumunda 3062 cm<sup>-1</sup>'de aromatik -CH bandı, 2949 ve 2926 cm<sup>-1</sup>'de alifatik -CH bandı, 1701 cm<sup>-1</sup>'de karbonil (C=O) bandı, 1591 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C bandı gzlemlenmiŒtir.



Œekil 2.27. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasil etilester] ftalosiyanimato çinko(**11**) kütle spektrumu

Maldi-Tof kütle spektrumuna bakıldığında 1730 m/z te görünen pik [M<sup>+</sup>] ya denk gelmekte buda yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca ftalosiyanimato iskeletine periferal konumda bağlı olan her bir kumarinde 8. pozisyonda ve 4.

pozisyonda bulunan 2 adet metil grubunun kopması sonucu spektrumda görünen 1715 m/z, 1700 m/z, 1693 m/z ve 1677 m/z piklerinde sırasıyla  $[M^+]-CH_3$ ,  $[M^+]-2CH_3$ ,  $[M^+]-4CH_3+Na$  ve  $[M^+]-5CH_3+Na$  a karşılık gelmektedir.

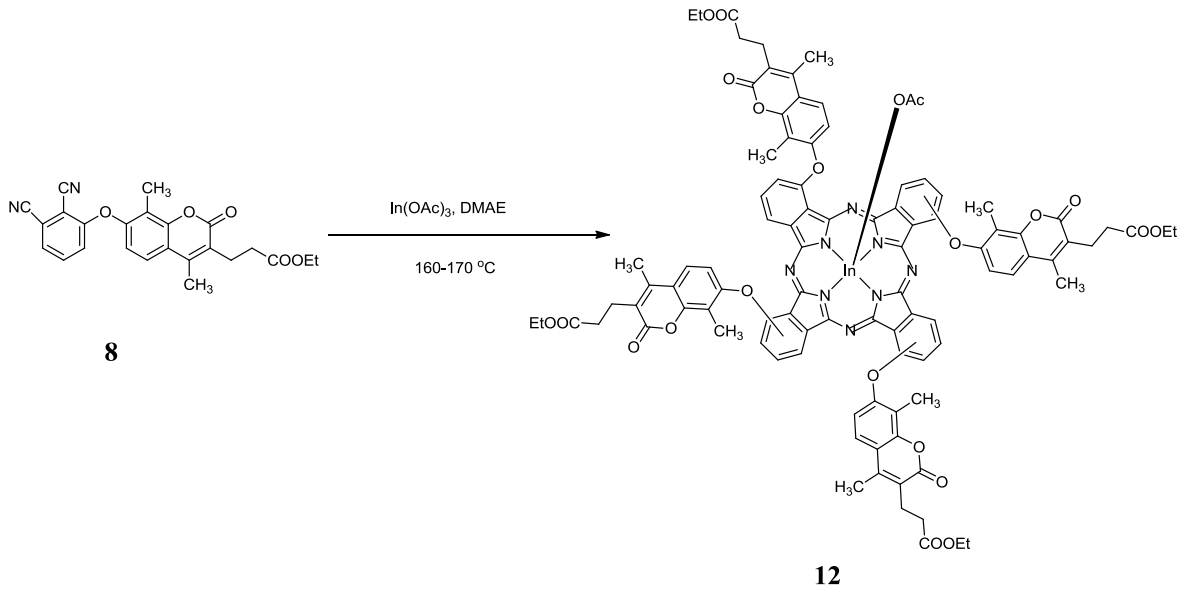


**Şekil 2.28.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato çinko(**11**) bileşiğinin A) DMF’de  $1 \times 10^{-5} M$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu

(**11**) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 612-678 nm arasında, Soret bandları ise 319 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 319 nm’de ( $\log \epsilon = 4.019$ ) ve Q bandı bölgesinde 678 nm’de ( $\log \epsilon = 4.991$ ) şeklindedir.  $\pi$ -Elektronlarınca zengin olan ftalosiyaniminler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik band vermektedirler. (**11**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaniminlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca (**11**) bileşiğinin THF, DMF, DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (Şekil 2.28B). THF ve DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 4 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

### 2.1.12. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyaninato indiyum(III)asetat(12) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiği, 17,48 mg (0,06 mmol) In(OAc)<sub>3</sub> bileşiği alındı ve üzerine 2-3 mL DMAE ilave edildi. Karışımın vakumda havası alındı ve 170°C’de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



Şekil 2.29. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyaninato indiyum(III)asetat(12) sentezi

**Tablo 2.5.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(12) bileşiminin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:**  $C_{98}H_{83}N_8O_{22}In$

**Erime noktası:**  $>300\text{ }^{\circ}C$

**Verim:** %42

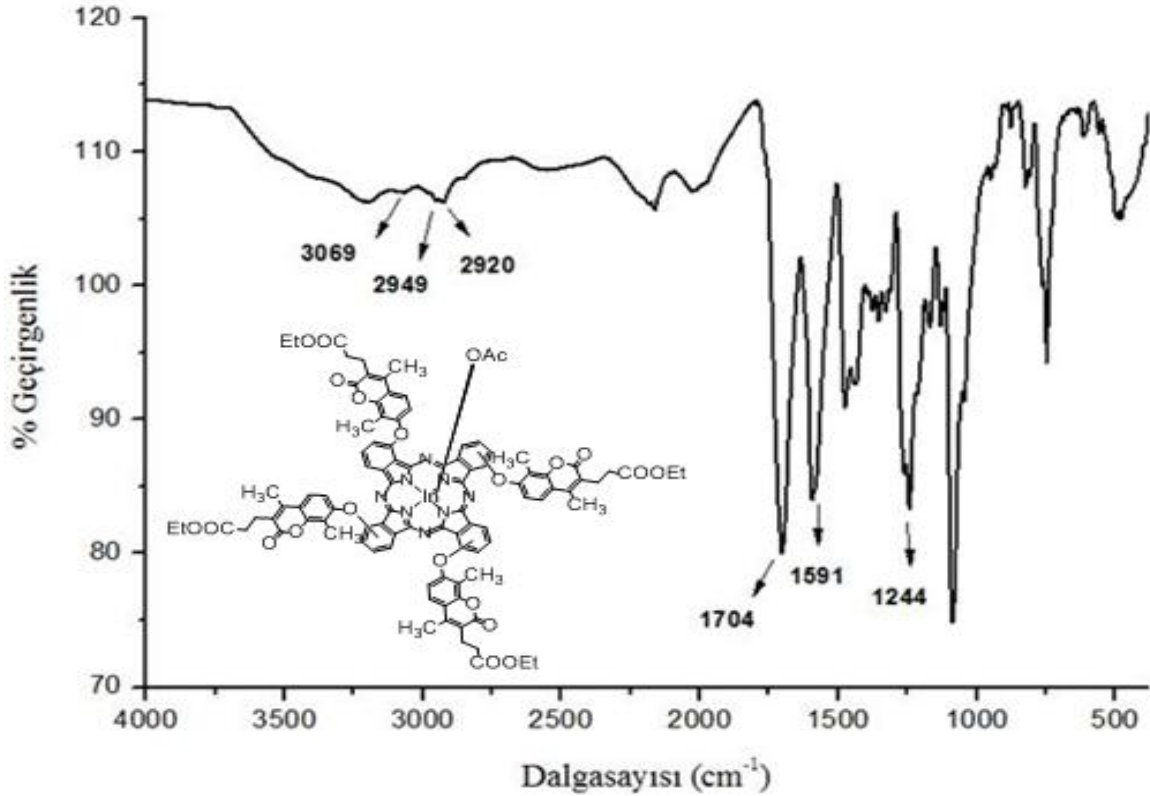
**Renk:** Yeşil

**Çözünürlük:** THF, DMF, DMSO

**MA:** 1839,544 g/mol

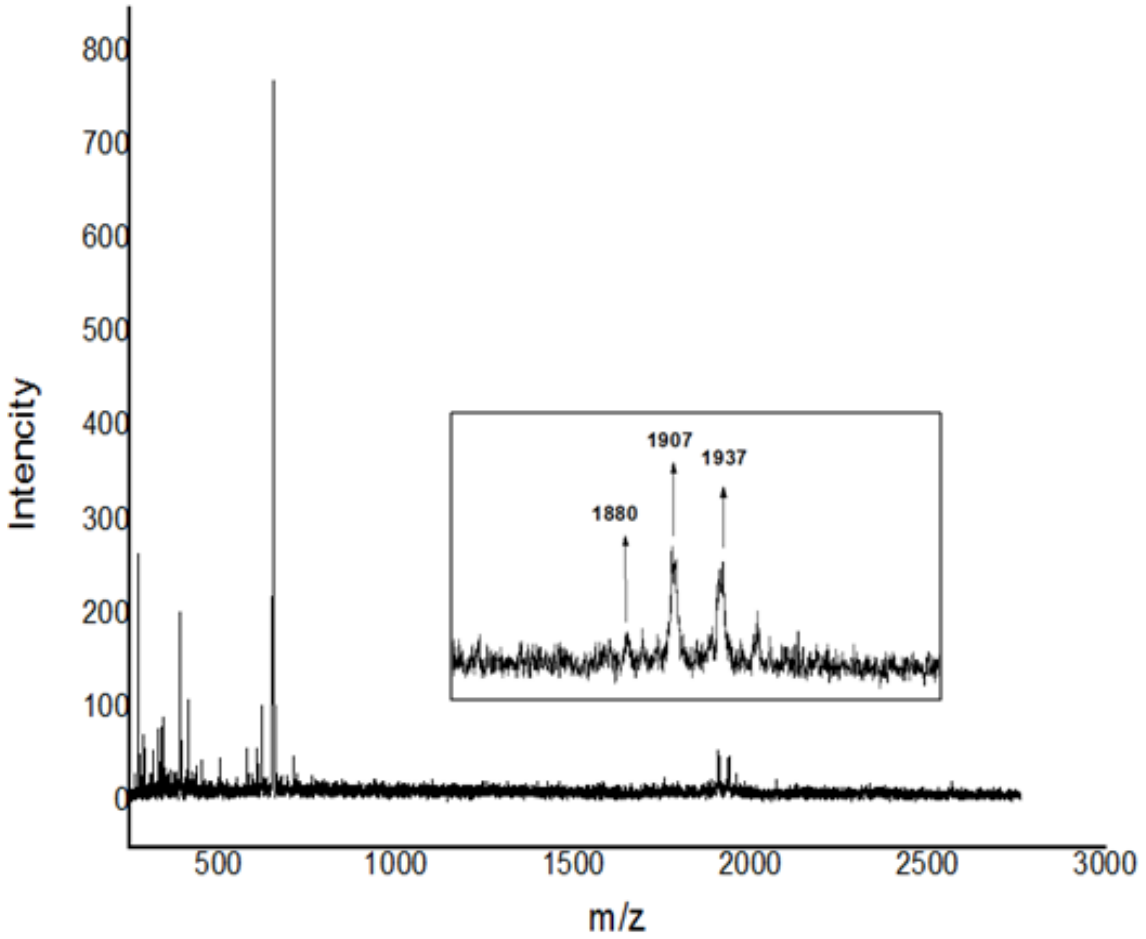
**IR  $\gamma$  max ( $cm^{-1}$ ):** 3069 (aromatik CH), 2949-2920 (alifatik CH), 1704 (C=O), 1591 (C=C)

**UV-VIS (DMF,  $1.10^{-5}$  M)  $\lambda$  max ( $\log \epsilon$ ) (nm):** 320( $\log \epsilon=4.85$ ), 706 ( $\log \epsilon=4.996$ )



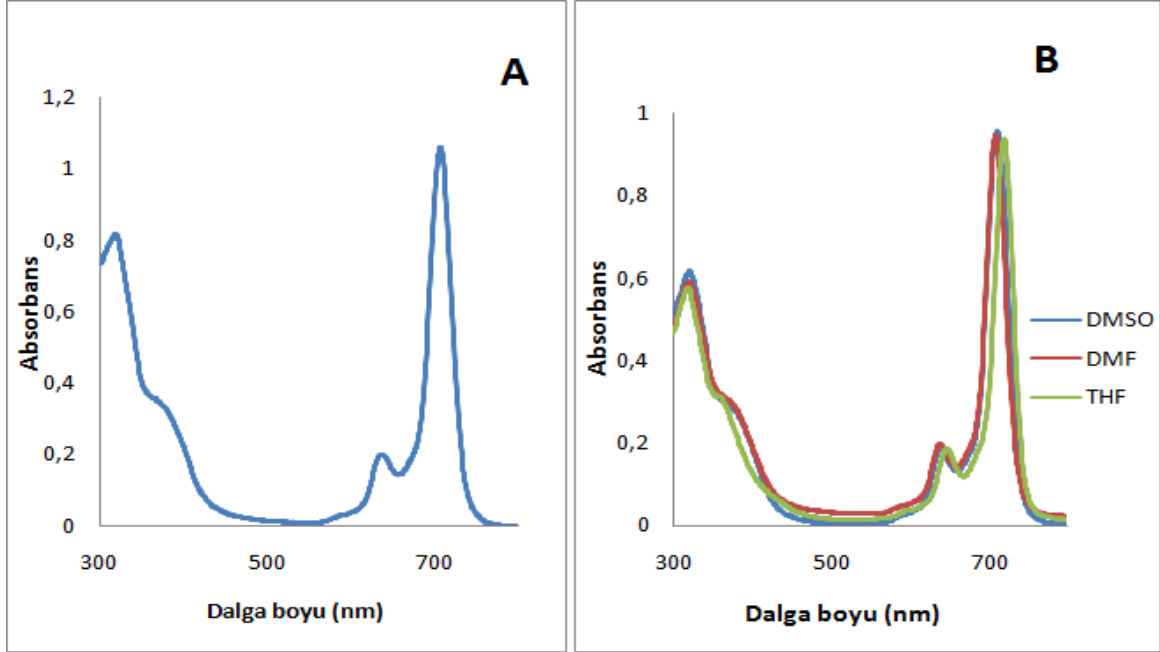
**Şekil 2.30.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(12) bileşiminin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(12) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (8) bileşiğinin spektrumunda 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (12) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (12) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3069  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandı, 2949 ve 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandları, 1704  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı, 1591  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.31. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(12) kütle spektrumu

Maldi-Tof kütle spektrumuna bakıldığında 1880 m/z, 1907 m/z ve 1937 m/z de görünen pikler sırasıyla  $[MH^+]+Na+H_2O$ ,  $[M^+]+3Na$  ve  $[M^+]+2Na+3H_2O$  ya karşılık gelmektedir.

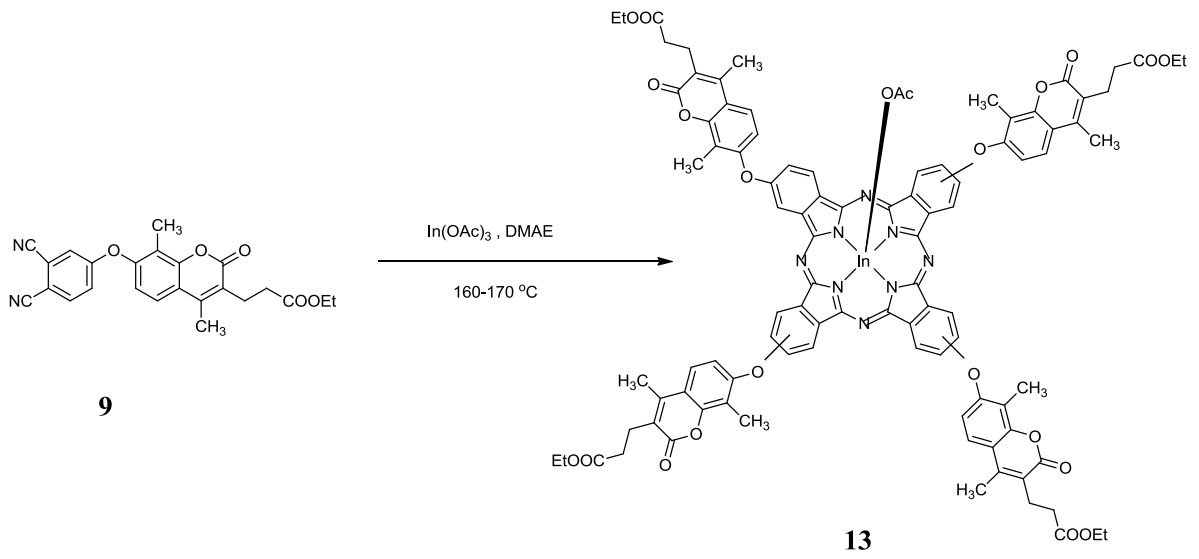


**Şekil 2.32.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**12**) bileşiğinin A) DMF’de  $1 \times 10^{-5}M$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu

(**12**) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 637-706 nm arasında, Soret bandı ise 320 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 320 nm’de ( $\log \epsilon=4.85$ ) ve Q bandı bölgesinde 706 nm’de ( $\log \epsilon=4.996$ ) şeklindedir.  $\pi$ -Elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**12**) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca (**12**) bileşiğinin THF, DMF, DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (Şekil 2.32B). DMSO ve THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 9 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

### 2.1.13. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(13) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(9) bileşiği 17,48 mg (0,06 mmol) In(OAc)<sub>3</sub> bileşiği alındı ve üzerine 2-3 mL DMAE katıldı. Karışımın vakumda havası alındı ve 170°C'de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



Şekil 2.33. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(13) sentezi

**Tablo 2.6.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) bileşiminin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>98</sub>H<sub>83</sub>N<sub>8</sub>O<sub>22</sub>In

