

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Mehmet Pişkin

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

İSTANBUL 2011

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

**Mehmet Pişkin
(141202620040025)**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

İSTANBUL 2011

ÖNSÖZ

Bu Doktora tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

“2H-1-Benzopiran-2-on Türevi Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” isimli ve FEN-C-DRP-110908-0232 numaralı proje kapsamında, vermiş olduğu destekten dolayı Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı’na,

İlgi ve anlayışlarından dolayı başta Enstitü müdürü Prof. Dr. Meral ÜNAL olmak üzere tüm Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline,

Doktora çalışmam boyunca aktarmış oldukları birikimler, göstermiş oldukları ilgi, destek ve anlayışlarından dolayı tez danışmanım, Prof. Dr. Mustafa BULUT’a,

Bilimsel camiaya adım atmamı sağlayan, yükseköğretim ve akademik yaşantım süresince ilgi, destek, fikir ve yardımları ile yanımda olan Prof. Dr. Halit KESKİN, Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ, Doç.Dr. Serkan YEŞİLOT, Yard. Doç. Dr. Zafer ODABAŞ ve Uzman Öğretmen Kenan KESKİN’e,

Fikir ve destekleriyle yanımda olan Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ayşe OGAN, Prof. Dr. Cemil İBİŞ ve Prof. Dr. Belkis BİLGİN ERAN’a,

Fikir ve destekleri ile yanımda olan Başta Organik Kimya Anabilim Dalı olmak üzere, yardımları ve destekleriyle her zaman yanımda olan hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA, Doç. Dr. Ümit SALAN, Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZER, Yard. Doç. Dr. A. Aslı ESENPINAR, Yard. Doç. Dr. Meryem ÇAMUR, Dr. Selçuk ALTUN, Yüksek Kimyagerler Aydın ALEMDAR ve Eyüp DUR başta olmak üzere tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma,

Eğitim, mesleki ve tüm yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren merhum babam Nurettin PİŞKİN’e

Eğitim, mesleki ve tüm yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren annem Gülten PİŞKİN ve ablam Fatma BAŞAK’a

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan eşim Zübeyde PİŞKİN’e, içtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
YENİLİK BEYANI.....	xii
SEMBOLLER	xiii
KISALTMALAR	xv
ŞEKİLLER	xvii
TABLolar	xxix
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM II	5
GENEL BİLGİLER.....	5
II.1. KUMARİNLER.....	5
II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI	8
II. 3. KUMARİNLERİN SENTEZ METOTLARI.....	11
II. 3. 1 Perkin Kumarin Sentezi	11
II. 3. 2 Perkin-Oglialoro Kumarin Sentezi	11
II. 3. 3 Pechmann Kumarin Sentezi	12
II. 3. 4 Knoevenagel Kondenzasyonu Kumarin Sentezi.....	14
II. 3. 5 Houben Hoesch Kumarin Sentezi	15
II. 3. 6 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi.....	15
II. 3.7 o-Dihidroksi-3-fenilkumarinlerin Sentezi.....	15
II. 3.8 Reformatsky Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi	16
II.3.9 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörüyle 3-Metil veya 3-Fenilkumarin Sentezi	17
II. 3.10 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörüyle Kumarin Sentezi.....	17

II. 3.11 Ketokumarinlerin Sentezi	17
II.4. KUMARİNLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI.....	18
II.4.1 Kumarin Bileşiği'nin Halka Açılması Reaksiyonu.....	18
II.4.2 Kumarinlerden Makrohalkalı Eter Sentezi	19
II.4.3 Kumarinlerin Hidrolizi ve Alkillenme Reaksiyonları.....	19
II.4.4 Kumarinlerin İndirgenme Reaksiyonları	20
II.4.5 Kumarinlerin Yükseltgenme Reaksiyonları.....	20
II.4.6 Kumarinlerin Lakton Halkasının Parçalanma Reaksiyonları.....	21
II.4.7 Kumarinlerin Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları	22
II.4.8 Kumarinlerin Piroliz Reaksiyonları	22
II.4.9 Kumarinlerin Halojenlenme Reaksiyonları	22
II.4.10 Kumarinlerin Esterleşme Reaksiyonları	23
II.4.11 Kumarinlerin Diels-Alder Reaksiyonu	23
II.4.12 Kumarinlerin Grignard Reaksiyonları ve Dehidratasyonu	23
II.4.13 Kumarinlerin Fotodimerleşme Reaksiyonları.....	23
II.5 KUMARİNİN TOKSİSİTESİ.....	24
II.6 KUMARİNLERİN YAPI ANALİZİNDE KULLANILAN	
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	25
II.6.1 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	25
II.6.2 Infrared (IR) Spektroskopisi	27
II.6.3 Kütle Spektroskopisi	27
II.6.4 ¹³ C-NMR Spektroskopisi	28
II.6.5 ¹ H-NMR Spektroskopisi	28
II.6.6 Floresans Spektroskopisi	30
II.6.7 Titrimetik Metod	32
II.6.8 Kolorimetrik Metod	32
II.6.9 Kağıt Kromatografisi	32
II.6.10 Gaz Kromatografisi (GC)	32

II.7. FTALOSİYANİNLER	33
II.8. FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ METODLARI	35
II.8.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi	37
II.8.2 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanın Sentezi.....	39
II.8.3 Tetrasübstitüye Ftalosiyanın Sentezi	40
II.8.4 Oktasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi.....	44
II.8.5 Çözünebilir Ftalosiyanın Sentezi.....	46
II.8.6 Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	46
II.9 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	48
II.10 FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ	50
II.10.1 Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	50
II.10.2 Ftalosiyanın Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....	50
II.11. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ	53
II.11.1 Ftalosiyanın Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	53
II.11.1.1. Ftalosiyanda Agregasyon.....	56
II.11.2 Ftalosiyanın İnfrared Spektroskopisi.....	59
II.11.3 Ftalosiyanın ¹ H-NMR Spektroskopisi	60
II.11.4 Ftalosiyanın Kütle Spektroskopisi	60
II.11.4.1 Maldi-Toff Metodu	61
II.11.4.2 ESI Metodu	62
II.12 FTALOSİYANİNLERİN REAKSİYONLARI	62
II.12.1 Sübstitüentlerle Olan Reaksiyonlar.....	62
II.12.2 Redoks Reaksiyonları	64
II.12.3 Polimerik Reaksiyonlar.....	65
II.13 FTALOSİYANİNLERİN UYGULAMA ALANLARI	65
II.13.1 Boya	65
II.13.2 Sensör Yapımı.....	66
II.13.3 İnce Filmler	68
II.13.4 Elektrokromik Görüntüleme	68

II.13.5 Sıvı Kristal	69
II.13.6 Katalizör.....	70
II.13.7 Optik Veri Depolama.....	71
II.13.8 Elektrofotografi.....	72
II.13.9 Fotovoltaik Alet Yapımı	72
II.13.10 Moleküler Yarı İletken.....	72
II.13.11 Ftalosiyaninlerin Optik Uygulamaları	73
II.13.12 Ftalosiyaninlerin Fotodinamik Terapi’de Kullanımları	74
BÖLÜM III.....	82
III.1. DENEYSEL BÖLÜM.....	82
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	83
III.2.1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi	83
III.2.2 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin Sentezi	84
III.2.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyanin Sentezi	85
III.2.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	86
III.2.5 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi.	87
III.2.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis {3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin Sentezi	88
III.2.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis {3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	89
III.2.8 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi	90
III.2.9 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyanin Sentezi.....	91
III.2.10 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyanin Sentezi	92

III.2.11 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	93
III.2.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi	94
III.2.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Sentezi.....	95
III.2.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi	96
III.2.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Sentezi.....	97
III.2.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Sentezi.....	98
III.2.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	99
III.2.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi	100
III.2.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Sentezi	101
III.2.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Sentezi	102
III.2.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi.....	103
III.2.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi.....	104
III.2.23 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin Sentezi.	105
III.2.24 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin Sentezi	106
III.2.25 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	107
III.2.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi.....	108

III.2.27	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Sentezi	109
III.2.28	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	110
III.2.29	4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi	111
III.2.30	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Sentezi	112
III.2.31	3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi..	113
BÖLÜM IV	114
IV.1 SONUÇLAR ve TARTIŞMA	114
IV.1.1	4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1).....	114
IV.1.2	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (2)	114
IV.1.3	2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin (3)	115
IV.1.4	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (4).....	116
IV.1.5	3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (5).....	116
IV.1.6	1,8(11),15(18),22 (25)-Tetrakis {3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6)	117
IV.1.7	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis {3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7).....	118
IV.1.8	4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi (8)	118
IV.1.9	Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko (II) ftalosiyenin (9)	119
IV.1.10	Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10)	120
IV.1.11	Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (11)	120

IV.1.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Sentezi (12).....	121
IV.1.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H- kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (13)	122
IV.1.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (14)	122
IV.1.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen -7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15).....	123
IV.1.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen- 7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin (16).....	124
IV.1.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen- 7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (17).....	124
IV.1.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (18)	125
IV.1.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H- kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (19)	126
IV.1.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H- kromen-7-iloksi)]çinko metalli Ftalosiyenin (20).....	127
IV.1.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen 7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (21).....	127
IV.1.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) ftalonitril (22)	128
IV.1.23 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)- 3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin (23).....	129
IV.1.24 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)- 3,10,17,24-kloro]çinko metalli Ftalosiyenin (24)	130
IV.1.25 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)- 3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin (25).....	130
IV.1.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) ftalonitril (26)	131
IV.1.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil -2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27).....	132

IV.1.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil -2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (28)	133
IV.1.29 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29)	133
IV.1.30 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen -7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30)	134
IV.1.31 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (31)	135
BÖLÜM V	136
SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER	136
KAYNAKLAR	143
EKLER	158
Ek-1.Sentezlenmiş Bileşiklerin Spektrumları	158
Ek-2.Tez Çalışması Kapsamında Yayınlanmış Makaleler	252
ÖZGEÇMİŞ	263

ÖZET

2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Heterohalkalı bileşikler olan kumarin (2H-1-Benzopiran-2-on) ve türevleri; mantarlara karşı (antifungal), pıhtılaşmayı önleyici (antikoagülant), damar genişletici (vazodilatör), fotoduyarlaştırıcı (fotosensizer), sedatif, antimikrobiyal ve anti-HIV gibi pek çok biyolojik aktiviteye ayrıca bruselloz, yanık, romatizmal hastalıklar ve bazı kanser tedavisinde de kullanılabilen farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Besin ve kozmetik maddelerinin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. 7-Hidroksikumarin türevleri floresans özelliklerinden dolayı; lazer ve optik aydınlatma uygulamalarında da kullanılabilir.

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalı yapılardır. Bu makrohalkalılar üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıba (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik π -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulama alanlarındaki spesifiklik, Pc halkasının modifikasyonu ile, merkezdeki metalin veya ligandların değiştirilmesi ile artırılabilir.

Doktora tez çalışma konusu kapsamında periferal, non-periferal, periferal okta klor, periferal okta pozisyonlarında değişik kumarin grupları içeren orijinal çeşitli metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-Vis, ve MALDI-TOF-MS analiz metotları kullanılarak yapıları karakterize edilip aydınlatılmıştır.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF 2H-1-BENZOPYRAN-2-ON DERIVATIVES OF PHTHALOCYANINE COMPOUND

Coumarin (2H-1-benzopyran-2-on) and its derivatives have many biological activities such as antifungal, anticoagulants, vasodilator, photosensitizing, sedative, antimicrobial and anti-HIV. Some of them can be used in treatment of brucellosis, rheumatic diseases and cancer. The substances are used as additives in the production of food and cosmetics. 7-hydroxycoumarins are also used in laser and optics because of the fluorescence properties.

Phthalocyanines are aromatic macrocycles with 18π -electron comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two dimensional π -electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties, resulting in a diverse number of applications ranging from industrial (catalysts, photoconductors) to biomedical (photodynamic therapy, PDT). Thus phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behaviour. Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ bands associated with the planar heteroaromatic π -conjugation system. As a result, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. Most of the applications of phthalocyanines stem from their characteristic π -conjugation systems. Specificity in the applications of phthalocyanines can be introduced by modification of the phthalocyanine ring or by changes in the central metal or ligands.

In this PhD thesis study, original metal free and metallo phthalocyanine compounds containing coumarin groups were synthesized. The structure of the compounds were characterized with using $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-Vis and MS MALDI-TOF-mass spectroscopies..

MAY 2011

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Mehmet PIŞKİN

YENİLİK BEYANI

2H-1-BENZOPİRAN-2-ON TÜREVİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**1**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**2-4**) ftalosiyanın bileşikleri, 3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**5**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**6-7**) ftalosiyanın bileşikleri, 4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**8**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**9-11**) ftalosiyanın bileşikleri 4,5-bis(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**12**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden çinko metalli (**13**) ftalosiyanın bileşiği, 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**14**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**15-17**) ftalosiyanın bileşikleri, 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**18**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**19-21**) ftalosiyanın bileşikleri, 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**22**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**23-25**) ftalosiyanın bileşikleri, 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**26**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden metalli ve metalsiz (**27-28**) ftalosiyanın bileşikleri, 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**29**) ve bu ftalonitril türevi üzerinden indiyum asetat (**30**) ftalosiyanın bileşiği, 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**31**) bileşikleri ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup literatürlerde kayıtlı olmayan orijinal bileşiklerdir. Sentezlenip izole edilen bu orijinal bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MS MALDI-TOF kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

MAYIS 2011

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Mehmet PİŞKİN

SEMBOLLER

Å	: Angström
Ac	: Açıl Grubu
Ar	: Aril Grubu
Bu	: Bütil Grubu
C	: Karbon
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
°C	: Santigrat Derece
dk.	: Dakika
g	: Gram
Et	: Etil Grubu
Ex	: Uyarma
Em	: Emisyon
L	: Ligand
M	: Metal ya da Molarite
Me	: Metil Grubu
mL	: Mililitre
Mg	: Magnezyum
OMe	: Metoksi Grubu
n_D	: Refraktif indeks
nm	: Nanometre
OMe	: Metoksi Grubu
Pc	: Ftalosiyenin
Ph	: Fenil Grubu
Pt	: Platin
Py	: Piridin
R	: Alkil Grubu
sa.	: Saat
Sb	: Antimon
Ts	: Tosil Grubu

W	: Watt
Zn	: Çinko
π	: Pi sayısı
δ	: Kimyasal Kayma
Δ	: Isı
hv	: Fotokimyasal tepkime
<i>o-</i>	: Orto
<i>p-</i>	: Para
α	: Alfa
β	: Beta
ω	: Omega
λ	: Dalga Boyu
Δ_{stokes}	: Stokes Kayması
Φ	: Kuantum Verimi
Φ_{F}	: Floresans Kuantum Verimi
F	: Emisyon Floresans Spektrumu Altında Kalan Alan
A	: Uyarma Dalgaboyundaki Absorbansı
ΔG	: Entalpi
ϵ	: Molar Absorptivite
Φ_{T}	: Triplet Kuantum Verimi
Φ_{Δ}	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
τ_{T}	: Triplet Hal Ömrü
S₀	: Temel Hal
S₁	: Uyarılmış Hal
T₁	: Uyarılmış Triplet Hal
¹O₂	: Singlet Oksijen
³O₂	: Triplet Oksijen
ν	: Frekans
m/z	: Kütle / Yük
λ_{em}	: Emisyon Dalga Boyu
λ_{ex}	: Uyarma Dalga Boyu
μ	: Dipol Moment

KISALTMALAR

AIDS	: Sonradan Edinilen Başışıklık Sistemi Bozukluğu (Acquired Immune Deficiency Syndrome)
AcOH	: Asetik Asit
BHQ	: Benzen Halkası Oluşumu
CHCl₃	: Kloroform
D₂O	: Ağır Su (Didöteryumoksit)
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCC	: N,N-disikloheksilkarbodiimid
DCM	: Diklorometan
DDQ	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DDHQ	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-hidrokinon
DMAA	: Dimetilasetamit
DMAE	: Dimetilamino etanol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime Noktası
EM	: Emisyon
ESI	: Elektronspray İyonizasyon (Electrospray Ionization)
EtOH	: Etil Alkol
FAB	: Hızlı Atom Bombardımanı (Fast Atom Bombardment)
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidrojen klorür
HNO₃	: Nitrik asit
H₂SO₄	: Sülfürik asit

HCV	: Hepatit C Virüsü
HDA	: Hetero-Diels-Alder
HIV	: İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü (Human Immunodeficiency Virus)
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
¹H-NMR	: ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
KBr	: Potasyum bromür
KMnO₄	: Potasyum permanganat
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
LA	: Lipoik asit
LUMO	: En Düşük Bos Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MALDI-TOF	: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight
MeOH	: Metil Alkol
MS	: Kütle Spektrometresi
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MW	: Microwave (Mikrodalga)
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaOAc	: Sodyum Asetat
m-NBA	: m-Nitrobenzilalkol
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Tedavi (Photodynamic Therapy)
RCM	: Ring Closing Method
ROS	: Reaktif Oksijen Türleri (Reactive Oxygen Species)
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SIMS	: İkincil İyon Kütle Spektrometresi (Secondary Ion Mass Spectrometry)
THF	: Tetrahidrofur
TEBAC	: Trietilbenzilamonyum Klorür
TLC (İTK)	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMEDA	: Tetrametilendiamin
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi

ŞEKİLLER

	SAYFA NO
Şekil I. 1 Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on)'un Yapısı.....	1
Şekil I. 2 Metalli Ftalosiyanın'ın Moleküler Yapısı.....	2
Şekil II. 1 Kumarin ve Kromon Bileşiklerinin Temel Yapı Birimleri	6
Şekil II. 2 Bazı Kumarin Türevleri.....	7
Şekil II. 3 3-Fenilkumarin yapısı.....	7
Şekil II. 4 Benzen Halkası Üzerinden Sübstitüe Kumarin Örnekleri.....	8
Şekil II. 5 Piron Halkası Üzerinden Sübstitüe Kumarin Örnekleri	8
Şekil II. 6 Hem Benzen Halkası Hem de Piron Halkası Üzerinden Sübstitüe Kumarin Örnekleri.....	9
Şekil II. 7 Furanokumarin Türevleri.....	9
Şekil II. 8 Piranokumarin Türevleri.....	10
Şekil II. 9 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler	10
Şekil II. 10 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarin	10
Şekil II. 11 Bazı dimer kumarin örnekleri.....	11
Şekil II. 12 Perkin kumarin sentezi	11
Şekil II. 13 Perkin-Ogliialoro kumarin sentezi.....	12
Şekil II. 14 Pechmann Reaksiyonu ile 7-Hidroksikumarin Sentezi	12
Şekil II. 15 Pechmann Kumarin sentezine bir örnek	12
Şekil II. 16 7-hidroksi-4-metilkumarin sentezi	13
Şekil II. 17 7-amino-3-fenilkumarin sentezi	13
Şekil II. 18 Knoevenagel Kondenzasyonu ile kumarin sentezi.....	14
Şekil II. 19 Houben Hoesch kumarin sentezi	15
Şekil II. 20 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi.....	15
Şekil II. 21 o-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi.....	16
Şekil II. 22 Reformatsky Reaksiyonuyla Kumarinlerin Sentezi	16
Şekil II. 23 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi.....	17
Şekil II. 24 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi	17

Şekil II. 25 Ketokumarinlerin Sentezi	18
Şekil II. 26 Kumarin Halkasının Açılması	19
Şekil II. 27 6,7-Dihidroksikumarin Türevi Taç Eter Sentezi	19
Şekil II. 28 2-Metoksisinnamik asit Sentezi.....	19
Şekil II. 29 Trans-2-hidroksi- α - fenilsinnamik asit sentezi	20
Şekil II. 30 cis-2-metoksi- α -fenilsinnamik asit sentezi.....	20
Şekil II. 31 Kumarinin indirgenmesiyle dihidrokumarin sentezi	20
Şekil II. 32 Dihidroksikumarinin hidrolizi sonucu melilotik asit sentezi	20
Şekil II. 33 Helietin bileşiğinin $KMnO_4$ ile Yükseltgenmesiyle 3,3-dimetilpentan -2-onoik asit Sentezi.....	21
Şekil II. 34 Sfondinin bileşiğinin H_2O_2 ile Yükseltgenmesiyle furan 2,3-dikarboksilik asit sentezi.....	21
Şekil II. 35 Alkali Ortamda Lakton Halkasının Parçalanması Reaksiyonu Sonucu 3-metilbütanoik asit, izopentilfloroglisinol ve asetofenon eldesi	21
Şekil II. 36 Kumarin Türevlerinin Pirolyzi	22
Şekil II. 37 Kumarin Türevlerinin Bromlanması	22
Şekil II. 38 Kumarin Bileşiğinin Bromlanması.....	22
Şekil II. 39 Kumarin Türevlerinin Esterleşme Reaksiyonları	23
Şekil II. 40 Kumarinlerin Diels-Alder Reaksiyonu.....	23
Şekil II. 41 Kumarinlerin Grignard Reaksiyonu ile Dehidratasyonu	23
Şekil II. 42 Kumarinin Işınlanma Ürünleri.....	24
Şekil II. 43 Aflatoksin B_1 'in vücuttaki metabolizması	24
Şekil II. 44 Kumarin Bileşiklerinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.	26
Şekil II. 45 7-Hidroksikumarin Bileşiğinin Tautomer Yapıları	26
Şekil II.46 Kumarin Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	28
Şekil II.47 Kumarin Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu	28
Şekil II.48 Kumarin Bileşiğine ait döterokloroform ($CDCl_3$)'da kaydedilen 1H -NMR Spektrumu	29
Şekil II.49 UV Spektral Bölgede Kumarinlerin Karakteristik Floresansları (sarı, yeşil, mavi, mor)	30
Şekil II.50 Bir Molekülden Floresans ve Fosforesans Işınlarnın Yayılma Mekanizması	30

Şekil II.51 7-Hidroksi-4-metilkumarin Bilesiginin MeOH-su Çözeltisinde Floresans Spektrumuna pH Etkisi. pH: 1 (eğri a), ph: 10.5 (eğri d)	32
Şekil II.52 (A) Metalli Ftalosiyenin (MPc), (B) Metalsiz Ftalosiyenin (H ₂ Pc)	33
Şekil II.53 Ftalosiyenin Sentezi İçin Başlangıç Bileşiklerinin Yapısal Formülleri ..	36
Şekil II.54 Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi.....	37
Şekil II.55 H ₂ Pc'nin sentez şeması.....	38
Şekil II.56 Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metotları	39
Şekil II.57 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi	40
Şekil II.58 Tetrasübstitüe ftalosiyeninler	40
Şekil II.59 Tetrasübstitüye Ftalosiyenin Yapısal İzomerleri.....	41
Şekil II.60 [1,4-(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi] bileşiğinin HPLC kromatogramı.....	42
Şekil II.61 Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi.....	43
Şekil II.62 1,3-diiminoisindolinden Ftalosiyenin Sentezi	43
Şekil II.63 Ftalikanhidritden Ftalosiyenin Eldesi.....	44
Şekil II.64 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı.....	44
Şekil II.65 Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n)	45
Şekil II.66 Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n)	46
Şekil II.67 1,4- sübstitüe ftalosiyenin ve 2,3-substitüe ftalosiyeninlerin gösterimi ..	47
Şekil II.68 Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi	48
Şekil II.69 Metallo Ftalosiyeninlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.....	51
Şekil II.70 Ftalosiyenin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi.	52
Şekil II.71 Ftalosiyeninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	52
Şekil II.72 Metalsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları. (Q ve B bandları).....	54
Şekil II.73 Ftalosiyenin Molekülünde Elektronik Geçişler.....	54
Şekil II.74 Metalli, Metalsiz simetrik ve Simetrik Olmayan Ftalosiyeninlerin Simetri Türleri.....	55
Şekil II.75 Çeşitli Ftalosiyenin Türlerinin Enerji Diyagramı.....	56
Şekil II.76 PcH ₂ 'nin dodekan çözeltisinde derişime bağılı UV-vis spektrumu	58
Şekil II.77 PcH ₂ 'nin kloroformda (11 µM) farklı sıcaklıklarda 25 ve 50 °C'de elektronik soğurma spektrumu.....	58

Şekil II.78 Metalsiz ftalosiyanın 1a ve silisyum ftalosiyanın 1b'nin formülleri.....	59
Şekil II.79 MALDİ-TOFF Cihazı Ana Elemanları	61
Şekil II.80 Elektrofil aromatik süstitüsyonun makrohalkalı halka üzerinde gerçekleşmesi.	63
Şekil II.81 Ftalosiyanın makrohalkalı halkada süstitüent modifikasyonu.....	63
Şekil II.82 Ftalosiyanın periferel süstitüsyonu.....	64
Şekil II.83 Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar	65
Şekil II.84 Bir LnPc2'nin UV-Vis Spektrumu	68
Şekil II.85 Elektrokromik Özelliğe Sahip Bir Malzeme	69
Şekil II.86 NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanın	73
Şekil II.87 PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diagramı	74
Şekil II.88 PDT'de olaylar dizini	75
Şekil II.89 Hekzadeka Karboksi Ftalosiyanın Sentezi	77
Şekil II.90 Aksiyal Pozisyonunda Karboksilik Asit Grubu Taşıyan Oktafenoksi Silikon Ftalosiyanın Sentezi.....	78
Şekil II.91 Heck reaksiyonu	79
Şekil II.92 Yeni Çok Foksiyonlu Çinko Ftalosiyanınların Sentezi.....	80
Şekil II.93 Suda Çözünür Çinko Ftalosiyanın Sentezi	81
Ek IV- Şekil 1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (1) FT-IR Spektrumu	159
Ek IV- Şekil 2 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (1) ¹ H-NMR Spektrumu	160
Ek IV- Şekil 3 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanın (2) FT-IR Spektrumu	161
Ek IV- Şekil 4 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanın (2) UV-Vis Spektrumu	162
Ek IV- Şekil 5 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanın (2) Kütle Spektrumu	163
Ek IV- Şekil 6 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyanın (3) FT-IR Spektrumu.....	164

Ek IV- Şekil 7 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin (3) UV-Vis Spektrumu	165
Ek IV- Şekil 8 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin (3) Kütle Spektrumu	166
Ek IV- Şekil 9 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4) FT-IR Spektrumu	167
Ek IV- Şekil 10 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4) UV-Vis Spektrumu	168
Ek IV- Şekil 11 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4) Kütle Spektrumu	169
Ek IV- Şekil 12 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (5) FT-IR Spektrumu	170
Ek IV- Şekil 13 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (5) ¹ H-NMR Spektrumu	171
Ek IV- Şekil 14 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6) FT-IR Spektrumu	172
Ek IV- Şekil 15 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6) UV-Vis Spektrumu	173
Ek IV- Şekil 16 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6) Kütle Spektrumu	174
Ek IV- Şekil 17 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7) FT-IR Spektrumu	175
Ek IV- Şekil 18 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7) UV-Vis Spektrumu	176

Ek IV- Şekil 19 11,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7) Kütle Spektrumu	177
Ek IV- Şekil 20 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]ftalonitril'in (8) FT-IR Spektrumu	178
Ek IV- Şekil 21 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]ftalonitril'in (8) ¹ H-NMR Spektrumu.....	179
Ek IV- Şekil 22 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]ftalonitril'in (8) Kütle Spektrumu	180
Ek IV- Şekil 23 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9) FT-IR Spektrumu.....	181
Ek IV- Şekil 24 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9) UV-Vis Spektrumu	182
Ek IV- Şekil 25 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9) Kütle Spektrumu.....	183
Ek IV- Şekil 26 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10) FT-IR Spektrumu.....	184
Ek IV- Şekil 27 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10) UV-Vis Spektrumu	185
Ek IV- Şekil 28 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10) Kütle Spektrumu.....	186
Ek IV- Şekil 29 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro} Metalsiz Ftalosiyenin (11) FT-IR Spektrumu.....	187
Ek IV- Şekil 30 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro} Metalsiz Ftalosiyenin (11) UV-Vis Spektrumu.....	188

Ek IV- Şekil 31	Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro} Metalsiz Ftalosiyenin (11) Kütle Spektrumu.....	189
Ek IV- Şekil 32	4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi] ftalonitril'in(12) FT-IR Spektrumu.....	190
Ek IV- Şekil 33	4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi] ftalonitril'in(12) ¹ H-NMR Spektrumu.....	191
Ek IV- Şekil 34	4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi] ftalonitril'in (12) Kütle Spektrumu.....	192
Ek IV- Şekil 35	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} çinko Ftalosiyenin (13) FT-IR Spektrumu.....	193
Ek IV- Şekil 36	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} çinko Ftalosiyenin (13) UV-Vis Spektrumu.....	194
Ek IV- Şekil 37	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} çinko Ftalosiyenin (13) Kütle Spektrumu.....	195
Ek IV- Şekil 38	4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (14) FT-IR Spektrumu.....	196
Ek IV- Şekil 39	4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (14) ¹ H-NMR Spektrumu.....	197
Ek IV- Şekil 40.	4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (14) Kütle Spektrumu.....	198
Ek IV- Şekil 41	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H- kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15) FT-IR Spektrumu.....	199
Ek IV- Şekil 42	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H- kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15) ¹ H-NMR Spektrumu.....	200
Ek IV- Şekil 43	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H- kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15) UV-Vis Spektrumu.....	201

Ek IV- Şekil 44	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (15)	
	Kütle Spektrumu	202
Ek IV- Şekil 45	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (16)	
	FT-IR Spektrumu	203
Ek IV- Şekil 46	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (16)	
	UV-Vis Spektrumu	204
Ek IV- Şekil 47	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (16)	
	Kütle Spektrumu	205
Ek IV- Şekil 48	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (17)	
	FT-IR Spektrumu	206
Ek IV- Şekil 49	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (17)	
	UV-Vis Spektrumu	207
Ek IV- Şekil 50	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (17)	
	Kütle Spektrumu	208
Ek IV- Şekil 51	3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (18) FT-IR Spektrumu	209
Ek IV- Şekil 52	3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (18) ¹ H-NMR Spektrumu	210
Ek IV- Şekil 53	3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (18) Kütle Spektrumu	211
Ek IV- Şekil 54	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (19)	
	FT-IR Spektrumu	212
Ek IV- Şekil 55	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (19)	
	¹ H-NMR Spektrumu	213

Ek IV- Şekil 56	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (19) UV-Vis Spektrumu	214
Ek IV- Şekil 57	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (19) Kütle Spektrumu	215
Ek IV- Şekil 58	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (20) FT-IR Spektrumu	216
Ek IV- Şekil 59	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (20) UV-Vis Spektrumu	217
Ek IV- Şekil 60	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin (20) Kütle Spektrumu	218
Ek IV- Şekil 61	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (21) FT-IR Spektrumu	219
Ek IV- Şekil 62	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (21) UV-Vis Spektrumu	220
Ek IV- Şekil 63	1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (21) Kütle Spektrumu	221
Ek IV- Şekil 64	4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) ftalonitril'in (22) FT-IR Spektrumu	222
Ek IV- Şekil 65	4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) ftalonitril'in (22) ¹ H-NMR Spektrumu	223
Ek IV- Şekil 66	4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) ftalonitril'in (22) Kütle Spektrumu	224
Ek IV- Şekil 67	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro] indiyum asetat Ftalosiyanin (23) FT-IR Spektrumu	225

Ek IV- Şekil 68	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro] indiyum asetat Ftalosiyenin (23) ¹ H-NMR Spektrumu	226
Ek IV- Şekil 69	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro] indiyum asetat Ftalosiyenin (23) UV-Vis Spektrumu	227
Ek IV- Şekil 70	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro] indiyum asetat Ftalosiyenin (23) Kütle Spektrumu	228
Ek IV- Şekil 71	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin (24) FT-IR Spektrumu	229
Ek IV- Şekil 72	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin (24) UV-Vis Spektrumu	230
Ek IV- Şekil 73	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]çinko metalli Ftalosiyenin (24) Kütle Spektrumu	231
Ek IV- Şekil 74	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin (25) FT-IR Spektrumu	232
Ek IV- Şekil 75	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin (25) UV-Vis Spektrumu	233
Ek IV- Şekil 76	Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi) -3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin (25) Kütle Spektrumu	234
Ek IV- Şekil 77	4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (26) FT-IR Spektrumu	235
Ek IV- Şekil 78	4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (26) ¹ H-NMR Spektrumu	236
Ek IV- Şekil 79	4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (26) Kütle Spektrumu	237

Ek IV- Şekil 80	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) FT-IR Spektrumu	238
Ek IV- Şekil 81	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) ¹ H-NMR Spektrumu	239
Ek IV- Şekil 82	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) UV-Vis Spektrumu	240
Ek IV- Şekil 83	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) Kütle Spektrumu	241
Ek IV- Şekil 84	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (28) FT-IR Spektrumu	242
Ek IV- Şekil 85	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (28) UV-Vis Spektrumu	243
Ek IV- Şekil 86	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (28) Kütle Spektrumu	244
Ek IV- Şekil 87	4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (29) FT-IR Spektrumu	245
Ek IV- Şekil 88	4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (29) ¹ H-NMR Spektrumu	246
Ek IV- Şekil 89	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30) FT-IR Spektrumu	247
Ek IV- Şekil 90	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30) UV-Vis Spektrumu	248
Ek IV- Şekil 91	2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30) Kütle Spektrumu	249

Ek IV- Şekil 92 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in	
(31) FT-IR Spektrum	250
Ek IV- Şekil 93 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in	
(31) ¹ H-NMR Spektrumu	251

TABLolar

SAYFA NO

Tablo III.1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (1) Deneysel Sonuçları.....	83
Tablo III.2 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (2) Deneysel Sonuçları.....	84
Tablo III.3 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin (3) Deneysel Sonuçları.....	85
Tablo III.4 2,9 (10),16(17),23(24)-Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4) Deneysel Sonuçları.....	86
Tablo III.5 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (5) Deneysel Sonuçları.....	87
Tablo III.6 1,8(11),15(18),22 (25)-Tetrakis {3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso- 2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6) Deneysel Sonuçları.....	88
Tablo III.7 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H -kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7) Deneysel Sonuçları.....	89
Tablo III.8 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi] ftalonitril'in (8) Deneysel Sonuçları.....	90
Tablo III.9 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]- 3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9) Deneysel Sonuçları.....	91
Tablo III.10 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen- 7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10) Deneysel Sonuçları.....	92
Tablo III.11 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]- 3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin (11) Deneysel Sonuçları.....	93
Tablo III.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril'in (12) Deneysel Sonuçları.....	94
Tablo III.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)- 2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (13) Deneysel Sonuçları.....	95

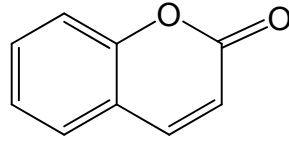
Tablo III.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (14)	
Deneyisel Sonuçları.....	96
Tablo III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15)	
Deneyisel Sonuçları	97
Tablo III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin (16)	
Deneyisel Sonuçları	98
Tablo III.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (17)	
Deneyisel Sonuçları	99
Tablo III.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (18) Deneyisel Sonuçları.....	100
Tablo III.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (19)	
Deneyisel Sonuçları	101
Tablo III.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin (20)	
Deneyisel Sonuçları	102
Tablo III.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (21) Deneyisel Sonuçları	103
Tablo III.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (22) Deneyisel Sonuçları.....	104
Tablo III.23 Tetrakis{2,9,16,23-[3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi]3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (23)	
Deneyisel Sonuçları	105
Tablo III.24 Tetrakis{2,9,16,23-[(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (24) Deneyisel Sonuçları	106
Tablo III.25 Tetrakis{2,9,16,23-[(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin (25) Deneyisel Sonuçları	107
Tablo III.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (26) Deneyisel Sonuçları.....	108

Tablo III.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) Deneyisel Sonuçları	109
Tablo III.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (28) Deneyisel Sonuçları.....	110
Tablo III.29 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (29) Deneyisel Sonuçları	111
Tablo III.30 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30) Deneyisel Sonuçları	112
Tablo III.31 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in (31) Deneyisel Sonuçları	113

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), benzen çekirdeğiyle α -piran halkasının birleşmesi sonucu, benzopiranlar olarak bilinen heterosiklik bileşiklerin sınıfını temsil ederler [1].



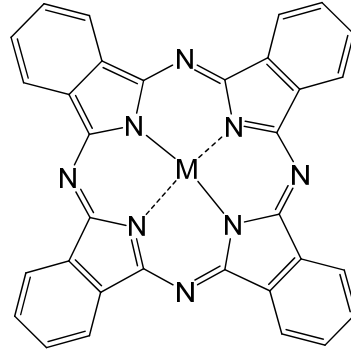
Kumarin
(2H-1-benzopiran-2-on)

Şekil I.1 Kumarin (2H-1-benzopiran-2-on)'un Yapısı

Kumarinler, sentetik kimyada geniş kullanım alanı olan ve biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir [2]. Kumarin doğal ürünlerin büyük bir bölümünde glikoziti (melilotosit) halinde bulunmaktadır. Genellikle bitki materyalinden izole edilir. Saf haldeyken beyaz kristal katıdır, vanilya aromalı kokusu vardır. 1876'dan bu yana ticari bir ürün olarak parfümlere, sabunlara ve deterjanlara koku vermek için kullanılmaktadır [3].

Kumarin iskeletinin 3. pozisyonuna fenil grubunun yerleşmesiyle oluşan bazı 3-fenilkumarin türevlerinin kuvvetli antioksidan ve östrojen aktiviteye sahip oldukları ve ağartıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir [4]. Bazı 4-fenil kumarin türevlerinin de güçlü anti-hepatit C aktivitesi gösterdiği bulunmuştur. Bu bileşiklerin bazıları bitkilerden bazıları da sentetik olarak elde edilebilir [5].

Halkalı yapıya ve aromatik 18 π elektron sistemine sahip ftalosiyanimler(Pcs), yapılarındaki şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı, oldukça kararlı ve genellikle mavi-yeşil renkli makrohalkalı bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin halka merkezinde metal olmayan türleri olduğu gibi, merkezde 70'den fazla, farklı metal içeren türleri de vardır [6].



Şekil I.2 Metalli Ftalosiyenin'in Moleküler Yapısı

Bu doktora tez çalışmasında, çok geniş uygulama alanlarına sahip ftalosiyaninlerin, 7-oksikumarin türevleriyle modifiye edilerek literatüre orjinal ftalosiyaninlerin kazandırılması amaçlanmıştır.

Doktora tez çalışması kumarin ve ftalosiyanin olmak üzere, iki ana konuyu içine alan bileşiklerin, sentezini ve karakterizasyonunu kapsamaktadır.

“2H-1-benzopiran-2-on Türevi Bazı Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” isimli tez çalışma konusunun **ilk döneminde**, 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril bileşiği, 4-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)kumarin ve K_2CO_3 'ün DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi, sonra bu başlangıç bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyanin sentezlendi. Metalli ftalosiyaninler, aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin kobalt(II) asetat ve çinko(II) asetat dihidrat tuzlarıyla tetramerizasyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyaninler çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **İkinci döneminde**; literatüre uygun 3-nitroftalonitril sentezlendi. Sonra 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril bileşiği; 3-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)kumarin ve K_2CO_3 'ün DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi ve sonrasında bu başlangıç bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyanin sentezlendi. Çinko(II) metalli ftalosiyanin ise aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin çinko(II) asetatla reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyaninler çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Üçüncü döneminde**; 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen literatüre uygun olarak sentezlenip kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği, 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)kumarin, K_2CO_3 ve DMF ile

nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Bu reaksiyondan 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ve 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril karışımı elde edildi. Karışım kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak, nitril bileşikleri birbirinden ayrıldı. 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyenin sentezlendi. Metalli ftalosiyeninler aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin indiyum(III) asetat ve çinko(II) asetat dihidrat tuzlarıyla tetramerizasyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyeninler çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. Ayrıca 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril üzerinden 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta çinko(II) asetat dihidrat tuzu kullanılarak çinko(II) metalli ftalosiyenin de sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyenin farklı organik çözücülerde defalarca yıkanarak ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Dördüncü dönemde;** 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği, 4-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin ve K_2CO_3 'ın DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi ve sonrasında bu başlangıç bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyenin sentezlendi. Metalli ftalosiyeninler ise aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin indiyum(III) asetat ve çinko(II) asetat dihidrat tuzlarıyla tetramerizasyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyeninler çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Beşinci dönemde;** 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği, 3-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin ve K_2CO_3 'ın DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi ve sonrasında bu başlangıç bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyenin sentezlendi. Metalli ftalosiyeninler ise aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin indiyum(III) asetat ve çinko(II) asetat dihidrat tuzlarıyla tetramerizasyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyeninler çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Altıncı dönemde;** 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği, 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin, K_2CO_3 ve DMF ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Reaksiyon (1:1)

stokiyometrik oranıyla çalışıldığında 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, (1:2) stokiyometrik oranıyla çalışıldığında 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği sentezlenip izole edildi. 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyanın sentezlendi. Metalli ftalosiyanınlar aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin indiyum(III) asetat ve çinko(II) asetat tuzlarıyla tetramerizasyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanınlar çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Yedinci dönemde,** 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği ile metal tuzu kullanmadan 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta metalsiz ftalosiyanın sentezlendi. İndiyum(III) asetat metalli ftalosiyanın; aynı şartlar altında başlangıç bileşiğinin indiyum(III) asetatla reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanınlar çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği, 4-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-fenil-4-metilkumarinle ve K_2CO_3 'ın DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi. Sonra bu başlangıç bileşiği, indiyum(III) asetat tuzu kullanılarak 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde yüksek sıcaklıkta indiyum(III) asetat metalli ftalosiyanın sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanın çeşitli organik çözücülerle defalarca yıkanıp ardından kolon kromatografisi yöntemi kullanarak saflaştırıldı. **Sekizinci dönemde,** 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği, 3-nitroftalonitril, 7-hidroksi-3-fenil-4-metilkumarin ve K_2CO_3 'ın DMF içinde nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edildi. Başlangıç bileşikler kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırıldı. Saflaştırılan başlangıç bileşiklerinin yapıları FT-IR, UV-VIS, MS-MALDI-TOF, 1H -NMR, analiz metodları kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları ise FT-IR, UV-VIS ve MS-MALDI-TOF analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bileşiklerin floresans özellikleri ise floresans spektroskopisi cihazı kullanılarak incelendi.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. KUMARİNLER

Kumarin, karakteristik bir kokusu olan gyanaya (guiana) özdeş tonka fasülyesi ağacından doğal yolla elde edilen, bir bitki alkaloididir. Kökü coumaraou'dan gelmektedir, kaynağı ise melilotus alba'dır. En çok vanilyaya benzeyen kokusuyla tanınır [7].

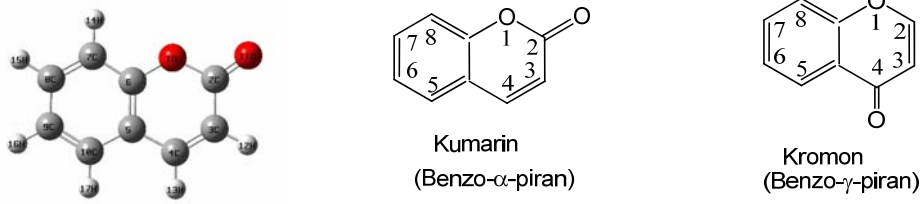
Tonka fasülyesi, akasya, lavanta, lovage, sarıyonca, geyikdili, woodruff, kayısı, çilek, kiraz ve tarçını kapsayan pek çok bitkinin meyve, kabuk, gövde, yaprak ve dallarında, yeşil çayda bulunan doğal bir üründür. Özellikle tonka fasülyesinde, Greminea ve orkide de oldukça fazla miktarda bulunur. Doğal yollarla oluşan kumarinler 800'ün üzerinde bitki türünden, çeşitli mikroorganizmalardan izole edilmişlerdir ve bugüne kadar 1000'in üzerinde kumarin türevi tanımlanmıştır [7].

Doğal yollarla eldesi büyük oranda tonka fasülyesinden sağlanırken, sentetik olarak endüstriyel üretimi çoğunlukla salisaldehitten yapılmaktadır [7].

1820'lerde keşfedilmiştir, 1868'den itibaren kokusu nedeniyle, parfümlerin esansiyel yağlarında; kişisel bakım ve temizlik ürünlerinde (banyo sabunu, diş macunu, saç bakım ürünleri, güneş koruyucusu) koku sabitleyici olarak kullanılır. Tütün ürünlerinde doğal tat ve aromayı sabitleyici olarak, pek çok endüstriyel ürünlerde (kauçuk, plastik madde ve boya gibi) istenmeyen kokuları gidermek için kullanılmaktadır. Ayrıca gıda ve içecek sanayiinde hoş kokusu nedeniyle tatlandırıcı olarak bir dönem kullanılmış olsa da, hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğundan dolayı, bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir [9]. 7-hidroksikumarinden türeyen bileşikler florogenik enzimler için substrat olarak kullanılır [4]. Kumarinlerin belki de en tanınmış kullanım alanları, kanama zamanı

üzerindeki antikoagülan etkileridir. Bazı kumarin türevleri ticari olarak oral antikoagülan olarak satılmaktadır. Antikoagülan etkilerine [17,18] ilaveten, antibiyotik [19] ve antikanser [20] etkileri nedeniyle de kumarinler birçok biyoloji ve ilaç araştırmalarında kullanılmaktadır. Önemli bir biyoaktivite gücüne sahip olması nedeniyle, son yıllarda etkili farmakolojik değeri olan yeni tür kumarin türevleri sentezlenmektedir [21,22]. Kumarinin önemli bir türevi olan 4-hidroksikumarin ise K vitamininin antagonisti olan warfarin ve dikumarolun öncül maddesidir [4]. Aminometilkumarinasetik asit (AMCA) floresan özelliindedir, antikorların belirlenmesinde ve çeşitli bitki ve hayvanlardan elde edilmiş protein veya glikoprotein moleküllerin boyanmasında kullanılmaktadır [4].

Benzopiranlar, piron halkasının benzen halkası ile kondenzasyonu sonucu meydana gelen heterosiklik bileşiklerdir. Benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun pozisyonuna göre bu bileşikler iki ana gruba ayrılır: Bunlardan birincisi benzo- α -piron (kumarin veya 2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri ise benzo- γ -piron (kromon veya 4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir.



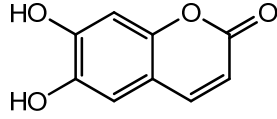
Şekil II.1 Kumarin ve Kromon Bileşiklerinin Temel Yapı Birimleri

Molekül ağırlığı 146,15 g/mol olan kumarin, parlak, beyaz kristal yapılı bir maddedir. Erime noktası 68-70 °C ve kaynama noktası 297-299 °C dir. Kumarin kloroformda çözüldüğünde UVde 272 nm de maksimum absorpsiyon gösterir. Etanol, kloroform, dietileter ve yağlarda kolay çözünür, kaynar suda az ve 20 °C deki suda çok az çözünmektedir.

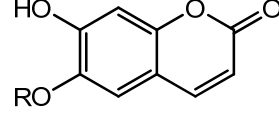
Kumarin ve kumarin türevleri genellikle bitkilerde tek başlarına veya kombine halde bulunmaktadır. Bu tür bileşikler farklı biyolojik aktiviteler göstermesi nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmış doğal bileşiklerdir [7].

Kumarin serbest halde ilk defa 1820 yılında Vogel tarafından tonka baklası (tonquin bean) adı verilen ve Güney Amerika'da yetişen fabaceae familyasından dipteryx odorata (coumarouna odorata) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarından izole edilmiştir. Bileşik ilk defa bu bitkiden izole edildiğinden, bitkinin cins adına dayanılarak "kumarin" adı verilmiştir. Kumarin bileşiğinin

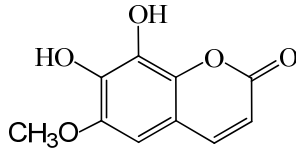
kimyasal yapısı Strecker (1867) ve Fitting (1870) tarafından aydınlatılmıştır [7,8]. Bugün tonka baklası dışında, yaklaşık 600 cins bitkiden kumarin türevleri elde edilmiştir. Örneğin; eskületin (6,7-dihidroksikumarin) ve fraksetin (7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin) gibi doğal bileşikler, bazı bitkilerin çiçeklerinde serbest veya



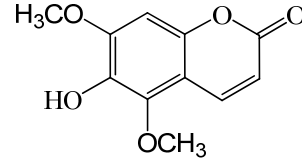
Eskületin (6,7-dihidroksikumarin)



7-Hidroksi-6-metoksikumarin (Skopoletin)



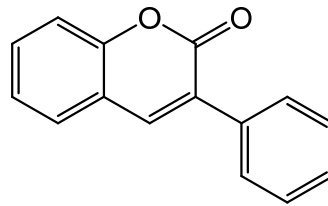
7,8-Dihidroksi-6-metoksikumarin (Fraksetin)



6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

Şekil II. 2 Bazı Kumarin Türevleri

glikozidleri halinde bulunurlar. Bu bileşiklere ilave olarak piron halkası üzerinde fenil grubu bulunan 3 ve/veya 4-fenilkumarin türevlerinin de bitki bünyesinde sentezlendikleri ve bunların antioksidan özellik gösterdikleri bilinmektedir [9]. Kumarin iskeletinin 3. pozisyonuna fenil grubunun yerleşmesiyle oluşan bazı 3-fenilkumarin türevlerinin kuvvetli antioksidan ve östrojen aktiviteye sahip oldukları ve ağartıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu bileşiklerin bazıları bitkilerden de sentetik olarak elde edilebilir [10]. 3-fenil kumarinlerin bitkiler üzerindeki etkileri araştırıldığında, bunların bitki filizlenmesini inhibe ettiği saptanmıştır [11].



Şekil II. 3 3-Fenilkumarin yapısı

Kumarin renksiz bileşik olmasına rağmen, kumarin halkasına takılan süstitüentler, kumarinleri renkli yapmakta ve onlara çok güçlü floresans özellik kazandırmaktadır. Son zamanlarda sentezleri yapılan yeni tür kumarin türevlerinin floresans özelliklerine ilişkin çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir [12,13,14].

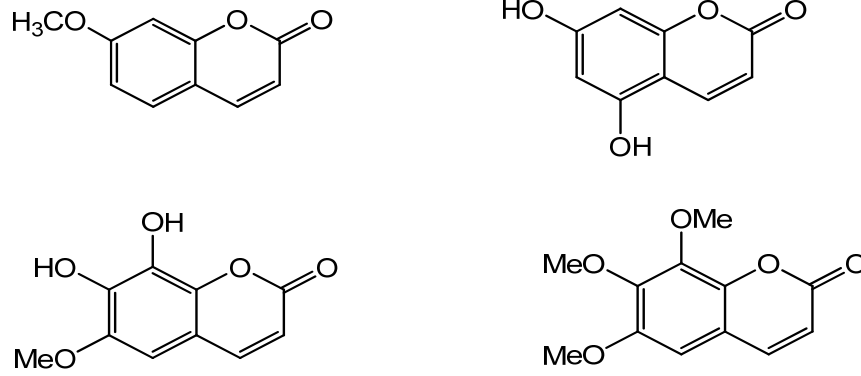
Floresans özellikleri yanında kumarinlerin luminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır [15]. Kumarin ve türevleri görünür bölge aralığında floresans gösterdiklerinden lazer boylarında ve organik ışık yayan diotlarda (LEDs)

kullanılmaktadır. Kumarinlerin fotofiziksel çalışmalarına 1940'larda başlanmıştır [8]. 1950'li yılların sonlarında Wheelock kumarin molekülündeki substitusyonun floresans bandını kaydırıldığını göstermiştir.

II.2. KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

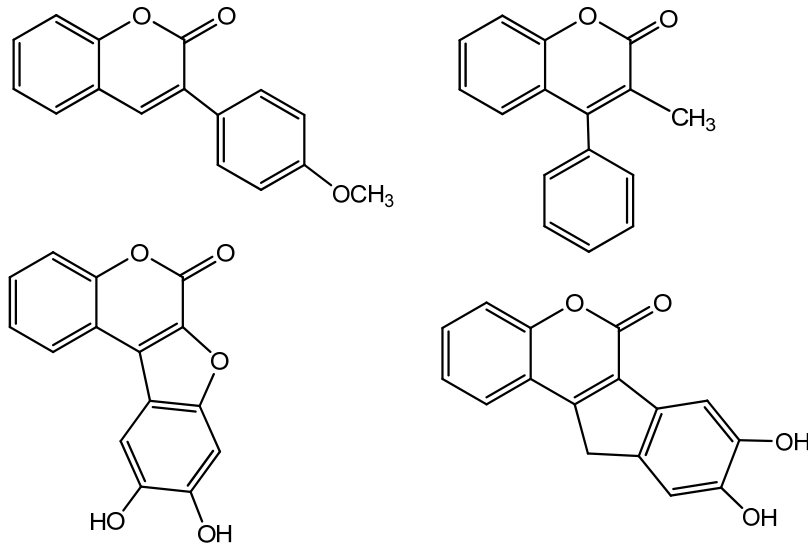
Kumarin türevleri başlıca altı sınıfta toplanabilir:

1) Benzen halkası üzerinden süstitüe kumarinler.



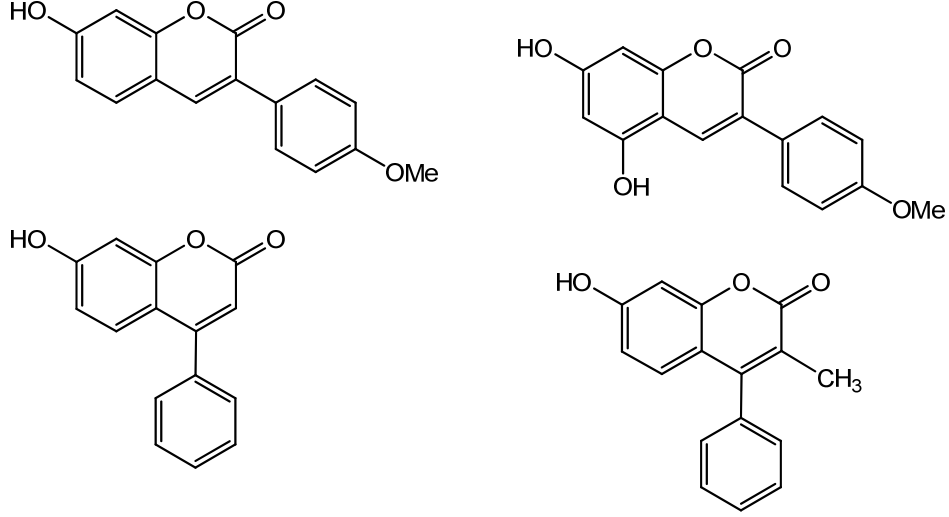
Şekil II. 4 Benzen halkası üzerinden süstitüe kumarin örnekleri

2) Piron halkası üzerinden süstitüe kumarinler.



Şekil II.5 Piron halkası üzerinden süstitüe kumarin örnekleri

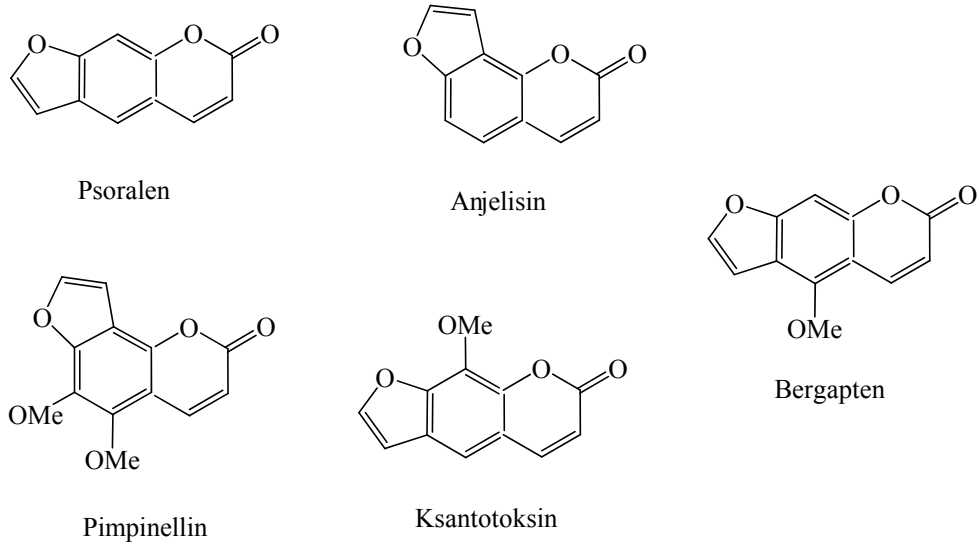
3) Hem benzen halkası hem de piron halkası üzerinden süstitüe kumarinler.



Şekil II. 6 Hem benzen halkası hem de piron halkası üzerinden süstitüe kumarin örnekleri

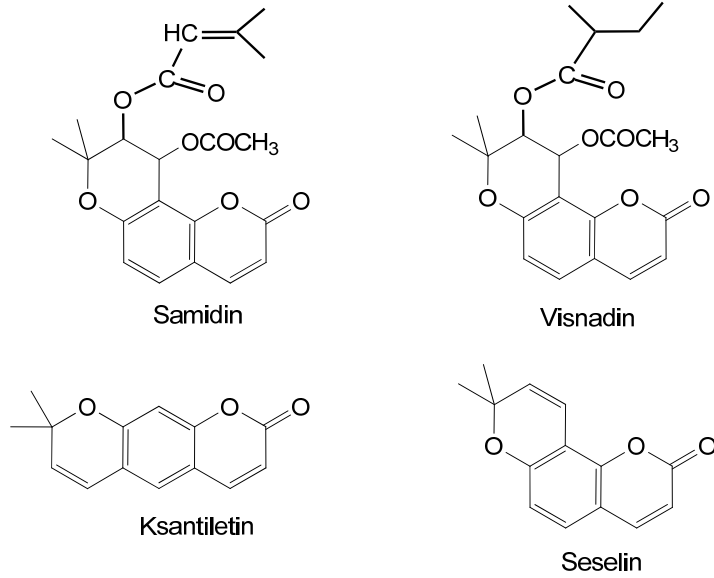
4) Benzen halkasına halkalı yapıların kondensasyonu sonucu meydana gelen kumarinler.

Furan halkasının 2. ve 3. karbon atomlarının kumarinin benzen halkasının 6. ve 7.karbon atomlarına kondense olmasıyla meydana gelen kumarin türevleri bitki hücresinde sentezlenmektedir. Furan halkasının bağlanışına göre angelisin (7,8) veya psoralen (6,7) tipi olarak ikiye ayrılır [16].



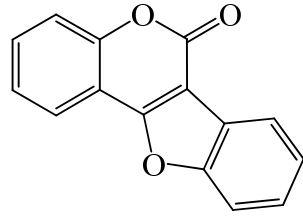
Şekil II.7 Furanokumarin Türevleri

Piran halkasının kumarinin benzen halkasına kondensasyonuna göre ksantiletin tipi (6,7 piranokumarin) ve seselin tipi (7,8 piranokumarin) olarak farklılık gösterir. Samidin, visnadin, ksantiletin ve seselin bileşikleri piranokumarin türevleridir. Piranokumarinlerin bazıları sentetik olarak da elde edilmiştir [16].

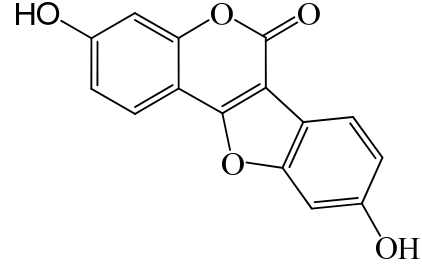


Şekil II. 8 Piranokumarin türevleri

5) Piron halkasına halkalı yapıların kondensasyonu sonucu meydana gelen Kumarinler.

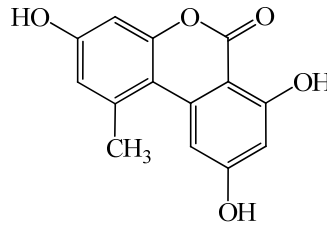


Kumestan



Kumestrol

Şekil II. 9 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarinler

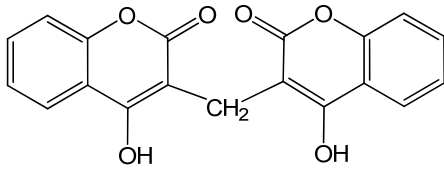


Aeterniyol

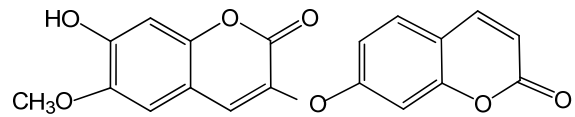
Şekil II. 10 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu ile Meydana Gelen Kumarin

6) Dimer kumarinler

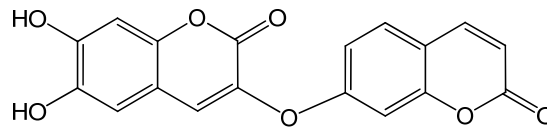
İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonlarındaki aktif karbon atomlarının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevi bileşikler meydana gelmektedir. Dimer kumarinlere örnek olarak kumarol (3,3'-metilenbis-4-hidroksikumarin) ve dafnoretin (6-metoksi-7-hidroksi-3,7'-dikumarileter) bileşikleri verilebilir [17].



Bishidroksikumarin (Dikumarol)



Dafnoretin



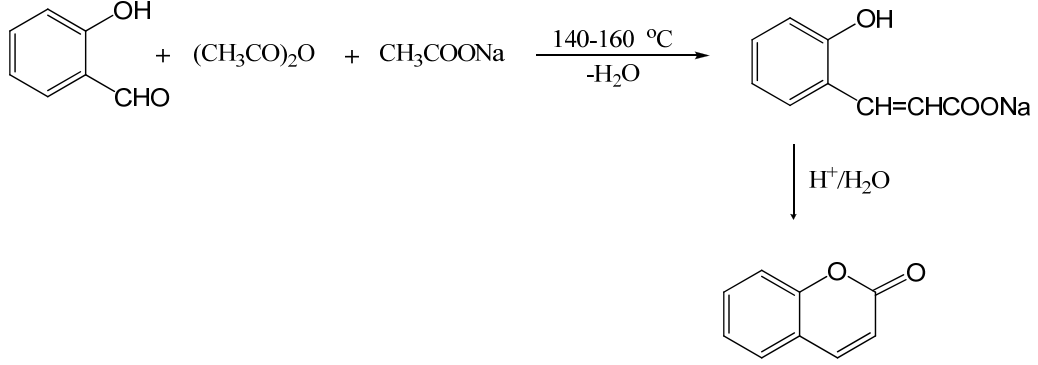
Demetildafnoretin

Şekil II. 11 Bazı dimer kumarin örnekleri

II. 3. KUMARİNLERİN SENTEZ METOTLARI

II. 3. 1 Perkin Kumarin Sentezi

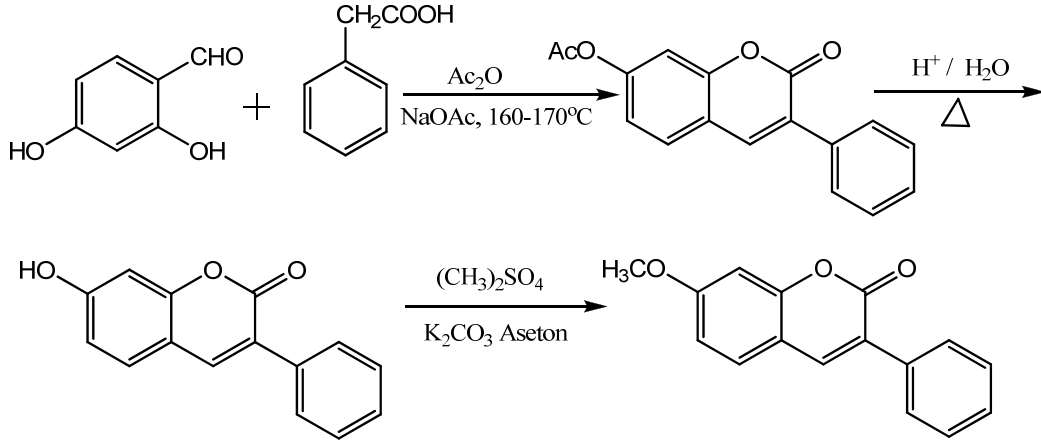
Fenilasetikasit, farklı süstitüe fenilasetikasit, fenoksiasetikasit, salisilaldehitte ayrı ayrı NaOAc, Ac₂O karışımıyla 160-170°C'de 4-6 saat ısıtılarak karıştırılırsa, 3-arilkumarin türevleri sentezlenir [7].



Şekil II. 12 Perkin kumarin sentezi

II. 3. 2 Perkin-Oglialoro Kumarin Sentezi

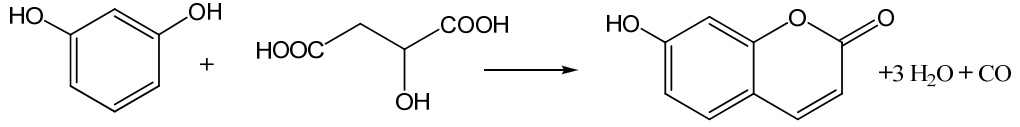
Perkin sentezine benzer bir prosedür ile yürüyen bu sentez metodu ile 7-alkoksi-3-fenilkumarinler sentezlenebilirler. Bu metot rezorsilaldehitin fenilasetikasit ile baz katalizli kondenzasyonunu ve daha sonra elde edilen ara ürünün hidrolizini ve hidroksil grubunun alkilasyonunu içerir [18,19,20].



Şekil II. 13 Perkin-Oglialoro kumarin sentezi

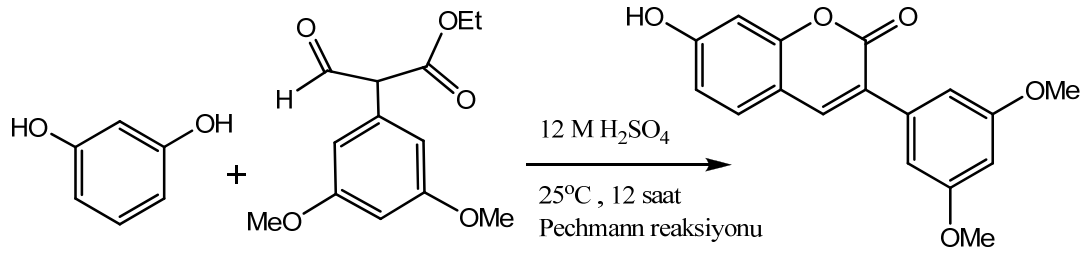
II. 3. 3 Pechmann Kumarin Sentezi

Pechmann derişik sülfürik asit varlığında fenol ve malik asit karışımını ısıtarak bir kumarin türevi elde etmiştir. Katalizör olarak H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ gibi mineral asitleri ve ZnCl₂, FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄, AlCl₃ gibi Lewis asitleri kullanılır. Bu metodunda uygulanabilirliği kısıtlıdır çünkü pek çok süstitüe fenol bu reaksiyonu vermemektedir [7].



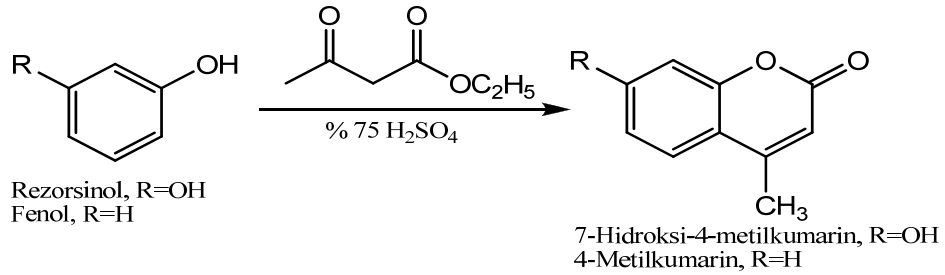
Şekil II. 14 Pechmann Reaksiyonu ile 7-hidroksikumarin Sentezi

Salisilaldehit türevi bir bileşikten çıkılarak Perkin reaksiyonu ile elde edilebilen kumarin bileşiklerini Pechmann reaksiyonu ile de elde etmek mümkündür. [14b,20,21]. Örneğin 7-hidroksi-3-(3',5'-dimetoksifenil)kumarin bileşiği hem Perkin hem de Pechmann reaksiyonu ile elde edilebilir [20].



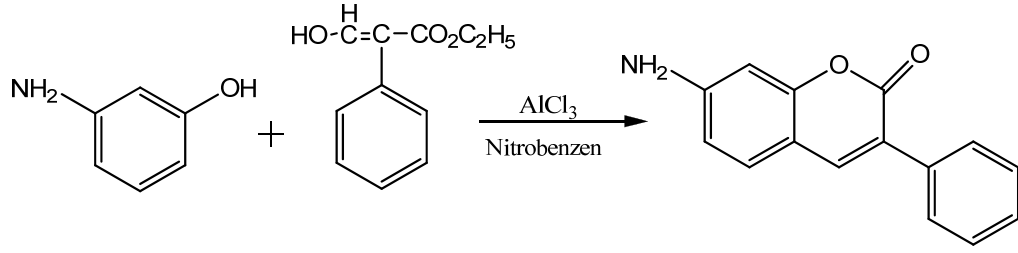
Şekil II. 15 Pechmann kumarin sentezine bir örnek

Rezorsinol'ün %75'lik sülfürik asit ve etilasetoasetat ile muamelesinden %96 verimle 7-hidroksi4-metilkumarin sentezlenir. Fenol, etilasetoasetat ve kondensasyon ajanı ile %2 verimle 4-metilkumarin oluşur. Pechmann reaksiyonunda sert asitler reaksiyonu ters yönlendirebilir [22].



Şekil II. 16 7-hidroksi-4-metilkumarin sentezi

Etil-3-hidroksi-2-fenilakrilat, susuz $AlCl_3$ içeren kaynayan 1,2-diklorobenzen veya nitrobenzen içindeki m-aminofenole yavaş bir şekilde eklenir. Kısa sürede 7-amino-3-fenilkumarin elde edilir [19].



Şekil II. 17 7-amino-3-fenilkumarin sentezi

Yapılan çalışmalarda, fenolün m-pozisyonunda elektron verici gruplar (-CH₃, -OH, -OCH₃, -NH₂) reaksiyonu kolaylaştırırken, elektron çekici gruplar (-NO₂, -SO₃H, -COOH, -COOCH₃, -CHO) reaksiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu grupların azalan etkinlik sırası aşağıda verilmiştir: CN>CHO>SO₃H>COCH₃>NO₂>COOH>COOCH₃

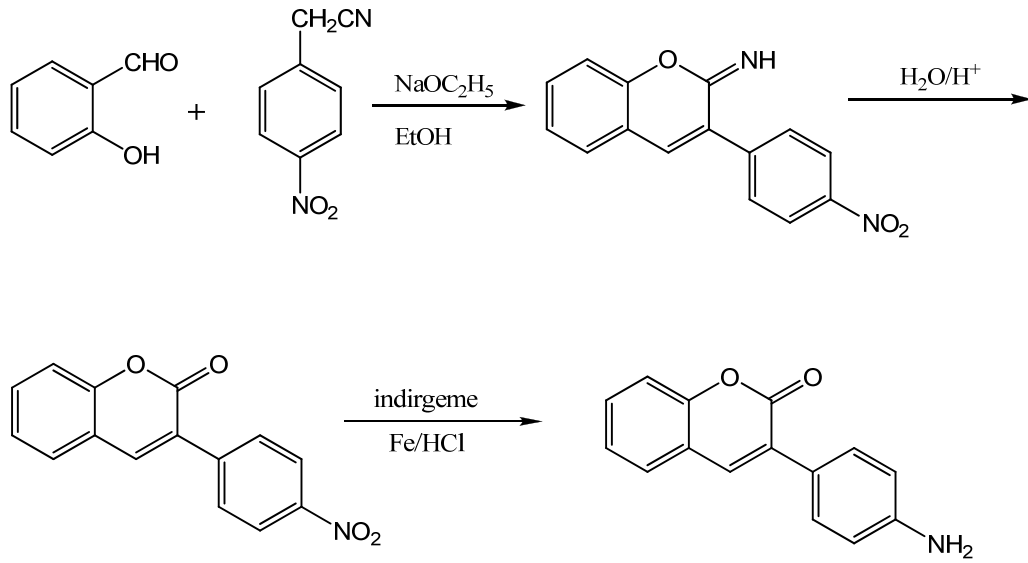
Fenolün m-pozisyonuna bağlanan grubun, p-pozisyonundaki karbonla önemli bir ilişkisi vardır. Buradaki grubun elektron vermesi veya çekmesiyle reaksiyon kolay ya da zor olmaktadır [23].

Rezorsinolün yapısına baktığımızda yine meta etkisi görülmektedir. Yani 1 pozisyonunda bulunan -OH grubu 4 pozisyonundaki karbona elektron vererek kumarin kondenzasyonunu oldukça kolaylaştırır. 4 pozisyonundaki bu aktivasyon oldukça büyüktür ki 2 veya 6 pozisyonlarında elektron çeken bir grubun bulunması bu gücü azaltmaz [23].

Çeşitli basit alkil gruplu α -süstitüentli asetoasetatların reaksiyonları nasıl etkiledikleri zaman zaman araştırılmıştır. Rezorsinol, pirogallol, orsinol ve α -naftol gibi reaktif fenollerle kullanılan esterlerlerdeki süstitüentlerin etkisiyle daha kolay veya daha zor kumarin elde edilmiştir. m-krezol durumunda süstitüe olmamış ester kumarin verir ama ester molekülündeki α -süstitüentlerin etkisiyle verim düşmeye başlar. α -allil asetoasetat kolayca m-krezolle reaksiyon verir. Daha az reaktif fenoller durumunda, süstitüe olmamış asetoasetat zayıf verimlerde kumarin verirler. α -alkil eklendiğinde kumarin oluşumu azalma yönüne kayar [23].

II. 3.4 Knoevenagel Kondenzasyonu Kumarin Sentezi

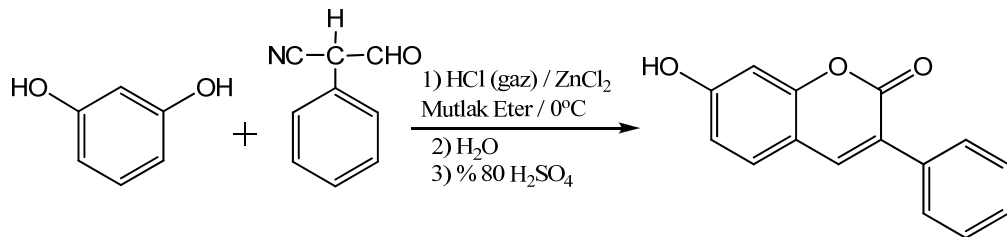
Perkin sentezi ile elde edilemeyen kumarinlerin sentezinde bu yöntem kullanılır. 3-(p-aminofenil)kumarin bileşiği, salisilaldehidin p-nitrofenilasetonitril ile NaOC₂H₅ varlığında iminokumarin ara ürünü üzerinden 3-(p-nitrofenil)kumarin bileşiğine hidroliz edilmesi ve indirgeme yapılması suretiyle Knoevenagel kondenzasyonu ile elde edilir [19,24].



Şekil II. 18 Knoevenagel Kondenzasyonu ile kumarin sentezi

II. 3. 5 Houben Hoesch Kumarin Sentezi

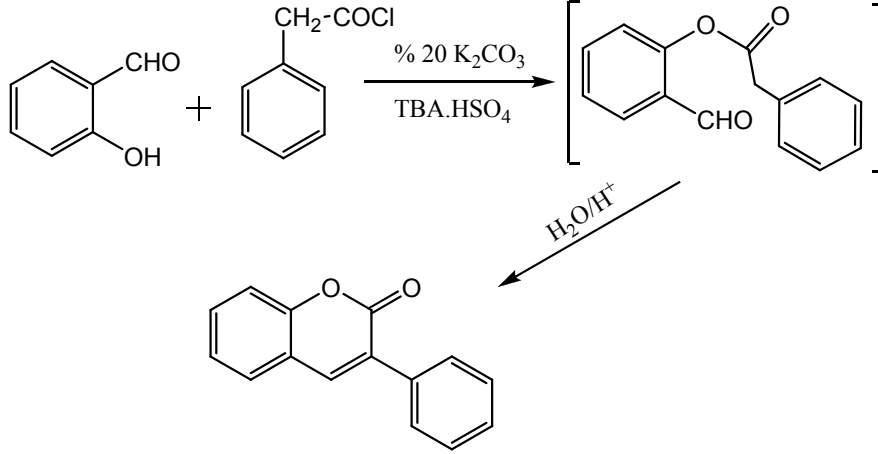
α -Formilfenilasetonitril ve türevlerinin rezorsinol veya diğer fenollerle HCl ve susuz $ZnCl_2$ varlığında kondenze edilmesiyle 3-fenilkumarin türevleri meydana gelir [25].



Şekil II. 19 Houben Hoesch kumarin sentezi

II. 3. 6 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi

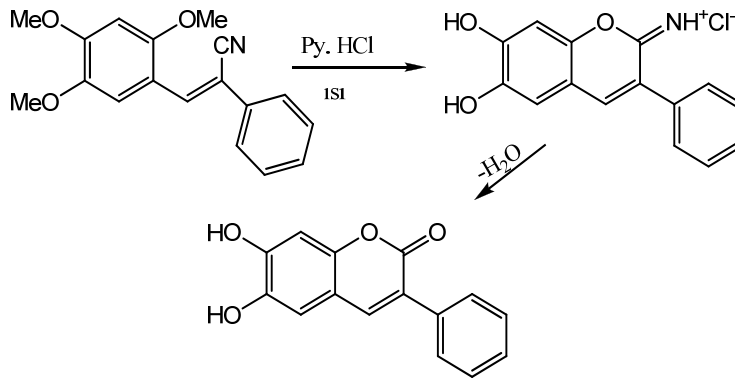
3-Fenilkumarinler, salisilaldehit ile fenilasetilklorürün, CH_2Cl_2 içerisinde %20'lik K_2CO_3 ve TBA.HSO₄ (tetrabütülamonyumhidrojen sülfat) varlığında reaksiyonu sonucu elde edilir [26].