**Erime noktası:** >300 °C

**Verim:** %51

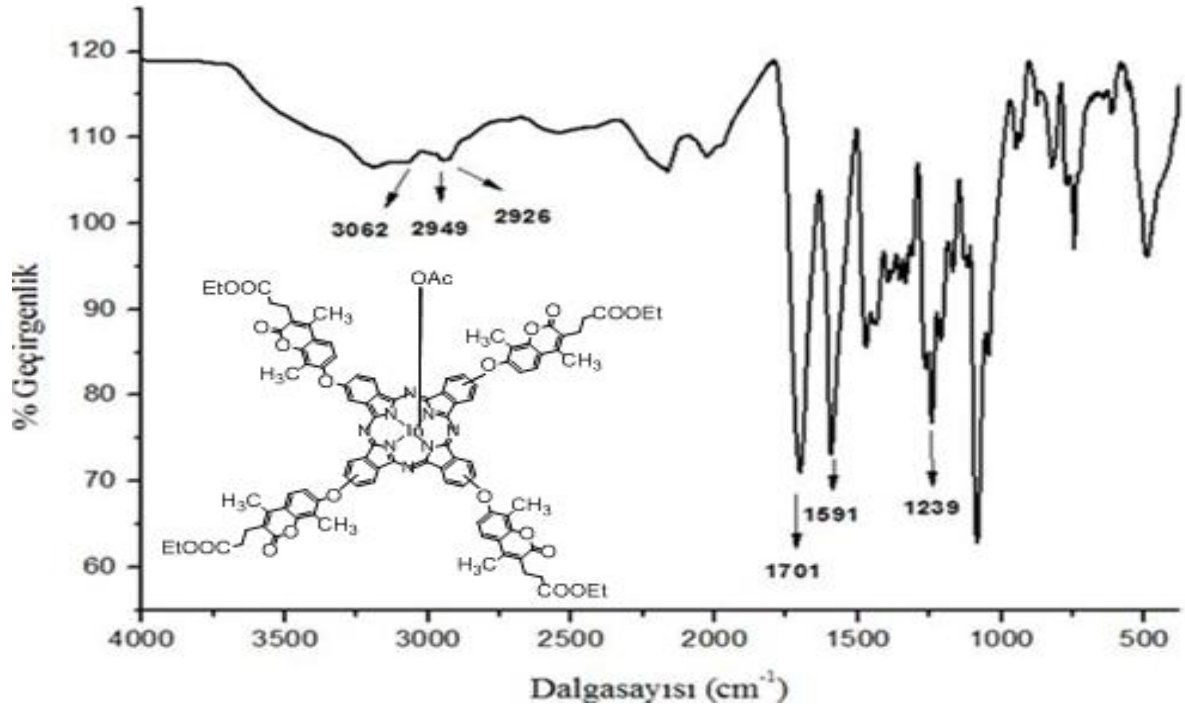
**Renk:** Yeşil

**Çözünürlük:** THF, DMF, DMSO

**MA:** 1839,544 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3062 (aromatik CH), 2949-2926 (alifatik CH), 1701 (C=O), 1591 (C=C)

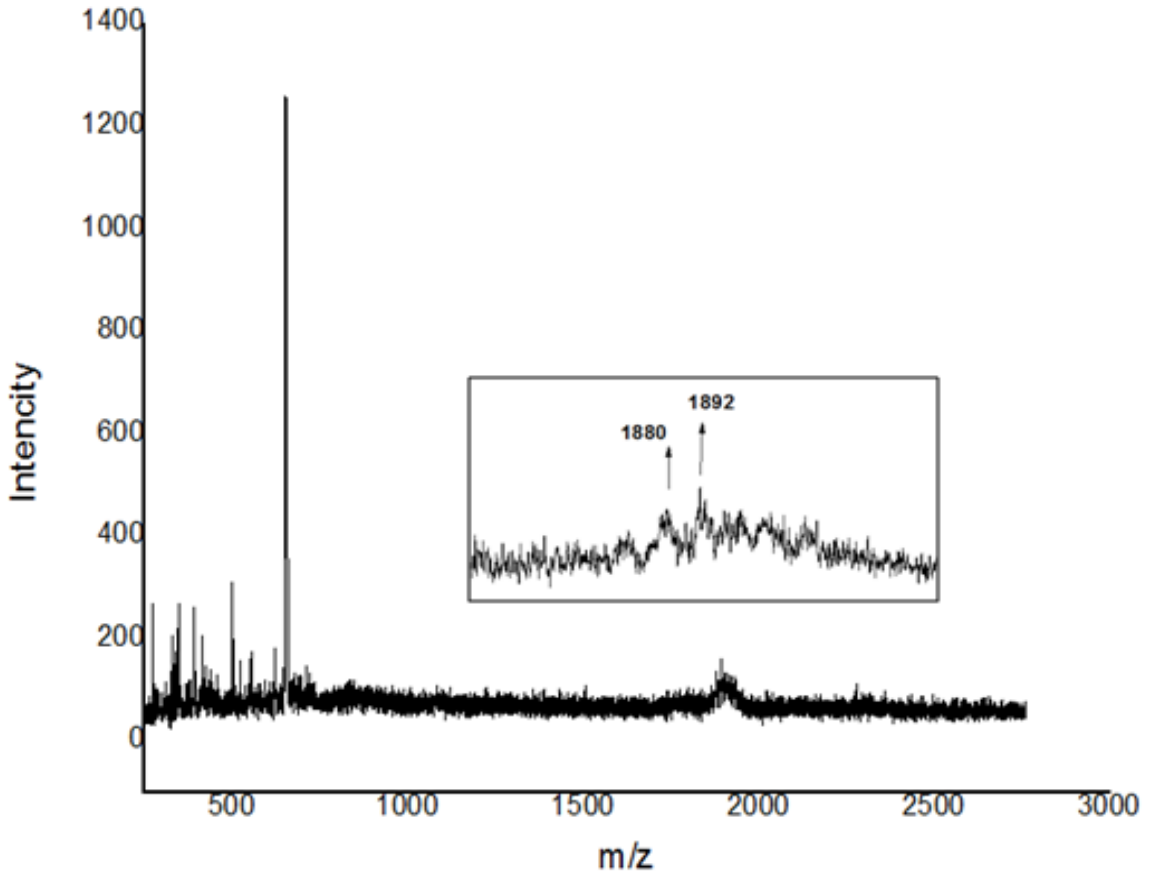
**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 320(log $\epsilon$ =4.82), 691 (log $\epsilon$ =4.99)



**Şekil 2.34.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) bileşiminin FT-IR spektrumu

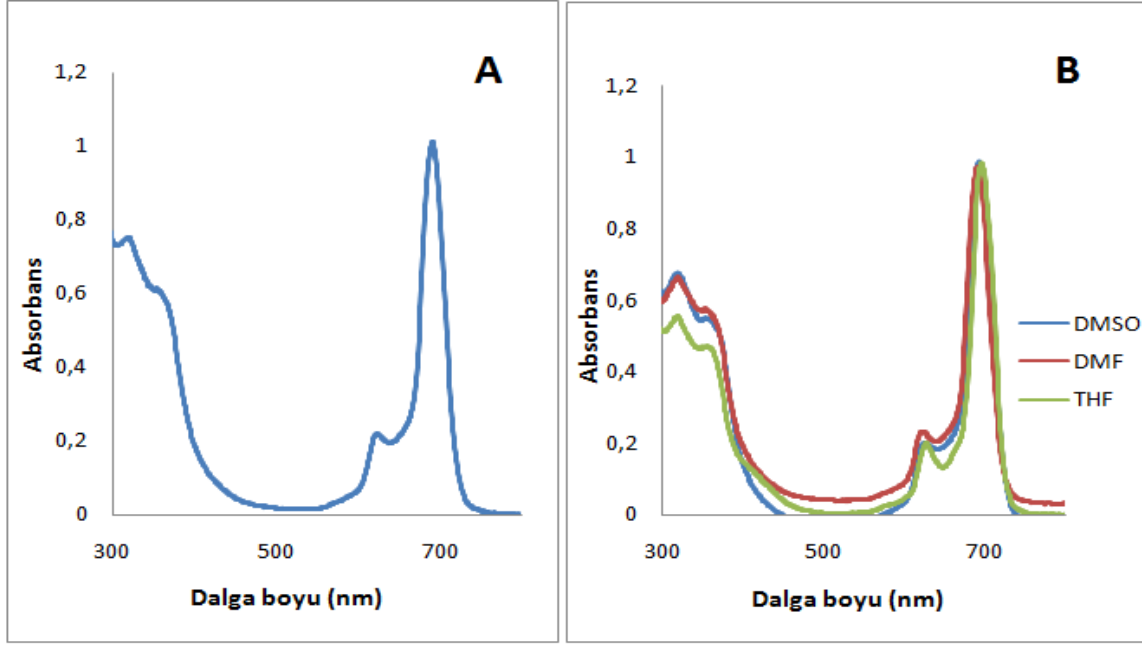


Başlangıç bileşiği olan 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(**9**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**9**) bileşiğinin spektrumunda  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**13**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda  $3062\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandları,  $2949$  ve  $2926\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandları,  $1701\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı,  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.35.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) kütle spektrumu

Maldi-Tof kütle spektrumuna bakıldığında  $1880\text{ m/z}$  ve  $1892\text{ m/z}$  de görülen pikler sırasıyla  $[\text{MH}^+] + \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{MH}^+] + 3\text{H}_2\text{O}$  ya karşılık gelmektedir.

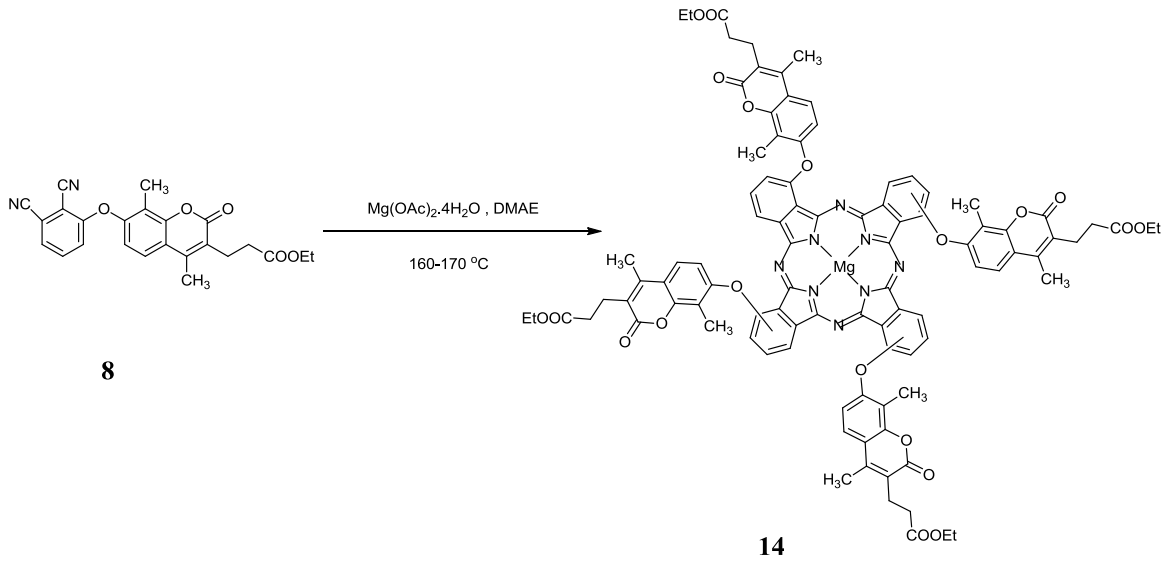


**Şekil 2.36.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) bileşiğinin A) DMF’de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu

(**13**) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 624-691 nm arasında, Soret bandı ise 320 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 320 nm’de ( $\log \epsilon = 4.82$ ) ve Q bandı bölgesinde 691 nm’de ( $\log \epsilon = 4.99$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (**13**) Bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanimlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca (**13**) bileşiğinin THF, DMF, DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir(Şekil 2.36B). DMSO ve THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 3 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

#### 2.1.14. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyaninato magnezyum(14) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester(8) bileşiği, 10 mg (0.05 mmol) Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O bileşiği alındı ve üzerine 2-3 mL DMAE katıldı. Karışımın vakumda havası alındı ve 170°C’de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



Şekil 2.37. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyaninato magnezyum(14) sentezi

**Tablo 2 .7.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikaset etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**14**) bileşiminin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>96</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Mg

**Erime noktası:** >300 °C

**Verim:** %41

**Renk:** Yeşil

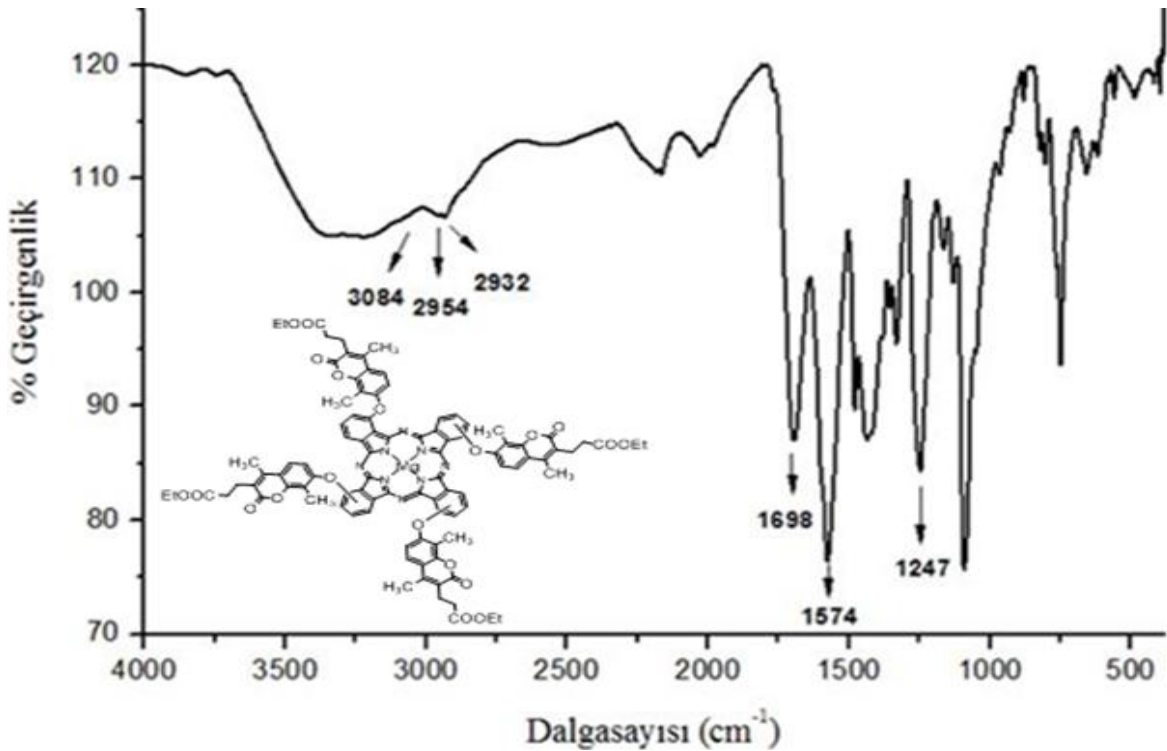
**Çözünürlük:** DMF, DMSO

**MA:** 1689,99 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3084 (aromatik CH), 2954-2932 (alifatik CH), 1698 (C=O), 1574 (C=C)

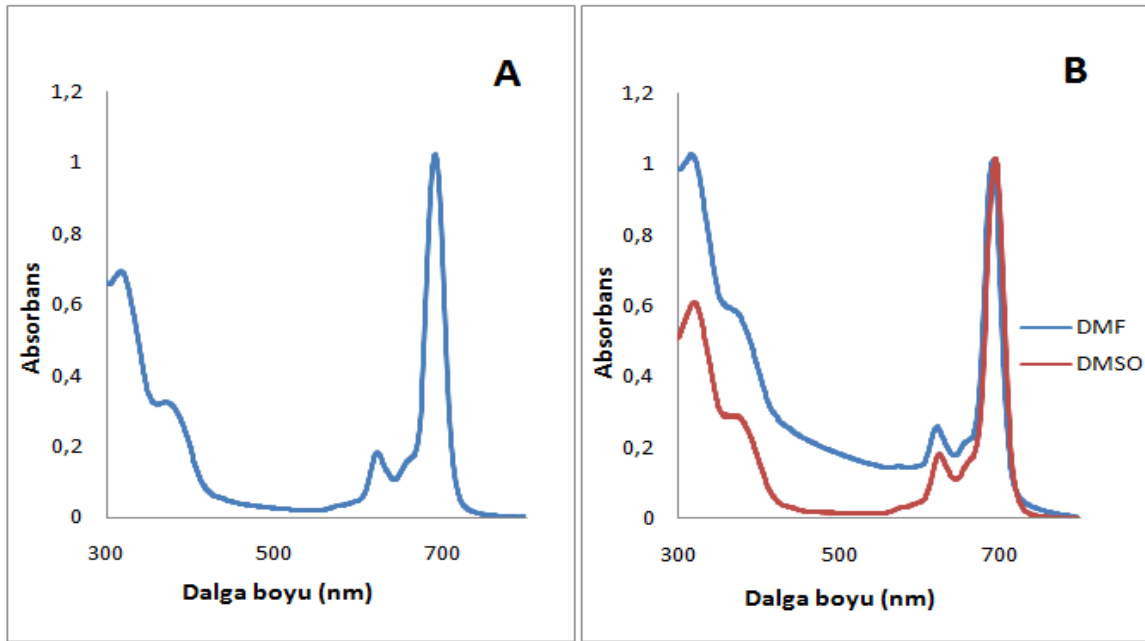
**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 319(log $\epsilon$ =4.78), 691 (log $\epsilon$ =4.994)

**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup>M)  $\lambda_{em}$ : 709 (EX) (1.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 692 (5 slitt) (DMF)



**Şekil 2.38.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikaset etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**14**) bileşiminin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(14) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (8) bileşiğinin spektrumunda  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (14) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (14) bileşiğinin FT-IR spektrumunda  $3084\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandı,  $2954$  ve  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandı,  $1698\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı,  $1574\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



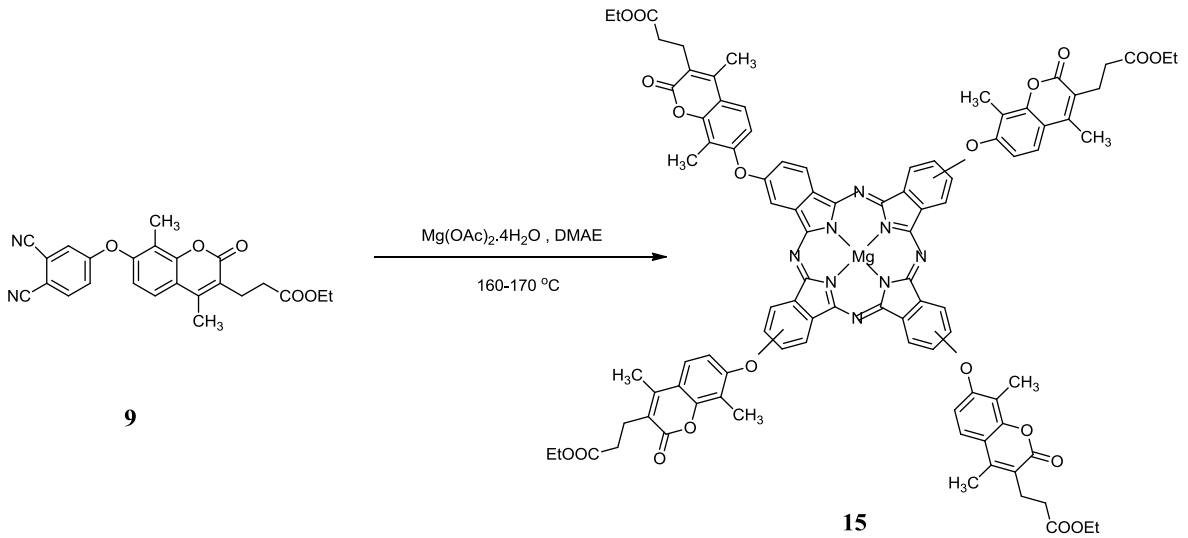
**Şekil 2.39.** 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(14) bileşiğinin A) DMF'de  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu

(14) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları  $622\text{--}691\text{ nm}$  arasında, Soret bandı ise  $319\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde  $319\text{ nm}$ 'de ( $\log \epsilon = 4.78$ ) ve Q bandı bölgesinde  $691\text{ nm}$ 'de ( $\log \epsilon = 4.994$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimatlar UV-

vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. (14) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyanınların bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca (14) bileşiğinin DMF ve DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (Şekil 2.39B). DMF ve DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 4 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

### 2.1.15. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanınato magnezyum(15) sentezi

100 mg (0,24 mmol) 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester bileşiği, 10 mg (0.05 mmol) Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O bileşiği alındı ve üzerine 2-3 mL DMAE ilave edildi. Karışımın vakumda havası alındı ve 170°C'de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürüldü. Ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu.