Şekil II. 20 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi

II. 3. 7 o-Dihidroksi-3-fenilkumarinlerin Sentezi

o-dihidroksi-3-fenilkumarinler, uygun 2-(metoksifenil)-1-fenilakrilonitril bileşiklerinin, Py. HCl ile halkalaşması sonucu hazırlanır [27].

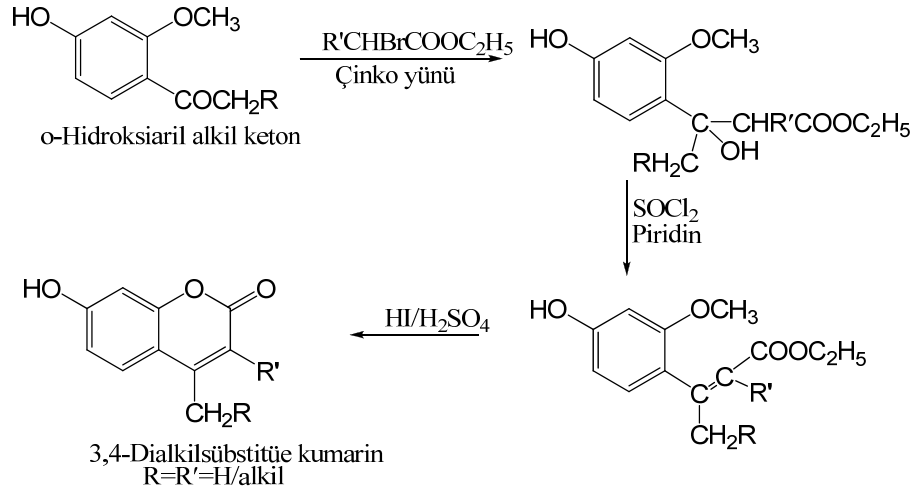


Şekil II. 21 o-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi

II. 3. 8 Reformatsky Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi

o-Hidroksi arilalkil ketonlar Reformatsky reaksiyon koşulları altında kumarin türevlerine dönüşebilmektedirler. Bu yöntemde bazı kumarinler için önemli gözlem ve araştırmalar yapılmıştır. Beklenen sinnamik asidin α - ve β -pozisyonlarında iki alkil grubu varsa cis asit formu oluşur ve yüksek verimde kumarin türevine kolayca siklizasyon gerçekleşebilir; α - ya da β - pozisyonlarında süstitüent yoksa veya sadece α -pozisyonunda varsa beklenen sinnamik asit trans asittir ya da o-kumarik

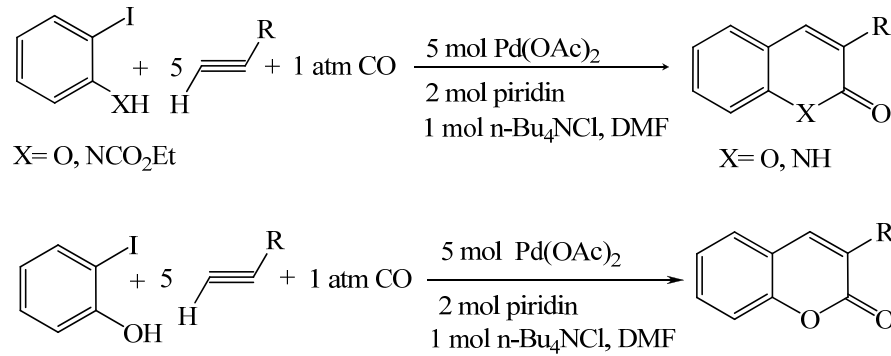
asit formu oluşur ve kumarin oluşumu için halka kapanması gerçekleşmez. Bundan başka trans- sinnamik asit veren reaksiyonlardada *o*- hidroksi aldehytlerin metil eterleri kumarinlere dönüşmez [7].



Şekil II. 22 Reformatsky Reaksiyonuyla Kumarinlerin Sentezi

II.3.9 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörüyle 3-Metil veya

3-Fenilkumarin Sentezi

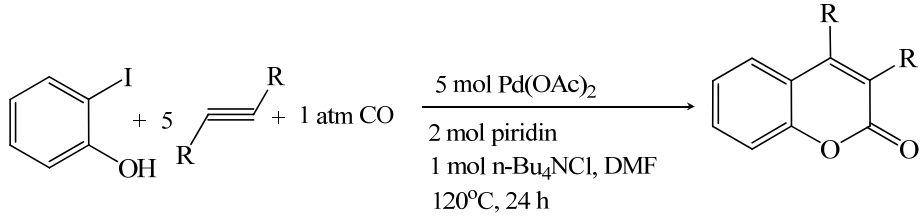


Şekil II. 23 Terminal Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

3-fenilkumarinin sentezide, yukarıda belirtilen reaksiyonlara örnek olarak *o*-iyodofenol ile fenil asitenin reaksiyonundan elde edilir [28].

II. 3.10 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörüyle Kumarin Sentezi

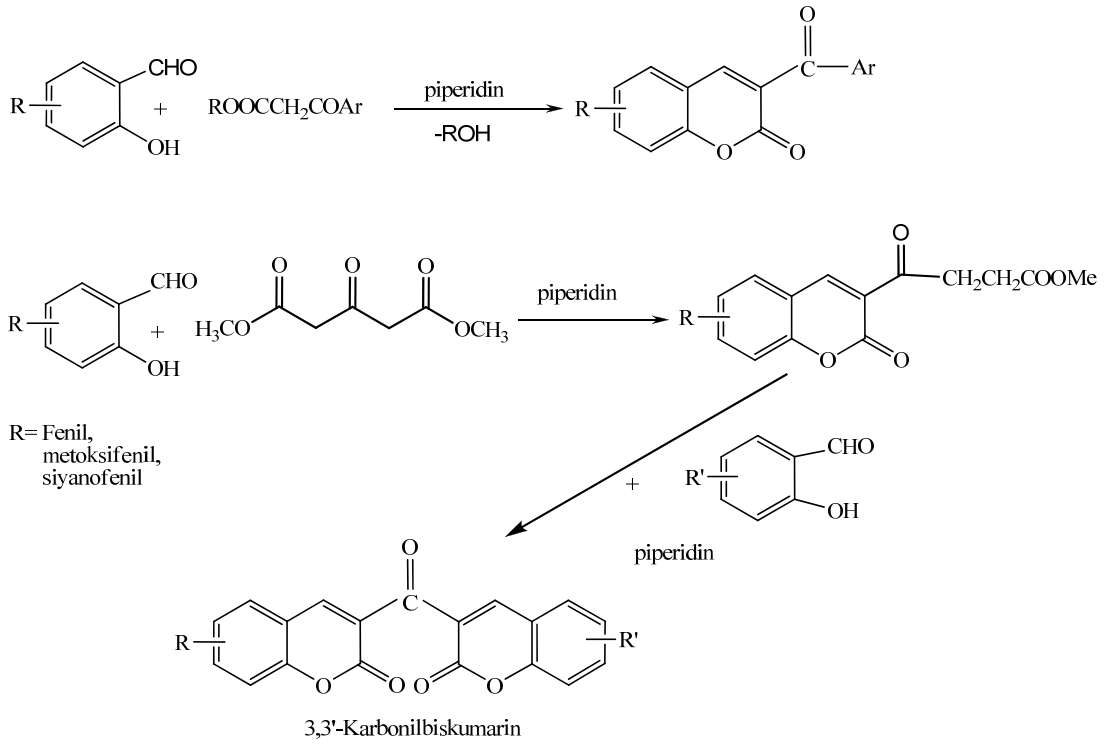
İç alkinlerden kumarinlerin sentezi; palladyum katalizörü varlığında o-iyodofenol ile iç alkinlerin reaksiyonuyla elde edilir [28].



Şekil II. 24 İç Alkinlerden Paladyum Katalizörü ile Kumarin Sentezi

II. 3.11 Ketokumarinlerin Sentezi

β -ketoesterlerle salisilaldehitin kondensasyonu sonucu ketokumarin elde edilir. Ketokumarinler, triplet sensibilizatör olarak ince polimer filmlerde kullanılırlar [29].



Şekil II. 25 Ketokumarinlerin Sentezi

II.4. KUMARİNLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI

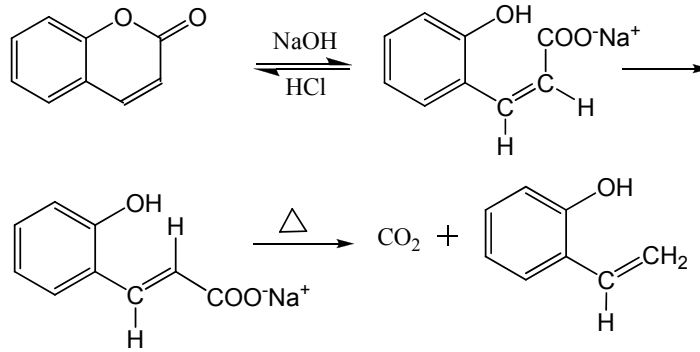
Doğal kumarinler, birçok kimyasal reaksiyona uğramaktadır. Bu reaksiyonların çoğu yeni sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılıp tanınmasında kullanılmaktadır. Benzen ve heterosiklik α -piran içeren kumarin halka sistemi, farklı gruplar içeren süstitüentler ile kondanse edilerek türevlendirilebilir. Kumarinlerin amino, nitro, halojen, sülfonik asit türevleri bulunmuştur. Bununla birlikte kumarin ve türevlerinin, alkoller, aldehitler ve karboksilik asit türevlerini hazırlamak oldukça

zordur. 2H-1-benzopiran-2-on yapısındaki benzen bölümü basit benzen türevleri kadar reaktif değildir.

Reaksiyon koşullarına göre kumarin grubuna ait bütün bileşikler bazik ortamda lakton halkasının parçalanması veya açılması şeklinde reaksiyon ürünleri verir. Aşağıda, kumarin ve türevlerinin reaksiyonları sonucu oluşan ürünler belirtilmiştir.

II.4.1 Kumarin Bileşiği'nin Halka Açılması Reaksiyonu

o-Hidroksisinnamik asitlerin laktonları olan kumarinler, kuvvetli bazik ortamda kumarik asit tuzlarını verirler ve bu tuzlarda asitlendirilerek yeniden kumarinlere dönüşürler. Kumarik asitler cis bileşiklerdir ve genellikle serbest halde bulunmazlar. Eğer uygun koşullar altında bazik ortam etkisi uzatılabilirse, cis formdan trans forma bir dönüşüm gerçekleşir [7]. Trans kumarik asitler serbest halde bulunabilirler ve ısıtılmayla karbondioksit ve 2-hidroksistirenlere ayrışır [30].

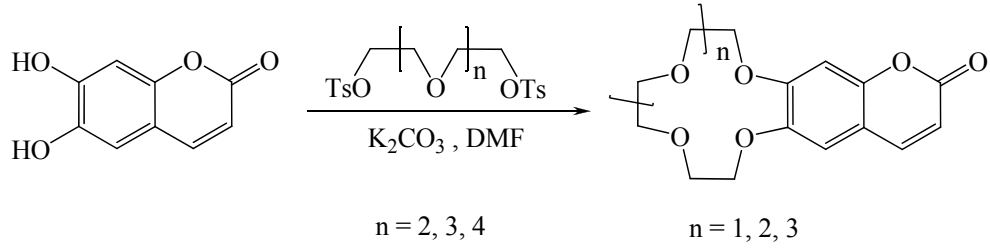


Şekil II. 26 Kumarin Halkasının Açılması

Canter ve Robertson kumarinlerin tespiti için güzel bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntem, kumarini hidroliz edip, dimetilsülfatla metilleme sonucu bir o-metoksisinnamik asit elde ederek, lakton halkasının kapanmasını önlemeye dayanır. o-Metoksisinnamik asit oluşumu, maddenin kumarin olduğunu belirtir [31].

II.4.2 Kumarinlerden Makrohalkalı Eter Sentezi

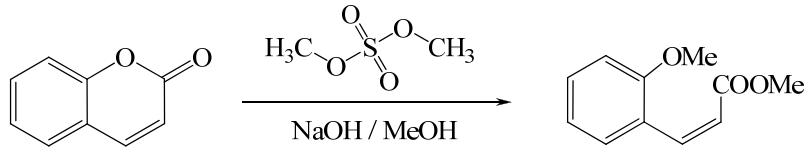
Kumarinler susuz alkali karbonatlarla fenolatlar oluşturabildiklerinden halka açılmadan polietilenglikoldihalojenür ya da ditosilatlarla makrohalkalı eterler sentezlenir [32].



Şekil II. 27 6,7-Dihidroksikumarin Türevi Taç Eter Sentezi

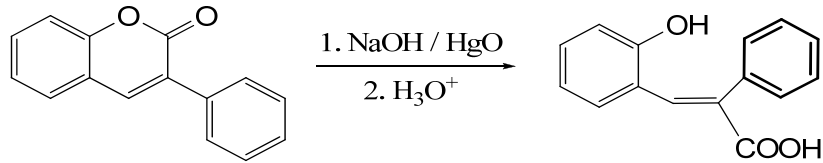
II.4.3 Kumarinlerin Hidrolizi ve Alkillenme Reaksiyonları

Kumarin yapısının hidrolizi ve 2. pozisyonunda oluşan fenolat grubunun metillenmesi, alkali metalhidroksit ve dimetilsülfatla reaksiyona girerek oluşur. Bu reaksiyon sonucunda 2-metoksisinnamik asit türevi bileşik oluşur [33].



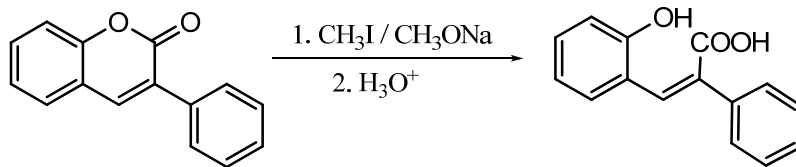
Şekil II. 28 2-Metoksisinnamik asit Sentezi

3-fenilkumarin sodyumhidroksit ve civaoksit karışımıyla muamele edildiğinde trans-2-hidroksi- α - fenilsinnamik asit elde edilir [33].



Şekil II. 29 Trans-2-hidroksi- α - fenilsinnamik asit sentezi

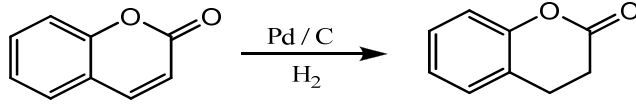
3-fenilkumarin sodyummetoksit ve metiliodür karışımıyla muamele edildiğinde cis-2-hidroksi- α - fenilsinnamik asit elde edilir [33].



Şekil II. 30 cis-2-metoksi- α -fenilsinnamik asit sentezi

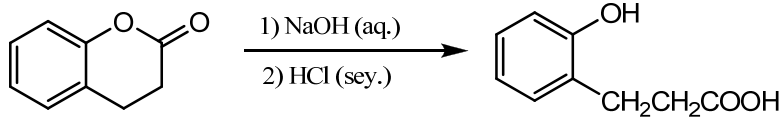
II.4.4 Kumarinlerin İndirgenme Reaksiyonları

Kumarin ve türevleri farklı indirgenme ajanlarıyla dihidrokumarinlere indirgenir [33].



Şekil II. 31 Kumarinin indirgenmesiyle dihidrokumarin sentezi

Dihidrokumarinlerin hidroliz edilmesiyle melilotik asit elde edilir [33].

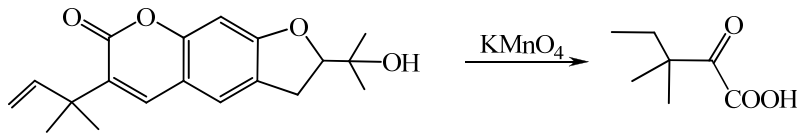


Şekil II. 32 Dihidrokumarinin hidrolizi sonucu melilotik asit sentezi

Melilotik asit oda sıcaklığı şartlarında halkalaşma sonucu tekrar dihidrokumarine dönüşmez [33].

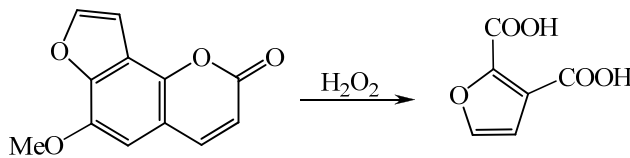
II.4.5 Kumarinlerin Yükseltgenme Reaksiyonları

Kumarin ve türevlerinin yükseltgenmesi, potasyum permanganat, krom trioksit, nitrik asit, ozon, hidrojen peroksit ve diğer yükseltgenme ajanlarıyla yapılır. Kumarin ve türevlerinin yükseltgenmesi sonucu asit oluşur. Kumarin türevi olan Heliectin bileşiğinin potasyum permanganatla yükseltgenmesiyle 3,3-dimetilpentan-2-onoik asit elde edilmiştir [4].



Şekil II. 33 Heliectin bileşiğinin KMnO₄ ile Yükseltgenmesiyle 3,3-dimetilpentan-2-onoik asit Sentezi

Kumarin türevi olan Sfondinin bileşiğinin hidrojen peroksitle yükseltgenmesiyle furan-2,3-dikarboksilik asit elde edilmiştir [4].

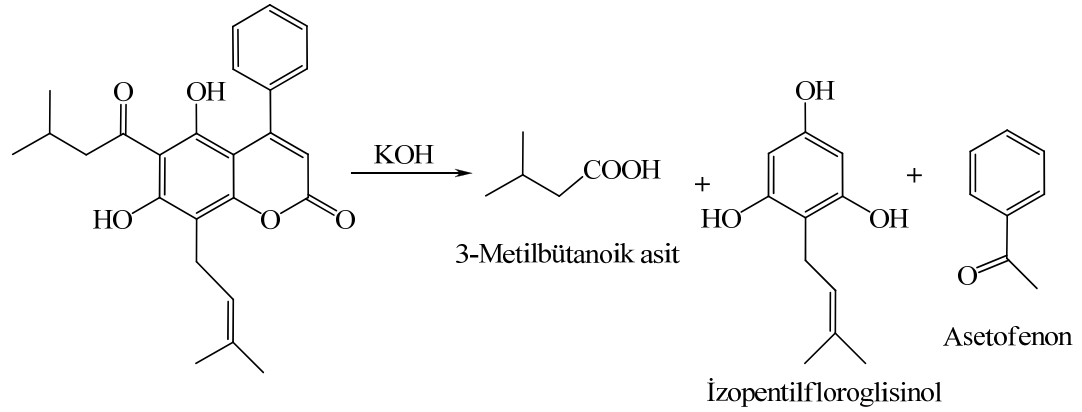


Şekil II. 34 Sfondinin bileşiğinin H₂O₂ ile Yükseltgenmesiyle furan-2,3-dikarboksilik asit sentezi

Hidroksikumarinler yükseltgenmeye daha meyillidir. Çözeltide havanın oksijeniyle kısa zamanda yükseltgenerek bozulurlar [4].

II.4.6 Kumarinlerin Lakton Halkasının Parçalanma Reaksiyonları

Kumarinlerin, bazik ortamda lakton halkası parçalanır. Kumarin türevi, %15'lik KOH ile 67 saat reflüks edilmesi sonucunda 3-metilbütanoik asit, izopentilfloroglisinol ve asetofenon elde edilmiştir [4].



Şekil II. 35 Alkali Ortamda Lakton Halkasının Parçalanması Reaksiyonu Sonucu

3-metilbütanoik asit, izopentilfloroglisinol ve asetofenon eldesi

Alkali karbonat ve alkali hidroksi bileşikleriyle kumarinin hem lakton halkası yarılr, hem de fenolatlar oluşur [4].

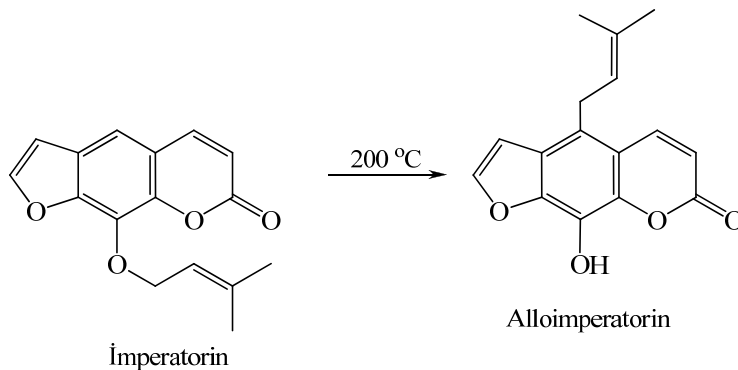
II.4.7 Kumarinlerin Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları

Kumarin, dumanlı sulfirik asit ile su banyosunda ısıtılırsa kumarin-6-sulfonik asit, 150°C'de bir müddet ısıtılırsa kumarin-3,6-disulfonik asit bileşiğini verir [4].

Kumarin, dumanlı nitrik asit ile ısıtıldığında esas ürün 6-nitrokumarin, 8-nitrokumarin ise yan ürün olarak elde edilir. Kumarin dinitrokumarin oluşumuna karşı dirençlidir [4].

II.4.8 Kumarinlerin Piroliz Reaksiyonları

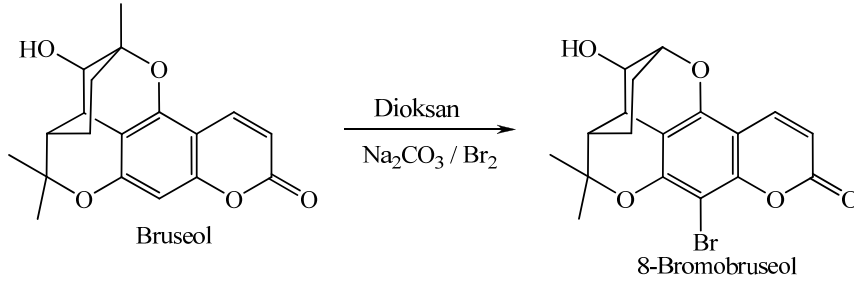
Kumarin türevi olan İmperatorin 200°C'ye ısıtıldığında piroliz ürünü olan başka bir kumarin türevi olan alloimperatorine dönüşür [4].



Şekil II. 36 Kumarin Türevlerinin Pirolizi

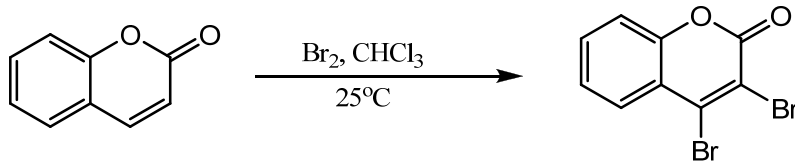
II.4. 9 Kumarinlerin Halojenlenme Reaksiyonları

Bruseol, dioksan ve sodyum karbonat içerisinde bromlandığında 8-bromobruiseol elde edilmiştir [4].



Şekil II. 37 Kumarin Türevlerinin Bromlanması

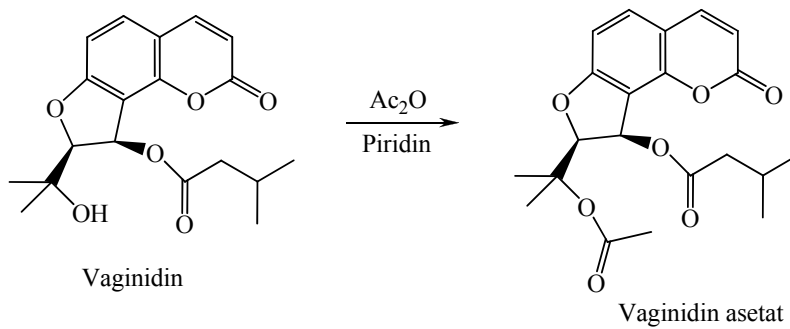
Kumarin ve türevleri kloroform içinde, oda sıcaklığında bromla reaksiyona girerek 3,4-dibromokumarin bileşimini iyi bir verimle verir [4].



Şekil II. 38 Kumarin Bileşiminin Bromlanması

II.4. 10 Kumarinlerin Esterleşme Reaksiyonları

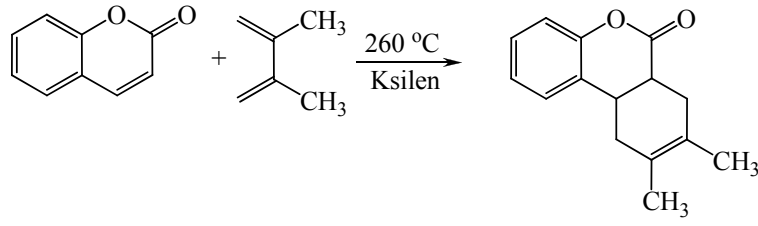
Vaginidinin piridin içerisinde asetik anhidrit ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucunda elde edilen vaginidin asetat, esterifikasyon reaksiyonu için bir örnektir [4].



Şekil II. 39 Kumarin Türevlerinin Esterleşme Reaksiyonları

II.4.11 Kumarinlerin Diels-Alder Reaksiyonu

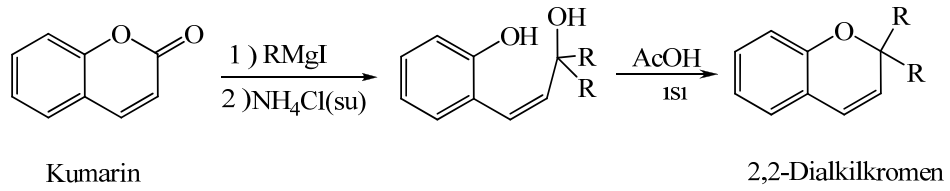
Piron halkasındaki çift bağ, α,β -doymamış karbonil bileşiklerde olduğu gibi olefinik karakterdedir. 2,3-Dimetilbutadienle Diels-Alder reaksiyon ürünü verir [33].



Şekil II. 40 Kumarinlerin Diels-Alder Reaksiyonu

II.4.12 Kumarinlerin Grignard Reaksiyonları ve Dehidratasyonu

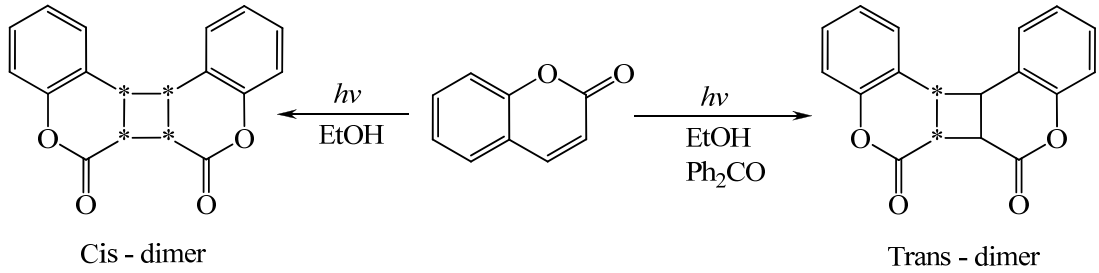
Kumarin yapısının piron halkası, alkilmagnezyumbromür veya alkilmagnezyumiyodür gibi reaktantlarla asetik asit içinde dehidratasyona uğrayarak 2,2-dialkilkromeni verir [33].



Şekil II. 41 Kumarinlerin Grignard Reaksiyonu ile Dehidratasyonu

II.4.13 Kumarinlerin Fotodimerleşme Reaksiyonları

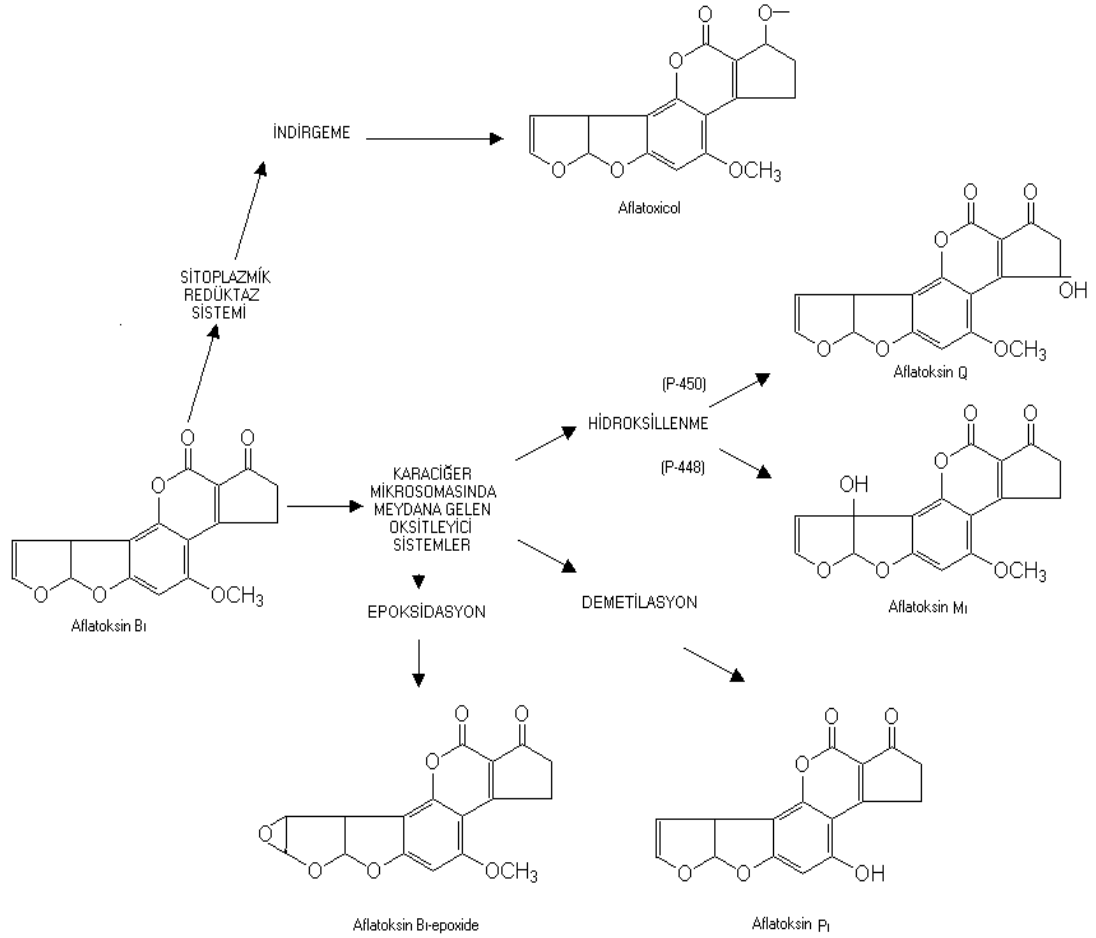
Kumarin katı halde uzun zaman veya etanol içinde ışınlandırılırsa (güneş ışığı) cis-siklobutan birimi içeren dimer, etanol içinde benzofenonun varlığında ışınlanmasıyla da trans-siklobutan içeren dimer ürünlere dönüşür [33].



Şekil II. 42 Kumarinin Işınlanma Ürünleri

II.5 KUMARİNİN TOKSİSİTESİ

Bir kumarin türevi olan Aflatoksin B₁ yüksek dozlarda akut, sub-letal dozlarda ise kronik toksisite göstermektedirler. Düşük dozda sürekli alımları, birçok hayvan denemesinde karsinojen etki ile sonuçlanmıştır. Aflatoksinler içerisinde en yüksek toksisiteyi aflatoksin B₁ göstermektedir.



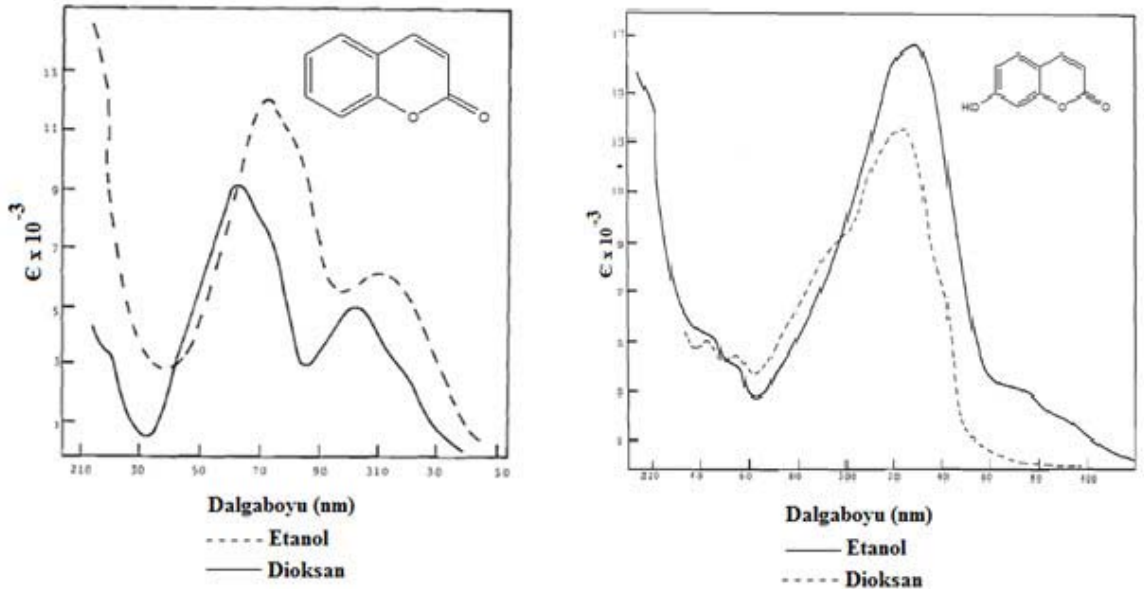
Şekil II. 43 Aflatoxin B₁'in vücuttaki metabolizması

Kumarinler, parfümlerde, sabunlarda ve temizlik ürünlerinde; gıdalarda hoş kokusu nedeniyle ve tatlandırıcı olarak hala kullanılmaya devam etmektedir. Kumarinlerin Amerikan FDA (Food and Drug Administration) ve NCI tarafından, fare ve sıçanlarda henüz netlik kazanmamış karsinojenite ve toksisite çalışmaları devam etmektedir. Kumarinlerin toksisitesiyle ilgili detaylı pek çok çalışma yapılmaktadır. Kumarinlerin tümör indükleyici etkisi hassas türlerde, organ hasarları, karsinomalar olarak görülebilir. Kumarinler bitki hücrelerinde kromozom ve DNA kırılmalarına neden olmaktadır. Kumarinlerin teratojen ve fototoksik olmadığı da kanıtlanmıştır. İnsanda kumarin toksisitesi ile ilgili birkaç çalışma vardır. Bunlar kumarinin karaciğer fonksiyonunu bozduğunu kesin olarak gösterememektedir. 2163 hastada klinik çalışmada hepatotoksik sıklığın sadece % 0,37 olduğu bulunmuştur. Bir hastada alaninaminotransferaz (ALT) enziminin karaciğerdeki düzeyinin kumarin etkisi ile değişim gösterdiği saptanmıştır. Kumarinle tedavi kesildiğinde bu etkiler ortadan kalkmıştır. Bu nedenle nadiren bazı kişilerde kumarin karaciğer enzim seviyesini yükselterek karaciğer fonksiyonlarını etkileyebileceği bildirilmektedir.

II.6 KUMARİNLERİN YAPI ANALİZİNDE KULLANILAN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

II.6.1 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Kumarin molekülünün π -elektronları delocalize olduğu için diğer bir deyişle sadece bir kromofor üzerinde yerleşip kalmadıkları için moleküler orbitaller bu molekülün etrafını sarar. 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. Bu elektronik geçiş türlerinden $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri simetri yasaklı geçişlerdir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları polar çözücülerde maviye kayar ve genişler. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, karbonil (C=O) kromoforundan kaynaklanmaktadır. Kumarin UV-Görünür bölge spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olmayan üç absorpsiyon bandı vermektedir. Kumarin molekülünde C-O-C arasındaki halka-oksijen atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Oksijen atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlardan biri $2p_z$ atomik orbitalidir ve moleküle ait π - elektron sisteminin bir parçasıdır. Kumarinler UV-Görünür bölge spektrumunda 274 nm ve 311 nm de absorpsiyon bandı gösterirler [34]. Kumarin iskeletinde C-3'de bir metil grubunun bulunması 311nm'deki maksimumda küçük bir hipsokromik kaymaya neden olur. Diğer maksimumlarda önemli bir değişiklik olmaz [34,35].

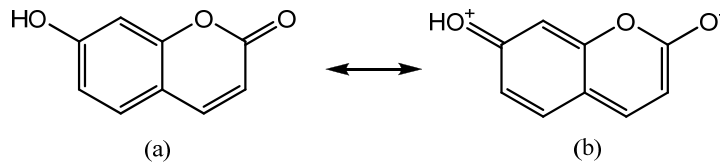


Şekil II. 44 Kumarin Bileşiklerinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.

Kumarin bileşiğinin etanol çözücüsü içerisinde λ_{\max} (nm.) değerleri; 310, 285, 274, 220'dir. Polar çözücülerde polar durumdaki elektronik geçişler kararlıdır ve

band maksimumunda kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır. Çözücü polaritesi band maksimumlarının pozisyonunu etkilemez. Şekil II.44 etanol ve dioksan çözücülerinde UV-Görünür Bölge Spektrumunu göstermektedir. 275 nm civarındaki absorpsiyon bandı asimetrik ve uzun dalga boyundaki omuz oldukça belirgindir ve iki elektronik geçişin çakıştığını göstermektedir. Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler. Şekilde gözlenen bantlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve beklenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi tarafından kapatılmıştır. Gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, tek başına benzen veya piron kromoforlarından kaynaklanmamaktadır.