**Şekil 2.40.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanınato magnezyum(15) sentezi

**Tablo 2.8.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**15**) bileşiminin deneysel sonuçları

**Molekül Formülü:** C<sub>96</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Mg

**Erime noktası:** >300 °C

**Verim:** %45

**Renk:** Yeşil

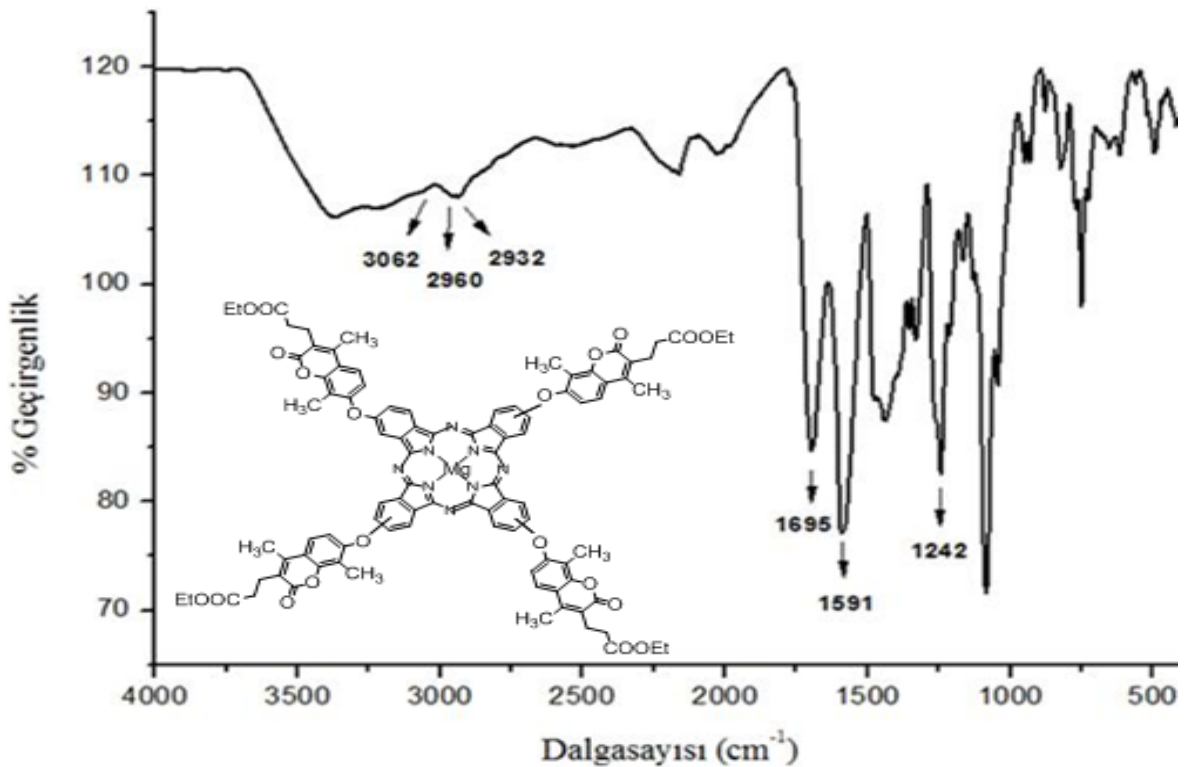
**Çözünürlük:** THF, DMF, DMSO

**MA:** 1689,99 g/mol

**IR  $\gamma$  max (cm<sup>-1</sup>):** 3062 (aromatik CH), 2960-2932 (alifatik CH), 1695 (C=O), 1591 (C=C)

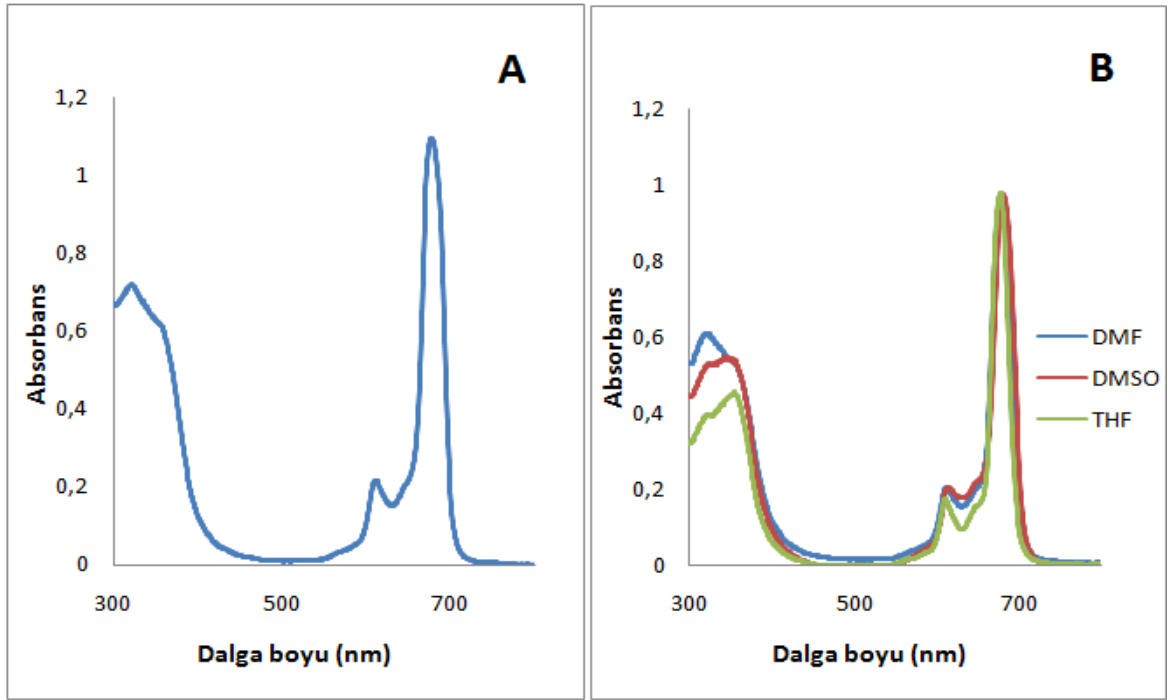
**UV-VIS (DMF, 1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (nm):** 321(log $\epsilon$ =4.78), 677 (log $\epsilon$ =4.99)

**Floresans Data:** (EM) (1.10<sup>-5</sup> M)  $\lambda_{em}$ : 690 (EX) (1.10<sup>-6</sup> M)  $\lambda_{ex}$ : 678 (5 slitt) (DMF)



**Şekil 2.41.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**15**) bileşiminin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(9) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(15) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (9) bileşiğinin spektrumunda 2231  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (15) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (15) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3062  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH bandı, 2960 ve 2932  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH bandı, 1695  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O) bandı, 1591  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.42.** 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(15) bileşiğinin A) DMF'de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  konsantrasyondaki UV-vis spektrumu B) değişik çözücülerdeki UV-vis spektrumu

(15) Bileşiğinin DMF içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 611-677 nm arasında, Soret bandı ise 321 nm'de gözlenmiştir. Bulunan dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) spektrumunda B bandı bölgesinde 321 nm'de ( $\log \epsilon = 4.78$ ) ve Q bandı bölgesinde 677



nm'de ( $\log \epsilon = 4.99$ ) şeklindedir.  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. **(15)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır. Ayrıca **(15)** bileşiğinin THF, DMF, DMSO içerisindeki UV-vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (Şekil 2.42B). THF ve DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarında 3 nm yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 3-nitroftalimid(**1**), 3-nitroftalamid(**2**), 3-nitroftalonitril(**3**), 4-nitroftalimid(**4**), 4-nitroftalamid(**5**), 4-nitroftalonitril(**6**), 7-hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**7**) başlangıç bileşikleri sentezlendi. 7-Hidroksi-4.8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**7**) ile 3 nitroftalonitril(**3**) reaksiyonundan 7-(2,3-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**8**), 4-nitroftalonitril(**6**) ile reaksiyonundan ise 7-(3,4-disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**9**) sentezlendi ve saflaştırılıp yapıları spektroskopik yöntemlerle kanıtlandı.

Sentezi tamamlanan bu nitril bileşiklerinden ftalosiyanın bileşikleri sentezlendi. 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**8**) den 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(**10**), 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**12**) ve 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**14**) sentezlendi.

7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester(**9**)'den 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato çinko(**11**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato indiyum(III)asetat(**13**) ve 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasıit etilester] ftalosiyanimato magnezyum(**15**) sentezlendi.

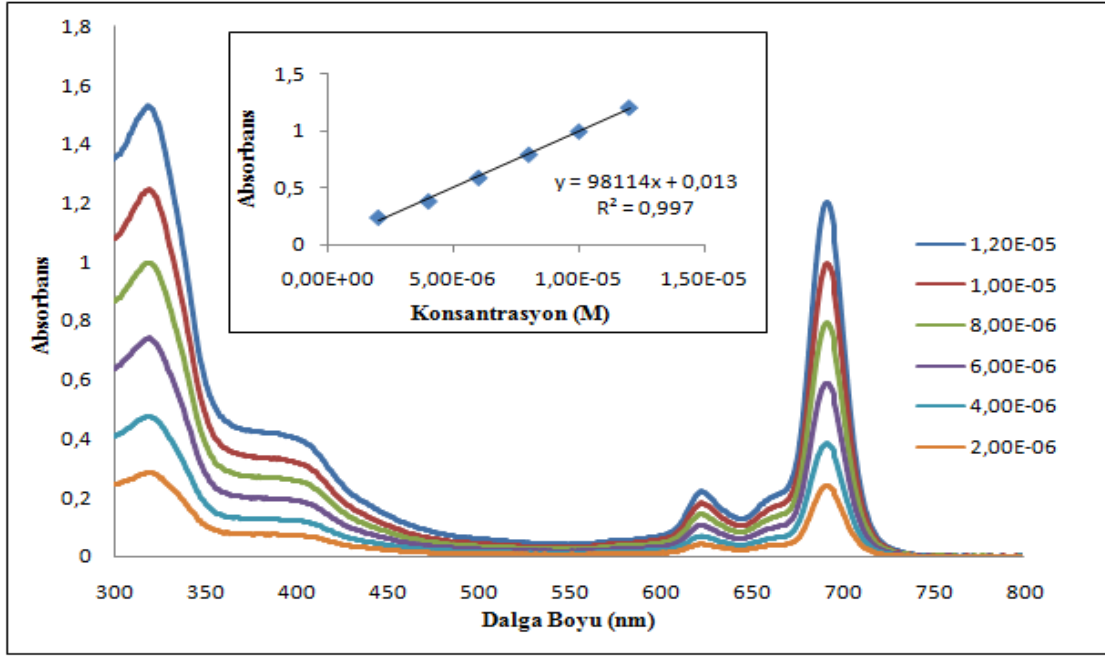
**10**, **11**, **12** ve **13** numaralı bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-vis ve FT-IR spektrofotometresi ölçümlerinden faydalanılarak, **8** ve **9** numaralı bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, UV-vis ve FT-IR ölçümlerinden faydalanılarak, **14** ve **15** numaralı bileşiklerin yapıları ise UV-vis ve FT-IR ölçümlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi, floresans kuantum verimi, floresans ömürleri ölçülerek belirlenmiştir.

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

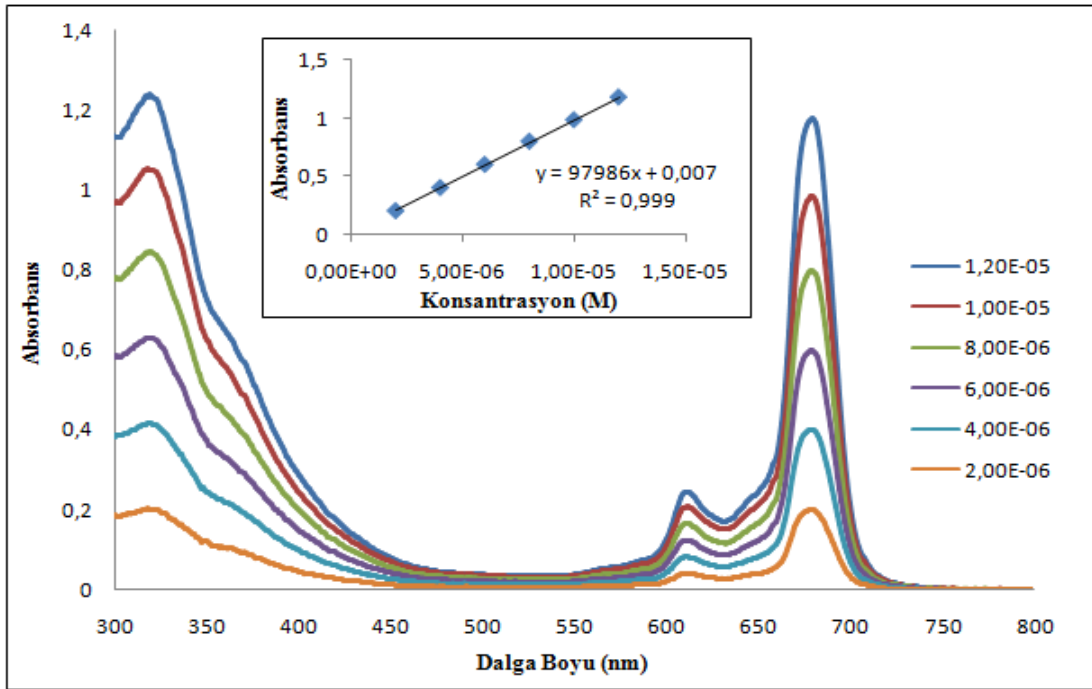
Bu çalışmada sentezlenip karakterizasyonu tamamlanan **10, 11, 12, 13, 14** ve **15** numaralı ftalosiyenin bileşiklerinin PDT ile kanser tedavisi alanında kullanılmaya ne derece uygun olduklarının tayini için bileşiklerin agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel özellikleri arasında floresans kuantum verimleri ve ömürleri, fotokimyasal özellikleri arasında singlet oksijen kuantum verimleri ve fotobozunma kuantum verimleri bulunmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması sırasında UV-vis ve floresans spektrofotometre ölçümlerinden yararlanılmıştır.

#### **3.1.1. Agregasyon ölçümleri**

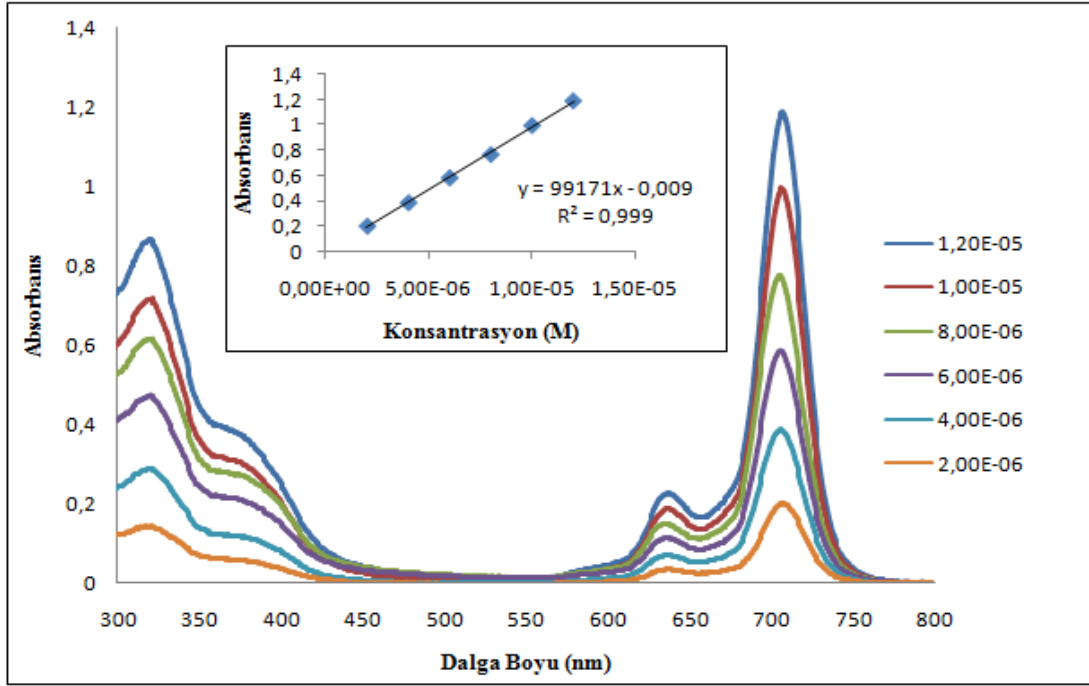
Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları DMF’de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyundaki absorpsiyonla konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde bu bileşiğin doğrusal olduğu ve Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle sentezlenen tüm bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri DMF içersinde ölçülmüştür.



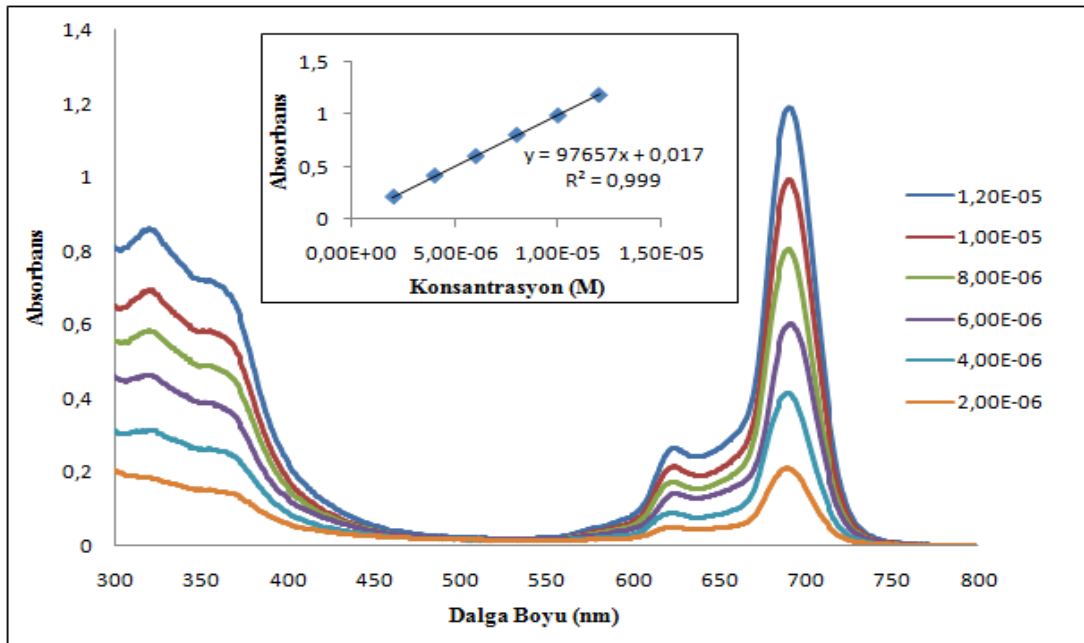
Şekil 3.1. (10) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



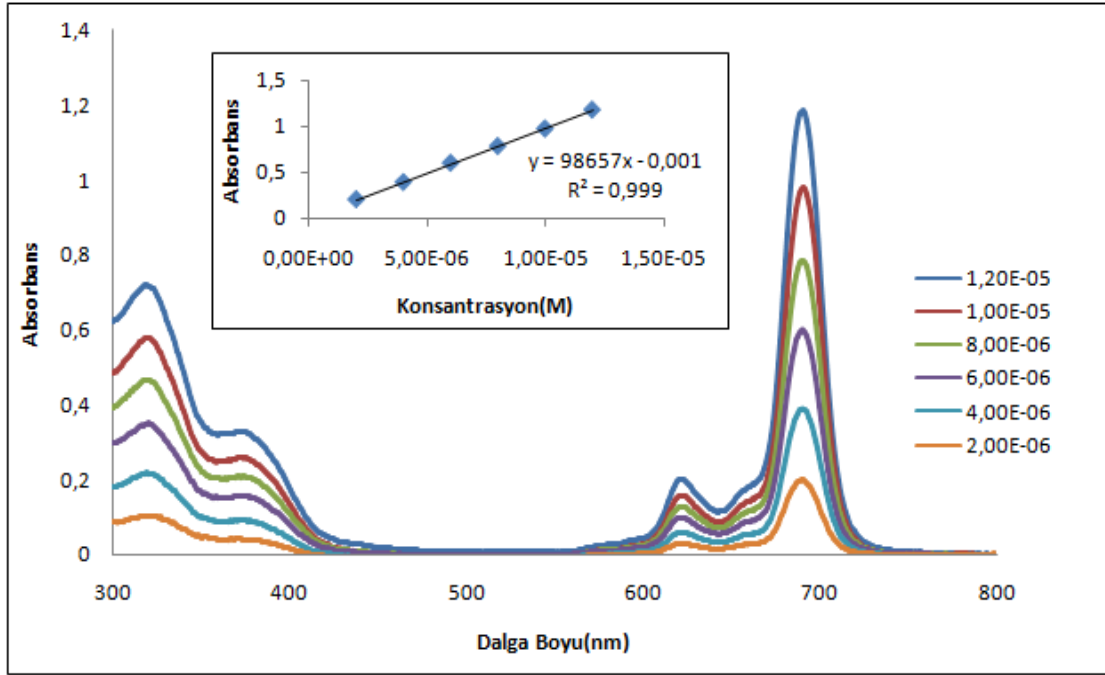
Şekil 3.1. (11) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



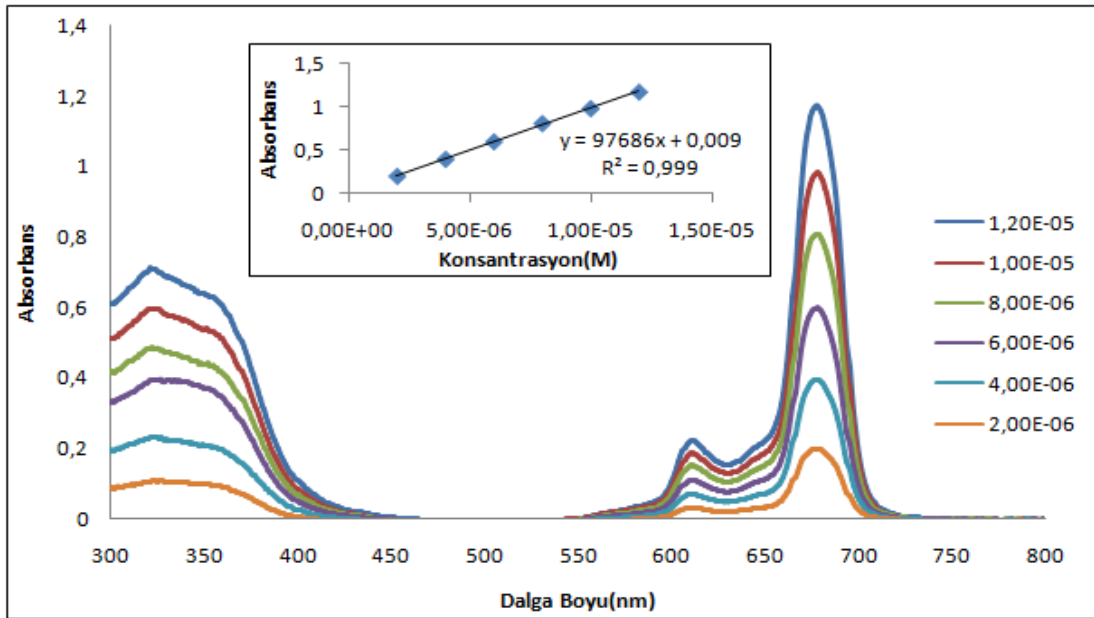
Şekil 3.2. (12) bileşiminin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



Şekil 3.3. (13) bileşiminin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



Şekil 3.4. (14) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları

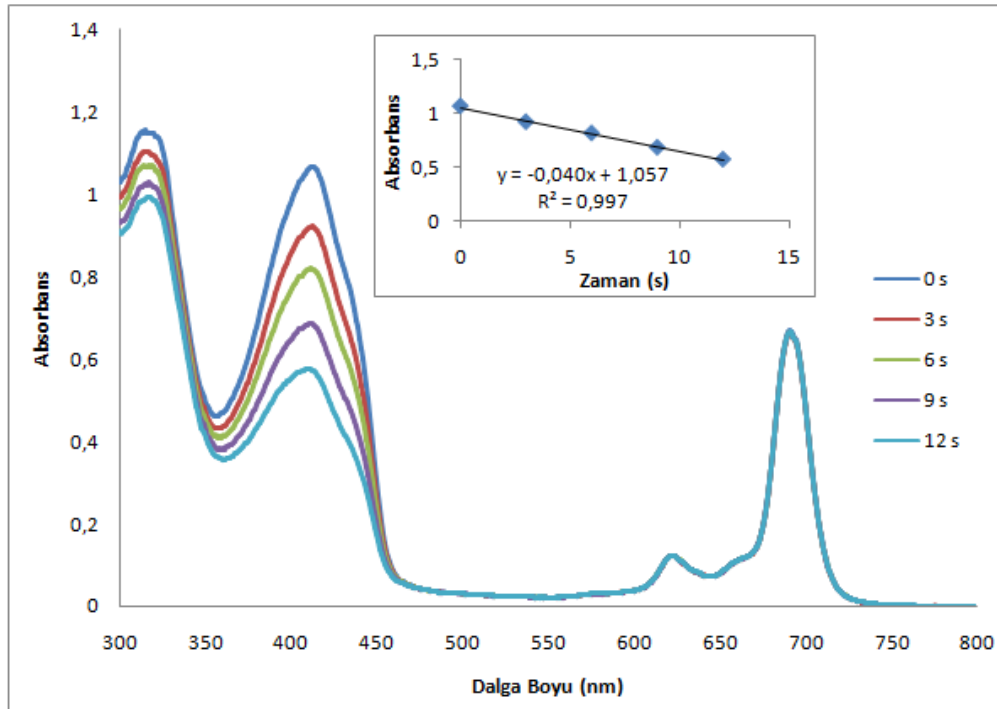


Şekil 3.5. (15) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları

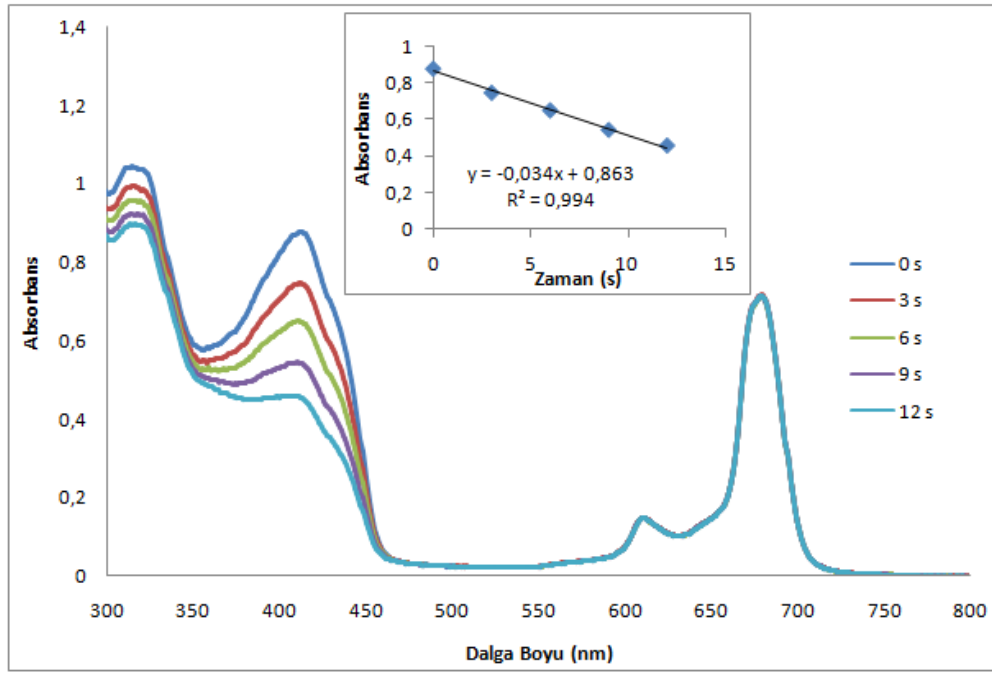
### 3.1.2. Fotokimyasal ölçümler

#### 3.1.2.1. Singlet oksijen kuantum verimi ( $\Phi_A$ )

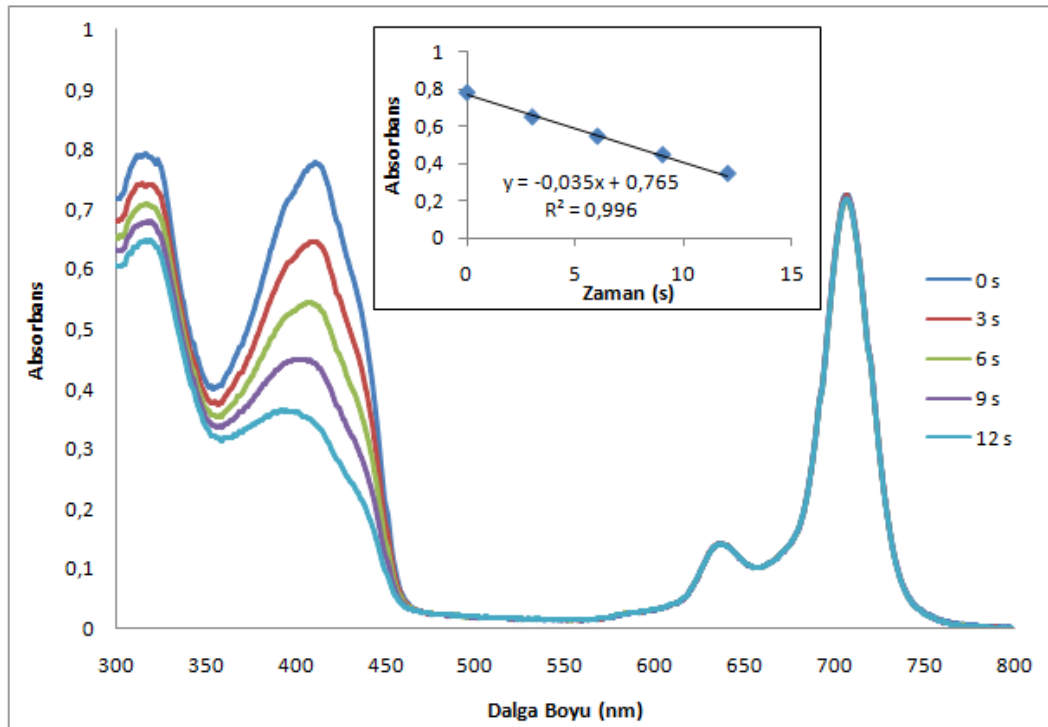
Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen **10**, **11**, **12**, **13**, **14** ve **15** ftalosiyanın bileşikleri DMF içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edildi. DPBF bileşiğinin konsantrasyonu  $3 \times 10^{-5}$  M olarak ayarlandı. Daha sonra bu karışımlar belirli süreli aralıklarla  $2,115 \times 10^{15}$  photons  $s^{-1} cm^{-2}$  şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak UV-vis spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm'deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. (Şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12) DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlandı.