Kumarinin , -OH, -OCH₃, -CH₃ ve -NH₂ gibi kromoforlarla süstitüsüyonu elektronik geçişlerine etki etmektedir. Örneğin; 7-hidroksikumarin bileşiğinin etanol çözücüsü içerisinde λ_{\max} (nm.) değerleri; 370, 330, 290, 255, 240, 220'dir. Kumarin



Şekil II. 45 7-hidroksikumarin Bileşiğinin Tautomer Yapıları

halkasının -OH kromofor grubuyla süstitüsüyonu, spektrumu büyük oranda değiştirmektedir. 7-hidroksikumarin'in polar formunun (b) çoğunlukla uyarılmış hale ve kısmen de temel hale katkıda bulunması beklenmektedir. Bu katkı, herhangi bir kromofor grubu ile süstitüe olmamış kumarinle karşılaştırıldığında, enerji seviyelerinde belirgin düşüğe neden olmaktadır. Süstitüe olmamış kumarin 310 nm'de absorpsiyon verirken 7-hidroksikumarin daha düşük enerji seviyesinde, 370 nm'de absorpsiyon vermektedir. 7-hidroksikumarin'in tautomer formu (b) elektronik spektruma belirgin katkı yapmaktadır. Şekil II.44'de, UV görünür bölge spektrumunda süstitüe olmamış kumarin yapısının gösterdiği 4 elektronik geçişe karşılık, 7-hidroksikumarin 5 elektronik geçiş göstermektedir. 320 nm'deki geniş, şiddetli ve asimetrik band iki çakışık geçiş temsil etmektedir. Bandın sonundaki kısa dalgaboyundaki omuz oldukça belirgindir. 7-hidroksikumarin bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu'nda görülen bantlar $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişini

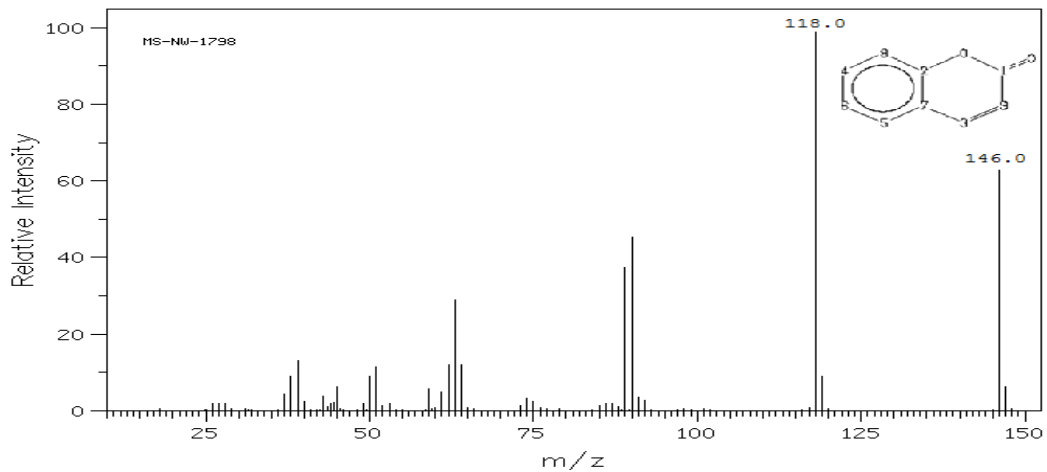
göstermektedir ve daha zayıf olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, kuvvetli olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından kapatılmıştır.

II.6.2 Infrared (IR) Spektroskopisi

Kumarin molekülünde belirgin lakton gerilme frekansı $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ de karakteristik band olarak gözlenir. $1620-1470 \text{ cm}^{-1}$ ($-C=C-$)’de ise karakteristik üç şiddetli absorpsiyon bantları ve 3000 cm^{-1} bölgesinin solunda C-H gerilme frekansları verirler [36].

II.6.3 Kütle Spektroskopisi

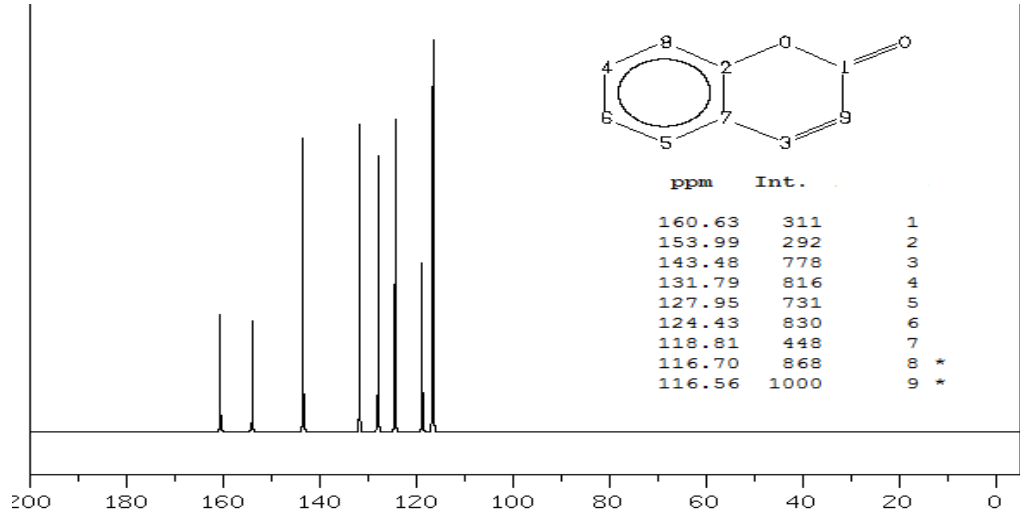
Kumarinler, yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde önce piron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan bölünme ürünlerine ait sinyallerin m/e değerlerinden ve moleküler iyondan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir [37]. Kumarinin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesinde, bir moleküler iyon (M^+ , (m/z) 146 %76) piki ve 28 kütle birimi daha düşük temel bir pik (m/z 118 %100) [38, 39] verir. İkinci iyon direkt olarak piron halkasından nötral bir partikül olan CO ayrılmasıyla oluşmaktadır [38,40]. Sonuçta oluşan iyon, benzofuran molekül iyonu yapısına sahiptir. [38,40]. Benzofuran iyonu da CO ve bir hidrojen atomunun birbirini takip eden ayrılmaları ile bozunmaktadır.



Şekil II.46 Kumarin Bileşiğinin Kütle Spektrumu

II.6.4 ^{13}C -NMR Spektroskopisi

^{13}C -NMR Spektroskopisi’nde 160.4 ppm ’de görülen sinyal piki kumarinlerin karbonil karbon atomuna ait olup kumarinler için karakteristiktir. Sübstitüe olmamış bir kumarin ^{13}C -NMR Spektroskopisi şekil 2.47 de gösterilmiştir. Molekül formülünde etiketlenmiş C atomlarına ait pikler sırasıyla $160.63, 153.99, 143.48, 131.79, 127.95, 124.43, 118.81, 116.70, 116.56 \text{ ppm}$ de görülmektedir [41].



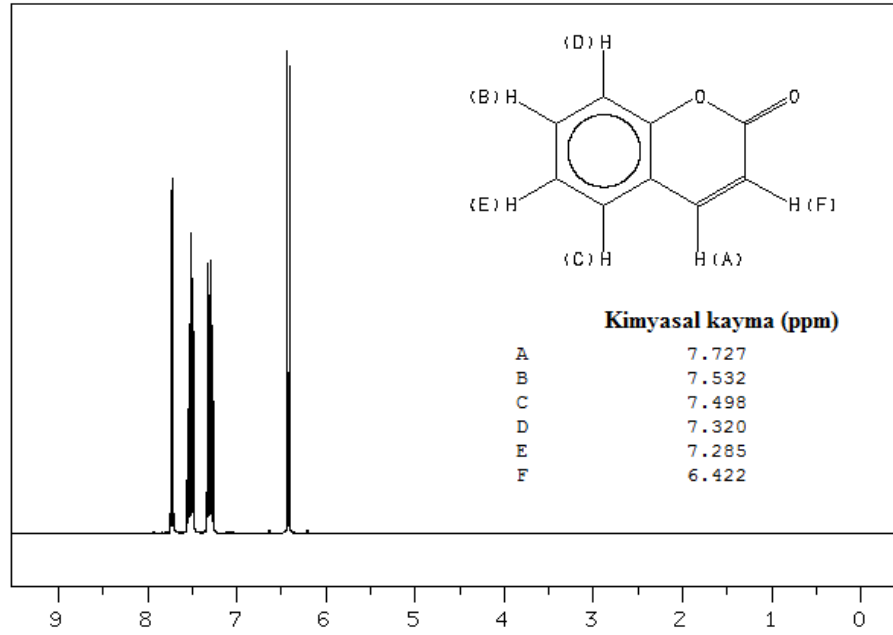
Şekil II.47 Kumarin Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

II.6.5 ^1H -NMR Spektroskopisi

Süstitüentsiz bir kumarinin ^1H NMR spektrumunda 6,1-8,3 ppm aralığında görülen iki dublet, piron halkasındaki 3.C'e bağlı H ve 4.C'e bağlı H'deki 2H sinyal değerlerine aittir [42]. Kumarin ve türevlerinin 7. pozisyonu süstitüentlerin etkisiyle π -elektron sisteminde hızlı değişmelere neden olduğu için moleküllerarası yük transferlerini etkiler. Bitkilerden izole edilen kumarinlerin pek çoğunda 7. pozisyonunda yapıya elektron salıcı bir oksijen fonksiyonel grubu vardır. Bu pozisyonadaki oksijen atomu elektron delokalizasyonu ile benzen halkasındaki π -elektronlarından kaynaklanan halka akımı etkisini arttırdığı için 3. C'e bağlı H atomunun elektron yoğunluğunun artmasını sağlar. Böylece elektron yoğunluğunun artması perdeleme etkisini arttıracığından 3.C'e bağlı hidrojen protonunun rezonansı yaklaşık olarak 0.17 ppm daha yüksek bir alana kaydırır [43,44,45]. Yine aynı durumda H atomunun elektron yoğunluğunu arttıracak gruplar protonun rezonansa daha düşük alanda geleceğini gösterir. Örneğin; yine doğal kumarin ve türevlerinin önemli bir kısmında 3.C ya da 4.C pozisyonlarında bir süstitüent bulunur. 4. C'de bir metoksi grubu varsa 3.C'ye bağlı H yaklaşık olarak 5.55 ppm değerinde sinyal verir. C'de bir metil grubu varsa 3.C'ye bağlı H yaklaşık olarak 6.15 ppm değerinde sinyal verir [46]. 4.C'de bir aril bulunması durumunda ise 3.C'ye bağlı H yaklaşık olarak 6,0 ppm de sinyal verir [47].

Kumarin türevlerinde lakton halkasında bulunan karbonil grubu, piron halkasının benzen çekirdeğinde elektron verici grup yoksa yük transferini önleyen iyi bir elektronegatifdir. Süstitüe olmamış kumarinlerde, 1 pozisyonundaki oksijen

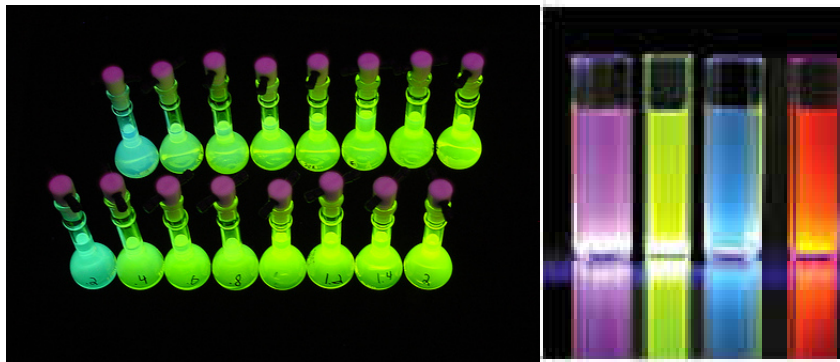
tarafından π -elektronları bir döngü oluşturmaktadır ve oluşan bu döngü yapıdaki π -elektron dizilişinden dolayı, çekirdeklerin kimyasal kaymalarına sebep olmaktadır [48].



Şekil II.48 Kumarin Bileşiğine ait döterokloroform (CDCl_3)’da kaydedilen ^1H -NMR Spektrumu

II.6.6 Kumarinlerin Floresans Spektroskopisi

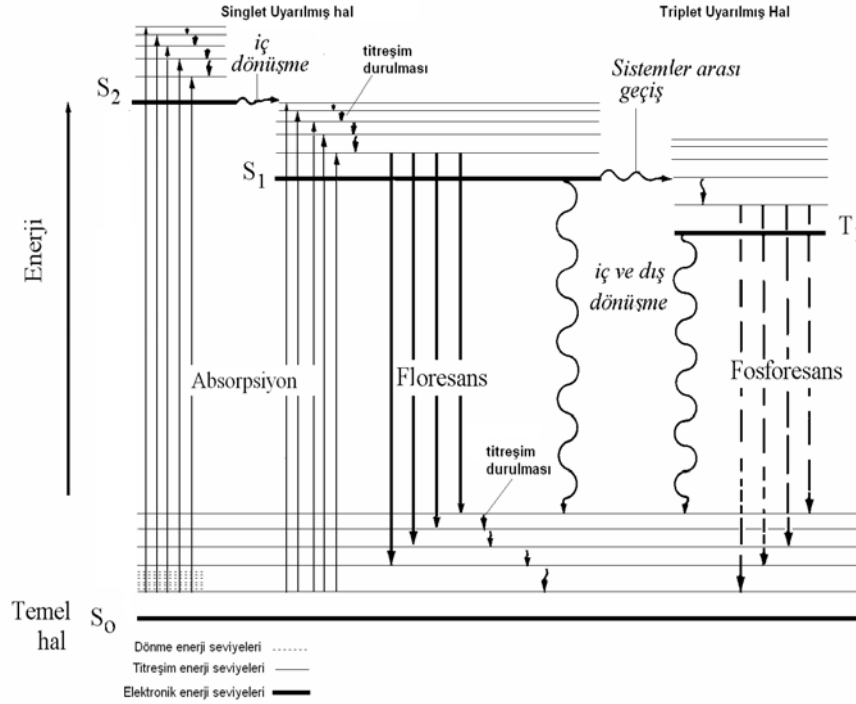
Floresans piklerinin yerleri ve stokes kayması kumarin ve türevlerinin analizini sağlamaktadır.



Şekil II.49 UV Spektral Bölgede Kumarinlerin Karakteristik Floresansları (sarı, yeşil, mavi, mor)

Kumarin kromoforları değişik pozisyonlarda çeşitli işlevsel gruplarla süstitüe edildiğinde kuvvetli floresans verirler. Örneğin; Kumarin’in 7-pozisyonuna elektron verici süstitüentlerin girişi ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gerçekleşirken, aromatik halkadaki

elektron çekici sübstütüentlerin konjugasyonu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kayda değer bir azaltma gerçekleştirir, çünkü elektron verici sübstütüentten karbonil grubuna molekül içi yük transferi daha düşük enerjili durumun oluşmasını sağlamıştır.

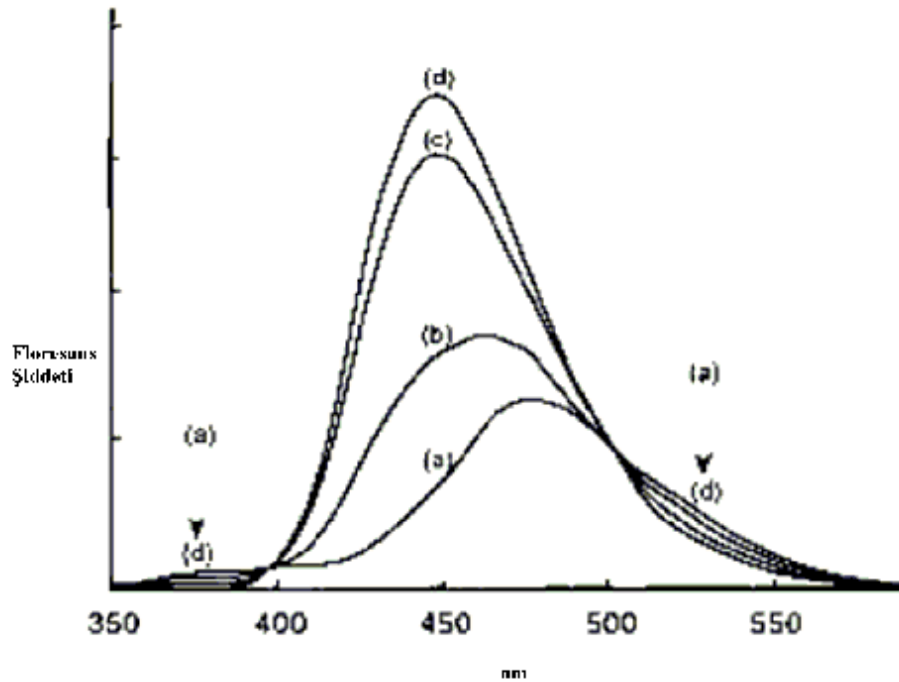


Şekil II.50 Bir Molekülden Floresans ve Fosforesans Işımlarının Yayılma Mekanizması

3- ve 7- konumlarında sübstütüent bulunan kumarinlerin floresans özelliği artar. Optik uyarılma sonucu hidroksil, metoksi, amino gibi kumarin yapısının karbonil karbonuna elektron transfer eden kromofor gruplar 7- pozisyonunda olduğunda ve benzotiazol, benzoksazol, benzimidazol gibi elektron çeken hetero halkalı bileşikler 3- pozisyonunda olduğunda güçlü floresans ve batokromik kayma görülür, mavi-yeşil bölgede spektral emisyon özelliği vardır. Kromofor özelliğindeki birçok kumarin türevi 420-450 nm aralığında absorbans verirler [49].

Absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki batokromik kaymalar elektron veren sübstütüentün özelliklerine bağlıdır. Amino grubu hidroksi grubundan daha fazla elektron verir ve kumarinin uyarılma enerjisi daha fazladır. Alkillenmiş amino kumarinlerde elektron veren sübstütüentler absorpsiyon floresans bantlarını daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadırlar (Kozyra *et al.* 2002). Kumarinde piron halkasına elektron çeken sübstütüentlerin girmesiyle örneğin; triflorometil, etoksikarbonil, aril, heteroaril ve diğer gruplar vb. absorpsiyon ve floresans maksimumu yük transfer derecesinin artmasına bağlı olarak kırmızı bölgeye kayar

[50]. Bazı hidroksikumarinler etkin floresans özelliği vermeleri ile bilinirler. 3-pozisyonunda etoksikarbonil ya da asetil içeren 7-hidroksi ve 7-metoksi-kumarinlerin nötral alkolik çözeltilerde floresans özellikleri artmaktadır, ancak aynı grupların 4-pozisyonunda bulunması şiddeti etkilememektedir. 7-hidroksikumarinler, nötral ya da alkali ortamda parlak floresans verirler fakat asidik ortamda bu etki azalır. 7-hidroksikumarinlerin floresansı mavidir, metoksi türevleri ise menekşe rengidir. 5-Hidroksikumarinler alkali ortamda çözüldüklerinde koyu sarı renklidirler ve floresans vermezler [7]. Çözücü polaritesinin artışı absorbansta kırmızıya kaymaya ve hidrojen bağlarının artması nedeniyle emisyonunda genişlemeye sebep olmaktadır [51]. Çözeltinin pH'sinin artmasıyla floresans şiddeti azalmaktadır. Şekil II.51'de 7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiğinin MeOH-su çözeltilinde pH: 1'den (a), pH: 10,5'a (d) kadar olan artışa oranla floresans şiddetinin azaldığını göstermektedir [51].



Şekil II.51 7-hidroksi-4-metilkumarin Bilesiğinin MeOH-su Çözeltilinde Floresans Spektrumuna pH Etkisi. pH: 1 (egri a), ph: 10,5 (egri d)

II.6.7 Titrimetik Metod

Kumarinlerin kantitatif tayininin titrimetrik metodu alkali ortam varlığında lakton (α -piran) halkasının açılması esaslıdır. Alkali fazlası hidroklorik ya da sülfürik asit ile titre edilmiştir.

II.6.8 Kolorimetrik Metod

Kumarinler diazonyum tuzlarıyla renkli bileşikler (açık kahverenginden hafif kiraz rengine) verirler. Bu metod bergapten, psoralen ve ksantatoksin'den izole edilen kumarinlerin analizleri için başarılı sonuçlar vermiştir [36].

II.6.9 Kağıt Kromatografisi

Kumarin bileşiklerinin kâğıt kromatografisiyle ayrılması (aseton, petrol eteri, DMF) polarografik tayinle izlenmiştir [36].

II.6.10 Gaz Kromatografisi (GC)

İşlenmemiş (ham) bitki materyalleri ve örneklerindeki furokumarinlerin kantitatif analizi ve tayini için kullanılan en iyi metottur. Sübstitüe furokumarinlerin kromatografik davranışlarıyla ilgili araştırmalar (alikonma zamanı) bazı genel kuralları ortaya koymaktadır: I) hidroksi kumarinlerden metoksi kumarinlere doğru alikonma zamanı düşer (hidrojen bağları vasıtasıyla yüzeye tutulma, adsorpsiyon azalır). II) o-alkil sübstitüentli furokumarinler 8-hidroksi izomerden sonra ayrılarak elde edilir. III) logaritmik bağıl alikonma zamanı moleküler ağırlığın lineer bir fonksiyonudur. GC data, kumarinlerin yapılarının ve alikonma zamanının hesaplanması için kullanılmaktadır.

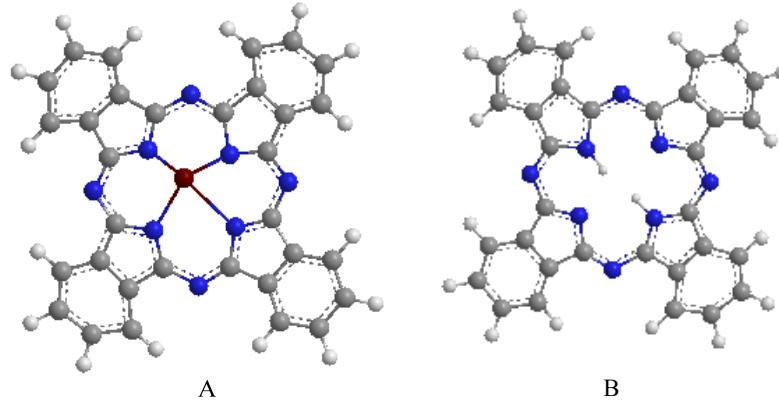
HPLC herhangi bir önceden saflaştırmaya ihtiyaç bırakmadan kumarinlerin kalitatif ve kantitatif tayinini sağlayan, kumarin ve furokumarin türevlerinin analizi için en çok kullanılan yöntemdir. Floresans dedektörlü gradient moddaki HPLC, ayçiçeğinin köklerinde bulunan biyolojik fraksiyonlu kumarinlerin ayrılmasında kullanılmıştır[36].

II.7. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra'da bulunan South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir [52]. Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [53]. Ftalosiyanin eldesi ile 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 [54].

Tamamıyla rastlantılar sonucu ortaya çıkan bu maddeye daha sonra "ftalosiyanin" adı verilmiştir ve gerçek yapısı 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri

ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [55-58].



Şekil II.52. (A) Metalli Ftalosiyanın (MPc), (B) Metalsiz Ftalosiyanın (H₂Pc)

Robertson'un metalsiz ftalosiyanın üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. İç oyuğunun çapı 1.35 Å olan ftalosiyanın molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3.4 Å'dur. Düzlemsel aromatik 18π-elektronuna sahip ftalosiyanınlar elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [59]. π→π* geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir [60-62]. Ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Çünkü metalli ftalosiyanınlar bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyanınlar ise aynı bölgede eşit çift bant vermektedirler.

Ftalosiyanınlar, metallerin hemen hepsini koordine edebilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır [59, 63-67]. Ancak daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle kare piramit ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedir. Bu durumda merkez metal atomu, klor, su ya da piridin gibi bir veya iki aksenel ligandı koordine edebilmektedir. Aksiyal pozisyonlardaki süstitüsyon çözünürlüğü arttırmakta ve moleküllerarası etkileşimleri azaltmaktadır. Bu sebeple moleküller optik özellikleri bakımından da oldukça ilgi çekicidir. Ftalosiyanınlar, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile sandviç türü (double-decker veya triple-decker) komplekslerde oluşturabilmektedir. Bu tür sandviç türü komplekslerde (bisftalosiyanın, LnPc₂) bir lantanit iyonu iki ftalosiyanın halkası ile koordinasyona girmektedir.

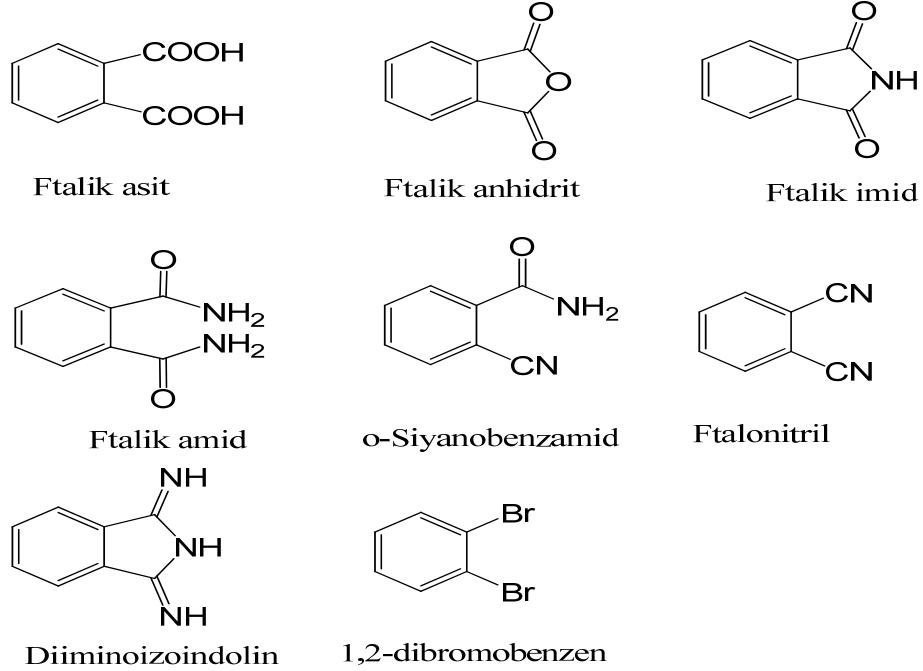
Ftalosiyanimler, başlangıç maddelerinin bir veya iki süstitüent taşımalarına göre tetra veya okta süstitüe olarak ayrıldıkları gibi, taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik süstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyanimler genellikle birbirinden zor ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe ftalosiyanimler organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe ftalosiyanimlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyosüstitüentlerinin periferik pozisyonlarda ftalosiyanimlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır [68-74]. Sülfü ve kuartermer amonyum grupları ise ftalosiyanimlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır [75-77].

Koyu mavi veya yeşil renkleri olan ftalosiyanimler, oldukça sağlam yapıli makrohalkalı bileşiklerdir. Sahip oldukları renklerinden dolayı çok kısa zamanda büyük ilgi çekmişlerdir. 1936 yılında Almanya'da I.G. Farbenindustrie ve 1937 yılında ABD'de Du Pont firması bakır ftalosiyanim üretimine başlamıştır. Günümüzde yıllık 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Uzun süredir boyar madde ve pigment olarak kullanılan ftalosiyanimler son yıllarda malzeme biliminden tıba kadar çok daha farklı alanlarda değerlendirilmektedir. Ftalosiyanimlerin dikkat çekici bir özelliği de sıvı kristaller ve ince filmler gibi geniş bir aralıkta yoğunlaşmış fazlar oluşturma yeteneğidir [78]. Ftalosiyanimler genellikle kristal ya da polikristalli bileşikler olduklarından organik solventlerde çözünmezler. Ancak son yıllarda uzun zincirli lipofilik süstitüentlerin eklenmesi onların polar olmayan solventlerdeki çözünürlüğünü arttırmış ve bazı durumlarda bu bileşiklerin termotropik özellikler göstermelerini sağlamıştır [78].

Ftalosiyanimlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [79]. Ftalosiyanim komplekslerinin zengin koordinasyon kimyası, ileri teknolojik uygulamalar için çok uygundur. Pek çok farklı metal iyonlarını içine alan ftalosiyanimler, çeşitli halkalar ve aksiyel süstitüentler ile birçok yeni sentezler yapılmıştır [80].

II.8. FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ METODLARI

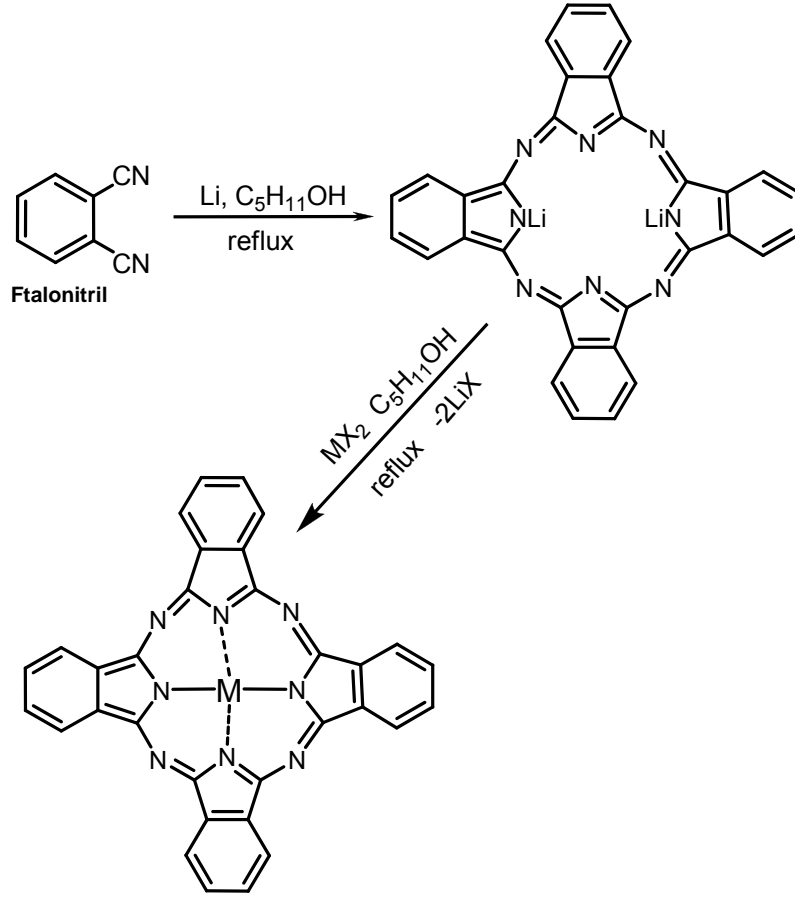
Ftalosiyanimler, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kolayca metal kompleksleri sentezlenebilir. [81-84].



Şekil II.53 Ftalosiyanim Sentezi İçin Başlangıç Bileşiklerinin Yapısal Formülleri

Metalli ftalosiyanimler(MPc), ayrıca alkali-metalli ftalosiyanimlerden metal değiştirme yöntemiyle de sentezlenebilir. Örneğin dilityum ftalosiyanim(Li₂Pc) değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanim verir (Şekil II.54). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyanim çözeltisine hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyanimler (H₂Pc) oluşur.

Ftalosiyanim sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri dikkatli bir şekilde uzaklaştırmaktır. Çeşitli ftalosiyanimler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.



Şekil II.54 Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi

II.8.1 Süstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

a) Metalsiz Ftalosiyanin (H₂Pc)

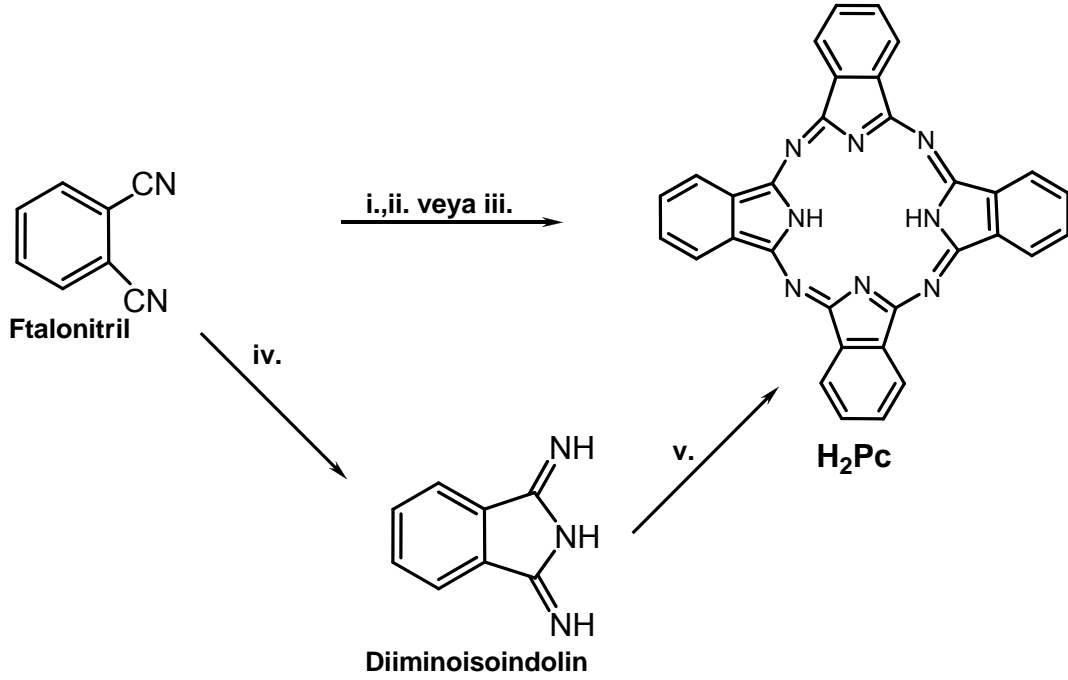
Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [58] (Şekil II.55). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolin H₂Pc'yi oluşturur [85]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [86]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [87].

Ftalonitrilin, 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazıyla muamelesiyle % 90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanin elde edilir[85].

Ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene(DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4,3,0] non-5-ene

(DBN) gibi bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir [87].

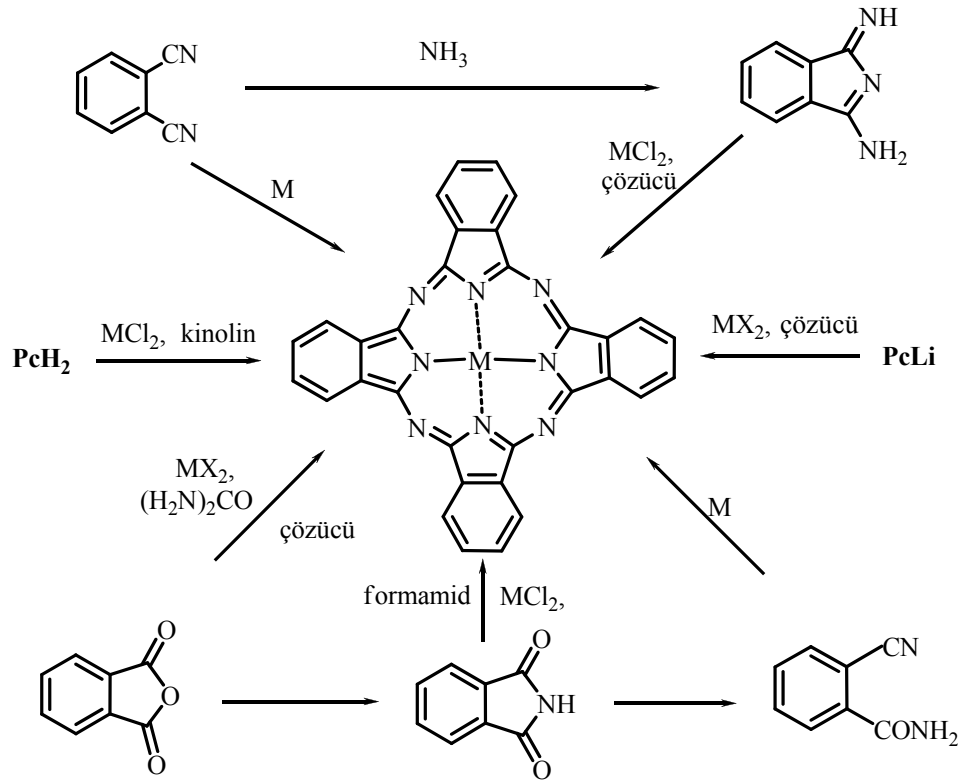
Diğer bir yöntemde lityum metalinin pentanoldeki çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2Pc hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir. Ftalosiyanın kuvvetli bazik şartlara karşı kararlı olduklarından bu metotla çok çeşitli sübstitüye ftalosiyanın elde etmek mümkündür [88].



Şekil II.55 H_2Pc 'nin sentez şeması; i. 1. Li/pentanol/1s1 2. H_3O^+ ii. Hidrokinon/1s1. İii. Pentanol / 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN/1s1 iv. NH_3 / NaOCH_3 / MeOH /1s1 v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol / yüksek sıcaklık

b) Metalli ftalosiyanın (MPc)

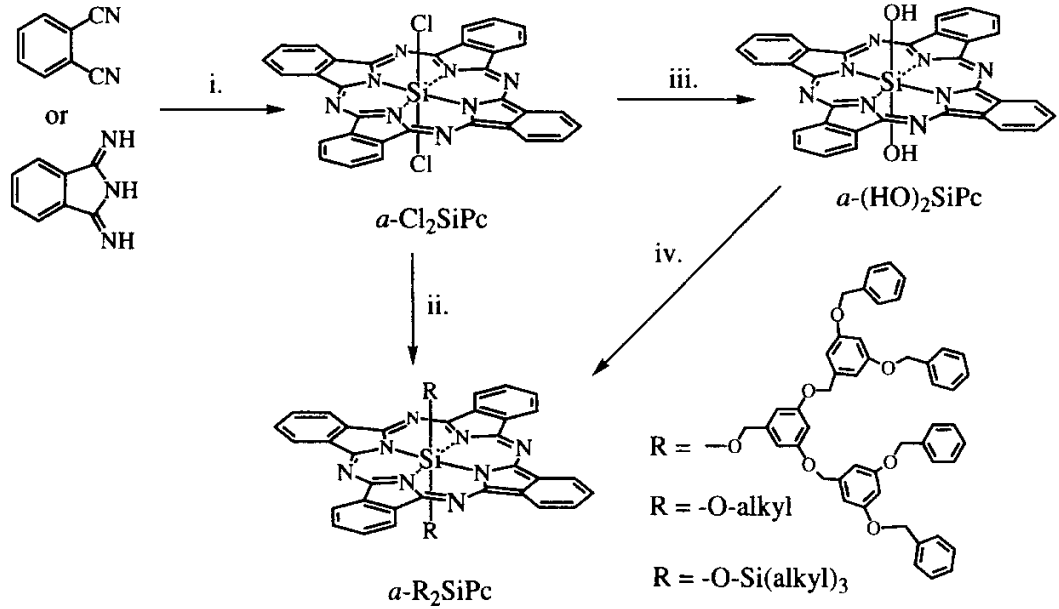
Metalli ftalosiyanınlar, ftalonitrilden veya diiminoisoindolinden metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil II.56). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II)klorür) ve azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil II.56 Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları

II.8.2 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

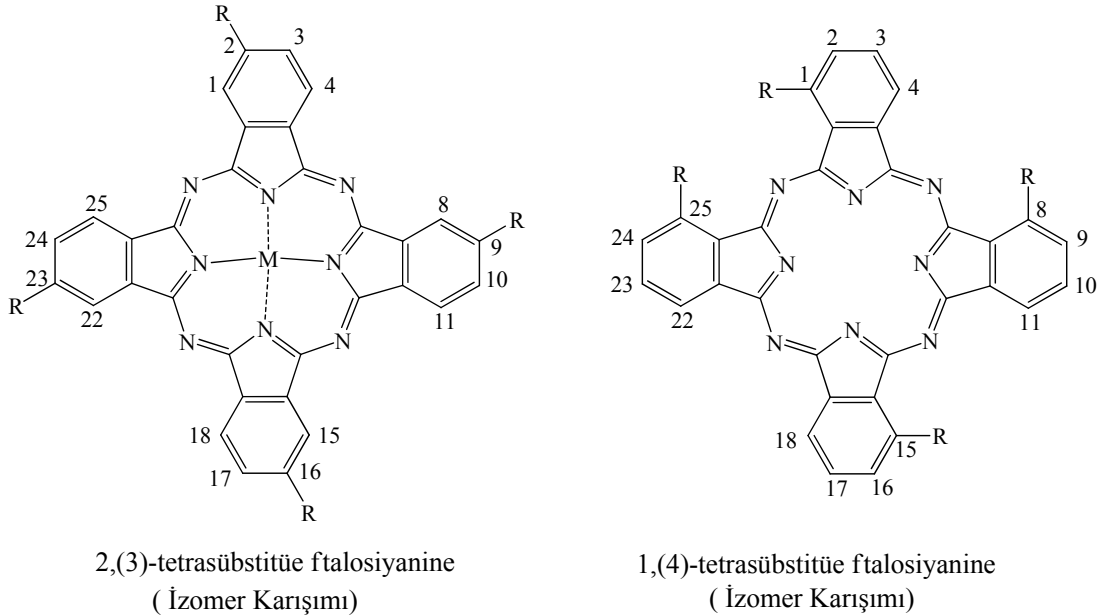
Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması da mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 veya +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [89]. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar. Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisindolinin siklotetramerizasyonu ile $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$ elde edilir [90]. $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$ 'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi $\alpha\text{-(OH)}_2\text{SiPc}$ 'yi verir. $\alpha\text{-(OH)}_2\text{SiPc}$, Pc-polisiloksan $[\alpha\text{-OSiPc}]_n$ oluşumu için başlangıç maddesidir. $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$ 'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur ($\alpha\text{-R}_2\text{SiPc}$), (Şekil II.57) [91,92]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [93].