Şekil 3.6. (10) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

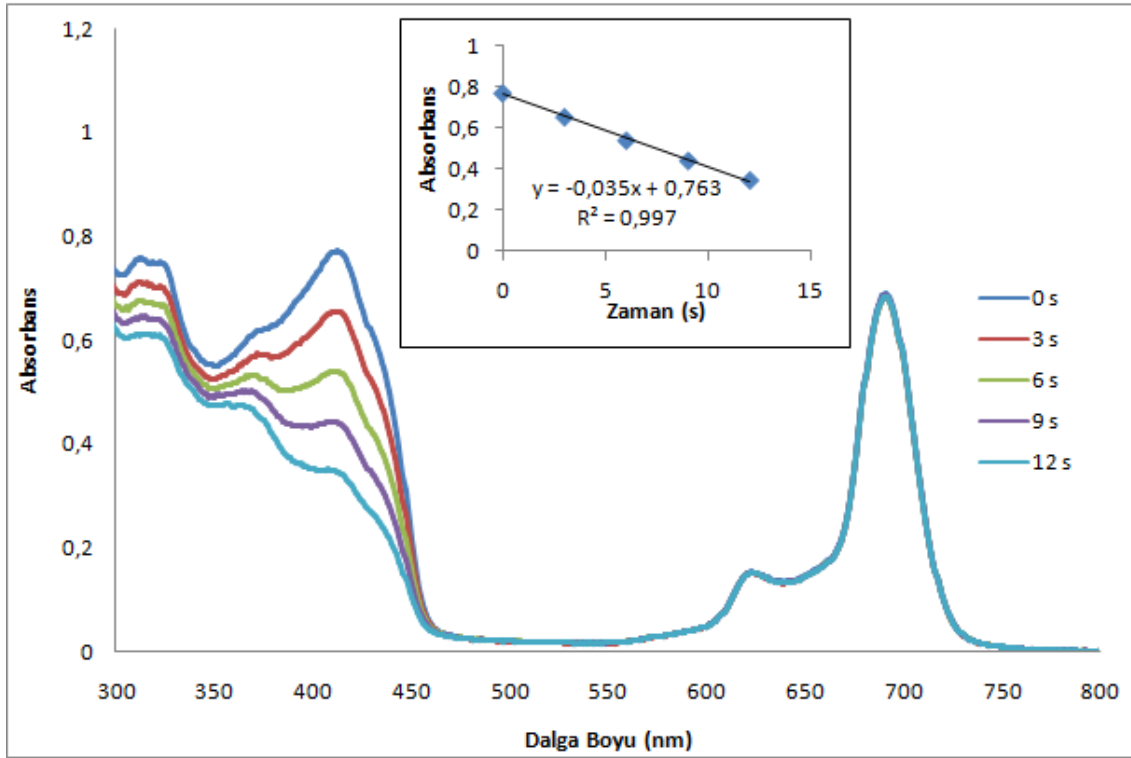


Şekil 3.7. (11) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

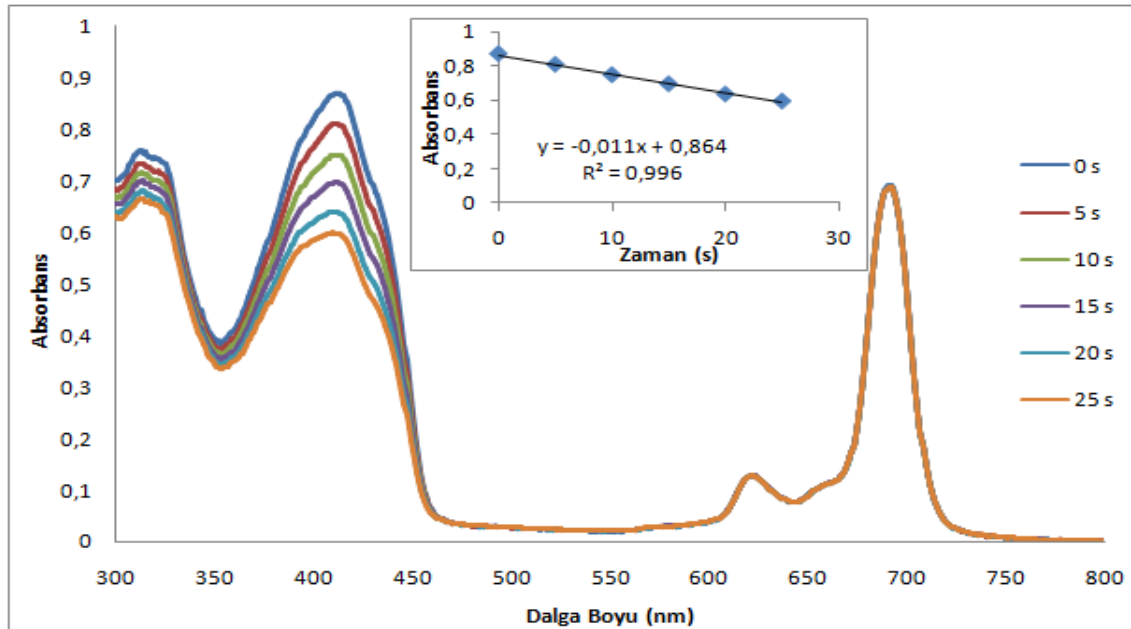


Şekil 3.8. (12) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

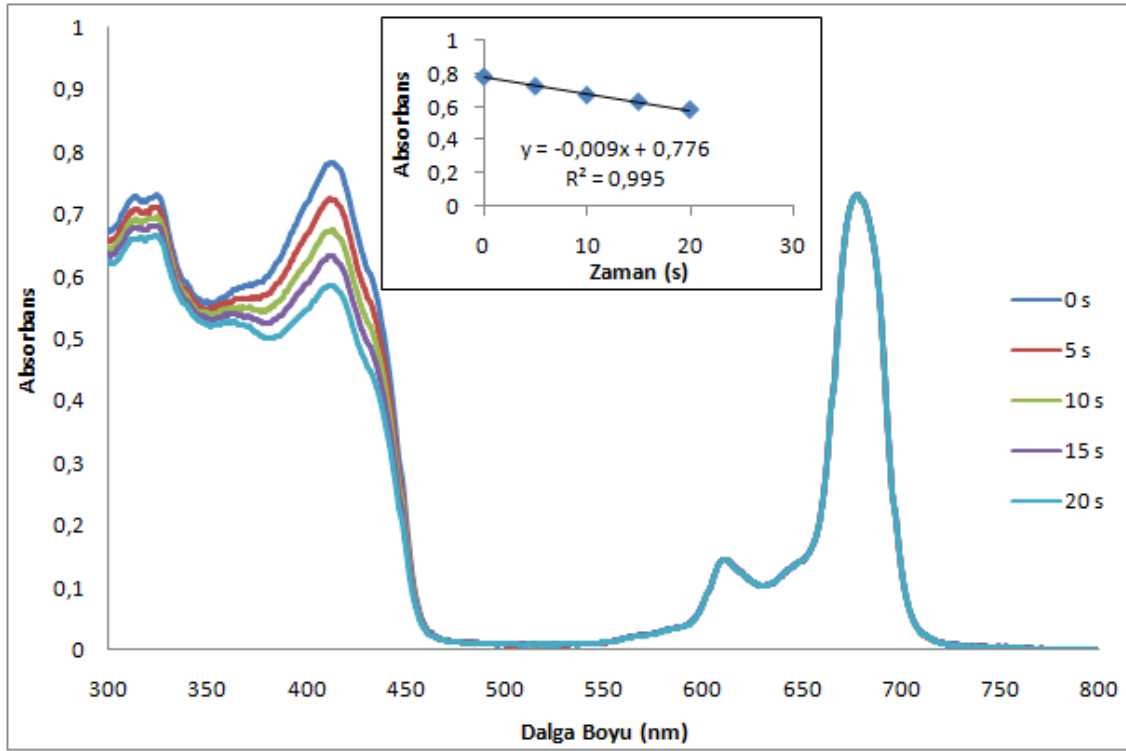




Şekil 3.9. (13) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



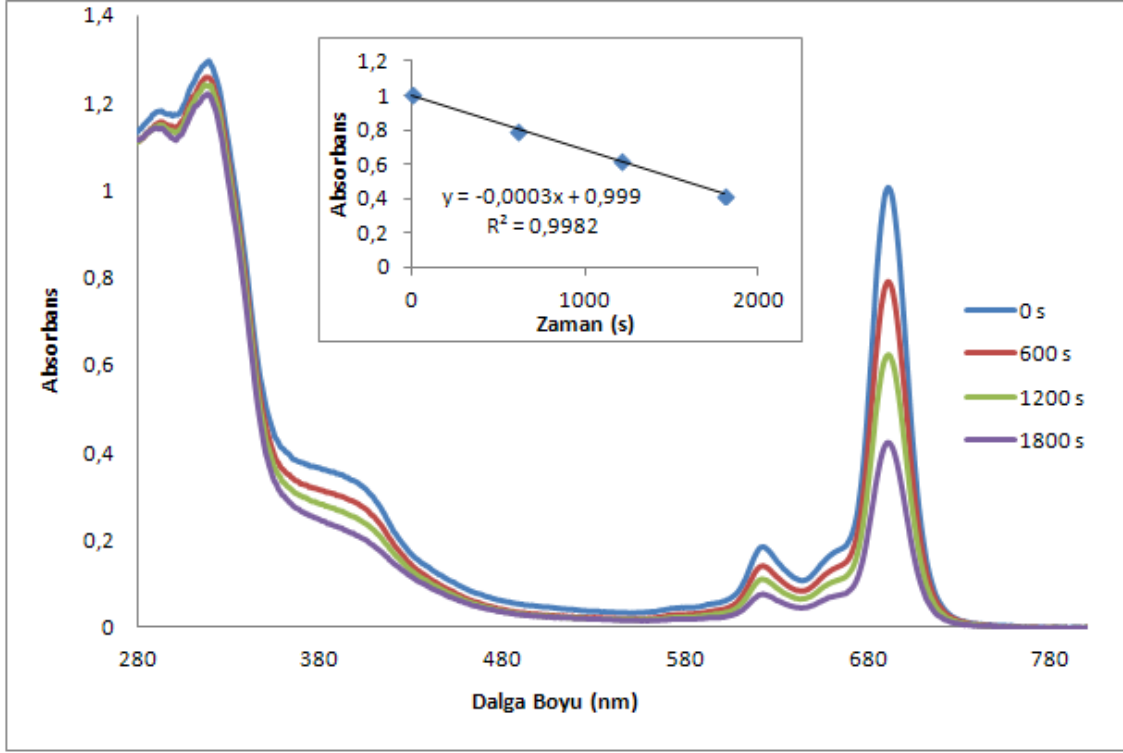
Şekil 3.10. (14) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



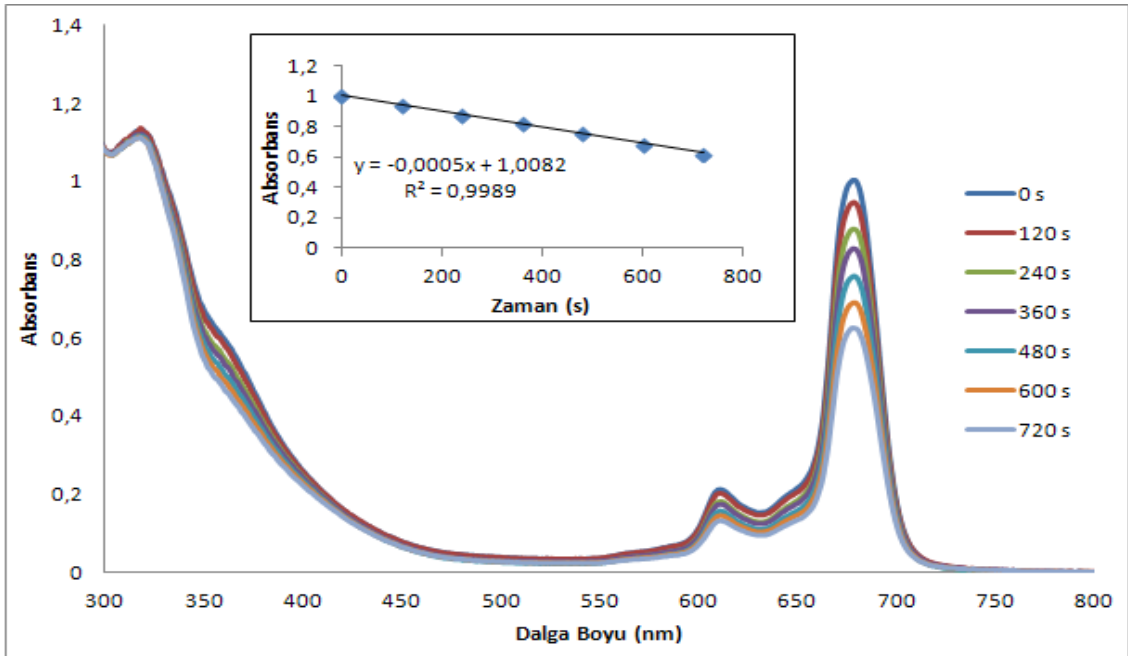
**Şekil 3.11.** (15) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

### 3.1.2.2 .Fotobozunma (photodegradation) kuantum verimi ( $\Phi_d$ )

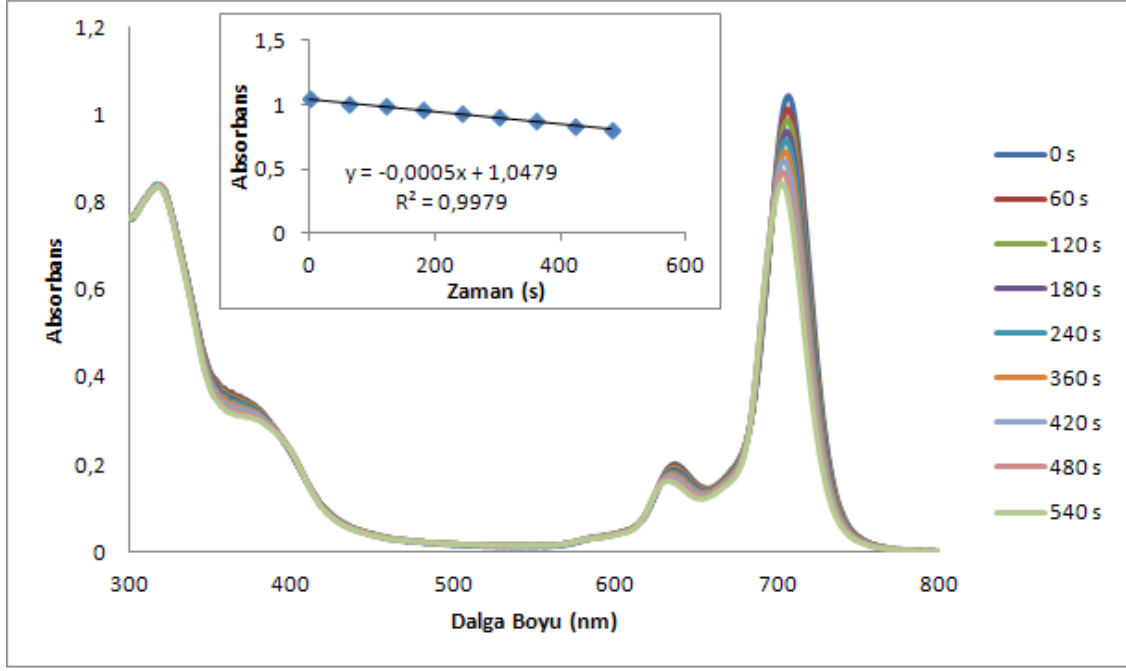
Sentezlenen **10**, **11**, **12**, **13**, **14** ve **15** bileşikleri DMF içerisinde çözüldükten sonra belli zaman aralıklarında  $7,05 \times 10^{15}$  photons  $s^{-1} cm^{-2}$  ışığa maruz bırakılıp UV-vis spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelendi (Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18). Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmüş oldu.



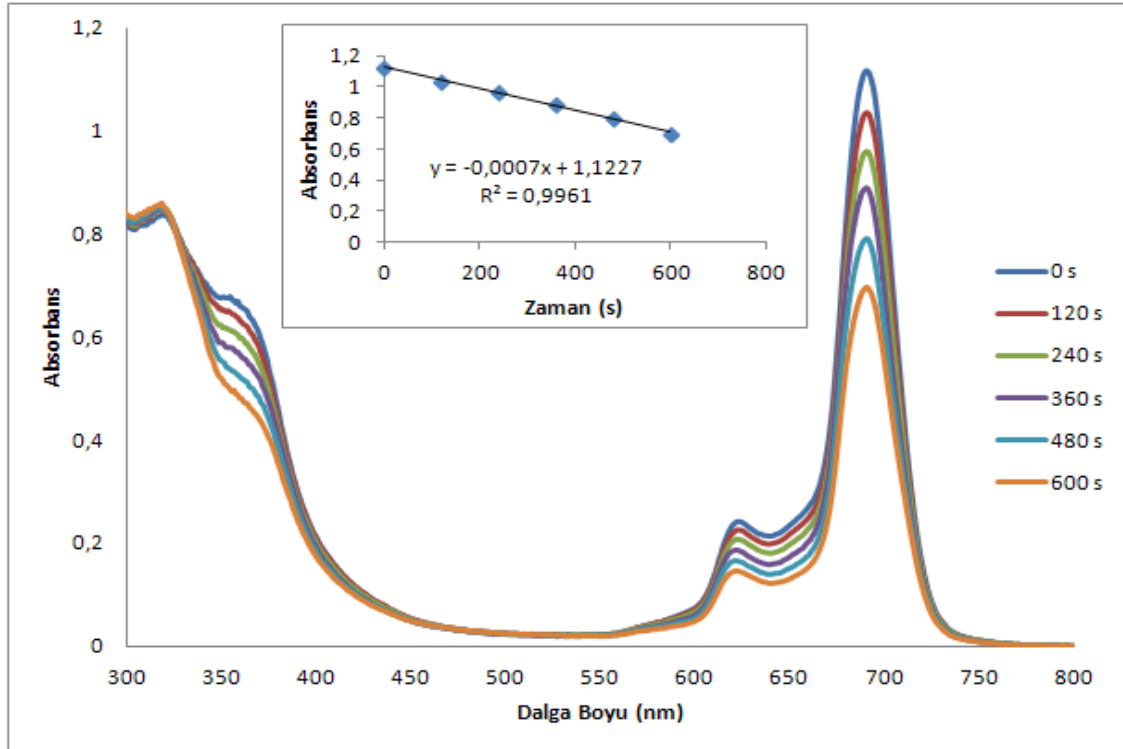
Şekil 3.12. (10) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



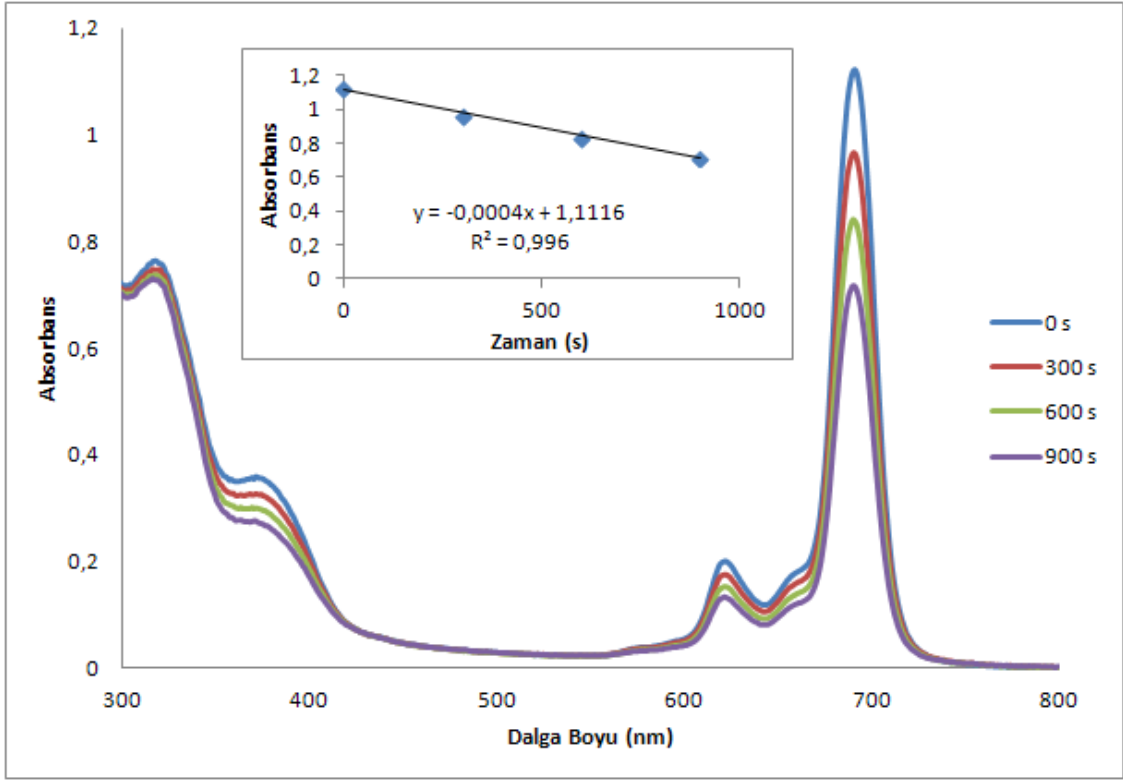
Şekil 3.13. (11) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



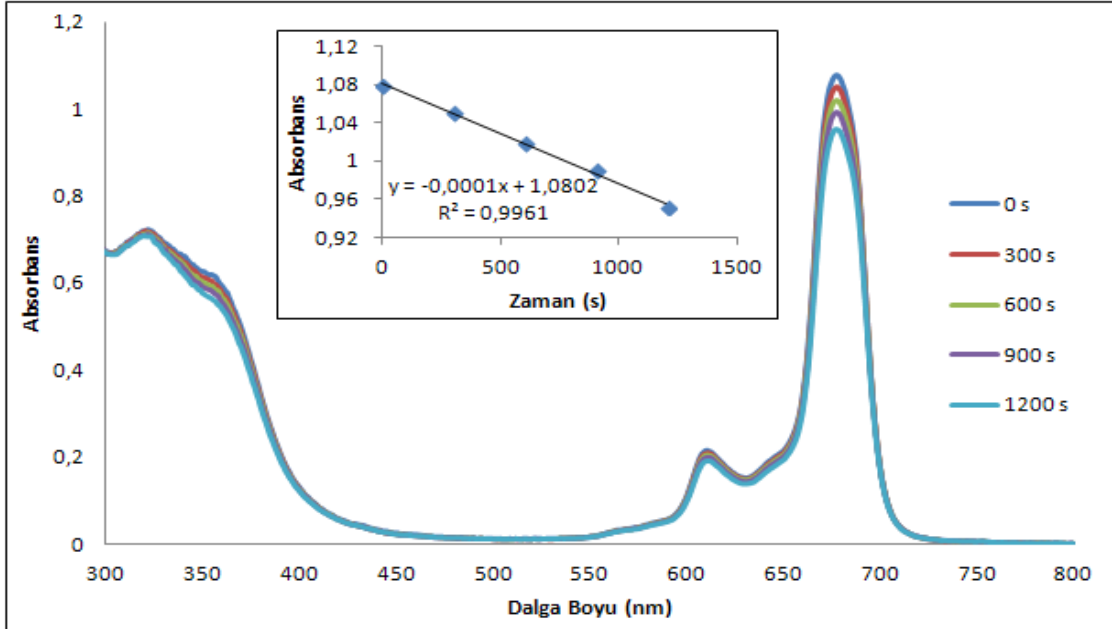
Şekil 3.14. (12) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



Şekil 3.15. (13) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.



Şekil 3.16. (14) bileşiminin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

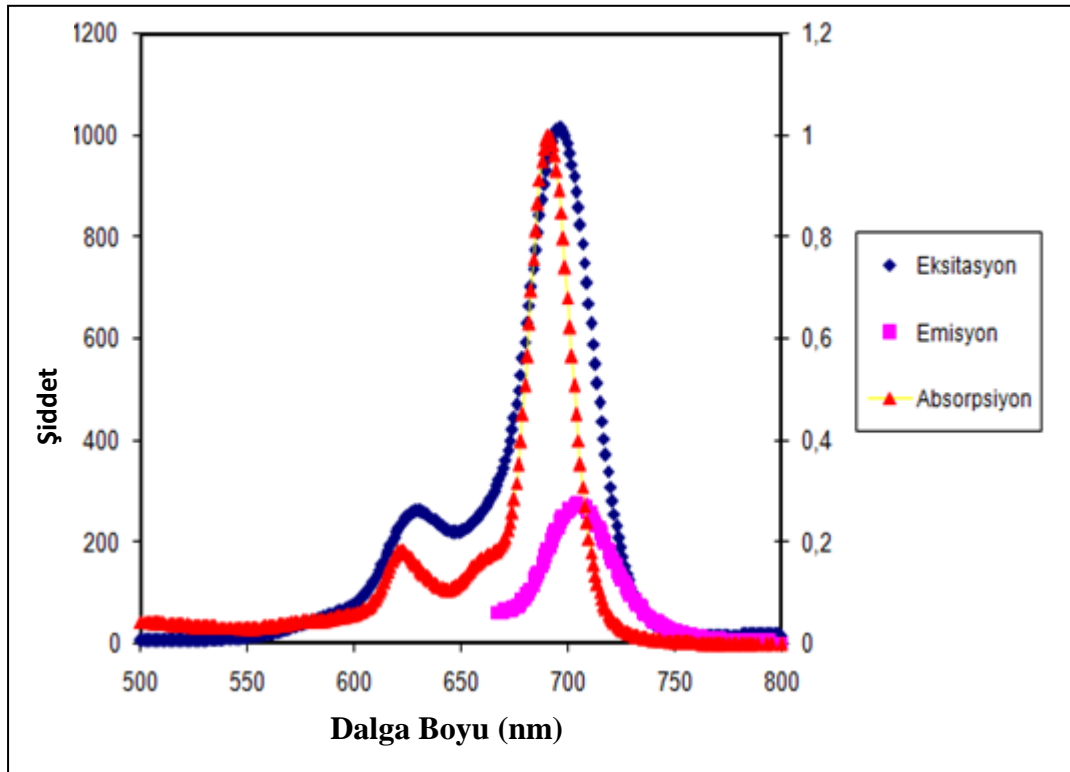


Şekil 3.17. (15) bileşiminin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi.

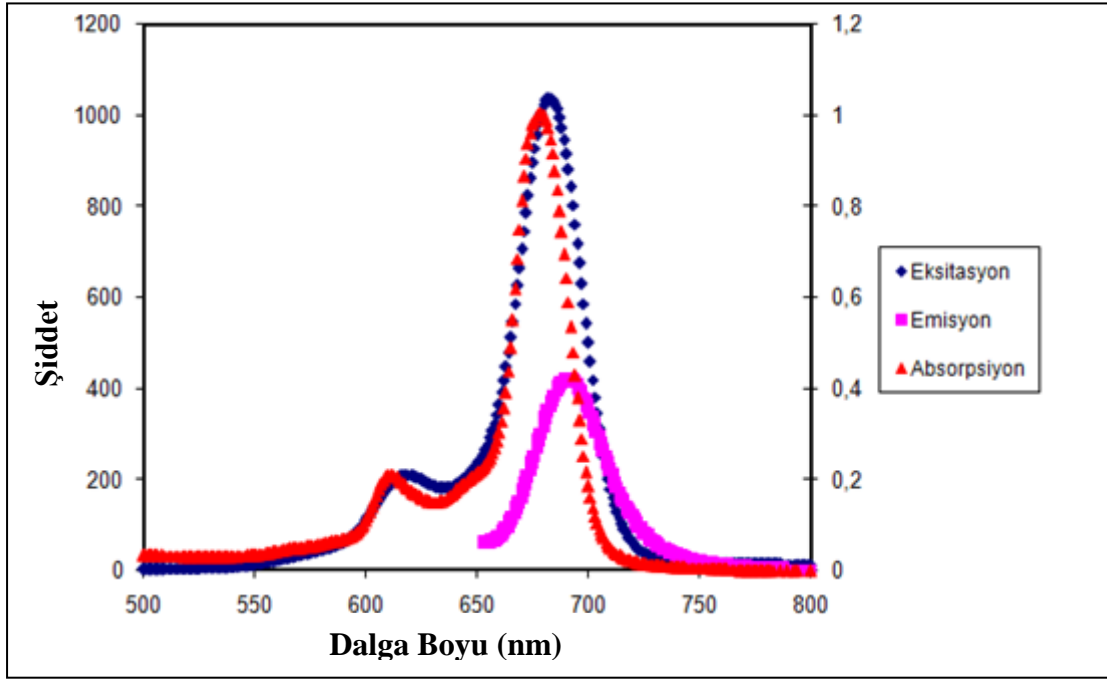
### 3.1.3. Fotofiziksel ölçümler

#### 3.1.3.1. Floresans kuantum verimleri ve ömürleri

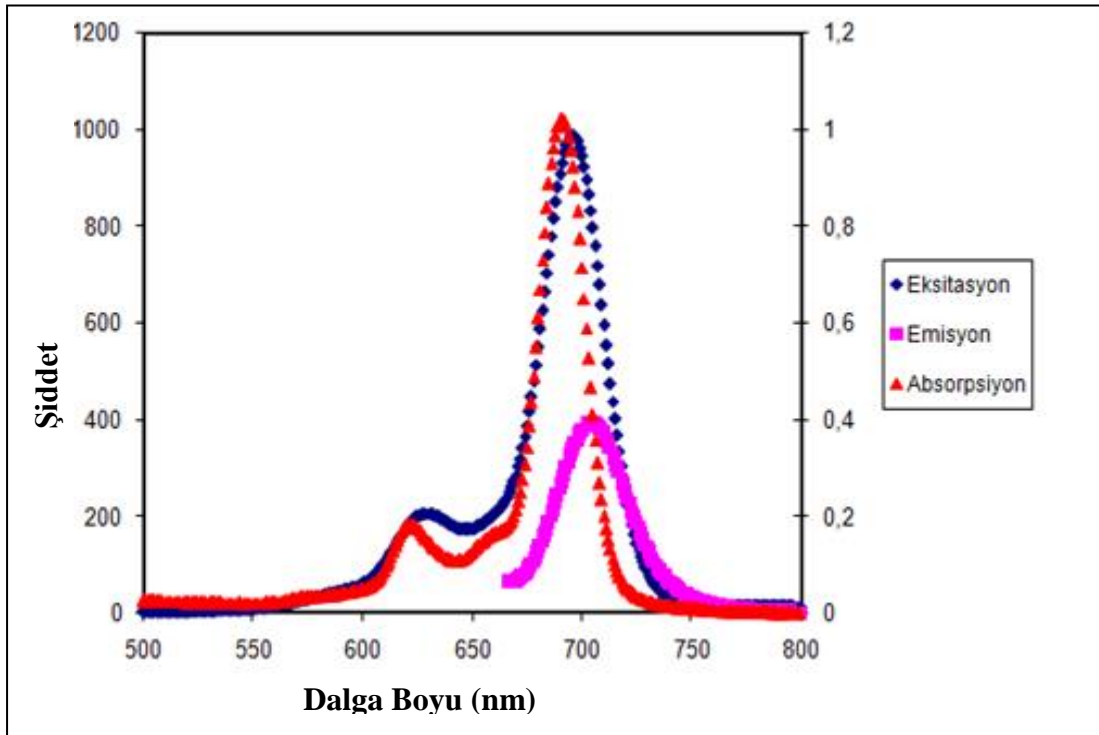
Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri ve ömürleri tespit edildi. **10**, **11**, **14** ve **15** ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları şekil 3.19, 3.20, 3.21, 3.22'de verilmiştir.



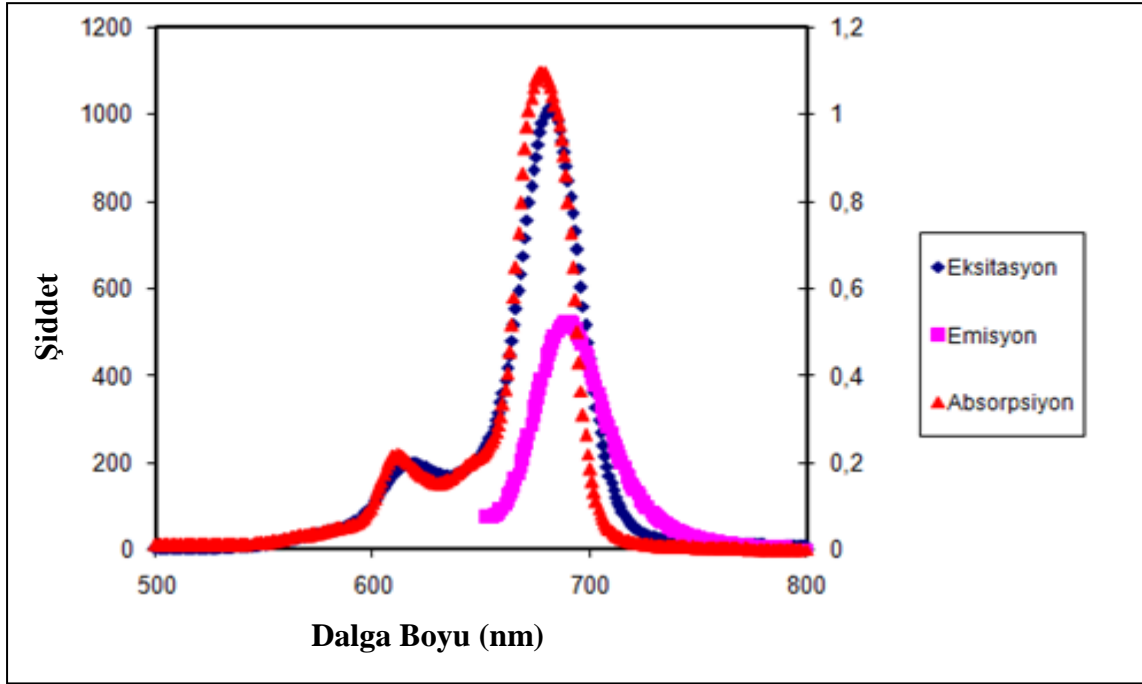
Şekil 3.18. (10) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{Ex}=705$  nm).



Şekil 3.19. (11) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{Ex}=691$  nm).



Şekil 3.20. (14) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{Ex}=704$  nm).



**Şekil 3.21. (15) Bileşiğinin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ( $\lambda_{Ex}=689$  nm).**

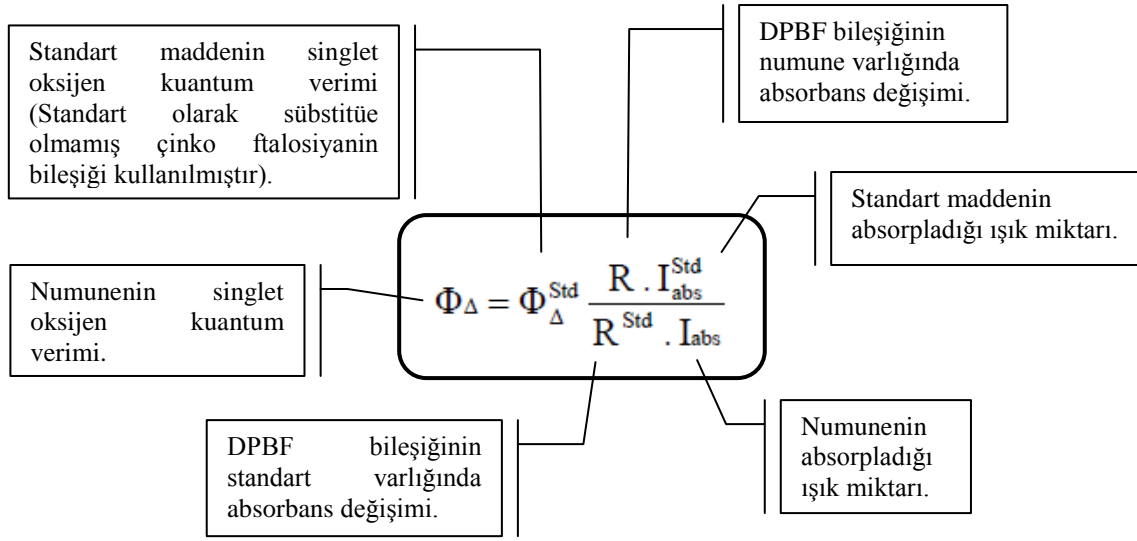
Spektrumlar, şekil 3.19, 3.20, 3.21, 3.22’de görüldüğü gibi **10, 11, 14** ve **15** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin eksitasyon grafiklerinde absorpsiyon grafiğine göre bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Eksitasyon ve absorpsiyon Q bandı maksimumlarının birbirinden farklı dalga boylarında olması, temel ve uyarılmış haldeki türlerin farklılığından kaynaklanabilir.