Şekil II.57 Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. SiCl_4 /kinolin/ısı ii. katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C 'da reaksiyon iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. uygun alkil veya silil klorürle kuru pridin içerisinde kaynatma.

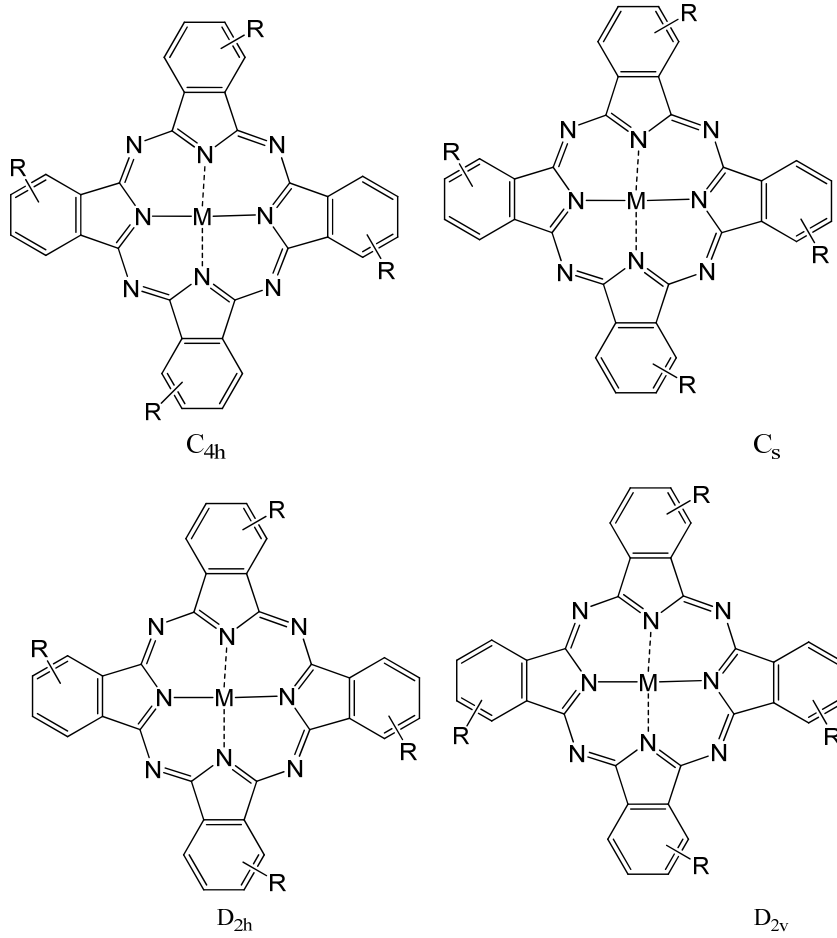
II.8.3 Tetrasüstitüye Ftalosiyanın Sentezi

Tetrasüstitüye ftalosiyanimler elektrokimyasal, fizikokimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelerdir. Tetrasüstitüye ftalosiyanimler periferal ve nonperiferal şeklinde süstitüentlerin makrohalkalı yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılır. Periferal süstitüye ftalosiyanimler 4-süstitüye ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken, non-periferal süstitüye ftalosiyanimlerse başlangıç maddesi olarak 3-süstitüye ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil II.58) [94].



Şekil II.58 Tetrasüstitüye ftalosiyanimler

Tetra-sübstitüye ftalosiyanimler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.59). İstatistik olarak 4:2:1:1 oranında regioizomerik karışım şeklinde hazırlanabilir.

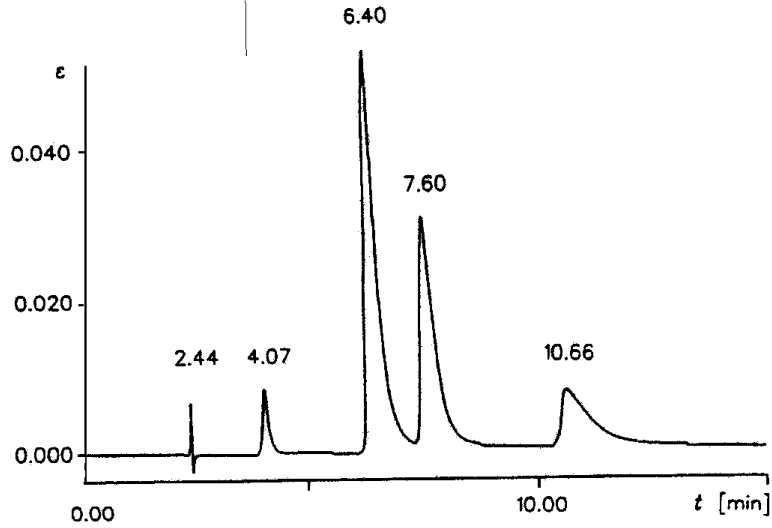


Şekil II.59 Tetrasübstitüye Ftalosiyanimin Yapısal İzomerleri

Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik teknikler kullanılabilir. Yapısal izomer ftalosiyanimlerin kromatografik olarak ayrılan ilk örneği tetra-*tert*-butil sübstitüe 1,2-naftalosiyanimlerdir [95]. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film oluşumu isteniyorsa izomer varlığı bir dezavantaj oluşturur. İzometrik karışımlar 4-terciyer-bütülfalonitril gibi asimetric başlangıç maddelerinin siklotramerizasyonu sonucunda oluşur, bunun aksine, simetric 3,6- ve 4,5-disübstitüye ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüye ftalosiyanim ürünleri verirler [96].

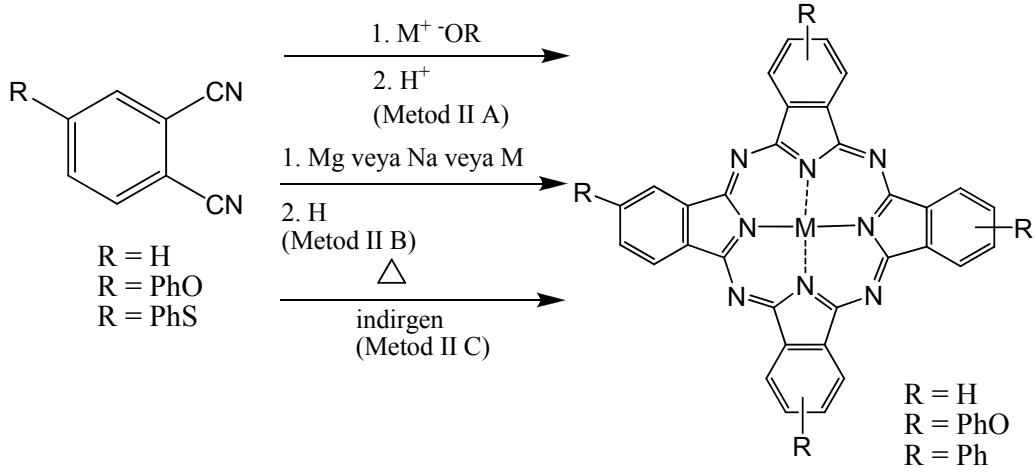
1,4-tetrasübstitüye ftalosiyanimlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi(HPLC) yardımıyla yapılmıştır [97]. Şekil II.60'de

[1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğine ait HPLC kromatogramı görülmektedir. Bu kromatograma göre karışım 4% D_{2h}, 50% C_s, 31% C_{2v} ve 15% C_{4h} izomerlerinden oluşur. Bu bileşiğin metal içermeyen türevinde [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcH₂] ise C_{4h} izomeri 90% bolluğa ulaşırken C_{2h} izomeri gözlenmemiştir [97].



Şekil II.60 [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğinin HPLC kromatogramı

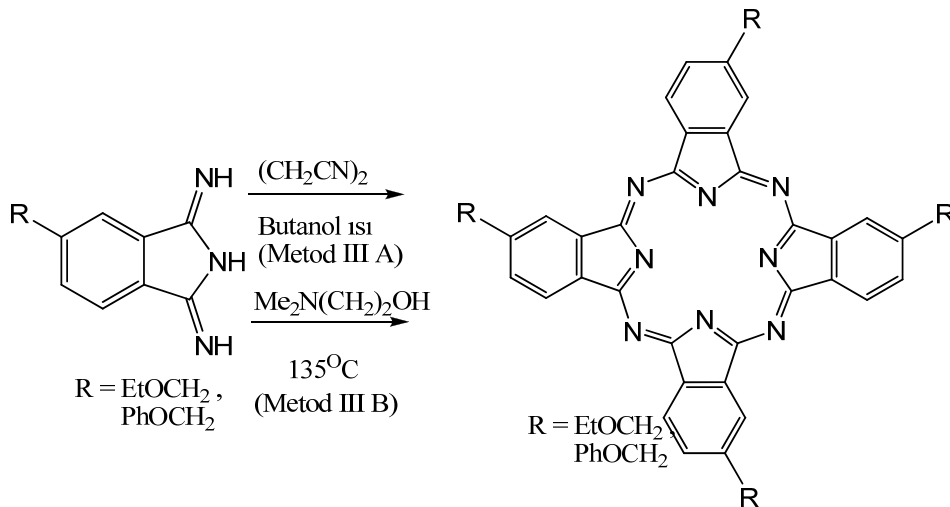
Tetrasübstitüye ftalosiyanimler yaygın olarak mono sübstitüe ftalonitrilden başlanarak sentezlenir. Ftalonitrilin 135-140 °C’de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum veya dilyum ftalosiyanimini verir. Uygulama özelliklerine sahip pek çok tetrasübstitüye ftalosiyanimler bu yolla hazırlanır [81]. Elde edilen disodyum veya dilyum ftalosiyaniminden derişik H₂SO₄ ile direkt olarak metallsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil II.61, Metod II A). Ftalonitril, 200°C’nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanim derişik H₂SO₄ muamele edilerek metallsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil II.61, Metod II B). Hidrokinon, tetrahidropiron veya 4,4 dihidrobifenil kullanılarak, sübstitüye ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180°C’de reaksiyona sokulmasıyla sübstitüye metallsiz ftalosiyanim elde edilmiştir (Şekil II.61, Metod II C).



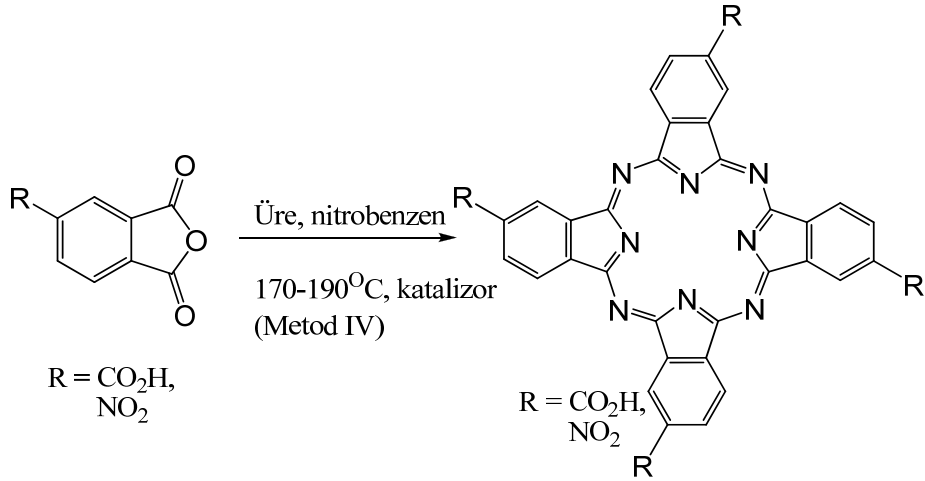
Şekil II.61 Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir. 1,3-diiminoisoindolin bileşiği sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile muamele edilerek % 96 verimle metalli ftalosiyanın elde edilmiştir. Yine 1,3- diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil II.62, Metod III A). Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde refluks edilerek metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil II.62, Metod III B).

Metalli ftalosiyanınlar için, ftalikanhidrit veya ftalik asit, ftalimid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. 170-190°C’de nitro benzen içinde çözülmüş olan ftalik anhidrit, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCl_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanınlar elde edilmektedir (Şekil II.63).



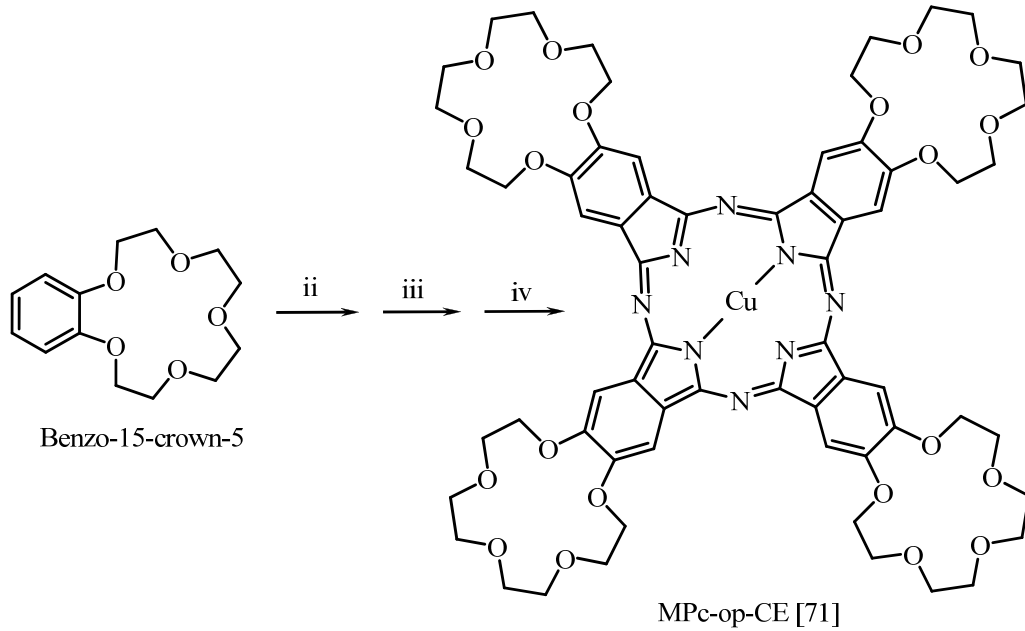
Şekil II.62 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanın Sentezi



Şekil II.63 Ftalikanhidritten Ftalosiyanın Eldesi

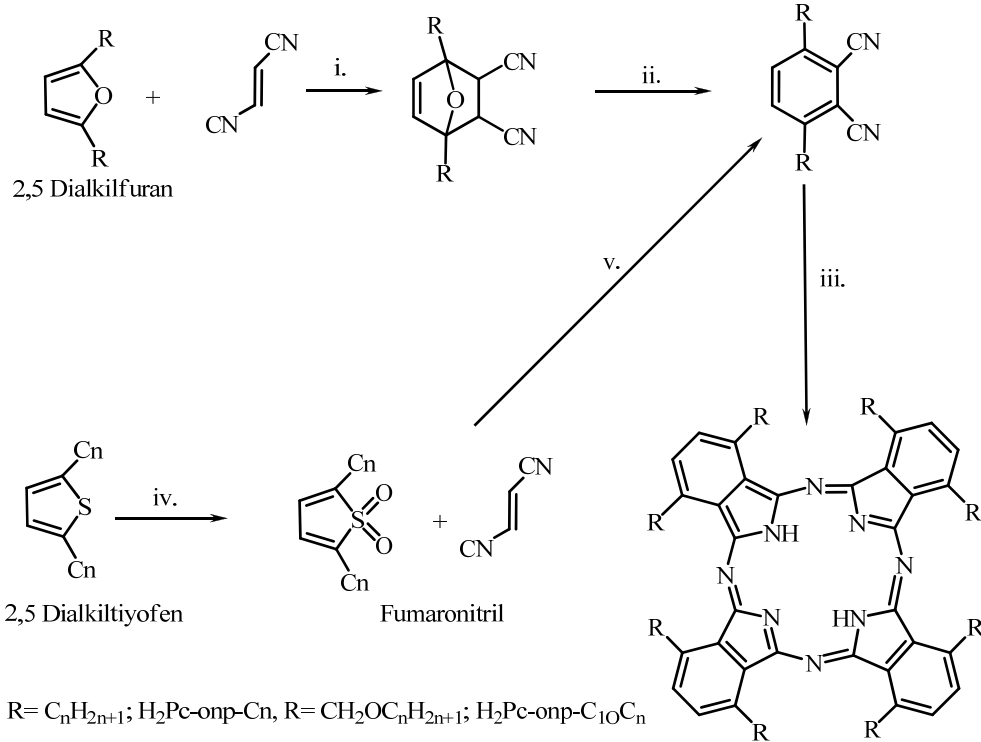
II.8.4. Oktasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Okta periferal (op)-sübstitüe ftalosiyanınlar tek izomerlidir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [98]. op-sübstitüe ftalosiyanınlar uygun uzunlukta genellikle pentilden ($-\text{C}_5\text{H}_{11}$) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünebilen ve çoğunlukla sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disübstitüye ftalonitrilden hazırlanabilen yapılardır. Dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış olduğu ftalosiyanın örnek verilebilir. Çıkış maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı çok kademeli reaksiyonlar sonucunda Pc elde edilir (Şekil II.64) [99].



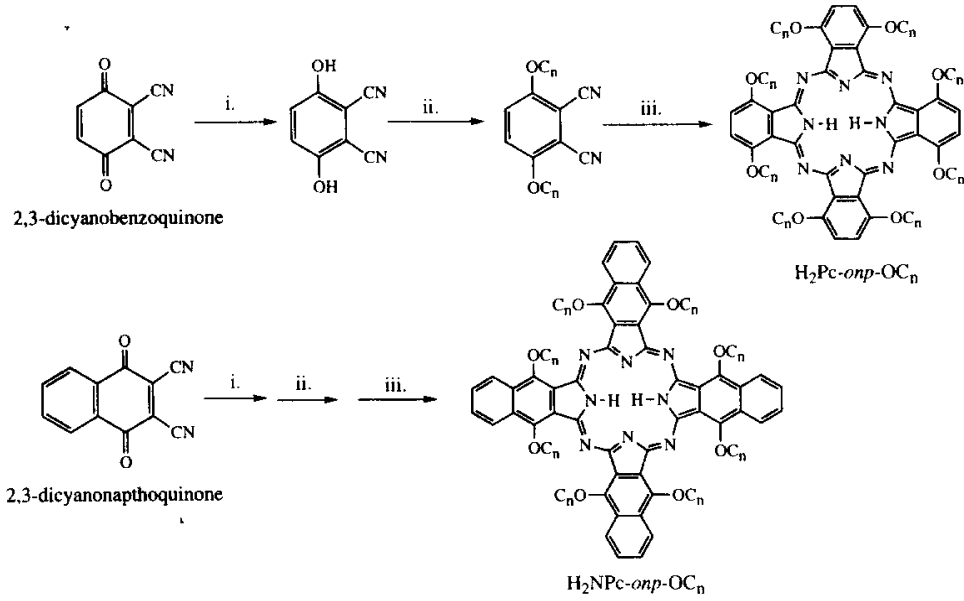
Şekil II.64 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPC-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı; ii. Brom, diklormetan, 0°C . iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu.

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren okta nonperiferal(onp)-alkil-sübstitüye ftalosiyanınleri(MPc-onp-Cn) sentezlemek için gerekli olan iki yeni metod geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6 dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil II. 65) [100].



Şekil II.65 Non-periferal okta-sübstitüye ftalosiyanınlerin sentezi (H₂Pc-onp-C_n); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0⁰C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78⁰C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200⁰C

MPC-onp-C_n serisinin başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4 benzokinon'un kullanıldığı etkili bir sentez metodu bulunmuştur Şekil II.66) [101].

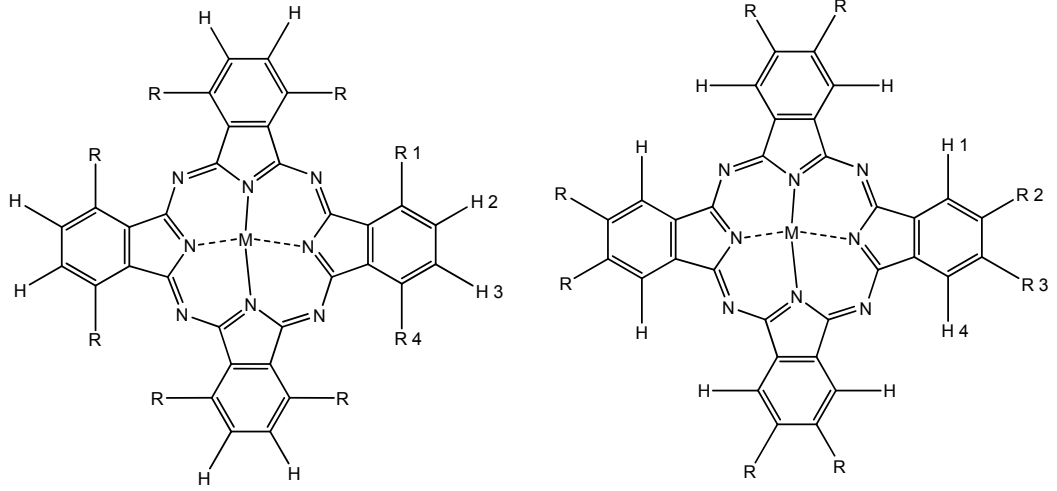


Şekil II.66 Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

II.8.5 Çözünabilir Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferal süstitüentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metaloftalosiyeninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [102]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasubstitue ftalosiyeninler, 1,4- ve 2,3- substitue yapılar olarak isimlendirilirler [103] (Şekil II.67). Bu yapılar 4-, 4,5- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyeninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ftalosiyeninler de sentezlenmiştir [104].

Periferal olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyeninler, tetra ve okta-substitue olanlarıdır. Genelde tetrasubstitue ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, okta substitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [105]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımından ayrılabilmiştir [106].

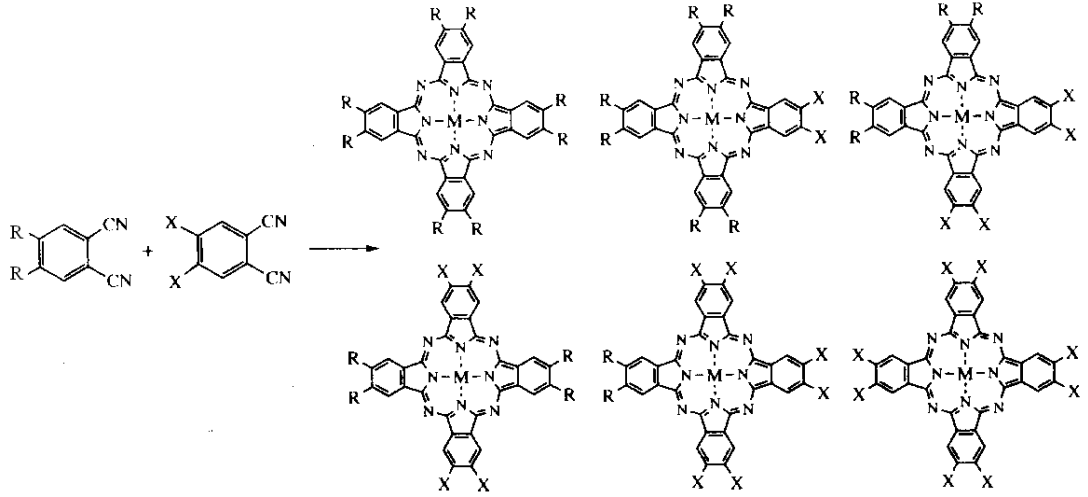


Şekil II.67 1,4- substitue ftalosiyanın ve 2,3-substitue ftalosiyanınların gösterimi

II.8.6 Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi

Son yıllarda, asimetrik ftalosiyanınların non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, asimetrik ftalosiyanınların sentezine ilgiyi artırmıştır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanınların, oligomer ve polimer sentezlerinde ve ayrıca Langmuir-Blodgett(LB) film eldesinde de uygulamaları vardır.

Asimetrik ftalosiyanın sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoidolin karışımının siklotetramerizasyonudur [107]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril'den altı farklı ftalosiyanın oluşur (Şekil II.68) [98]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanın verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu, önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanın verir. İstenen ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip sübtitüent (X ve R, Şekil II.68), içeren ftalosiyanınlar arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyanınların seçilmesi gerekmektedir.



Şekil II.68 Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

II.9 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Sübstitüentsiz ftalosiyanın türleri bilinen metod olarak, süblimasyon veya derişik sülfirik asitte hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile tekrar eden çöktürülmesiyle saflaştırılır.

Sübstitue ftalosiyanınlar pek çoğu yüksek sıcaklıklarda veya sülfirik asitli ortamda bozunmaktadır [75]. Bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da pek mümkün değildir. Ayrıca, substitue ftalosiyanınların molekül ağırlığında meydana gelecek artış, substituent gruplar arasındaki dipol etkileşimin artmasına sebep olacaktır. Bu etkileşimin artması, bu tür ftalosiyanınların süblimasyon tekniği ile saflaştırılmasını mümkün kılmamaktadır [103]. Substitue ftalosiyanınlar için zaman zaman uygulanan sülfirik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyanınların bazıları sülfirik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Diğer bir husus, sülfirik asit varlığında bazı substitue metalo ftalosiyanınların sülfirik asit içerisinde çözünmüyor olmasına rağmen fenil halkalarının sülfolanmasıdır [108]. Bu sebeplerden dolayı, substitue ftalosiyanınların sülfirik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur. Ftalosiyanınların çözünürlüğünü artırıcı periferel grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler, derişik HCl'de çözölür daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklar da çözünebilmektedir;
- 2) Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle;
- 3) Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla;
- 4) Jel-permisyon yöntemi ile;
- 5) Çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle;
- 6) Sıcak ekstraksiyonla;
- 7) Süblimasyon tekniğıyle;
- 8) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) saflaştırılabilirler.

Çözünabilen ftalosiyeninler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırma yapmak mümkündür [103].

Çözünabilir substitue ftalosiyeninler için kromatografik saflaştırma yöntemi de oldukça sık kullanılan metoddur. Fakat ftalosiyeninlerin oldukça kuvvetli agregasyon göstermesinden dolayı [109], kolon kromatografisinde elüe edilen bant, saf substitue ftalosiyenin türevi sanılsa da, substitue olmayan türevi de içerisinde bulundurabilir. Bu sebeple, TLC'de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek bant olarak toplanan fraksiyonların diğeri spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Ayrıca, kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır ve saflaştırma işlemini zorlaştırmaktadır.

Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biri olmasına rağmen, yorucu ve elüasyon zamanı da son derece yavaştır [110].

Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonunun yapısında bulunan çapraz bağılı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte elüe edilmiş ya da polimerik ftalosiyeninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkamış olabilir. Bundan dolayı, safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silika jel veya alümina kolon ile saflaştırma yapılmalıdır [109].

Çözünür olmayan substitue ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geri de kalacaktır. Çözünür substitue ftalosiyeninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir fakat burada da safsızlığın ftalosiyenin ile

birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyanın saflaştırılabilir. Ancak TLC'den saflaştırılmış ftalosiyanın geri kazanmak oldukça zahmetlidir [109].

II.10 FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

II.10.1 Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir. Metalsiz ftalosiyanın elde edilmesinde ürün verimi, metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür. Bunun sebebi, metal içeren ftalosiyanın elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisidir. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan iminoindolinin hidrojen atomları, metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirebilir ve metal içeren ftalosiyanın oluşumunu sağlar. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri de, büyük oranda merkez atomuna bağlıdır [63].

Metalli ftalosiyaninler genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyaninler, genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu halkadan ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

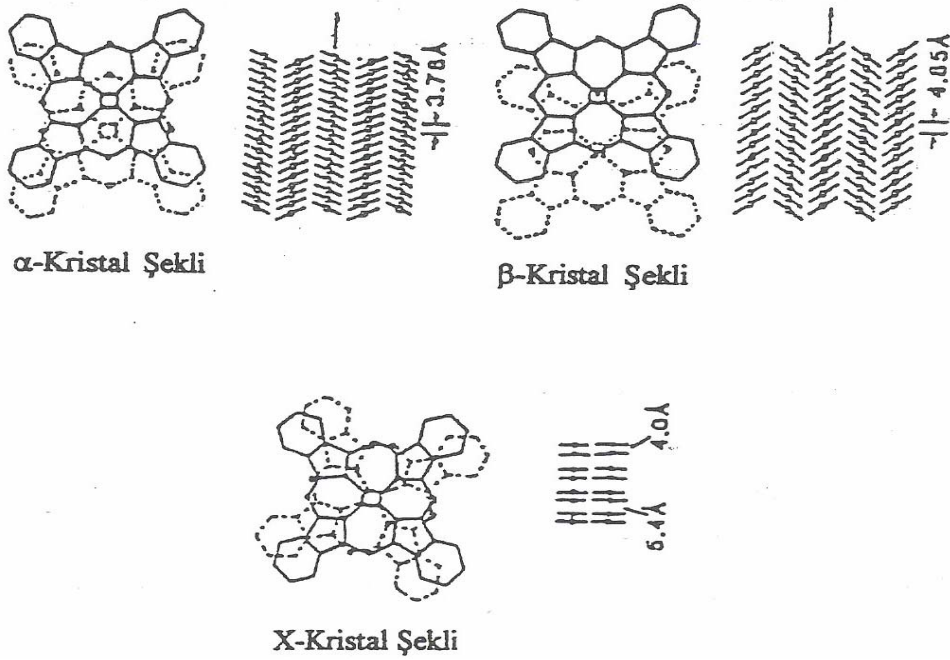
Kovalent ftalosiyanın kompleksleri ise, elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200⁰C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Metal ile ftalosiyanın arasındaki bağ sağlam olduğundan dolayı, nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Ftalosiyanın kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyandan ayrılabilir.

II.10.2. Ftalosiyanın Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

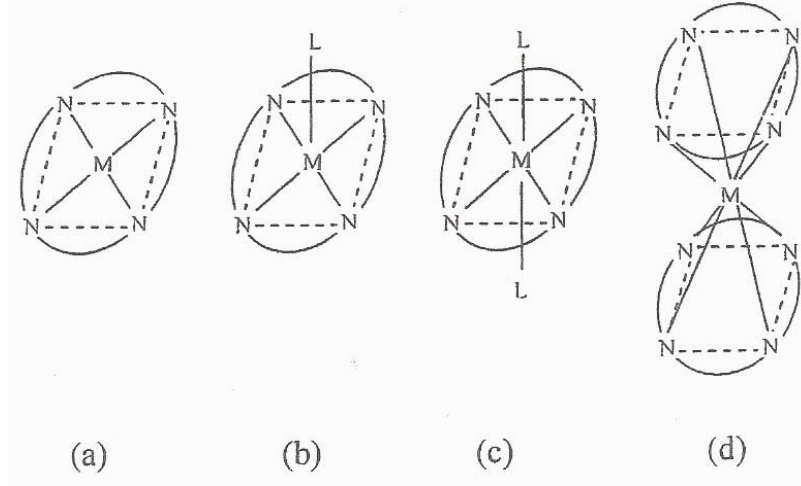
Ftalosiyanın renkleri ve yüksek kararlılıkları fiziksel önemli özellikleridir. Rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanınin substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar. Ftalosiyanınin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [111]. En önemli kristal yapıları α -formu ve β -formudur. Termodinamik olarak daha kararlı β -formunda metal atomu, ikisi komşu

moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyanınlerde görülen diğer bir kristal yapısı ise x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen H₂Pc'nin x-formu, infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyona sahip olduğundan ve optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırdığından dolayı oldukça ilginç bulunmuştur [112] Şekil II.69'de bu üç kristal şekli görülmektedir.



Şekil II.69 Metallo Ftalosiyanın Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.

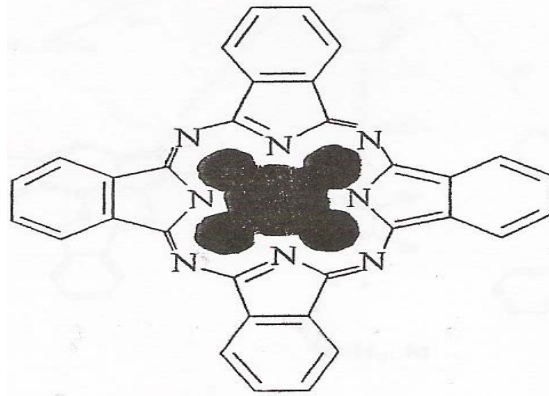
Pc bileşiklerinin çoğunda, makrohalkalı halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å kadardır. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dur. Metalli ftalosiyanın molekülünün simetrisi D_{4h} , metalsiz ftalosiyanın molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Şekil II.70'de görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [59].



Şekil II.70 Fталosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi.

a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
c)Oktahedral, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu

İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzleme yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıktığı yapılan deneysel çalışmalarla açıklanmıştır. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla fталosiyanın kompleksleri yapıldığında metalin (2-) değerliği fталosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur. π - elektronlarınca zengin olan fталosiyanın ligandının rezonans özelliği vardır. Sübstitüe olmamış fталosiyanıninde benzen halkaları benzenoid yapıdadır. Makrohalka 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötralliğini sağlar.



Şekil II.71 Fталosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı

Fталosiyanın organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla sübstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [113-114]. Sübstitüentlerin

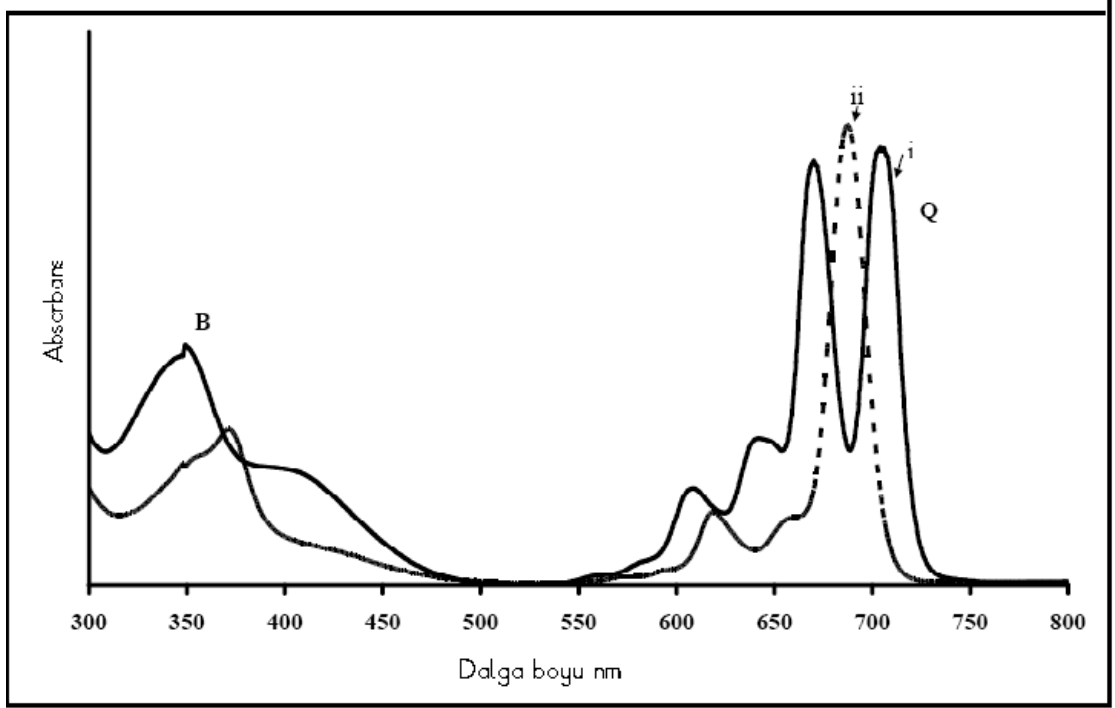
2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler 2,3- (*periferal*) ve 1,4- (*nonperiferal*) süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil II.67).

Süstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünlüğe sahip oldukları görülmüştür [115]. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak bulunmaları [116] ve simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında, katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrik izomerler makrohalkalılığın periferal süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür [117]. Ftalosiyenin halkası üzerindeki süstitüent pozisyonları erime noktasını etkilemektedir. Genellikle non-periferal alfa (α) süstitüe ftalosiyeninler periferal β -süstitüe ftalosiyeninlerden daha düşük erime noktasına sahiptirler [118].

II.11. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

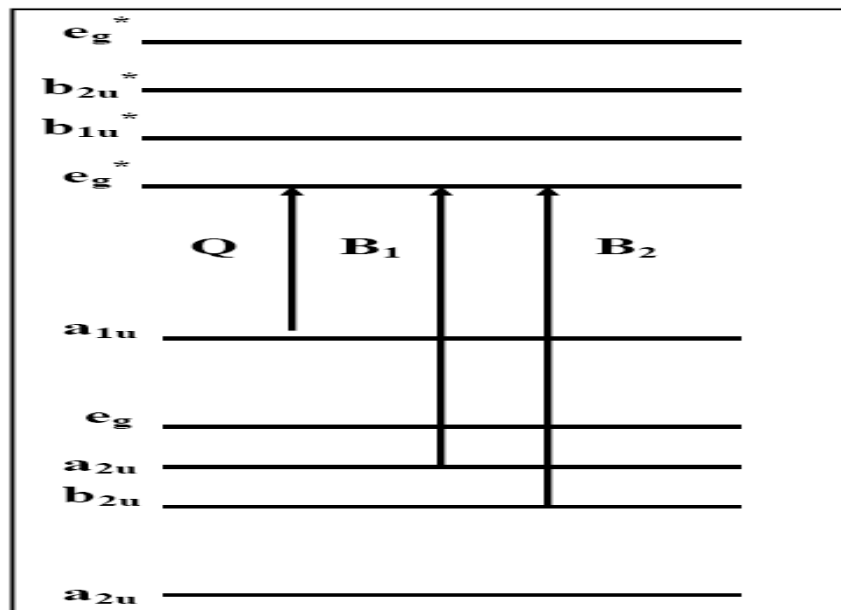
II.11.1 Ftalosiyeninlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Ftalosiyeninler, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrohalkalı bileşiklerdir. Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bu özellikleri ile UV-vis spektrometresi ile kolayca karakterize edilebilirler. Boyar madde olarak kullanılabilen bu bileşiklerin, renk derinlikleri bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Metalli Pc'ler absorpsiyon spektrumlarında Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki karakteristik bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q (~ 670 nm) bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. B (Soret) bantları ise 420-320 nm civarında gözlenir ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelir [119]. Metallsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirken, metallo ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler (Şekil II.72). Bunun nedeni metalli ftalosiyeninlerden metallsiz ftalosiyeninlere geçişte simetri azalması (D_{4h} 'dan D_{2h} 'a geçiş) ve LUMO da dejenerasyon olarak açıklanır. Metalli ftalosiyeninlerde ise 650–750 nm'de tek bir Q bandı vardır ve bu da HOMO \rightarrow LUMO geçişine tekabül eder. Q bandı, metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilir.



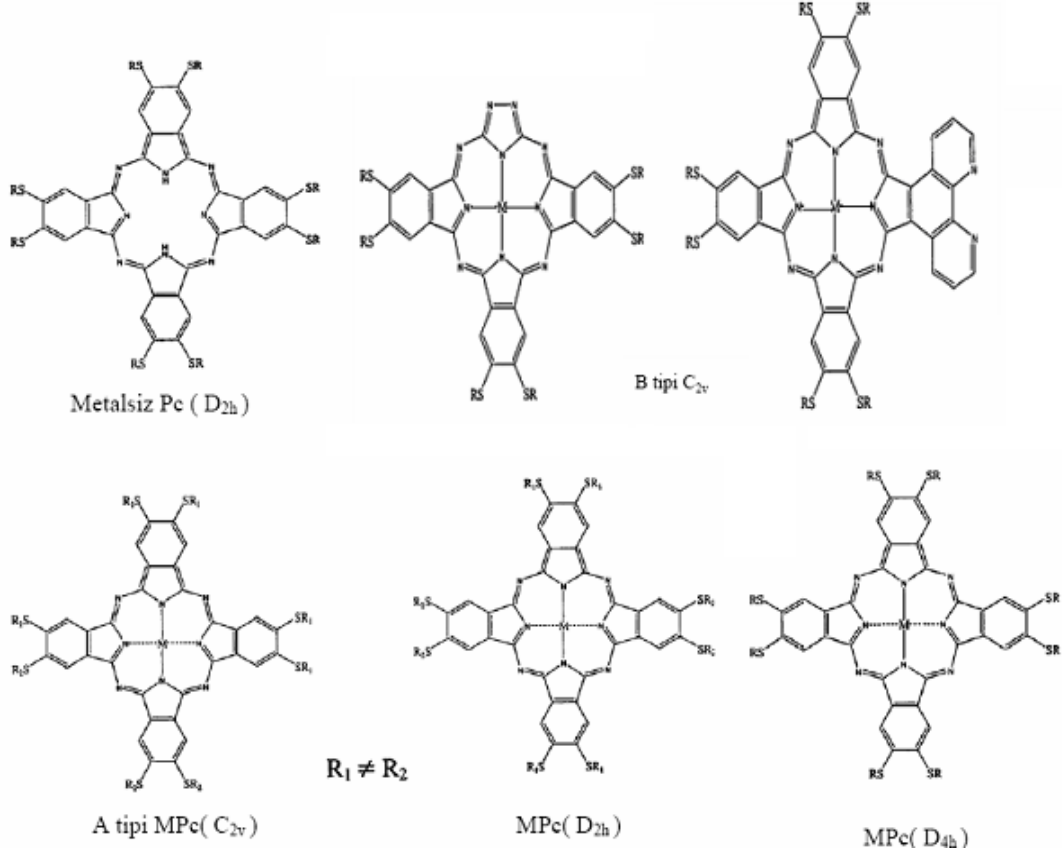
Şekil II.72 Metallsız(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyanınların UV-Vis Spektrumları.(Q ve B bandları)

Gouterman'ın dört orbitalli LCAO modeli [119–121] gerek metal porfirin gerekse, metalli ftalosiyanın komplekslerin spektrumlarını açıklamak için oldukça geniş kullanım alanına sahi ptir. Gouterman modeli aynı zamanda Huckel teorisiyle ftalosiyanın halkasının yapısını açıklamak için $18-\pi$ elektron sisteminde kullanılmaktadır (Şekil II.73).



Şekil II.73 Ftalosiyanın Molekülünde Elektronik Geçişler.

Metalsiz ftalosiyanın kavitede bulunan H atomları molekülün simetrisini D_{4h} 'dan D_{2h} 'a indirger. Bu simetri azalması, LUMO (e_g) orbitalinin dejenerasyonuna yol açarak orbitalin farklı enerjide iki izinli geçiş yapmasına neden olur. Böylece Q bandı ikiye yarılr.

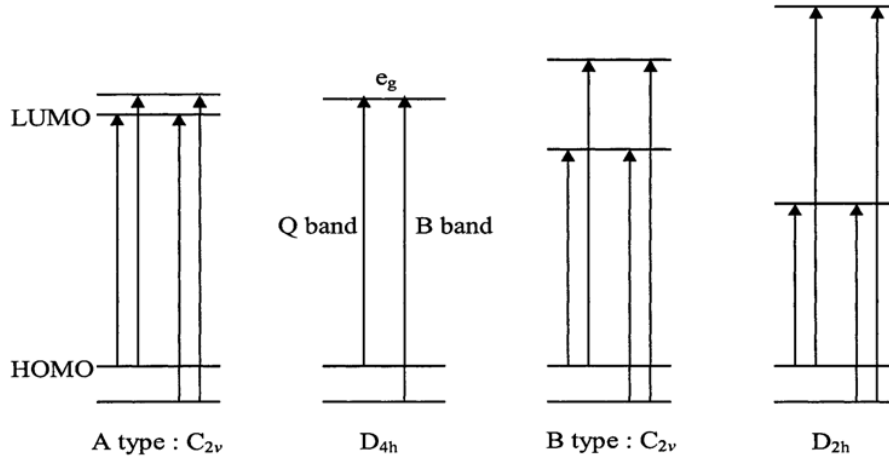


Ftalosiyaninlere baktığımızda, simetrik, antisimetrik ve merkez konumuna göre simetrik olmayan süstitüe metalli ftalosiyanın farklı bir geometrik simetri modellerine sahip oldukları gözükmektedir (Şekil II.74). Bu farklılık çok önemli boyutta UV-vis absorpsiyon banlarının elektronik yapısını etkilemektedir.

Simetrik süstitüe metalli ftalosiyanınler gibi D_{4h} simetrisine sahip makro moleküllerde tek bir Q ve B bandı gözlenmektedir. Çünkü LUMO degenere durumdadır. Q ve B bandları en yüksek ve onun yanındaki en yüksek enerjili seviyeden LUMO'ya geçiş ile olur.

Metalsiz ftalosiyanınlerde D_{4h} simetrisi D_{2h} simetrisine dönüştüğünde Q bandında açık bir şekilde Q_x - Q_y şeklinde yarıma gözlenir. Makro halkanın indirgenmesi e_g , LUMO'nun degenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarılmasına yol açar.

Aynı şekilde merkez konumundan simetrik olmayan substitüe ftalosiyanınların görünür bölge spektrumunda da yarımla Q bandında gözlenmektedir. Bunun nedeni simetrisinin D_{4h} dan C_{2v} (B tipi) ye dönüşmesiyle makro halkanın merkezinin daha yüksek simetriye sahip olmasından kaynaklanabilir. Şekil II.75’de çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramını göstermektedir.



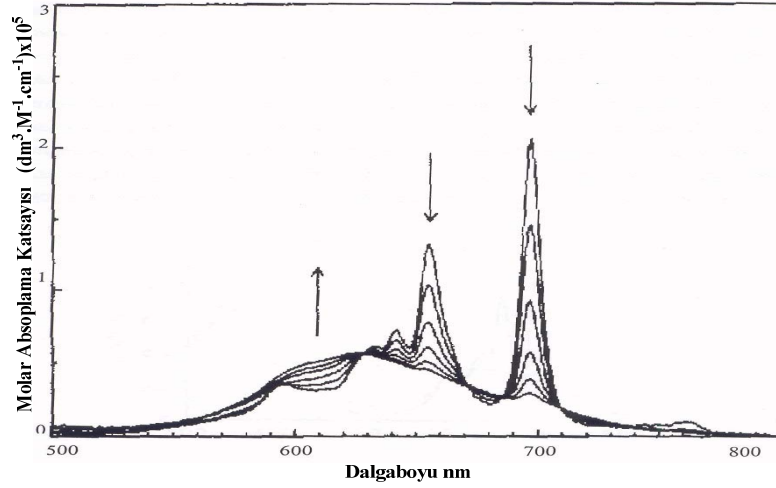
Şekil II.75 Çeşitli Ftalosiyanın Türlerinin Enerji Diyagramı.

II.11.1.1 Ftalosiyanınlerde Agregasyon

Ftalosiyanınler kendi yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine “agregasyon” adı verilir. Ftalosiyanınlerin 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 ligandların bağlanması, ftalosiyanınin metalsiz ya da metaloftalosiyanın oluşu ve makrohalkalı birim ihtiva eden ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

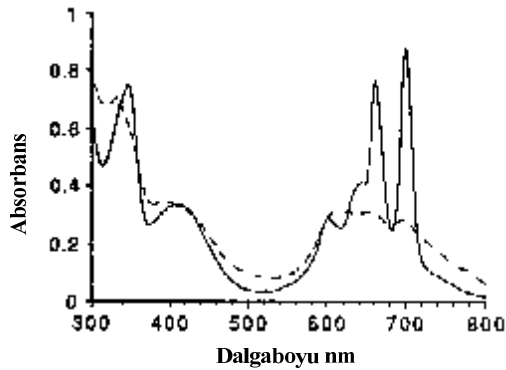
Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik soğurma spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait soğurma pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa, metalsiz ftalosiyanınler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanınlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki soğurma bandı Q_y ve Q_x olarak isimlendirilir. 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm’deki bantların pik

yüksekliği azalmaktadır [122]. Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşması da agregasyondan kaynaklanmaktadır. Metalofthalosiyanınlar genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalofthalosiyanınların elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalofthalosiyanınların daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [123]. Fthalosiyanınların agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [123,124]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki fthalosiyanınların UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıdaki fthalosiyanınların 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken, 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı (broad) artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tam tersidir. Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanınin (PcH_2) dodekan çözeltilisinde farklı derişimlerde soğurma spektrumu incelenmiştir (Şekil II.76). Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözücünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Fthalosiyanın çözeltilisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [125]. Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler rasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır. Periferel substituent grup olarak makrohalkalı birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı fthalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları fthalosiyanınların agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrohalkalı kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki fthalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrohalkalı kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturularak agregasyona sebebiyet verirler [123,126,127].



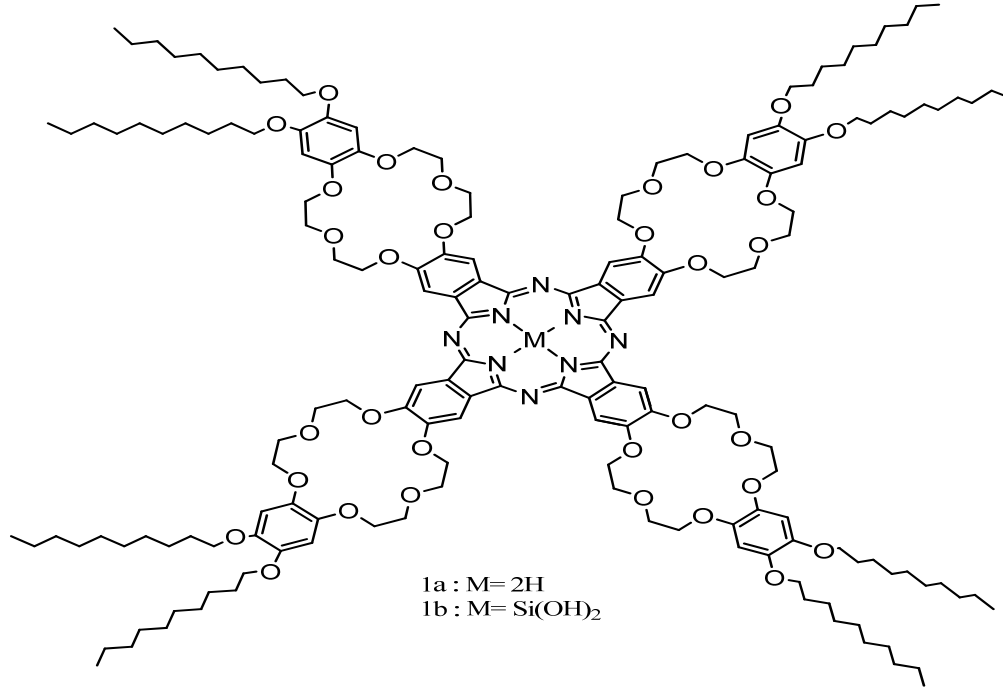
Şekil II.76 PcH2'nin dodekan çözeltisinde derişime bağlı UV-vis spektrumu (Derişim aralığı 7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). Okların yönü derişim artışıını göstermektedir.

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bantlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuttuklarında bu bantları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [122]. Ftalosiyanın agregasyon özelliklerinin incelenmesiyle ilgili diğer bir çalışma Nolte ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Yaklaşık $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sentezledikleri 1a maddesinin UV-vis spektrumunda 614 nm yayvan bir bant gözlemişlerdir. Bu da maddenin dimer halinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartarak bu maddenin tekrar UV-vis spektrumunu almışlar ve 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlemişlerdir. Bu da sıcaklık artığı zaman agregasyonun azaldığını ve monomer forma dönüştüğünü göstermektedir (Şekil II.77) [128].



Şekil II.77 PcH2'nin kloroformda ($11\text{ }\mu\text{M}$) farklı sıcaklıklarda $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elektronik soğurma spektrumu

1a maddesinin agregasyonunun sadece sıcaklığa değil aynı zamanda derişime de bağı olduğunu göstermişlerdir. Burada agregasyona neden olan kuvvetler, π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri ve özellikle hidrofobik etkilerdir. Bu etkileşimler sadece ftalosiyanın çekirdeğinden değil aynı zamanda periferel benzenlere bağı elipsoid moleküllerden de kaynaklanmaktadır (Şekil II.78).



Şekil II.78 Metalsiz ftalosiyanın 1a ve silisyum ftalosiyanın 1b'nin formülleri

II.11.2 Ftalosiyanın İfrared Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşikleri çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. M(II)Pc ler D_{4h} simetri grubuna aittir. PbPc ve SnPc gibi metaloftalosiyanınlerde, metal atomunun halka düzleminin dışında olmasından dolayı simetri C_{4v} 'dir ve bu yüzden tahmin edilen aktif titreşim bantlarının sayısı artar. Metaloftalosiyanınlere göre daha düşük simetri grubuna (D_{2h}) sahip metalsiz ftalosiyanınlerde de aktif infrared band sayısı daha fazladır. D_{4h} simetrisine sahip süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınler de Ni>Co>Fe>Cu>Zn sırasında yüksek frekanslardan düşük frekanslara kayma olur.

H_2Pc 'lerin infrared spektrumlarında yaklaşık 3300 cm^{-1} 'lerde görülen N-H gerilme bandı, D_2O ile yer değiştirme sonunda kaybolmuştur. Aynı şekilde 1540 cm^{-1} civarındaki N-H eğilme bandı yok olmuş ve aynı band 1144 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. 1650 – 1200 cm^{-1} bölgesinde görülen diğer bandlar ise C-C ve C-N titreşimlerine aittir [129].

Farklı kristal yapıların, spektrumları arasında farklılıklar gözlenir. Ancak bu farklılıkların belirlenmesi, yapıların tayininde ve yapılar arası değişimin denetlenmesindeki güçlüklerden dolayı oldukça zordur [130].

II.11.3 Ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

Çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki $-\text{NH}$ protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

Ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında makrohalkalı π -sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan π -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına diyamanyetik halka akımı denir. Bunun sonucu olarak, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak antiperdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan, halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar, kuvvetli perdeleme bölgesinde bulduklarından, rezonansları yukarı alana kayar Bundan dolayı ftalosiyanınlarda aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır [131].

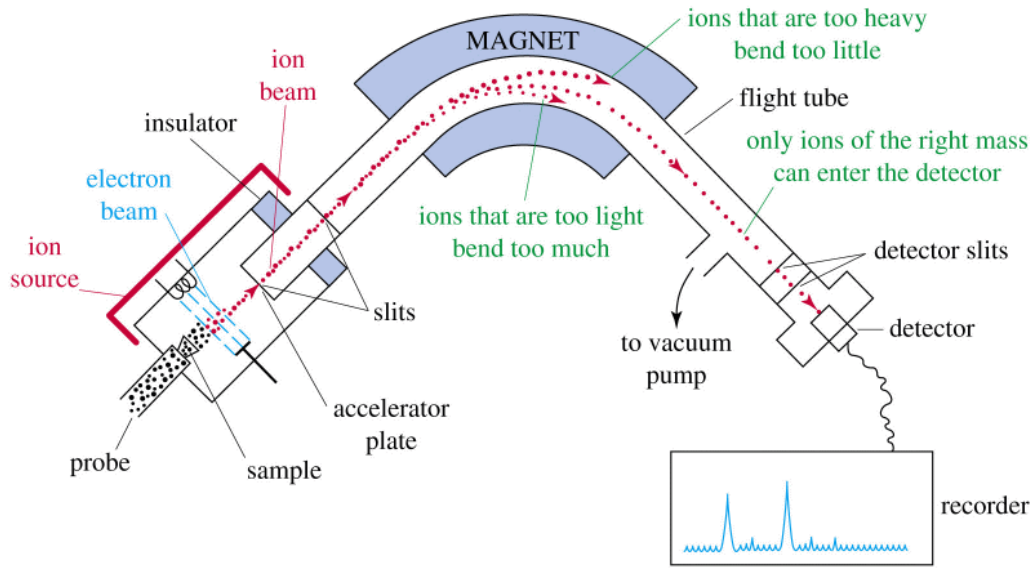
Planar, ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterdiğini belirtmiştir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir.

II.11.4 Ftalosiyanınların Kütle Spektroskopisi

1960'lardan 1980'lere kadar elektron vuruş (EI, electron impact) kullanılan MS yöntemi idi. Fakat ölçüm koşullarında ortalama buhar basıncına gerek duyulduğundan EI-MS sınırlı sayıda ftalosiyanın için kullanılabilirdi. FAB (fast atom bombardment) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS, secondary ion mass

spectrometry) tekniklerinin gelişmesi daha iyi çalışma olanakları sağladı. Birçok periferel veya aksiyel süstitüe ftalosiyanin bu yöntemler kullanılarak analiz edildi. Yakın zamanda, elektronspray iyonizasyon (ESI, electrospray ionization) veya matriks yardımcı lazer çıkarma iyonizasyonu (MALDI, matrix-assisted laser desorption ionization) gibi yumuşak (soft) iyonizasyon teknikleri periferel süstitüe veya supramoleküler ftalosiyaninlerin hepsinin karakterize edilmesine olanak sağlamıştır.

II.11.4.1 Maldı-Toff Metodu



Şekil II.79 Maldı-Toff Cihazı Ana Elemanları

Ftalosiyanin bileşiği, lazer dalga boyunu güçlü şekilde absorblayacak aromatik molekülle en uygun matriksle muamele edilir. Ftalosiyanin bileşiği MALDI plağında uygun matriks içinde kokristalizasyona uğrar. MALDI plakası bir nitrojen (N₂) lazer tarafından 337 nm UV ışına maruz bırakılır. Matriks lazer enerjisini absorbe eder. Enerji yüzeyden analite transfer olur. Analit proton transferiyle iyonize hale geçer. İyonlar kütle analiz birimine aktarılır (TOF). Enerji pompalamanın en iyi yolu lazer ışınlanması yapmaktır. TOF'da Reflektron bir grup halkasal lensten oluşur ve bunlar bir yığın halinde bulunurlar. Sürekli artan bir yüksek potansiyel halkalara uygulanır. Reflektron biriminde iyonlar yüksek kinetik enerjiyle ivmelendirilir. İyonlar flight tüpü boyunca hız farklılıklarına göre ayrılır. Detektöre çarpan iyonlar kuvvetlendirilerek sayılır. Hareket anında her ftalosiyanin bileşiği bir paket iyonla temsil edilir. Bu iyonlar dar bir aralıktaki kinetik enerjiye yani hıza sahip olarak hareket ederler. Hızlı hareket eden iyonlar reflektora ilk ulaşanlardır. Sahip oldukları yüksek kinetik enerjiden dolayı reflektorda daha fazla ilerlerler. Kinetik

enerjileri sıfır oluncaya kadar bu hareket devam eder. Bu arada diğer iyonlar da reflektora giriş yaparlar. Bu iyonlar yönleri değiştirilmeden önce reflektör içinde daha az mesafe katederler (kinetik enerjileri daha az daha çabuk sıfır noktasına ulaşırlar). Bunun sonucunda yavaş hareket eden iyonlar iyon paketinin önündeyken hızlı hareket edenler arkasında kalır. Ftalosiyanınlar için kullanılan MALDI Matriks örnekleri; α -siyano-4-hidroksi sinamik asit (CHCA), trans-4-hidroksi-3-metoksi sinamik asit (Ferrulik asit), 1,8,9-antrasentriol (Ditranol), 1,4-bis(5-feniloksazol-2-il)benzen (POPOP), 1,4-benzokinon (BQ), 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (TCQ)'dur.

II.11.4.2 ESI Metodu

Yumuşak (soft) iyonizasyon tekniklerinden biri olan ESI, ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonunda kullanılan bir yapı aydınlatma metodudur. Protik solventler tercih edilir. Ftalosiyanınlar için genellikle solvent olarak metanol içeren kloroform kullanılır. Örneği içeren çözelti bir elektrik alanı varlığında kapiler uç içine sıkıştırılır. Sıvı yüklenirken örnek molekülleri ince yüklü damlacıklar oluşturmak için birbirini iter. ESI tekniği fragmentasyonu bastırır ve matriks kullanmaya gerek yoktur. Çözücü buharlaştırılır ve yoğunlaşmış yüklü analit çeşitli yüklü moleküller içine patlatılır [132].

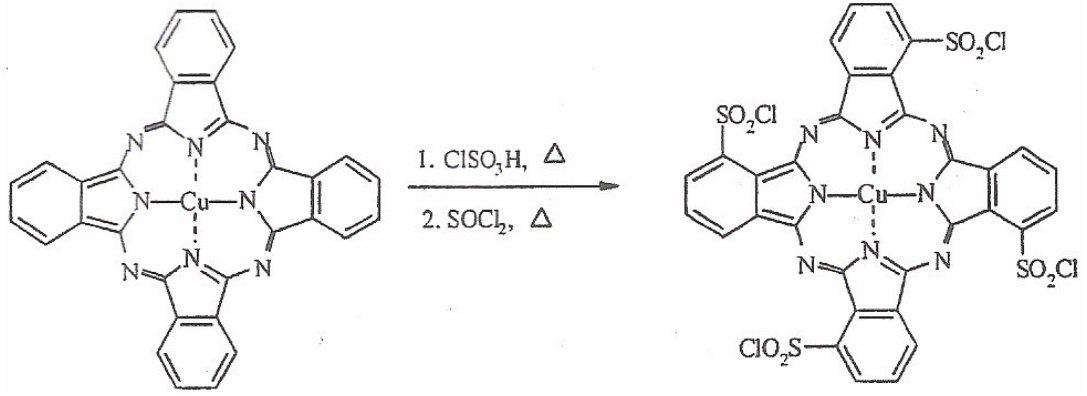
II.12. FTALOSİYANİNLERİN REAKSİYONLARI

Ftalosiyanınlar, kararlı bileşikler olduğundan dolayı kimyasal reaksiyonlar esnasında makrohalkalı yapıları korunur.

II.12.1 Sübstitüentlerle Olan Reaksiyonlar

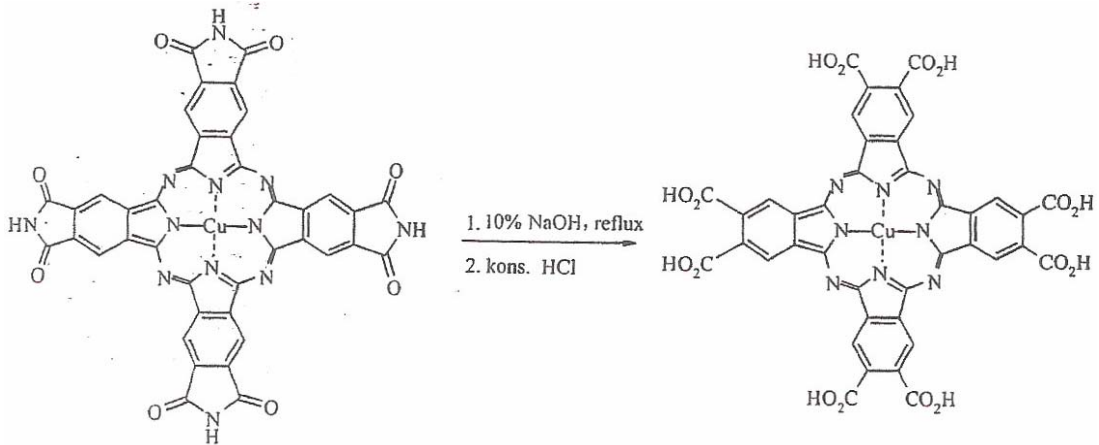
Aromatik karakter taşıyan ftalosiyanınlar nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir.

Metalsiz ftalosiyanınlar merkezde 2, benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir [133].



Şekil II.80 Elektrofil aromatik süstitüsyonun makrohalkalı halka üzerinde gerçekteşmesi.

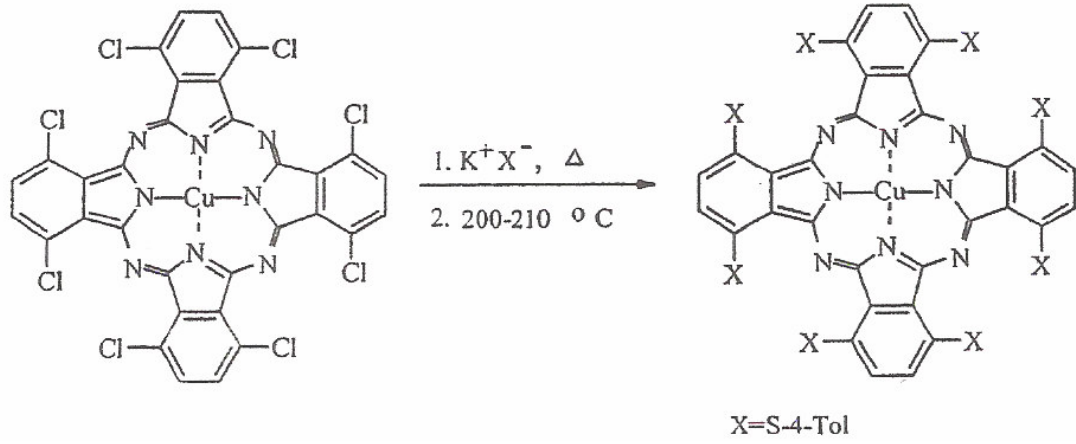
Ftalosiyanın bileşikleri, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel süstituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona uğrar. Örneğın, imid birimleri içeren ftalosiyanın önce NaOH ve daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanma ile okta karboksilik asit ftalosiyanın elde edilir (Şekil II.81) [133].



Şekil II.81 Ftalosiyanın makrohalkalı halkada süstitüent modifikasyonu

Ftalosiyanın periferel süstitüsyonuna, halojenli ftalosiyanın halojen atomlarının alkalialkoksid veya tiolat ile yer değıştirmesi örnek olarak verilebilir [133].

Ftalosiyanın kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direkt olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyanın nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi metod, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücünde metal tuzu ile ısıtılmasıdır [133].



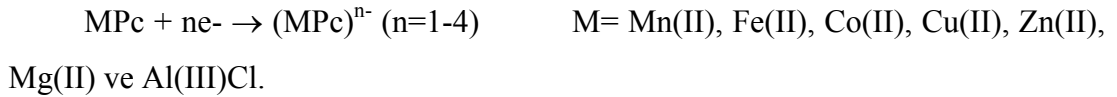
Şekil II.82 Ftalosiyenin periferel süstitüsüonu

II.12.2 Redoks Reaksiyonları

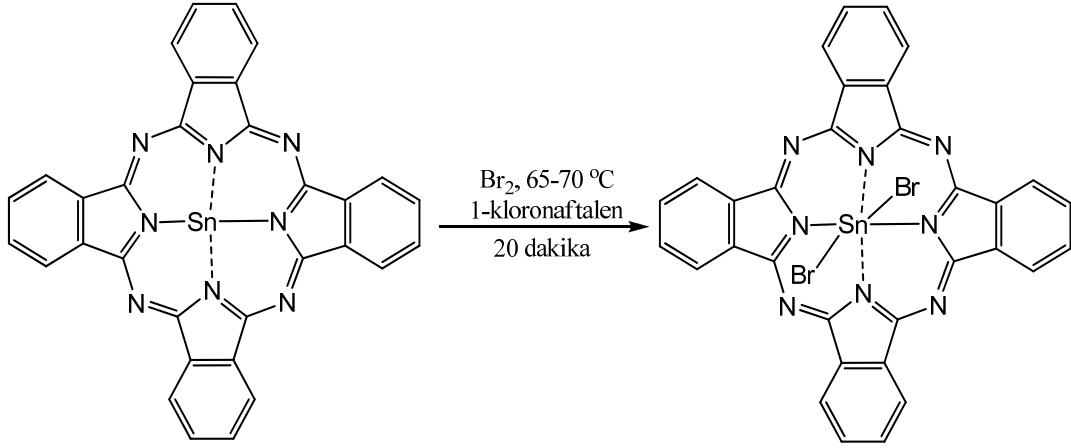
Redoks reaksiyonlarında ftalosiyenin kompleksleri, kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenir. Redoks reaksiyonlarındaki bu davranışları, redoks potansiyeli enerji durumunun belirlenmesi, indirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyenin preparatif kimyaya kazandırılması ve aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması bakımından önem kazanmaktadır [134].

Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substitüentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bantlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn(II) ve Br₂ karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn(IV) elde edilir (Şekil II.83) [134].

Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyenin komplekslerini indirgeyebilmektedir.



Ftalosiyenin geçiş metal kompleksleri Mn(II)>Fe(II)>Co(II)>Ni(II) kolaylık sırasıyla okside olurlar. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyenin ligandı; Mn(II), Fe(II), Co(II) için M(II)→M(III) şeklinde metal okside olur.



Şekil II.83 Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

II.12.3 Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanın birleştirilmesi ya da bir polimer içerisine bir ftalosiyanın yerleştirilmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif yöntem vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyano-benzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallere bağlanabilir [134,136]. Diğer bir alternatif yöntem ise ftalosiyanın düzlemsel makrohalkalı yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da makrohalkalılar arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır [137].

II.13 FTALOSİYANİNLERİN UYGULAMA ALANLARI

II.13.1 Boya

İlk defa 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre’de iki araştırmacı çalışmaları sırasında tesadüfen bakır ftalosiyanın, bakır naftaftalosiyanın ve oktametil bakır ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavis) ticari ismi ile bakır ftalosiyanın ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra

bakır ftalosiyanınin çözünürlüğünü arttırıcı bir veya daha fazla sülfo grubu içeren türevleri sentezlenmiştir. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyanınin sodyum tuzu iken Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyanınlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyanınler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu ftalosiyanınlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanınin türevidir [59].

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyanınler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu gün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanınin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.

II.13.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyanınler, elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [138]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyanınlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [139-143]. Ftalosiyanınlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir- Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [144-146].

Geniş ftalosiyanın ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanınler, üstün fizikokimyasal özellikleri nedeniyle sensör uygulamaları için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır [63].

Ftalosiyanınin esaslı sensörlerde en çok incelenilen, dirençli gaz sensörler olmuştur. Silikon, aliminyum veya cam üzerinde yer alan mikroelektrotlar üzerinde düzlemsel bir halde oluşturulmuş ftalosiyanınin filmlerini içeren bu kimyasal dirençli sensörler geçen doğru akımın iletkenliğini ölçmektedirler. Bu konu ile ilgili ilk

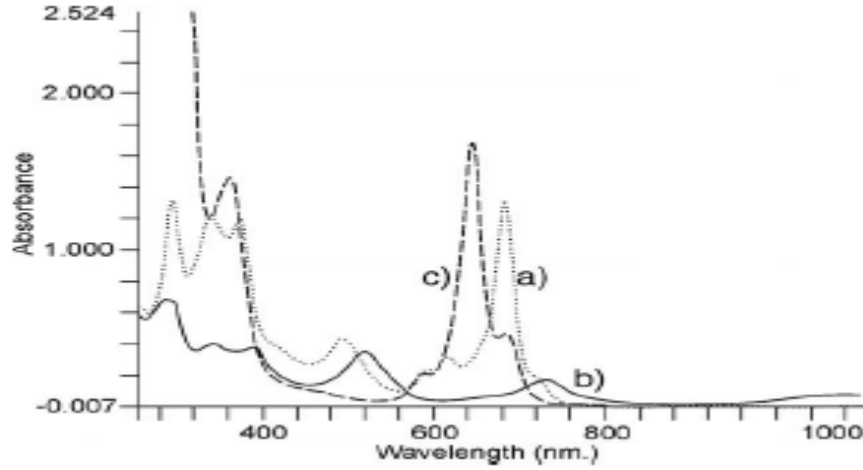
çalışmalarda adsorplanmamış hali ile yalıtkan olan metalli ftalosiyanimler (MPc) kullanılmıştır [63]. Bu tür metalli ftalosiyanimlerin iletkenliği, oda sıcaklığında elektron çeken veya iten gazların varlığında değişmektedir. Ancak yanıtlayma süreleri oldukça yavaştır (oda sıcaklığında yaklaşık 20 dakika). Halojenleri (Cl₂, Br₂ ve I₂) [147-149], ozonu (O₃) [150] ve azotoksitleri [151-153] içeren gazlar ppb seviyesinde tayin edilebilmektedirler.

Ftalosiyanimler, yükseltgen gazlarla muamele edildikleri zaman iletkenlikte bir artış olduğu gözlenmiştir. İlk olarak gaz, oksijen gibi daha önceden adsorplanmış türlerle yer değiştirerek film tarafından adsorplanır, daha sonra ftalosiyanimle akseptör gaz arasında yük transfer kompleksi oluşur. Son olarak film matriksi tarafından yük taşıyıcılar (boşluklar) meydana getirilir [63]. Bu yük taşıyıcılar iletkenliğin artmasını sağlamaktadır.



Ftalosiyanim esaslı dirençli sensörler, inorganik metaloksit yarı iletkenlerle (MOS) kıyaslandıklarında iki bakımdan avantajlıdırlar. Bunlardan birincisi, oda sıcaklığında alışılabilmesidir. Diğeri ise farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanimlerin hazırlanabilmesidir. Ancak MPc'lerin iletkenliklerinin düşük olması elektriksel ölçümleri zorlaştırmaktadır. Diğer bir dezavantajları ise orijinal iletkenliği tekrar ykleyinceye kadar geçen sresinin uzun olmasıdır. Bu olumsuzluklar dirençli sensörlerde kullanılabilir ftalosiyanimlerin kısıtlanmasına neden olmaktadır.

Ftalosiyanim malzemenin optik özelliklerindeki değişime dayanan sensörlerde geliştirilmiştir. Elektron veren veya alan gazlara maruz bırakılmış ftalosiyanim ince filmlerinin UV-vis spektrumları değişebilmektedir. Bu değişimler, optik gaz sensörlerin tasarımında kullanılmaktadır [153-157]. Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği değişimler, metalli ftalosiyanimlere kıyasla nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanimlerinde daha belirgindir. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x, SO₂, CO, Br₂, Cl₂ ve NH₃ gibi gazlardan etkilenmektedir [158,159]. Örneğin NO_x gazı Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Spektrum orijinal haline bira saat sonra dönmektedir. Ancak amonyak gibi elektron donör gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine neden olmaktadır (şekil 2.84).



Şekil II.84 Bir LnPc2'nin UV-Vis Spektrumu a) Nötral Yeşil Hali

b) Yükseltgenmiş Kırmızı Hali c) İndirgenmiş Mavi Hali

Elektrot yüzeylerinin organik filmlerle kimyasal modifikasyonu, elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur. Ftalosiyanimler ile modifiye edilmiş elektrotlar, pek çok inorganik, organik veya biyolojik bileşiğin saptanmasında olumlu sonuçlar vermiştir. Bu nedenle bazı ftalosiyanimler özellikle kobalt ftalosiyanim (CoPc) ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler. Ayrıca ftalosiyanimler, iyon seçici elektrotlarda da kullanılabilirler [160].

II.13.3 İnce Filmler

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanim ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanim ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyanimlerin, pek çok organik çözücüde çözünmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanim halkasına bağlanması gerekmektedir [161].

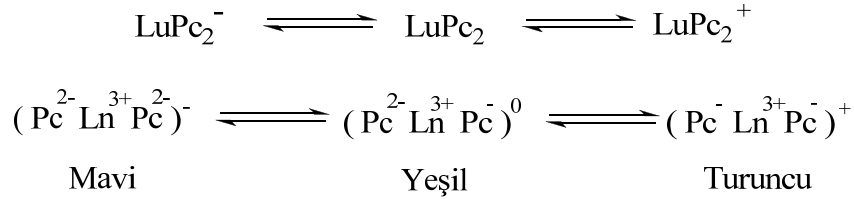
II.13.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil II.85). Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmekte kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.