### 3.1.4. Verilerin değerlendirilmesi

#### 3.1.4.1. Singlet oksijen kuantum verimleri ( $\Phi_{\Delta}$ ) hesaplamaları

Singlet oksijen kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

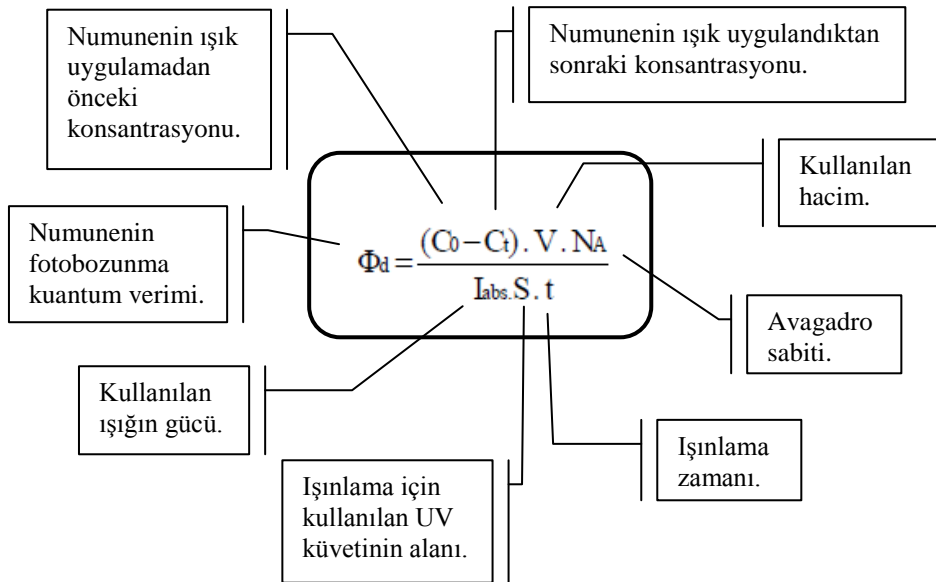




Şekil 3.22. Singlet oksijen kuantum verimleri formülü

### 3.1.4.2. Fotobozunma kuantum verimi ( $\Phi_d$ ) hesaplamaları

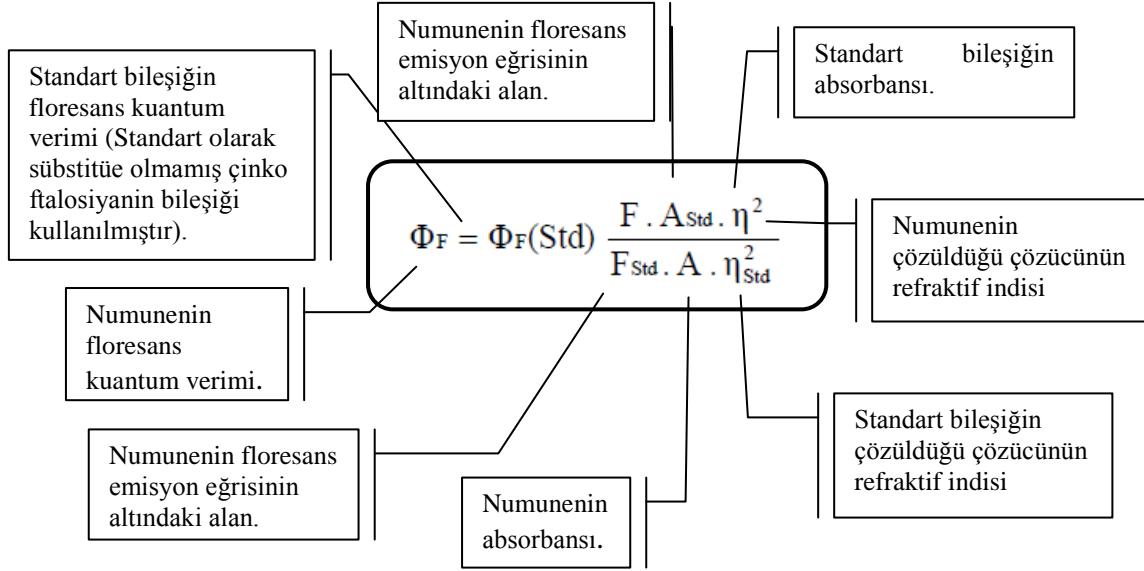
Fotobozunma kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.23. Fotobozunma kuantum verimi formül yardımı

### 3.1.4.3. Floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) hesaplamaları

Floresans kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır



Şekil 3.24. Floresans kuantum verimi formülü

### 3.1.5. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları

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

**Tablo 3.1.** 10 ve 11 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Q Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{F}}$	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{d}}$ ( $\times 10^{-3}$ )
10	691(4.991)	692	705	0.061	0.67	0.16
11	678(4.991)	679	698	0.072	0.39	0.18
ZnPc <sup>99</sup>	670	670	676	0.17	0.56	0.023

**Tablo 3.2.** 12 ve 13 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

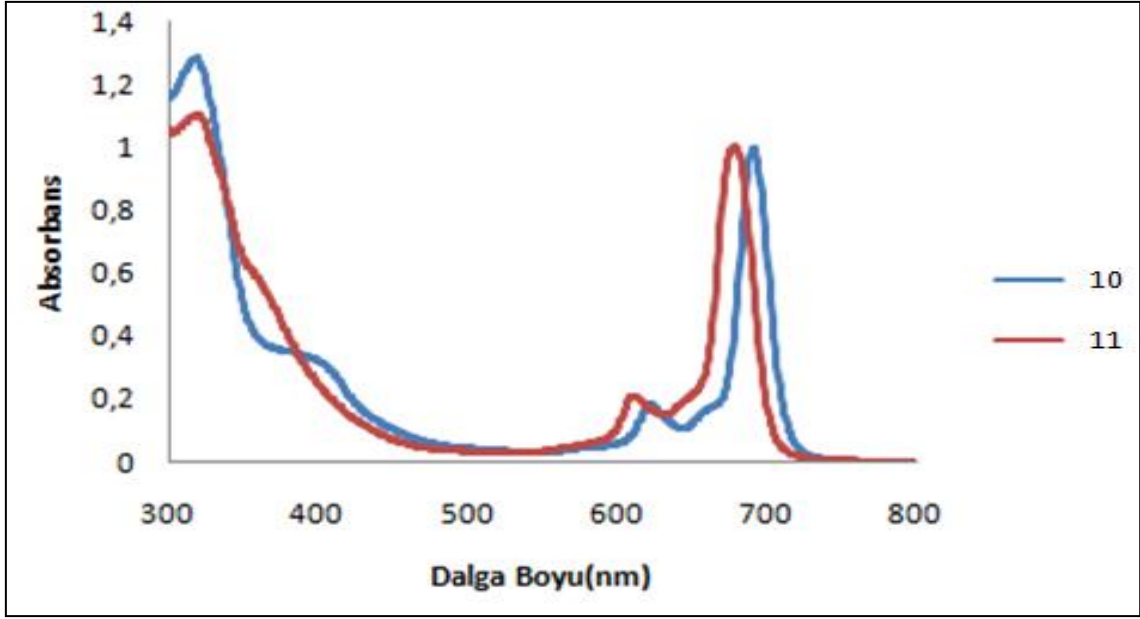
Bileşik	Q Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{F}}$	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{d}}$ ( $\times 10^{-3}$ )
12	706(4.996)	677	667	-	0.8	0.35
13	691(4.99)	664	654	-	0.47	0.30
InPc <sup>100</sup>	681	681	696	0.017	0.70	0.01

**Tablo 3.3.** 14 ve 15 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Q Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Log $\epsilon$ )	Eksitasyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{F}}$	$\Phi_{\Delta}$	$\Phi_{\text{d}}$ ( $\times 10^{-3}$ )
14	691(4.994)	692	709	0.077	0.17	0.20
15	677(4.99)	678	690	0.087	0.10	0.35
ZnPc <sup>99</sup>	670	670	676	0.17	0.56	0.023

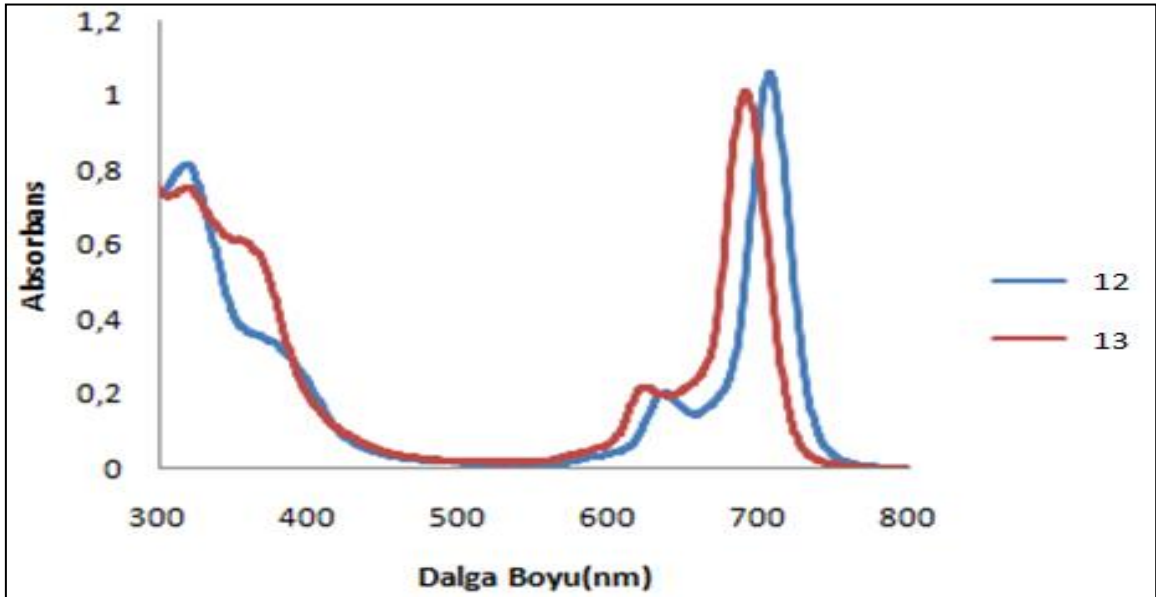
### 3.2. Tartışma

Bu çalışmada, 7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(7) sentezinden başlanarak 7-(2,3-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(8) ve 7-(3,4-Disiyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoik asit etilester(9) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerden çinko, indiyum ve magnezyum kompleksleri sentezlendi. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-vis, NMR ve kütle spektroskopisi verileri ile aydınlatıldıktan sonra bu bileşiklerin fotodinamik terapide uygulanabilirliklerini tespit etmek amacıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.



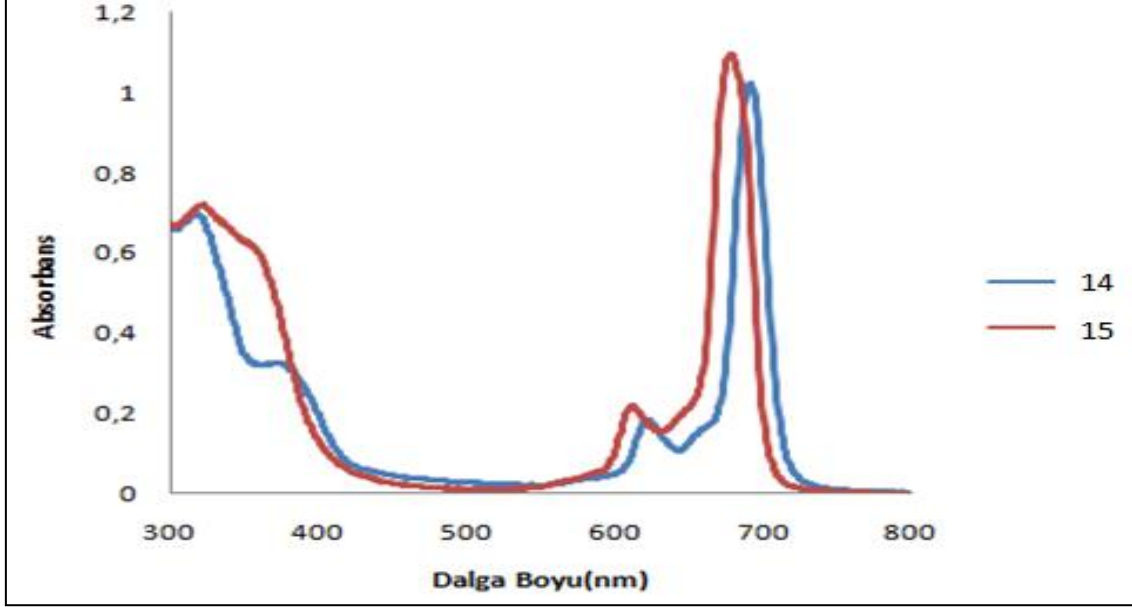
Şekil 3.25. 10 ve 11 ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşikleri (10 ve 11) kıyaslandığında non-periferal (10) ftalosiyenin bileşiğinin periferal (11) ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 13 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür Bu farklılık süstitüentin pozisyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.26. 12 ve 13 ftalosiyenin bileşiklerinin UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşikleri (**12 ve 13**) kıyaslandığında non-periferal (**12**) ftalosiyanin bileşiğinin periferal (**13**) ftalosiyanin bileşiğine göre yaklaşık 15 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür Bu farklılık süstitüentin pozisyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.27. 14 ve 15 ftalosiyanin bileşiklerinin UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşikleri (**14 ve 15**) kıyaslandığında non-periferal (**14**) ftalosiyanin bileşiğinin periferal (**15**) ftalosiyanin bileşiğine göre yaklaşık 14 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür Bu farklılık süstitüentin pozisyonundan kaynaklanmaktadır.

#### 4. SONUÇLAR

Bu Yüksek lisans tez çalışmasında sınırlı çözünürlüğe sahip ftalosiyanın bileşiğinin *ester* grubu içeren 7-hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester bileşiği ile substitüe edilmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda öncelikle **8** ve **9** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril türevleri üzerinden **10**, **11**, **12**, **13**, **14** ve **15** numaralı çinko, indiyum ve magnezyum metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Yüksek biyolojik aktiviteye sahip kumarinlerin ftalosiyaninlere bağlanmasıyla ftalosiyaninlerin biyolojik alanda kullanımının artırılması hedeflenmiş ve PDT uygulamalarında fotosensitizer olarak kullanılabilirliği fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin saflaştırma işlemleri, çözücü ile yıkama ve kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik yapıları UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve MALDI-TOF kütle spektrometre cihazları ile aydınlatılmıştır.

## KAYNAKÇA

- [1] Parvez A., Meshram J. (2010). *European Journal of Medical Chemistry* 45, 4370-4378
- [2] Zhou, S.; Jia, J.; Gao, J.R.; Han, L.; Li, Y.; Sheng, W. (2010). *Dyes and Pigments*, 86, 123-128
- [3] Çamur, M.; Bulut, M. (2010). *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 45-52.
- [4] Matlaba, P.; Nyokong, T.: (2007). *Polyhedron*, 26, 2663-2671
- [5] Degirmencioglu, I.; Atalay, E.; Er, M.; Köysal, Y.; Isık, S.; Serbest, K. (2010). *Dyes and Pigments*, 84, 69-78
- [6] Behekar-Sushilkumar, S. ve Shinde-Devanand, B. (2004). *Tetrahedron Letters*, 45, 7999-8001.
- [7] Rodrigues, R. F.; Tashima, A. K.; Pereira, R. M. S.; (2008). *J. of Supercritical Fluids* 43, 375–382.
- [8] Yu, T.; Zhang, P.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Meng, J.; Fan, D.; Chem, L.; Qui, Y.: (2010). *Organic Electronics*, 11, 41–49.
- [9] Bilgin H. M., Atmaca M. : (2011). *Experimental and Toxicologic Pathology* 63, 325–330
- [10] Lozhkin, A. V.; Sakanyan, E. I.: (2006). *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 40 (6), 337-346.
- [11] Lacy, A.; O’Kennedy, R.: (2004). *Current Pharmaceutical Design*, 10, 3797-3811.
- [12] Tandon, S.; Rastogi, R. P.: (1979). *Journal of Scientific and Industrial Research*, 38, 428-441.
- [13] Vilar, S, Quezada, E., Santana L., Uriarte, E., Ya’nez, M., Fraiz, N., Alcaide C., Cano, E.,ve diğer. (2006). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, 257–261.
- [14] Bose, D.S.; Rudradas, A.P.; Babu M.H.: (2002). *Tetrahedron Letters* 43, 9195–9197.
- [15] Potdar, M. K., Mohile; S. S. ve Salunkhe, M.M; (2001). *Tetrahedron Letters*, 42, 9285-9287.
- [16] Volmajer, J.; Toplak, R.; Leban, I.; Majcen Le, M.: (2005). *Tetrahedron* 61, 7012–7021.
- [17] Dittmer D.C.; Li Q.; Avilov D.V.: (2005). *J. Org. Chem.*, 70 (12), 4682-4686.



- [18] Rafie, H. A.; Bahgat, A. H.: (1985). *Canadian Journal of Chemistry*, 63, 1173-1179.
- [19] Novak, I.; Kovac, B.: (2000). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113, 9-13.
- [20] Sener, B.; Mutlugil, A.: (1987). *FABAD J. Pharm. Sci.* , 12, 99.
- [21] Steck, W. ; Mazurek, M. : (1972). *Lloydra*, 35 (4), 418-439.
- [22] Sener, B.; Mutlugil, A.: (1987). *Fabad J. Pharm. Sci.* , 12, 99-114.
- [23] Jagtap, A. R.; Satam, V. S.; Rajule, R. N.; Kanetkar, V. R.: (2009). *Dyes and Pigments* 82, 84–89.
- [24] Braun, A. And Tcherniac, J.,(1907). *Ber. Deutsch.Chem. Ges.*, 40,2709-2714
- [25] De Deisbach, H. And Von der Weid, E., (1927). *Helvetica Chimica Acta.* 10, 886-888.
- [26] Soppok, R., (1976). *Urban&Schwarzenberg, München, Bd.*, 18, 501.
- [27] Braun, A.; Tcherniac, J.: (1907). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- [28] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. : (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*|| , Volume I, VCH Publishers, Inc., New York.
- [29] Moser F.H., Thomas, A.L. (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida.
- [30] Leznoff C.C., Hall T.W., (1992). *Tetrahedron Lett.*, 23, 3023.
- [31] Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., (1993). *Inorg. Chem.*, 32, 3546.
- [32] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., (1993). *Synthesis*, 194, 85
- [33] McKeown N.B., Chambrier I., Cook M.J., J. (1990). *Chem. Soc., Perkin Trans.I*, 1169.
- [34] Lever A.B.P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7.
- [35] Leznoff C.C., Lever, A.B.P., (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York.
- [36] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York.
- [37] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York.

- [38] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York.
- [39] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., (1997). *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 *Phthalocyanines : Synthesis*, 61.
- [40] Neil B. M.: (1998). Cambridge University Press, First Edition.
- [41] Ekineker G.: (2010). *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye.
- [42] YILMAZ, Ö.: (2006). *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye.
- [43] Mckeown, N.B.: (1998). The Press Syndicate of the University of Cambridge, UK, 1-80.
- [44] Moustafa, T. E. Y.: (2004). *Doktora Tezi*, Eberhard Karls Universitat Tubingen, Germany, 1-10.
- [45] Bünyemin Çoşut, Serkan Yesilot, Mahmut Durmuş ,Adem Kılıç, Vefa Ahsen, (2010). *Polyhedron* 29, 675–682
- [46] Atilla, D.: (2005). *Doktora Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitusu, Kocaeli, Turkiye, 21.
- [47] Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., (2000). *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712
- [48] Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K., Kobayashi, N. (2012) *Angewandte Chemie* ,51,44, 11110–11114
- [49] Ebru Yabas , Mustafa Sulu , Fatih Dumludağ , Ali Rıza Özkaya , Bekir Salih , Özer Bekaroğlu., (2012) *Polyhedron* 42, 196–206
- [50] Lawton, E.A. (1958). *J. Phys. Chem.*, 62,384.
- [51] Robertson J. M., (1935) *J. Chem. Soc.*, 615.
- [52] Sharp J. H., Lardon M., J., (1968) *Phys. Chem.*, 72, 3230.
- [53] Karaoğlu, H.R.P.; Gül, A.; Koçak, M.B.: (2008). *Dyes and Pigments* 76, 231-235.
- [54] Durmuş, M.; Nyokong, T.: (2007). *Polyhedron*, 26, 3323-3335.
- [55] Herrmann, G.F.; Shortt, Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L. : (1998). *Methods of organic Chemistry* , Vol. E 9 d, New York , 717-833
- [56] Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A.: (1993). *Synthesis*, 194-196..
- [57] Tau, P., Nyokong, T. (2006). *Dalton Transactions'* 37, 4482-4490.

- [58] Kalkan, A. (2003). Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59] Hamuryudan, E.: (1994). Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [60] Habibe, C.; Aliye Aslı, E.; Mustafa, B.: (2008). *Polyhedron*, 27, 3625.
- [61] Srinivasan, N.; Haney, C.A.; Lindsay, J.S.; Zhang, W.; Chait, B.T.: (1999). *Journal Of Porphrins And Phthalocyanines*, 3, 283-291.
- [62] Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., (1985). *J.Phys. Chem.*, 89, 5698-5705.
- [63] Abramczyk, H.; Szymczyk, I.: (2004). *Journal of Molecular Liquids*, 110, 51–56.
- [64] Dahlen, M.A. (1998). *Industrial And Engineering Chemistry*, Vol. 31, No. 7 Pp. 847- 838.
- [65] McKeown, N.B., (1998). Cambridge University Press.
- [66] Rodriguez-Mendez, M.L. In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. (1993). *Encyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York
- [67] Lever, A.B.P.: (1999). *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 488.
- [68] Mukhopadhyay, S.; Hogarth, C. A.; (1994). *Adv. Mater.*, 6, 162.
- [69] El-Bosaty, A.B.; El-Brolossy, T.A.; Abdalla, S.; Negm, S.; Abdella, R.A.; Talaat, H.: (2006). *Egypt. J. Solids*, Vol. (29), No. (1).
- [70] Durmuş, M.: (2004). *Doktora Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [71] Thomas, A.L. (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [72] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R. (1988). *Inorganic Chemistry*, 27, 7, 1287-1291.
- [73] Kato, T.; Iwata, N.; Yamamoto, H.; (2002). *Advanced Nanomaterials and Nanodevices*, China, 10–14 June.
- [74] Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W. (1989). *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 28, 11, 1445-1471.
- [75] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R. (1988). *Inorganic Chemistry*, 27, 7, 1287-1291.
- [76] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A. (1977). *Pramana*, 9, 5, 471-480.

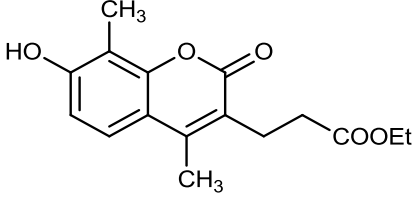
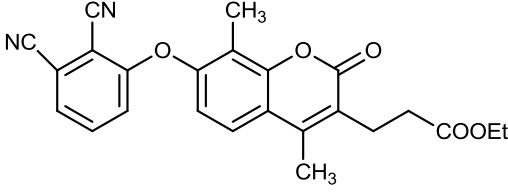
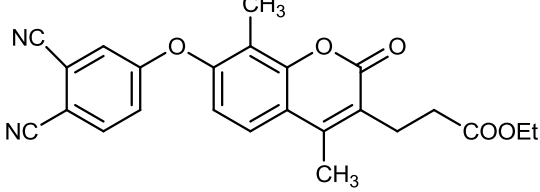
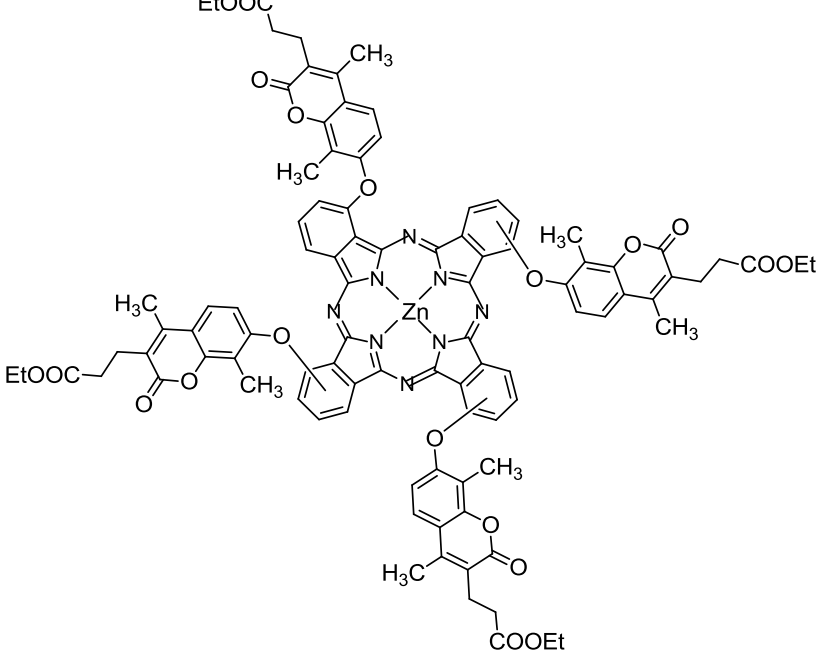
- [77] Herwig, P., Kayser, C. W., Mullen, K., Spiess, H. W. (1996). *Advanced Materials*, 8, 6, 510-&.
- [78] Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y., Bard, A. J. (1998). *Chemistry of Materials*, 10, 7, 1771-1776.
- [79] Liu, C. Y., Pan, H. L., Tang, H. J., Fox, M. A., Bard, A. J. (1995). *Journal of Physical Chemistry*, 99, 19, 7632-7636.
- [80] van de Craats, A. M., Warman, J. M., Mullen, K., Geerts, Y., Brand, J. D. (1998). *Advanced Materials*, 10, 1, 36-38.z
- [81] Boden, N., Bushby, R. J., Clements, J., Movaghar, B. (1999). *Journal of Materials Chemistry*, 9, 9, 2081-2086.
- [82] Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H., MacKenzie, J. D. (2001). *Science*, 293, 5532, 1119-1122.
- [83] Bonnett, R. (1995). *Chemical Society Reviews*, 24, 1, 19-33.
- [84] Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbélik, M., Moan, J., Peng, Q. (1998). *Journal of the National Cancer Institute Photodynamic therapy*, 90, 12, 889-905.
- [85] Miller, J. D., Nancy, O., Scull, H. M., Hsia, A., Cooper, K. D., Baron, E. D. (2006). *Journal of Investigative Dermatology*, 126, 46-46.
- [86] Miller, J. D., Baron, E. D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J. C., McConnick, T., Colussi, V., Kenney, M. E., Cooper, K. D., Oleinick, N. L. (2007). *Toxicology and Applied Pharmacology*, 224, 3, 290-299.
- [87] Chen, Y. W., Xu, S. J., Li, L., Zhang, M. H., Shen, J. Q., Shen, T. (2001). *Dyes and Pigments*, 51, 2-3, 63-69.
- [88] MacDonald, I. J., Dougherty, T. J. (2001). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5, 2, 105-129.
- [89] Dolmans, D., Fukumura, D., Jain, R. K. (2003). *Nature Reviews Cancer*, 3, 5, 380-387.
- [90] Huang, Z. (2005). *Technology in Cancer Research & Treatment*, 4, 3, 283-293.
- [91] Boyle, R., W. and Dolphin, D., (1996). *Photochem. Photobiol.*, 64, 469-485.
- [92] Ackroyd, R., Kelty, C., Brown, N., Reed, M. (2001). *Photochemistry and Photobiology*, 74, 5, 656-669. 96

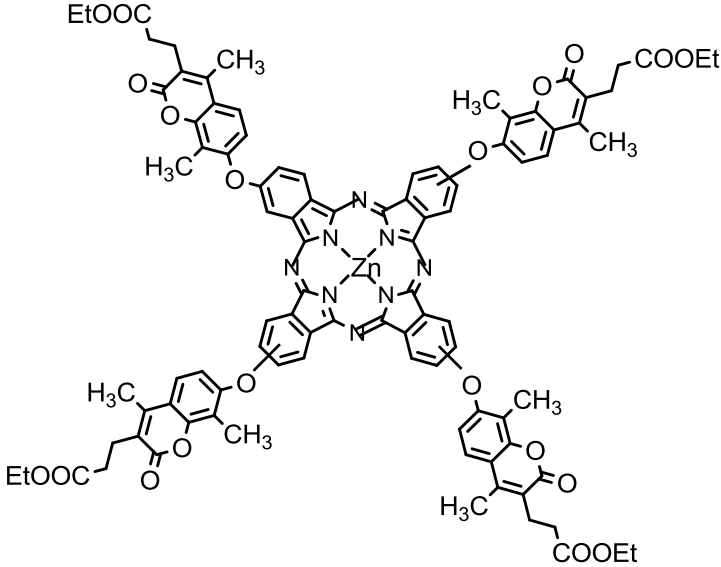
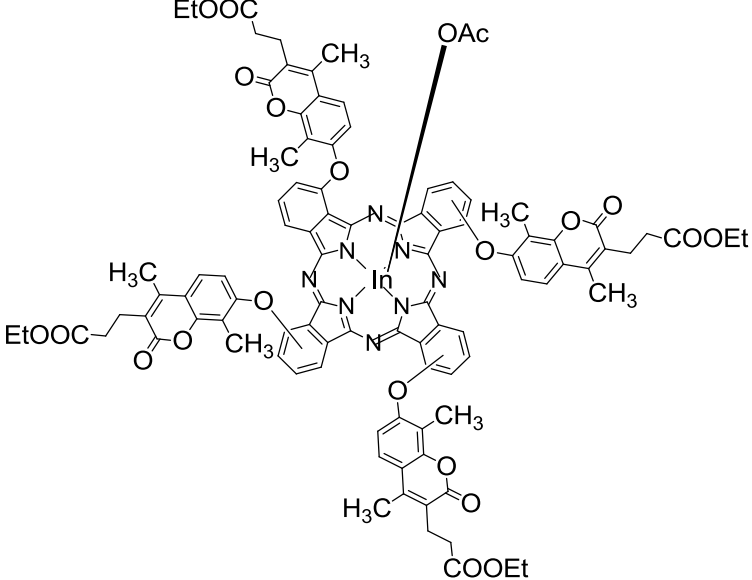
- [93] Oleinick, N. L., Morris, R. L., Belichenko, T. (2002). *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1, 1, 1-21.
- [94] Taquet, J.-p., Frochot, C., Manneville, V., Barberi-Heyob, M. (2007). *Current Medicinal Chemistry*, 14, 15, 1673-1687.
- [95] Nowis D, Makowski M, Stoklosa T, Legat M, Issat T, and Jakub G, (2005). *Acta Biochim Polon.* Vol. 52, 339–352.
- [96] George, R.D, Snow,A.W. (1995). *J. Heterocyc. Chem.*, 32, 495-498.
- [97] Young, J.K., Onyebuagu, W. (1990). *J.Chem.*, 55 2155-2159
- [98] Ramadan A. Abuknesha\* , Fatima Darwish, (2005). *Talanta*, 65, 343–348
- [99] Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2011). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 223, 37– 49.
- [100] Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2011). *Inorganica Chimica Acta*, 373, 107-116

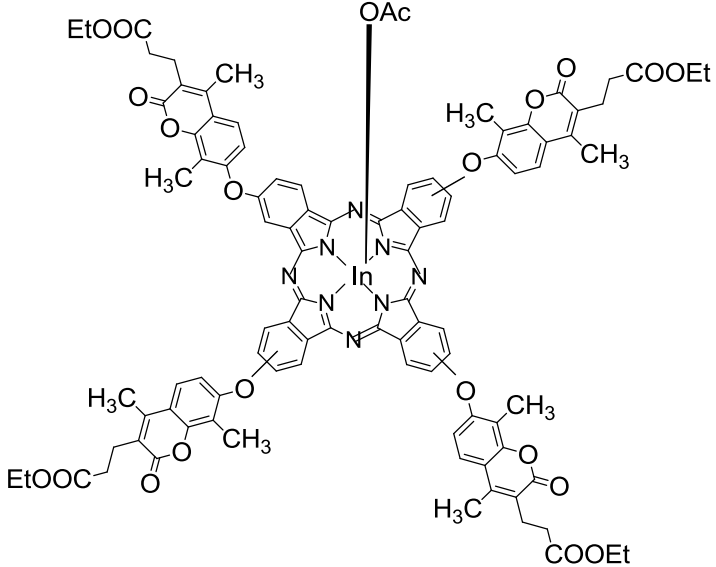
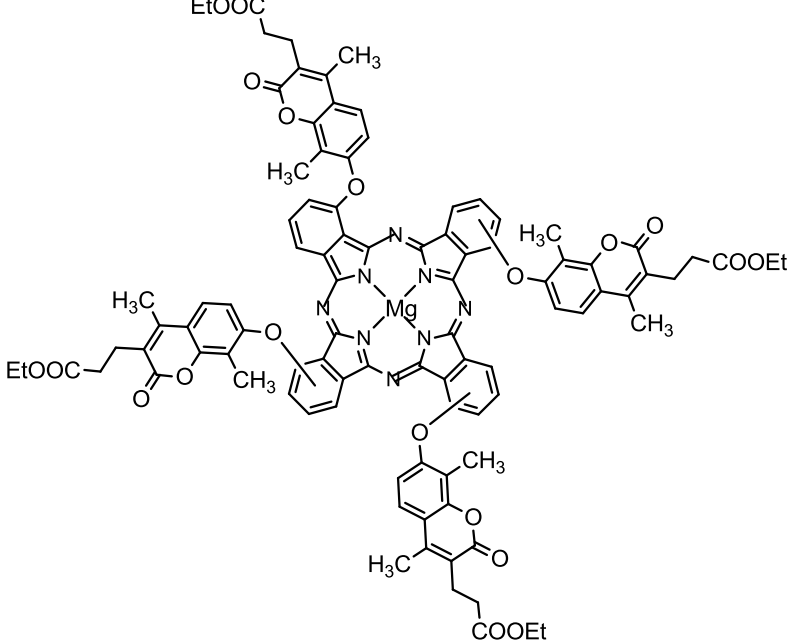
EK

## ÇALIŞMADA SENTEZLENEN MOLEKÜLLERİN AÇIK YAPILARI

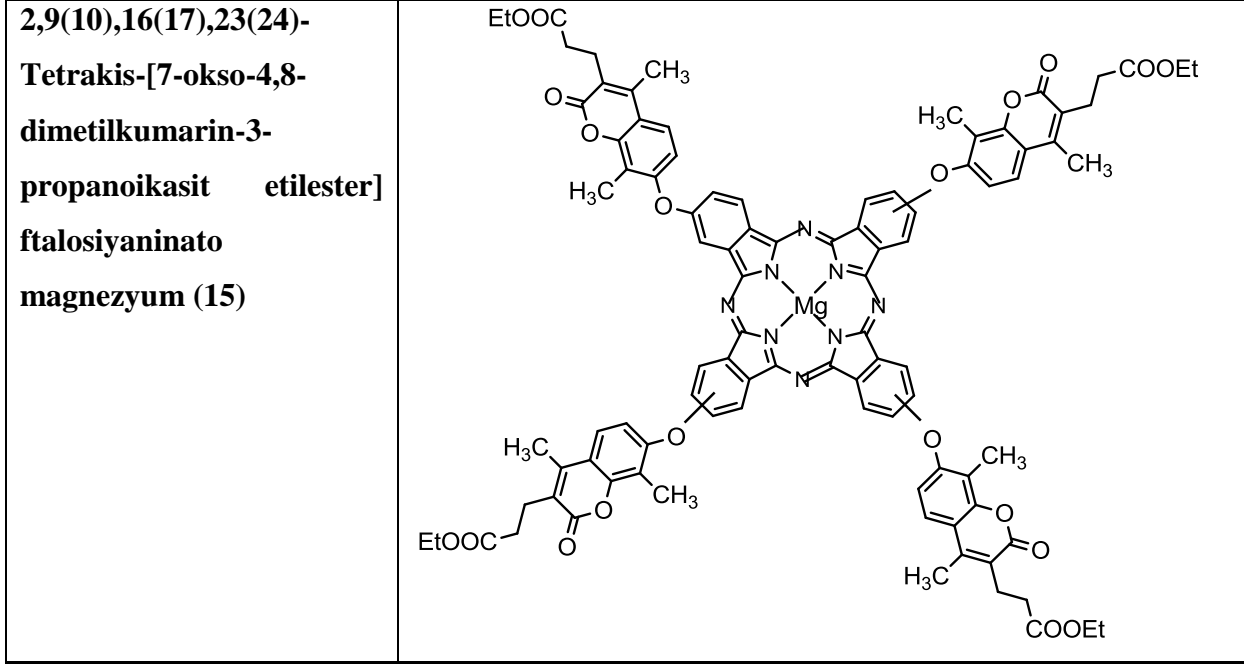
(7 nolu bileşik dışındaki tüm bileşikler orjinaldir.)

<p><b>7-Hidroksi-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester (7)</b></p>	
<p><b>7-(2,3-Diyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester (8)</b></p>	
<p><b>7-(3,4-Diyanofenoksi)-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester (9)</b></p>	
<p><b>1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[7-okso-4,8-dimetilkumarin-3-propanoikasit etilester] ftalosiyaniato çinko (10)</b></p>	

<p><b>2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis-[7-okso-4,8- dimetilkumarin-3- propanoikasit etilester] ftalosiyaninato çinko (11)</b></p>	
<p><b>1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis-[7-okso-4,8- dimetilkumarin-3- propanoikasit etilester] ftalosiyaninato indiyum(III)asetat (12)</b></p>	

<p><b>2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis-[7-okso-4,8- dimetilkumarin-3- propanoikasil etilester] ftalosiyaninato indiyum(III)asetat (13)</b></p>	
<p><b>1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis-[7-okso-4,8- dimetilkumarin-3- propanoikasil etilester] ftalosiyaninato magnezyum (14)</b></p>	





## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı :** Aylin Çapkın

**Doğum Yeri :** Şişli

**Doğum Tarihi :** 01.11.1988

**EĞİTİM DURUMU :**

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Organik Kimya

(2011-2014)

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

(2007-2011)

Beşiktaş Lisesi

(2004-2007)