Şekil II.85 Elektrokromik Özelliğe Sahip Bir Malzeme

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanimler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanim bileşikleridir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyanimin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-} \text{LnPc}^1]$ oldukça ilginç spectral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri aşağıdaki gibi gösterilebilir [162].



II.13.5 Sıvı Kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde,

bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanlerin periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallo-mezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [163]. Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar [164-166].

Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO sınırlarının (1.5-2.0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200°C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [59, 163,167].

Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı ilkten telin etrafını çevrelemektedirler.

Non-periferel pozisyonlarında dodesil grupları taşıyan çinko ftalosiyanin dimer ve trimeri ısıtıldıklarında kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturmaktadırlar [168]. Kolon şeklinde mezofazlarının oluşumunu arttırmak için merkez atom olarak çinko seçilmiştir [59]. Dimer ve trimer, polarize optik mikroskopla incelendiklerinde, makrodiskotik malzemelerde olduğu gibi, her ikisinde oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (100°C ile bozunma sıcaklıklarının > 300°C arasında) hegzagonal kolonlar şeklinde mezofazlar oluşturduğu gözlenmiştir [169].

II.13.6 Katalizör

Ftalosiyaninler sahip oldukları düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı, enzimlere, B12 vitaminine ve sitokroma (P450) benzer. Bu nedenle hem katalitik

hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyel ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar [170-172].

Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Reaksiyonların çoğunda, kataliz işlemi reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim (MPC) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemle gerçekleşmektedir. Ayrıca, MPC'lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler de, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyanimli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole indirgenmesi, kükürtdioksitin kalay ftalosiyanim ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanim ile yok edilmesi verilebilir.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPC ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [173].

Ftalosiyanimler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [173].

II.13.7 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok

iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [173,174].

II.13.8 Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum işlemi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyanimler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve aliminyum- μ -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanim dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyanim dimeri ise 600-650 nm'deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır [175].

II.13.9 Fotovoltaik Alet Yapımı

Yüksek konsantrasyonda ki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanim moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyanim ile inorganik veya moleküler yarı iletkenin birleşmesi ile oluşmuş karma maddelerin oluşumu ve özelliklerini anlamak, fotovoltaik aletlerin tasarımı için oldukça önemlidir. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir [176].

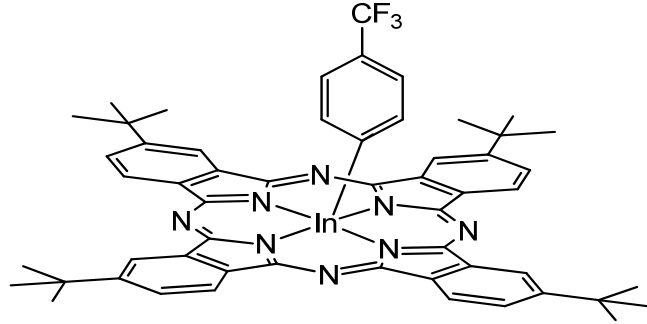
II.13.10 Moleküler Yarı İletken

Saf haldeki ftalosiyanimler temel olarak 2 eV'luk bant aralığı ile yalıtkan malzemelerdir. Ancak geniş π -sistemi nedeniyle küçük boyutlu kümeler yapabilmektedirler. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır. Moleküler yarı iletkenler elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır [177].

II.13.11 Ftalosiyeninlerin Optik Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [178,179].

Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyeninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyeninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil II.86).



Şekil II.86 NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyenin

Son yıllarda ftalosiyeninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir [180-184].

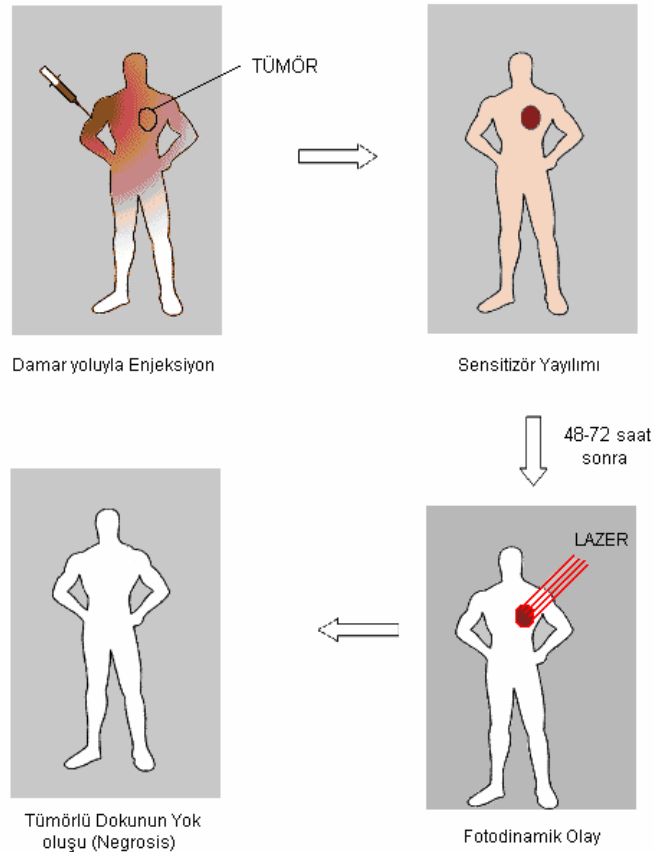
Ftalosiyeninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyeninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyeninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğümlerde

kullanılmaktadırlar. Düşük simetrikli ftalosiyanimler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken süstitüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanim ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyanimler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler [185, 186].

Konjugasyonun ve kendi kendine düzenlenmenin ikinci ve üçüncü derece NLO özelliklere etkisini incelemek için ise daha çok ftalosiyanim esaslı merdiven türü polimerler kullanılmaktadır [187].

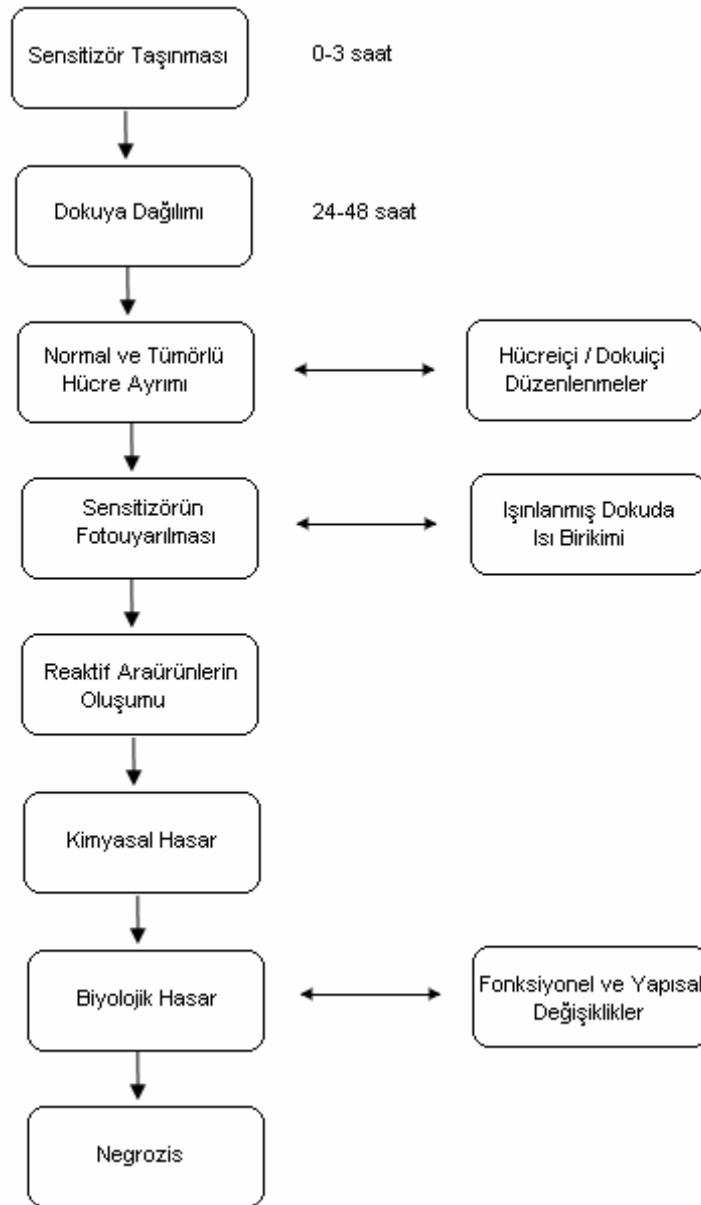
II.13.12 Ftalosiyanimlerin Fotodinamik Terapi'de Kullanımları

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri modern fotokimyada önemli bir role sahiptirler. Ftalosiyanimlerin metal iyonları ile kompleksleşmesi, onların fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Ftalosiyanim komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri fotodinamik terapi (PDT) uygulamalarında oldukça kullanışlıdır. Ftalosiyanimlerin kanserin fotodinamik terapisinde fotosensitizör olarak uygulamaları mevcuttur. Özellikle Al, Ga, In ve Zn metalli ftalosiyanim türevleri fotosensitizör olarak uygun bulunmuştur [188,189].



Şekil II.87 PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diagramı

Son 20 yıldır kullanılan tedavi de ilk olarak ışığa duyarlı fotosensitizör damar yoluyla vücuda enjekte edilir ve fotosensitizör hızlı bir şekilde tüm dokulara yayılır. Enjeksiyondan 48-72 saat sonra, fotosensitizör konsantrasyonu normal dokulara nazaran tümörlü dokularda daha fazla artmaktadır. Bu esnada fiber optik veya endoskopi tarafından yoğun lazer ışığı gönderilir ve fotokimyasal reaksiyon başlar. Fotokimyasal reaksiyon sonucu sitotoksik türler meydana gelir ve buda tümörlü dokunun nekrozis yoluyla ölümüne neden olur [188-189].



Şekil II.88 PDT’de olaylar dizini

Ftalosiyanin bileşikleri ikinci kuşak fotosensitizerler olarak bilinmektedir. Pc’lere, uzun dalga boylarında (660–700 nm) ışığı absorplarlar, yüksek molar

absorpsiyon katsayısına ($>105 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sahiptirler, kararlıdırlar, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield) ve triplet halde uzun ömürlere (lifetime) sahiptirler karanlıkta toksik özellik göstermezler ve tümör dokusunda seçici olarak birikirler [190].

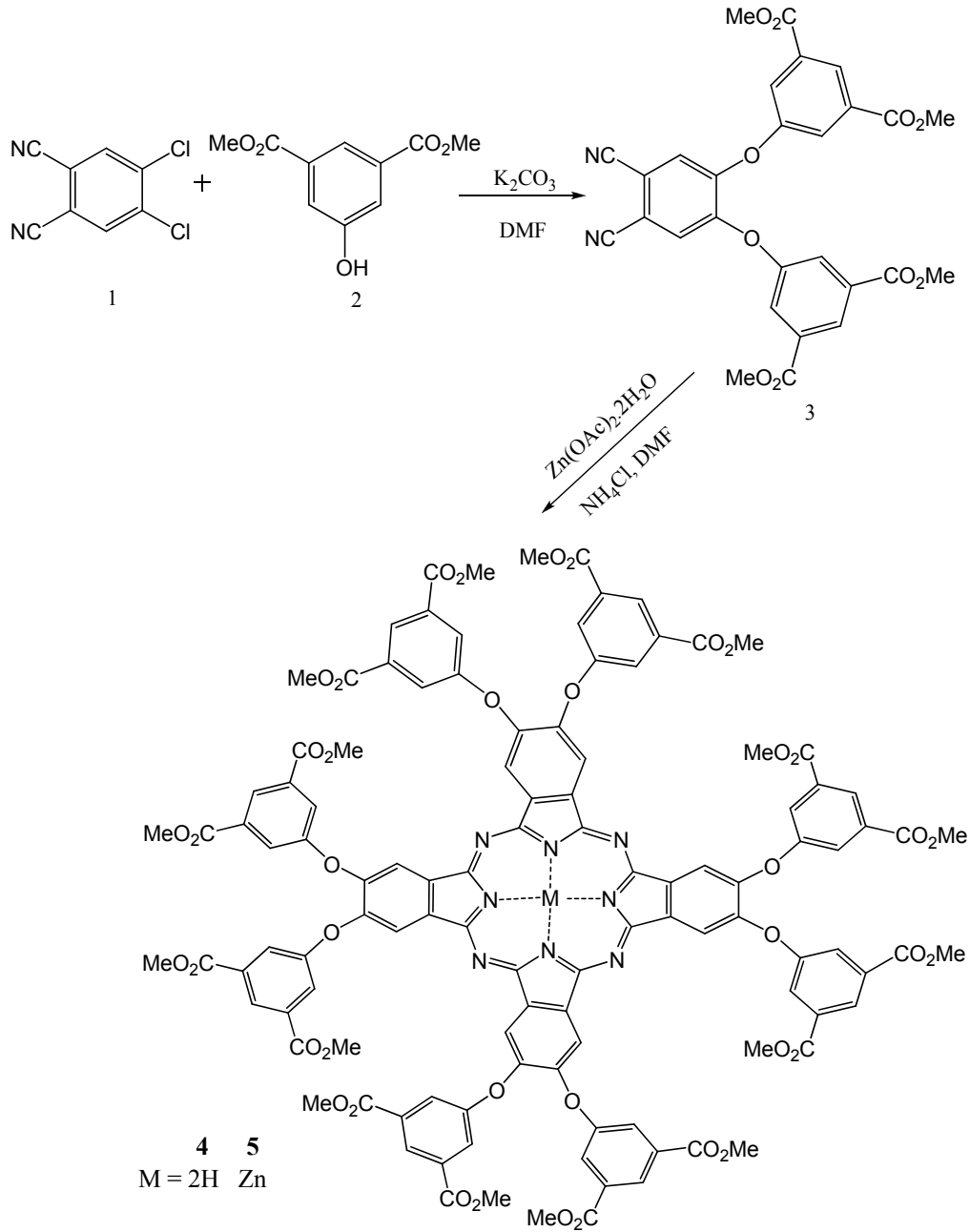
Pc'lerde benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol grupları, aza nitrojenlerle birbirine bağlanmıştır. Bu kimyasal yapı, absorpsiyon spektrumunun daha uzun dalga boylarına kaymasına (genellikle 680 nm civarı) neden olur. Bu nedenle Pc'leri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır.

Potansiyel bir sensitizerin üçlü fazdaki ömrü uzun olmalıdır. Bu koşul Pc'lerde, Zn ya da Al gibi bir diamagnetik atomun Pc makromolekülüne eklenmesiyle sağlanır. Metalsiz bileşikler ve paramagnetik Pc'ler yapılarına katılan pek çok metalle oldukça kararlı yapılar meydana getirebilirler. Katılan bir merkezi metal iyonu ayrıca Pc'nin fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Metal içermeyen Pc'ler ile Cu, Co ve Fe gibi paramagnetik metaller içeren Pc'lerin üçlü haldeki ömürleri çok kısadır ve düşük düzeyde fototoksosite oluştururlar.

Fotodinamik terapi amaçlı çalışılan ftalosiyanın kompleksleri incelendiğinde, geçiş metali olmayan ve özellikle diamagnetik metalli ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapi özelliklerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur [191].

Pc'ler genellikle hidrofobik yapıdadırlar. Ancak sülfonat [192], karboksilik asit[193], karbonat[194], fosfonat[195] ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının [196-198] ftalosiyanın halkasına periferel ya da non-periferel olarak bağlanmaları ile suda çözünebilme özelliği gösterir. Ancak bu bileşikler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Fotodinamik terapi kapasitesini azaltması nedeniyle fotosensitizerlerin agregasyon yapmaları istenmemektedir. Özellikle vücut sıvısı içerisinde direkt olarak verilebildiği için suda çözünebilen ftalosiyanınların sentezlenmesi fotodinamik terapi uygulamaları açısından çok önemlidir. Ancak, fotosensitizer moleküllerinin hücre duvarından geçebilmeleri için aynı zamanda organik çözücüler (genellikle oktanol) içerisinde de çözünür olması gerekmektedir.

Bir çalışmada iki yeni hegzadeka-karboksi ftalosiyanınların sentezi yapılmış ve fotodinamik terapideki aktiviteleri incelenmiştir (Şekil II.89) [199]. Sentezlenen her iki ftalosiyanının fotodinamik etkinlikleri incelenmiş ve singlet-oksijen üreticisi oldukları tespit edilmiştir.

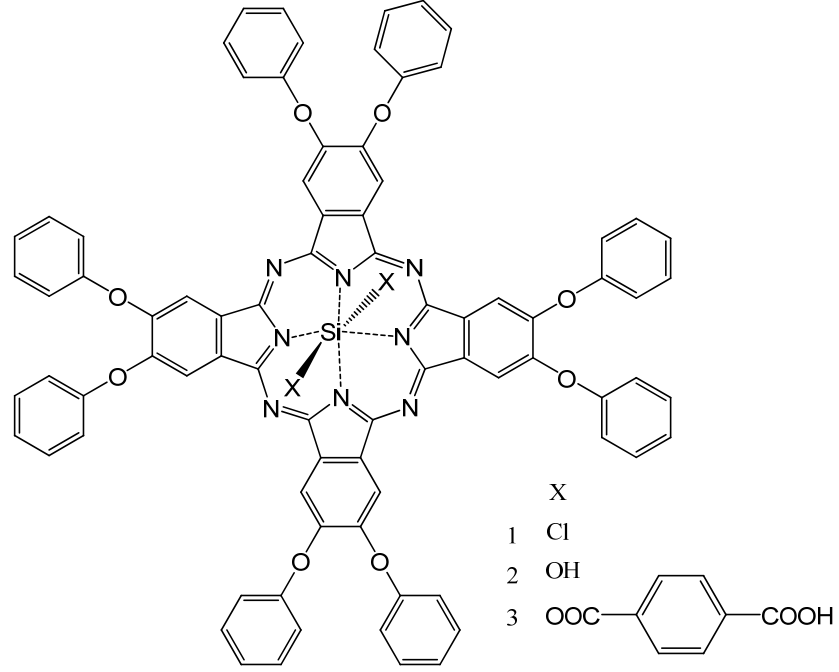


Şekil II.89 Hekzadeka Karboksi Ftalosiyanın Sentezi

Pek çok aksial süstitüe silikon ftalosiyanın (SiPc) sentezlenmiş ve fotodinamik ajan olarak kullanımları incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar, SiPc'lerin ve onların analoglarının hem fotodinamik terapide kullanılabileceğini hem de kandaki bazı virüsleri inaktive ettiğini göstermiştir. Ancak aksial pozisyondaki süstitüentlerin, ftalosiyanınin fotokimyasal özelliklerini nasıl etkilediği çok fazla araştırılmamıştır.

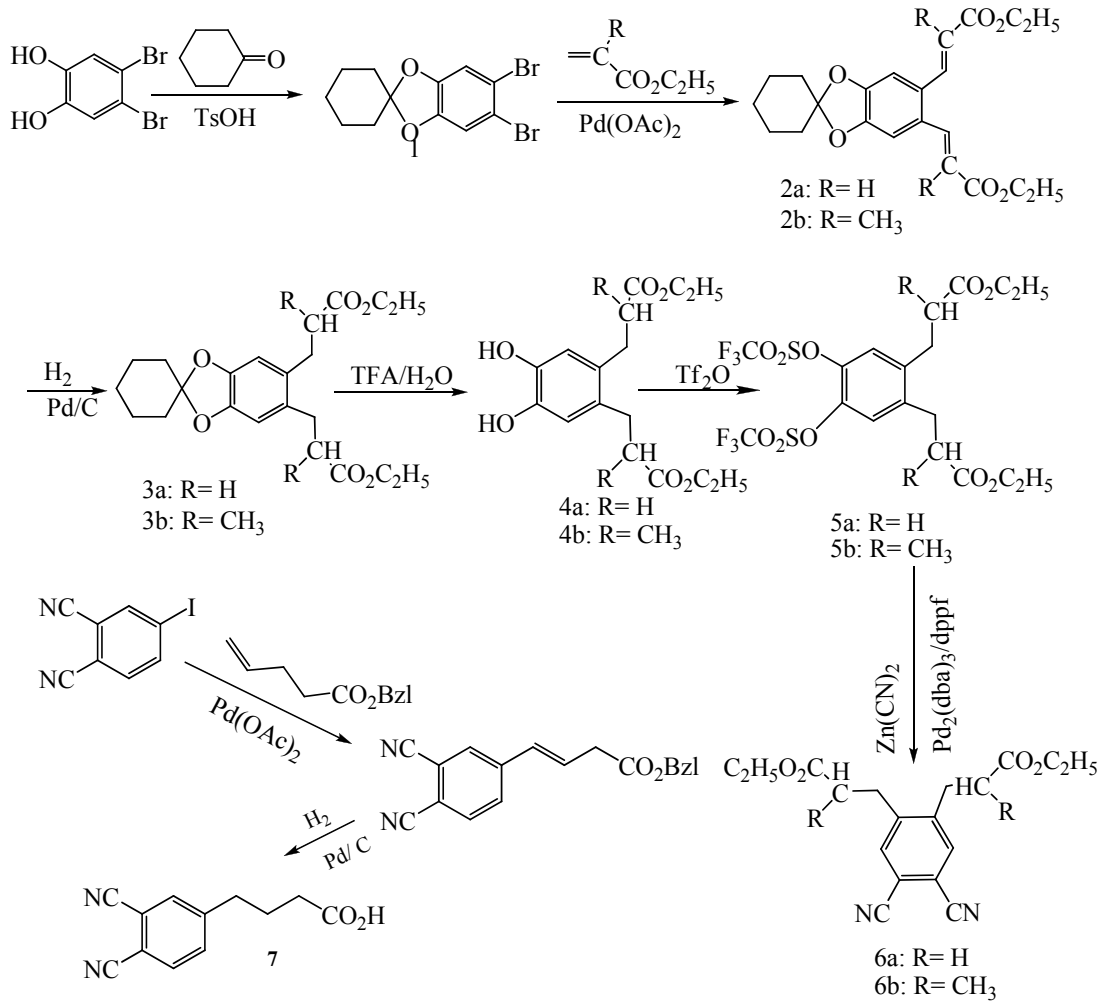
Bu çalışmada, aksial konumdaki ligandların ftalosiyanınin fotostabilitesi ve singlet oksijen üretimine olan etkisi araştırılmıştır ve bu nedenle aksial konumlarından süstitüe olmuş oktafenoksi silikon ftalosiyanınlerin sentezlenmiştir

(Şekil II.90) [200]. İlk olarak 4,5-difenoksiftalonitrilinden diiminoizindolin türevi sentezlenmiş ardından SiCl_4 ile reaksiyonundan bis(kloro)oktafenoksisilikon ftalosiyanine (1) geçilmiştir. Bu ftalosiyanın hidroliz edilmesiyle bis(hidroksi)oktafenoksisilikon ftalosiyanın (2) hazırlanmıştır. Aksiyal pozisyonunda karboksilik asit grubu taşıyan ftalosiyanın türevine, 1 ve 2 nolu maddelerin her ikisi ile geçilmiştir (3).



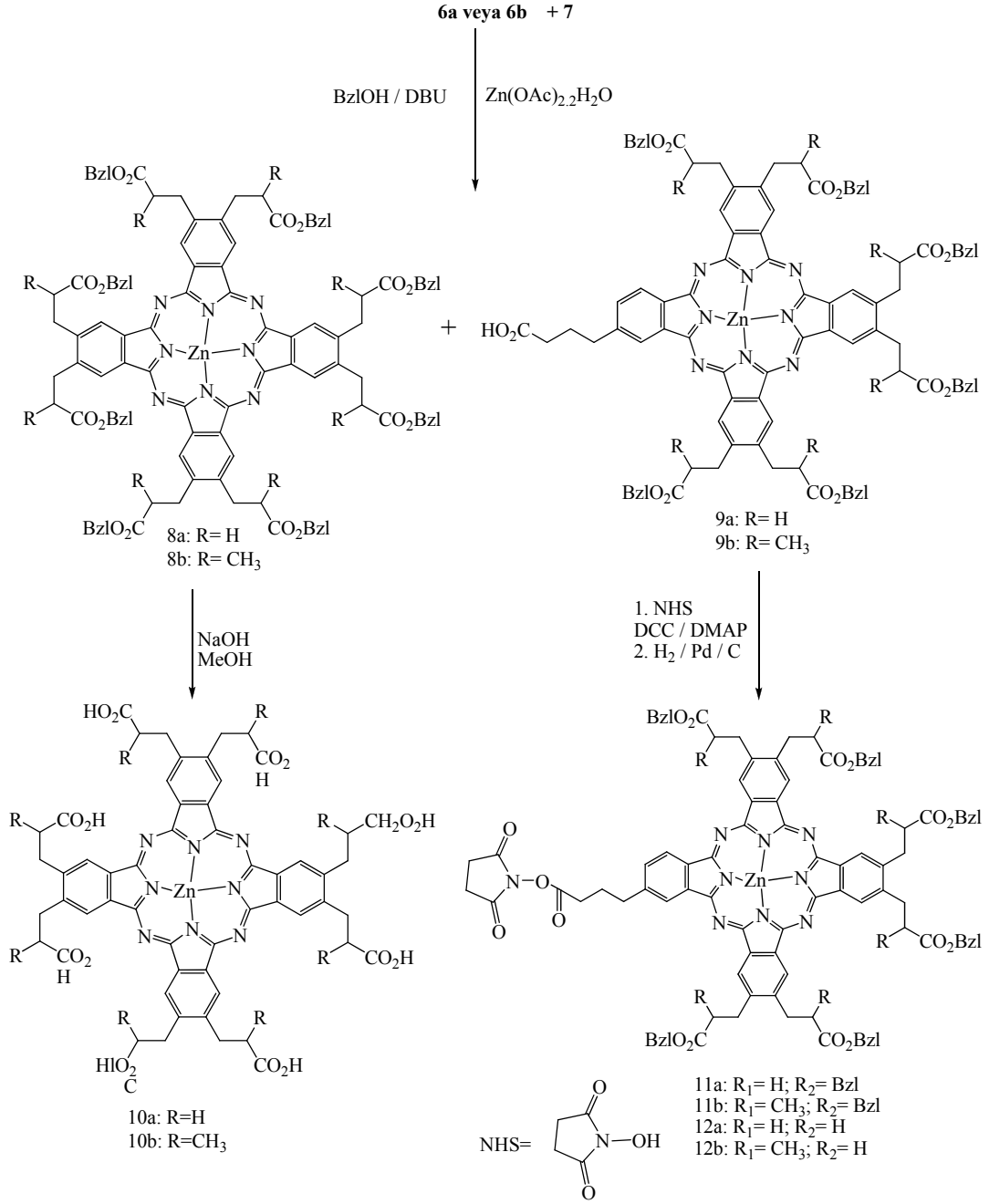
Şekil II.90 Aksiyal Pozisyonunda Karboksilik Asit Grubu Taşıyan Oktafenoksi Silikon Ftalosiyanın Sentezi

Bu çalışmada yeni çok fonksiyonlu özelliklere sahip çinko ftalosiyanınların sentezi yapılmıştır [201]. Ftalosiyanın proteine bağlanabilmesi için süksinimidil aktif ester gibi bir uygun grup kullanılabilir. Ancak ftalosiyanınla protein arasında istenmeyen etkileşimleri engellemek için bu uç grubun bir alkil zinciri ile makro halkaya bağlanması gerekmektedir. Bu nedenle hedeflenen ftalosiyanınları sentezlemek amacıyla iki farklı dinitril türevi kullanılmıştır. Dinitril sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 4,5-dibromokatekoldeki, katekol grupları daha sonraki aşamalarda kromatografik saflaştırmanın mümkün olabilmesi için sikloheksanon kullanılarak korunmuştur (1). Dibromo bileşiğinden (1), beş kademede hedeflenen dinitril bileşiğine geçilmiştir (6a, 6b). Karboksilik asit grubu taşıyan diğer ftalonitril türevi ise 4-iyodoftalonitrilin, Heck reaksiyonu koşullarında pent-4-enoikasitbenzil ester ile reaksiyonundan sentezlenmiştir (7) (Şekil II.91).



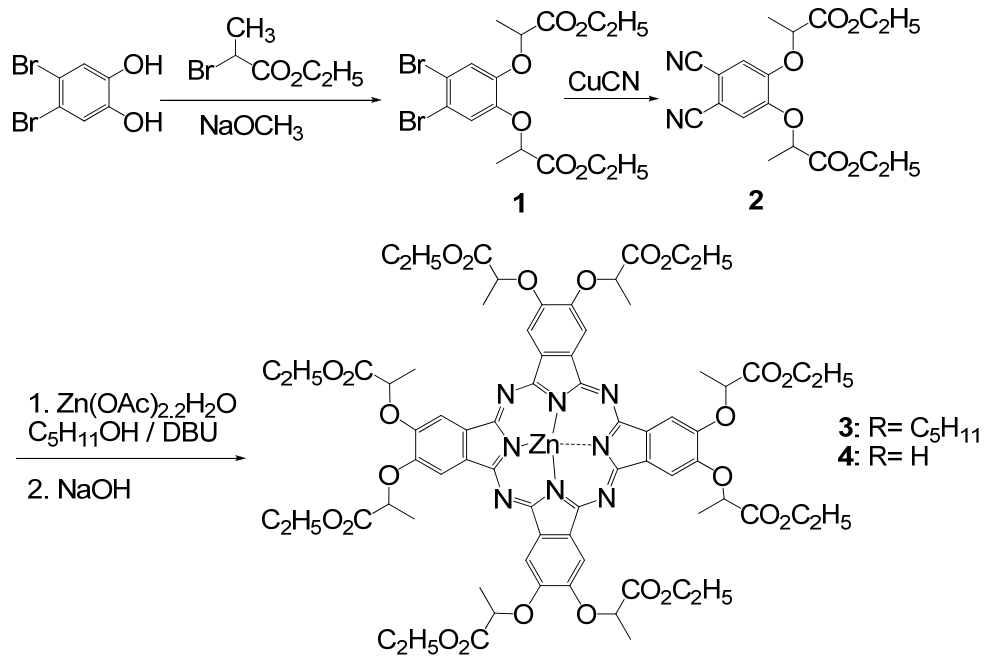
Şekil II.91 Heck reaksiyonu

6a, 6b bileşiklerinin 7 nolu ftalonitrille kondenzasyonu sonucunda hedeflenen simetrik (8a ve 8b) ve asimetrik yapılar (9a ve 9b) elde edilmiştir (Şekil II.92). Simetrik ftalosiyanimler (8a ve 8b) NaOH ile hidroliz edilerek oktakarboksilik asit türevlerine (10a ve 10b) dönüştürülmüşlerdir. Asimetrik ftalosiyanimler ise önce N-hidroksisüksinimid (NHS) ile aktif ester türevine (11a ve 11b) daha sonra aktif ester fonksiyonu korunarak diğer ester gruplarının katalitik hidrojenasyonu ile aside (12a ve 12b) dönüştürülmüştür (Şekil II.92).



Şekil II.92 Yeni Çok Foksiyonlu Çinko Ftalosiyanınların Sentezi

Hanack ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, 4,5-dibromokatekolden yola çıkılarak suda çözünür ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil II.93) [201]. 4,5-dibromokatekolün 2- bromopropiionat ile reaksiyonundan 1 bileşiği sentezlenmiştir. 1 bileşiğinden Rosenmund von Braun reaksiyonu ile elde edilen nitril türevinden (2) çinko ftalosiyanine (3) geçilmiştir. Etil gruplarının pentil grupları ile yer değiştirdiği ftalosiyaninin, kromatografik saflaştırma işlemlerinin ardından hidroliz ile karboksilik asit(4) süstitüe türevine geçilmiştir.



Şekil II.93 Suda Çözünür Çinko Ftalosiyanın Sentezi

BÖLÜM III

III.1 DENEYSEL BÖLÜM

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal madde ve çözücüler analitik saflıkta olup Merck, Fluka ve Acros gibi firmalardan, Marmara Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen FEN-C-DRP-11090E ve FEN-A-090909-0302 nolu “2H-1-benzopirran-2-on Türevi Bazı Ftalosiyanınların Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” adlı projeler kapsamında temin edilmiştir. Reaksiyonlar azot veya argon gazı kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonlar için Heidolph marka MR Hei-Standard model ve WiseStir marka MSH-20D model kontak termometreli dijital magnetik karıştırıcılı ısıtıcı, tartımlar için 0.1 mg hassasiyette Scaltec SPB 31 ve Ohaus Adventurer Pro marka hassas teraziler, kurutma işlemleri için Nüve marka FN400 model ve Ecocell marka etüvler ile Heraeus Vacutherm marka vakum etüvü kullanılmıştır.

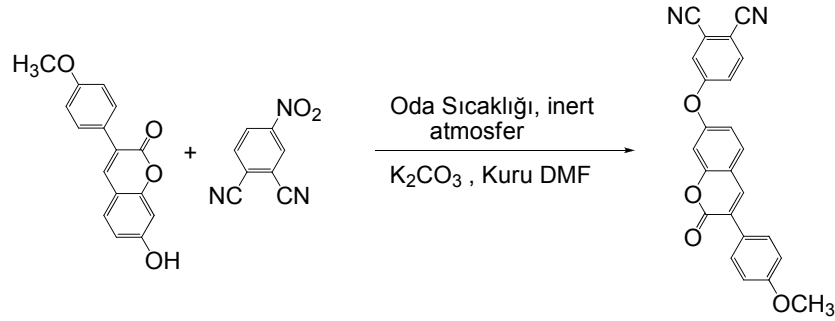
İnce tabaka kromatografileri için UVP marka UVGL-58 model ve Camag marka UV lambaları, UV ve floresans çözeltilerinin hazırlanmasında Brand marka 100µl ve 1000µl ile Capp marka 10µl ve 1000µl hassasiyette mikropipetler, çözücülerin uzaklaştırılması için Buchi marka R-114 model rotary evaporator, soğutma için VWR marka 1162A model ve Haake marka Ek12 model sirkülatörler, vakum için Buchi marka V-500 model vakum pompası, IR tabletlerini hazırlamak için Perkin Elmer ve Camilla marka presler kullanılmıştır.

Erime noktalarının tayini için Gallenkamp erime noktası tayin cihazı, FT-IR spektrumlarının alınmasında Shimadzu Fourier Transform FTIR-8300 Infrared Spectrophotometer, Perkin Elmer Spectrum RX1 ve Bio-Rad FTS 175C cihazları ve UV-Visible spektrumları için Shimadzu UV-1601, Shimadzu UV-2550 model UV-Visible Spectrophotometer cihazları, floresans spektrumları için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü’nde bulunan Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı ve kütle spektrumları için de Bruker marka Autoflex III MALDI-TOF kütle spektrometresi ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü’nde bulunan Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS cihazları kullanılmıştır.

¹H-NMR Spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde bulunan Varian 500 MHz'lik NMR Spektrofotometresi'nde CDCl₃ çözücüsüyle alınmıştır.

III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) Sentezi



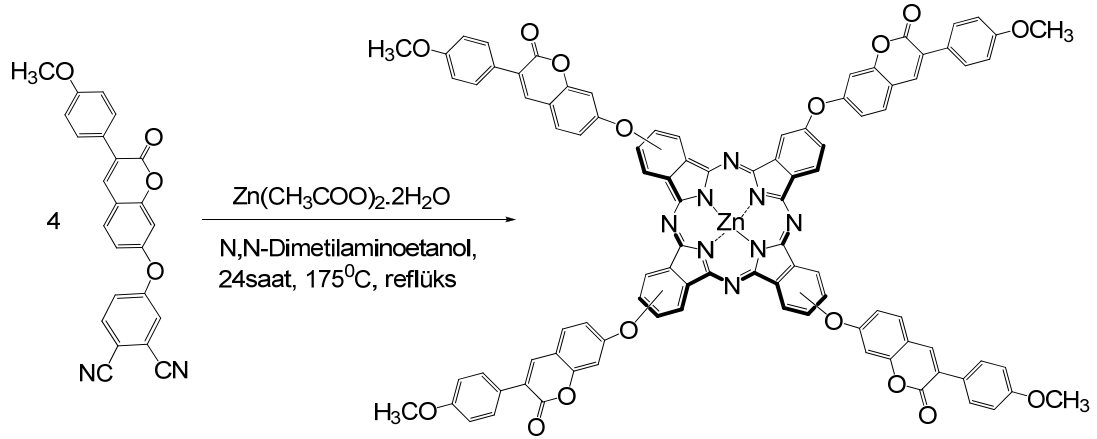
50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g (1,491 mmol) 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin, 0,258 g (1,491 mmol) 4-nitroftalonitril, 0,309 g (2.236 mmol) kuru K₂CO₃ ve 6,800 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	Erime Noktası: 119°C
Verim: 0,527 g (% 80)	M_A: 394,380 g/mol
Çözünürlük: THF, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3084, 3046 (aril CH) bandı, 2964, 2933, 2845 (alkil CH) bandı, 2232 (C≡N) bandı, 1723 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1592 (Aromatik C=C) bandı, 1284 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV-Şekil 1).	
¹H-NMR δ_{H} (CDCl ₃): 7,79 (d, <i>J</i> = 8,79 Hz, 1H, H _a), 7,78 (s, 1H, H _b), 7,68 (d, <i>J</i> = 8,79 Hz, 2H, H _c), 7,62 (d, <i>J</i> = 8,54 Hz, 1H, H _d), 7,38 (d, <i>J</i> = 2,44 Hz, 1H, H _e), 7,34	

(d, $J= 8,79$ Hz, 1H, H_f), 7,07 (d, $J= 1,96$ Hz, 1H, H_g) 6,98 (m, 3H, H_h) , 3,862 (s, 3H, H_i) (Ek IV- Şekil 2).

III.2 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]}çinko Ftalosiyanın (2) Sentezi



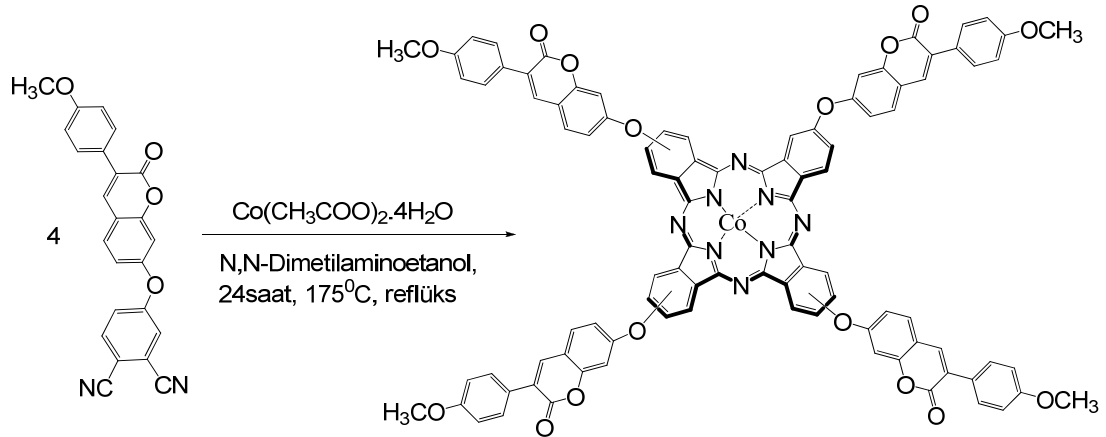
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,507 mmol) 4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (1), 0,111g (0,507 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek tekrar tekrar asetik asit, su, MeOH ve eter çözücüleri ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı ve kurutuldu. Daha sonra elde edilen ürüne silikajel kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.2 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]}çinko Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{96}H_{56}N_8O_{16}Zn$	Erime Noktası: $> 300^\circ C$
Verim: 0,068 g (% 30)	M_A: 1642,930 g/mol
Çözünürlük: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3066 (aril CH) bandı, 2954 (alkil CH) bandı, 1724 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1604 (Aromatik C=C) bandı, 1253 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 3).	
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 677 (5,589), 609 (4,882), 356 (5,366) (Ek IV- Şekil 4).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1642,440 [M] ⁺ , 1664.409 [$M+Na$] ⁺	

(2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks) (Ek IV- Şekil 5).

III.2.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]}kobalt Ftalosiyenin (3) Sentezi

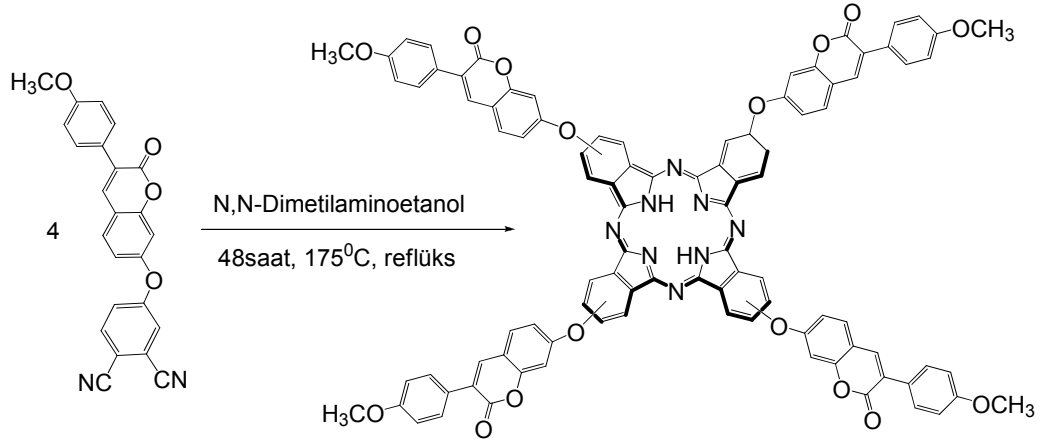


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,507 mmol) 4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (1), 0,126 g (0,507 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O, üzerine 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli ürün asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün sırasıyla kaynayan asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril ve aston çözücüleri ile arındırıldı ve kurutuldu. Daha sonra elde edilen ürüne silikajel kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7- iloksi]}kobalt Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₆ N ₈ O ₁₆ Co	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,063 g (% 27)	M_A: 1636,450 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluene, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3066 (aril CH) bandı, 2925, 2831 (alkil CH) bandı, 1717 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1603 (Aromatik C=C) bandı, 1251 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 6).	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 689 (5,522), 619 (4,736), 341 (5,270) (Ek IV- Şekil 7).	
MS (MALDI-TOF) <i>m/z</i> : 1635,101 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks) (Ek IV- Şekil 8).	

III.2.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4) Sentezi

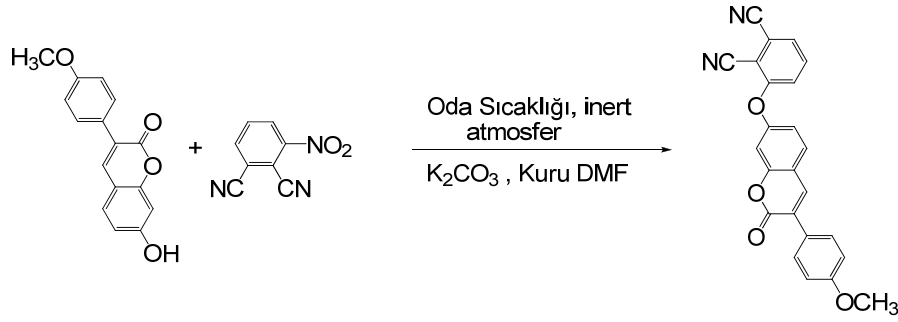


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,507 mmol) 4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (1) ve üzerine 1,500 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 48 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli ürün asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek sırasıyla asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş kolonda, CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₈ N ₈ O ₁₆	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,052 g (% 26)	M_A: 1579,530 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3290 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3074 (aril CH) bandı, 2922 (alifatik CH) bandı, 1730 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1606 (Aromatik C=C) bandı, 1255 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 9).	
UV-VIS (DMF, 2.10⁻⁶ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 698 (4,755), 663 (0,107), 346 (0,156) (Ek IV- Şekil 10).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1453,220 [M-4(OCH ₃)] ⁺ , 1578,245 [M] ⁺ , 1601,219 [M+Na] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matrisi) (Ek IV- Şekil 11).	

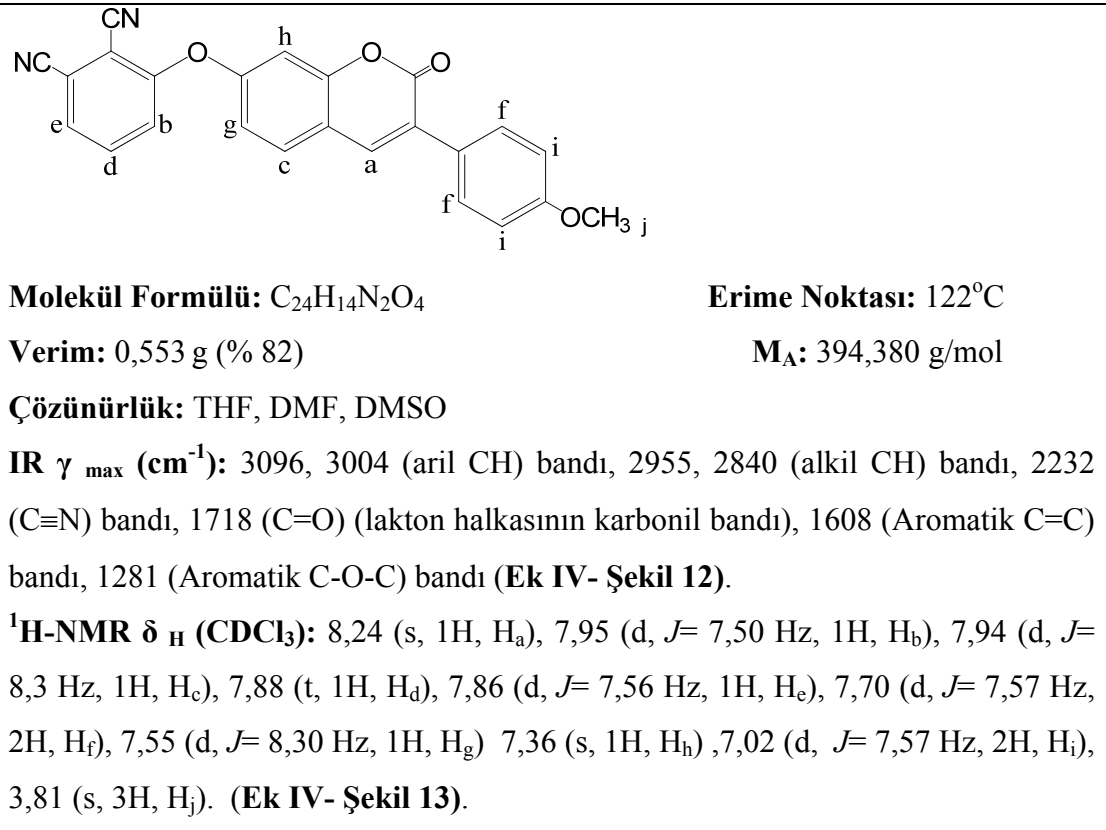
III.2.5 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (5) Sentezi



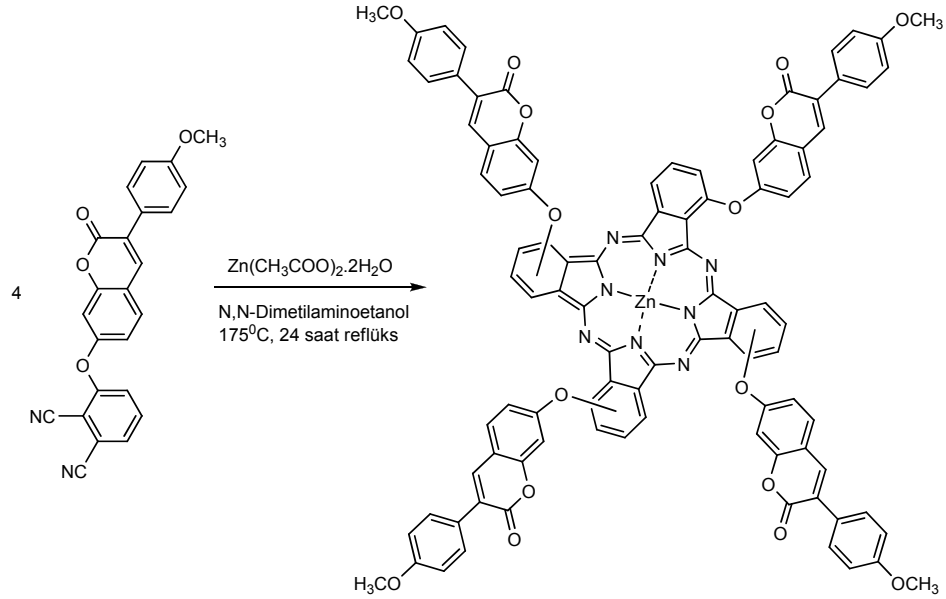
50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g (1,586 mmol) 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin, 0,275 g (1,586 mol) 3-nitroftalonitril, 0,328 g (2,378 mol) kuru K₂CO₃ ve 7,500 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ürün nötralleşinceye kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.5 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Deneysel

Sonuçları



III.2.6 1,8(11),15(18),22 (25)-Tetrakis{3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (6) Sentezi

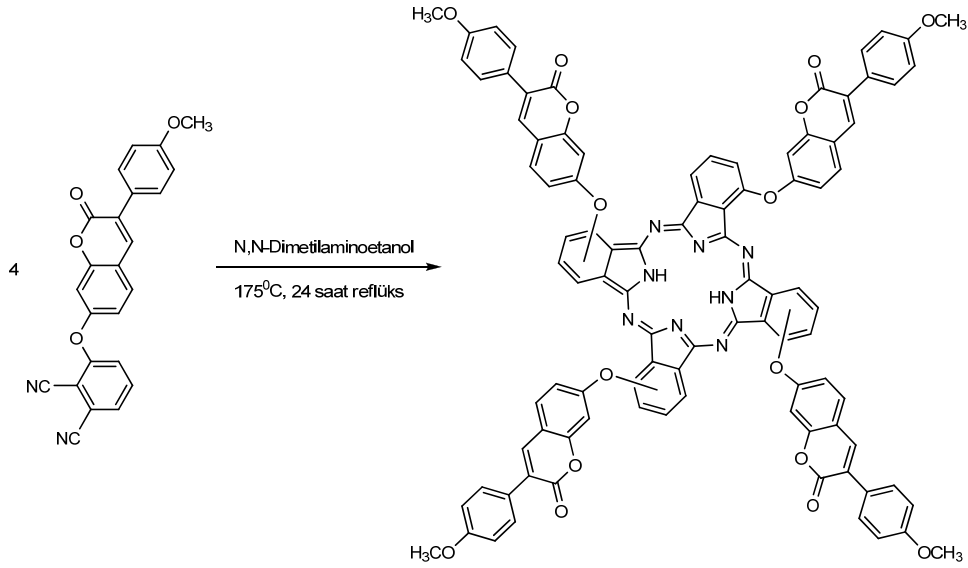


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,507 mmol) 3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (5), 0.111 g (0,507 mmol) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O ve üzerine 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175°C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek sırasıyla asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.6 1,8(11),15(18),22 (25)-Tetrakis{3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)}çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₆ N ₈ O ₁₆ Zn	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,068 g (% 31)	M_A: 1642,930 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3040 (aril CH) bandı, 2920, 2831 (alkil CH) bandı, 1722 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1609 (Aromatik C=C) bandı, 1251 (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 14).	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 689 (5,522), 619 (4,736), 341 (5,270) (Ek IV- Şekil 15).	
MS (MALDI-TOF) <i>m/z</i> : 1642,578 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksi-benzoikasit matrisi) (Ek IV- Şekil 16).	

III.2.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (7) Sentezi



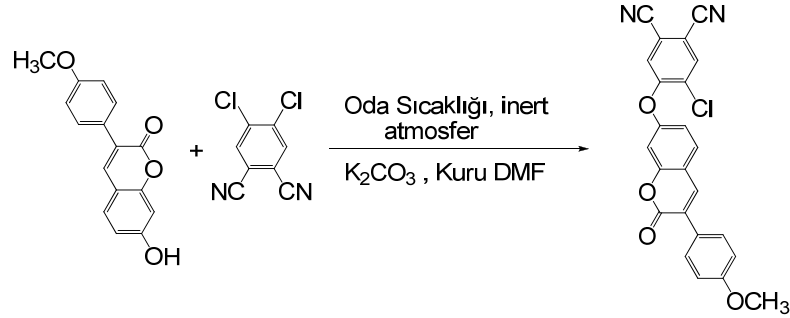
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,507 mmol) 3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (5) ve üzerine 1,500 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli ürün, asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek sırasıyla asetik asit, su, MeOH ve eter çözücüleriyle yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda, CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₈ N ₈ O ₁₆	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,056 g (% 28)	M_A: 1579,530 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , THF, Toluene, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm⁻¹): 3305 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3020 (aril CH) bandı, 2845 (alifatik CH) bandı, 1718 (C=O) (laktone halkasının karbonil bandı), 1606 (Aromatik C=C) bandı, 1248 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 17).	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 710 (4,799), 681 (4,755), 342 (4,913) (Ek IV- Şekil 18).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1578,398 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoik asit matrisi) (Ek IV- Şekil 19)	

III.2.8 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (8)

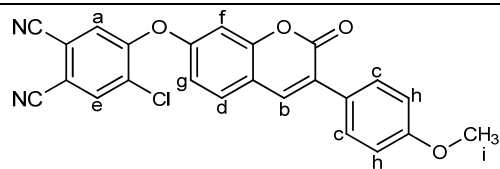
Sentezi



50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 0,500 g (1,860 mmol) 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)kumarin, 0,367 g (1,860 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen kuru 0.385 g (2,790 mmol) K₂CO₃ ve 9 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 60 saat sürdürüldü. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun tamamlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ürün nötralleşinceye kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.8 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitrilin

DeneySEL Sonuçları



Molekül Formülü: C₂₄H₁₃ClN₂O₄

Erime Noktası: 110°C

Verim: 0,676 g (% 78)

M_A: 428,820 g./mol

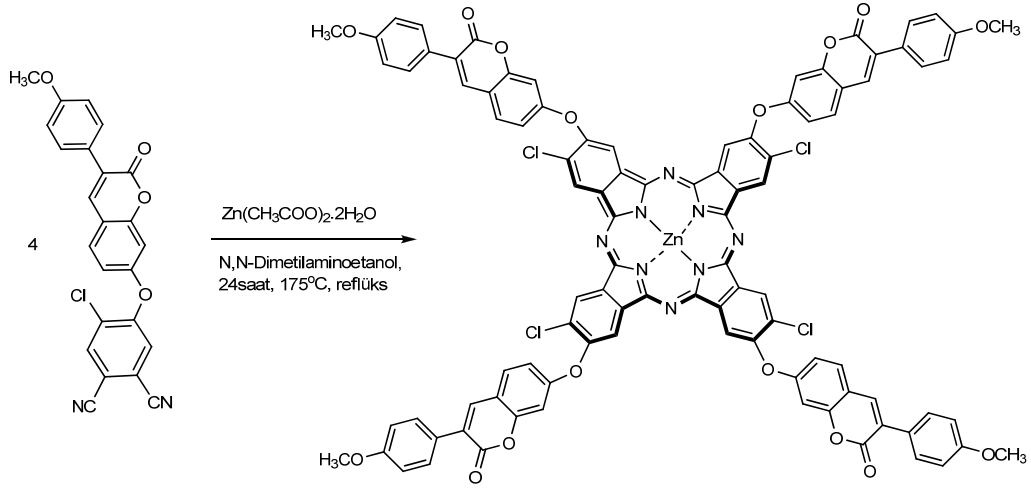
Çözünürlük: THF, DMF, DMSO

IR γ_{\max} (cm⁻¹): 3101, 3030 (aril CH) bandı, 2924 (alkil CH) bandı, 2234 (C≡N) bandı, 1732 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1606 (Aromatik C=C) bandı, 1277 (Aromatik C-O-C) bandı. (**Ek IV- Şekil 20**).

¹H-NMR δ_{H} (CDCl₃): 7,90 (d, $J = 2$ Hz., 1H, H_a), 7,75 (s, 1H, H_b), 7,65 (dd, $J = 9$ Hz, $J = 2$ Hz, 2H, H_c), 7,60 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 2$ Hz, 1H, H_d), 7,23 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_e), 7,02 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_f), 6,96 (m, 3H, H_g ve H_h), 3,83 (s, 3H, CH₃ H_i) (**Ek IV- Şekil 21**).

MS (MALDI-TOF) m/z : 428,97 [M]⁺ (2,5-Dihidroksibenzoik asit matrisi) (**Ek IV- Şekil 22**).

III.2.9 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9) Sentezi

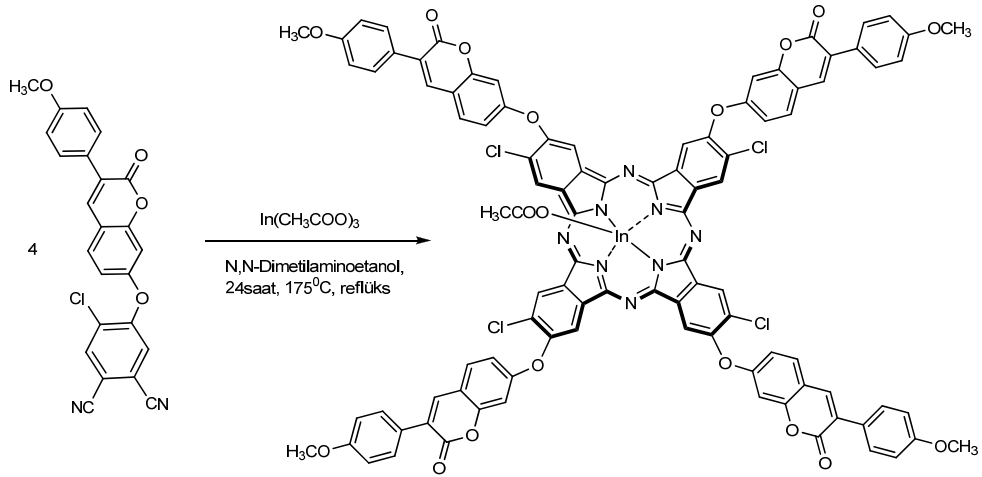


Reaksiyon tüpüne 0,200 g. (0,466 mmol) 4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (8), 0,102 g (0,466 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve üzerine 1,800 ml. kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek sırasıyla asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda, $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.9 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{96}H_{52}Cl_4N_8O_{16}Zn$	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,065 g (% 29)	M_A: 1780,710 g./mol
Çözünürlük: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3043 (aril CH) bandı, 2919, 2845 (alkil CH) bandı, 1718 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1602 (Aromatik C=C) bandı, 1245 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 23).	
UV-VIS (DMF, $1 \cdot 10^{-5}$ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 678 (5,343), 611 (4,585), 350 (5,204) (Ek IV- Şekil 24).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1780,956 [M] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matrisi) (Ek IV- Şekil 25).	

III.2.10 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10) Sentezi

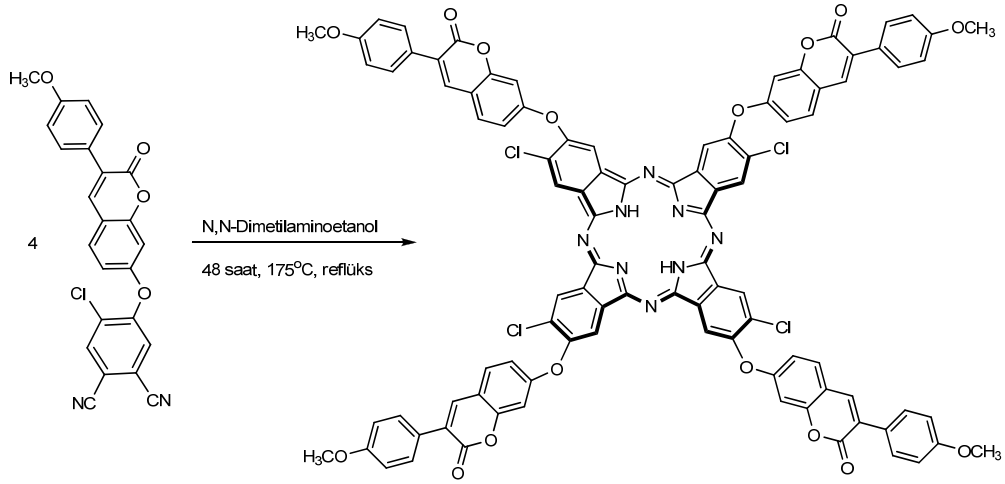


Reaksiyon tüpüne 0.200 g (0,466 mmol) 4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**8**), 0,136g (0,466 mmol) $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve üzerine 1,800 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi, çöken ürün süzüldü. Su, aseton, asetonitril etil asetat, etanol, metanol ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl_3 kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.10 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{55}\text{Cl}_4\text{InN}_8\text{O}_{18}$	Erime Noktası: $> 300^\circ\text{C}$
Verim: 0,075 g (% 32)	M_A: 1889,160 g/mol
Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3067 (aril CH) bandı, 2919, 2854 (alkil CH) bandı, 1718 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1602 (Aromatik C=C) bandı, 1245 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 26).	
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 689 (5,894), 657 (5,343), 353 (5,862) (Ek IV- Şekil 27).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1830,128 $[\text{M}]^+$, 1853,258 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks) (Ek IV- Şekil 28).	

III.2.11 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin (11) Sentezi



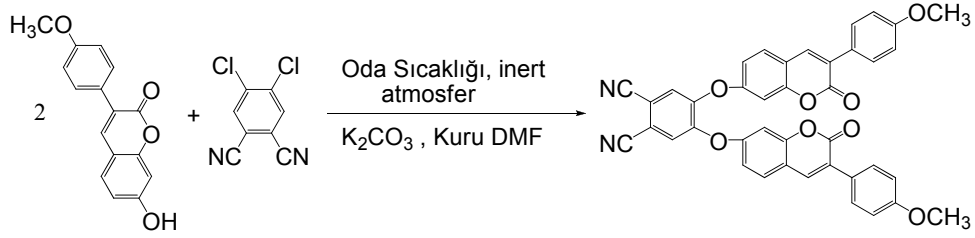
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,466 mmol) 4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**8**) ve üzerine 1,800 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 48 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.11 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₄ Cl ₄ N ₈ O ₁₆	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,058 g (% 29)	M_A: 1717,310 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3283 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3075 (aril CH) bandı, 2917, 2849 (alifatik CH) bandı, 1717 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1612 (Aromatik C=C) bandı, 1257 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 29).	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 701 (4,667), 666 (4,672), 636 (4,537), 346 (5,021) (Ek IV- Şekil 30).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1717,558 [M] ⁺ , 1740.499 [M+Na+2H] ⁺ (Ek IV- Şekil 31).	

III.2.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (12)

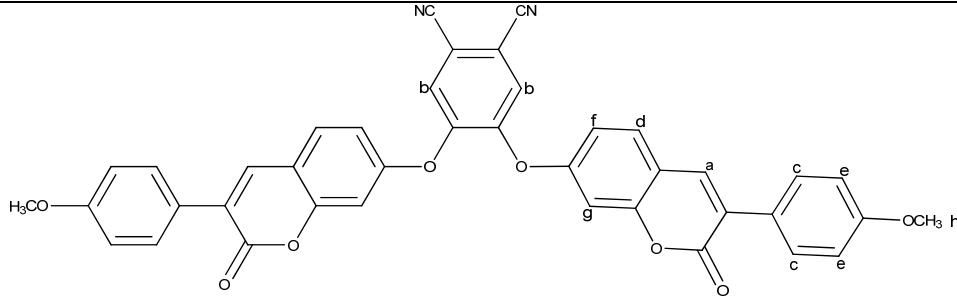
Sentezi



50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 0,500 g (1,86 mmol) 7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin, 0,092 g (0,465 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen kuru 0.385 g (5,58 mmol) K_2CO_3 ve 12 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 72 saat sürdürüldü. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak karışım çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı.

Tablo III.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitrilin

DeneySEL Sonuçları



Molekül Formülü: $C_{40}H_{24}N_2O_8$

Erime Noktası: 113°C

Verim: 0,118 g (% 20)

M_A : 660,630 g/mol

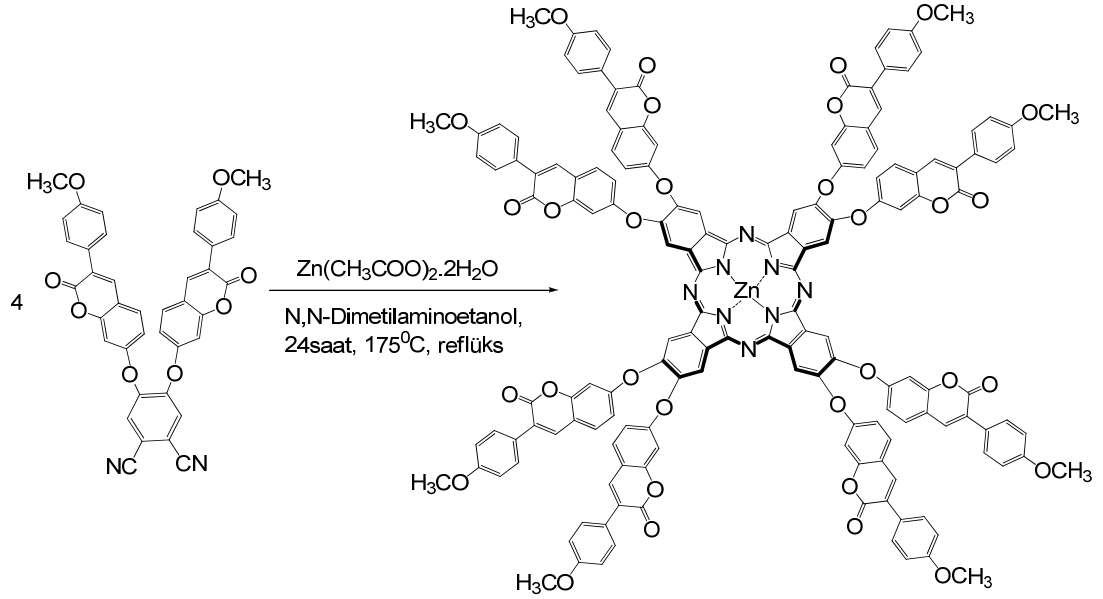
Çözünürlük: $CHCl_3$, THF (ısı), DMF, DMSO

IR γ_{max} (cm^{-1}): 3079 (aril CH) bandı, 2969, 2933, 2836 (alkil CH) bandı, 2230 ($C\equiv N$) bandı, 1718 ($C=O$) (lakton halkasının karbonil bandı), 1613, 1585 (Aromatik $C=C$) bandı, 1289, 1259 (Aromatik $C-O-C$) bandı. (**Ek IV- Şekil 32**).

^1H-NMR δ_H ($CDCl_3$): 10,6 (s, 2H, H_a), 8,08 (s, 2H, H_b), 7,65 (d, $J= 8,55$ Hz, 4H, H_c), 7,58 (d, $J= 8,55$ Hz, 2H, H_e), 6,95 (d, $J= 8,78$ Hz, 4H, H_d), 6,81 (dd, $J= 2,20$ Hz, $J= 8,55$ Hz, 2H, H_f), 6,74 (d, $J= 2,20$ Hz, 2H, H_g), 3,81 (s, 3H, H_h) (**Ek IV- Şekil 33**).

MS (MALDI-TOF) m/z : 660,140 [M]⁺ (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks) (**Ek IV- Şekil 34**).

III.2.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (13) Sentezi

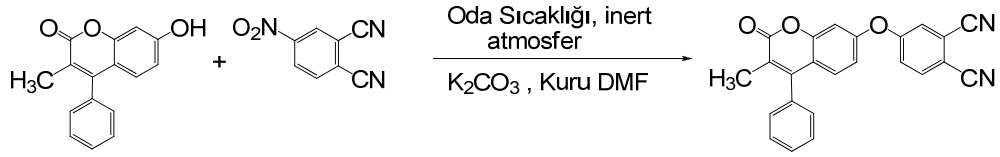


Reaksiyon tüpüne 0,075 g (0,135 mmol) 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**12**), 0,025 g (0,135 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve üzerine 0,800 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{160}H_{96}N_8O_{32}Zn$	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,018 g (% 22)	M_A: 2707,920 g/mol
Çözünürlük: DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3064 (aril CH) bandı, 2924, 2845 (alkil CH) bandı, 1722 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1611 (Aromatik C=C) bandı, 1258 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 35).	
UV-VIS (DMF, 1.10⁻⁵ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 679 (4,662), 650 (4,060), 320 (4,454) (Ek IV- Şekil 36).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 2708,268 [M] ⁺ , 2731,281 [M+Na] ⁺ (2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) (Ek IV- Şekil 37).	

III.2.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (14) Sentezi



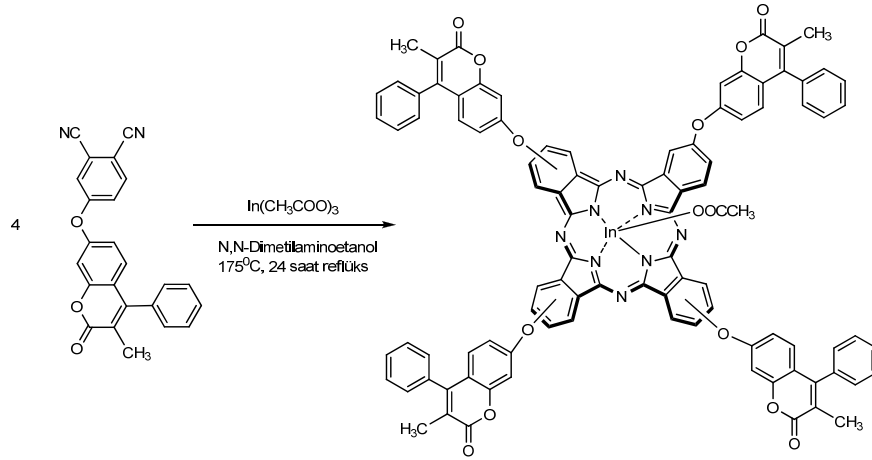
50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g (1,586 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin, 0,275 g (1,586 mmol) 4-nitroftalonitril, 0,328 g (2,378 mmol) kuru K₂CO₃ ve 7 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak istenilen ürün çöktürüldü, vakum altında filtreden süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril

Deneysel Sonuçları

<p>The structure shows a 7-(3,4-dicyanophenoxy)-2-methyl-4-phenyl-2H-chromen-2-one derivative. Protons are labeled: a (aromatic H on the phthalonitrile ring), b (aromatic H on the phthalonitrile ring), c (aromatic H on the phthalonitrile ring), d (aromatic H on the phenyl ring), e (aromatic H on the phenyl ring), f (aromatic H on the phenyl ring), g (aromatic H on the phthalonitrile ring), h (aromatic H on the phthalonitrile ring), i (aromatic H on the phthalonitrile ring), j (methyl group).</p>	
Molekül Formülü: C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Erime Noktası: 119,5°C
Verim: 0,546 g (% 82)	M_A: 378,380 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , THF (ısı), DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm⁻¹): 3083, 3041 (aril CH) bandı, 2918, 2848 (alkil CH) bandı, 2231 (C≡N) bandı, 1702 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1595 (Aromatik C=C) bandı, 1279, 1257 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 38).	
¹H-NMR δ_{H} (CDCl₃): 7,78 (d, <i>J</i> = 8,30 Hz, 1H, H _a), 7,58 (d, <i>J</i> = 2,44 Hz, 1H, H _b), 7,57 (d, <i>J</i> = 7,81 Hz, 1H, H _c), 7,53 (dd, <i>J</i> = 8,00 Hz, <i>J</i> = 2,00 Hz, 1H, H _d), 7,33 (d, <i>J</i> = 8,54 Hz, 2H, H _e), 7,26 (d, <i>J</i> = 8,05 Hz, 2H, H _f), 7,10 (dd, <i>J</i> = 8,50 Hz, <i>J</i> = 2,00 Hz, 1H, H _g), 7,09 (d, <i>J</i> = 2,20 Hz, 1H, H _h), 6,84 (dd, <i>J</i> = 8,79 Hz, <i>J</i> = 2,44 Hz, 1H, H _i), 2,02 (s, 3H, CH ₃ , H _j). (Ek IV- Şekil 39).	
MS (MALDI-TOF) <i>m/z</i>: 378,722 [M] ⁺ , 400,708 [M+ Na] ⁺ , 416,748 [M+ K] ⁺ , 352,745 [M-CN] ⁺ , (2,5-Dihidroksibenzoikasit matrisi) (Ek IV- Şekil 40).	

III.2.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15) Sentezi

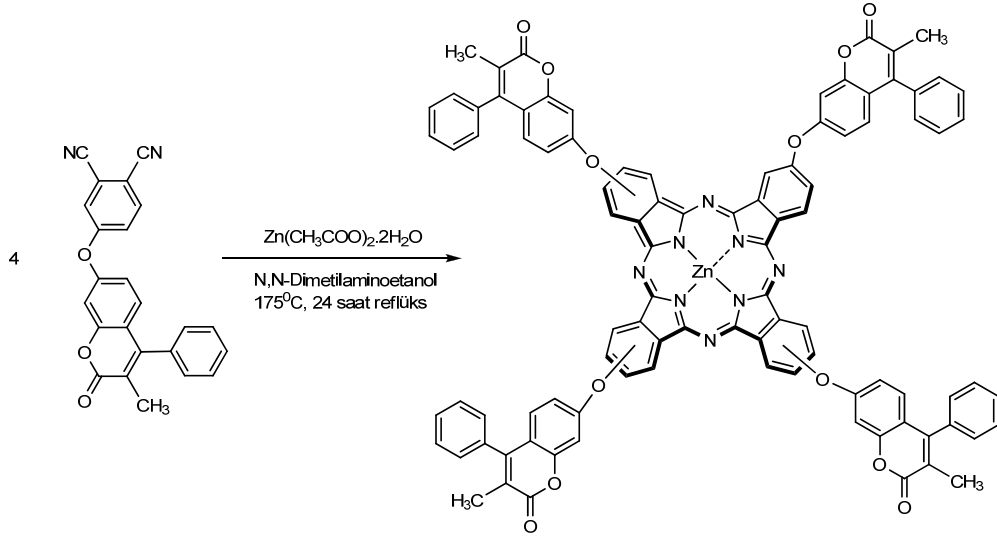


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**14**), 0,209 g (0,528 mmol) $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi, su, aseton, asetonitril etil asetat, etanol, metanol ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl_3 kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{59}\text{InN}_8\text{O}_{14}$	Erime Noktası: $> 300^\circ\text{C}$
Verim: 0,073 g (% 31)	M_A: 1687,380 g/mol
Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3038 (aril CH) bandı, 2922, 2852 (alkil CH) bandı, 1714 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1656,1601 (Aromatik C=C) bandı, 1273-1237 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 41).	
$^1\text{H-NMR}$ δ_H (CDCl_3): 8,01-6,92 (m, 44H, Ar-H), 2,81 (s, 3H, In-OCOCH ₃), 2,55 (s, 12H, CH ₃), (Ek IV- Şekil 42).	
UV-VIS (DMF, $2 \cdot 10^{-6}$ M) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 687 (5,081), 617 (4,342), 318 (4,954) (Ek IV- Şekil 43).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1627,298 [$\text{M}+\text{H}$] ⁺ (Ek IV- Şekil 44).	

III.2.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin (16) Sentezi

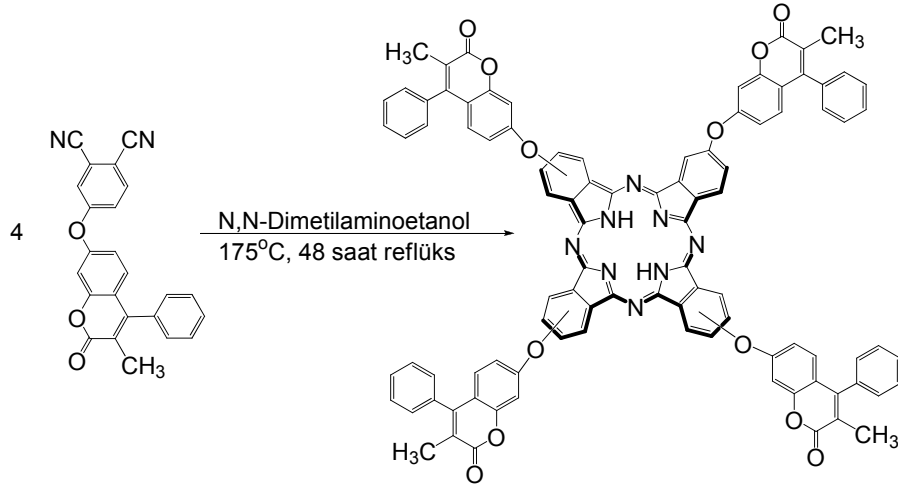


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**14**), 0,116 g (0,528 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₆ N ₈ O ₁₂ Zn	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,064 g (% 28)	M_A: 1578,930 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3045 (aril CH) bandı, 2926, 2957, 2858 (alkil CH) bandı, 1721 cm ⁻¹ (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1601 cm ⁻¹ (Aromatik C=C) bandı, 1272 cm ⁻¹ (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 45).	
UV-VIS (DMF, 2.10⁻⁶ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 675 (5,562), 610 (4,816), 321 (5,250) (Ek IV- Şekil 46).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1578,152 [M] ⁺ (Ek IV- Şekil 47).	

III.2.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (17) Sentezi

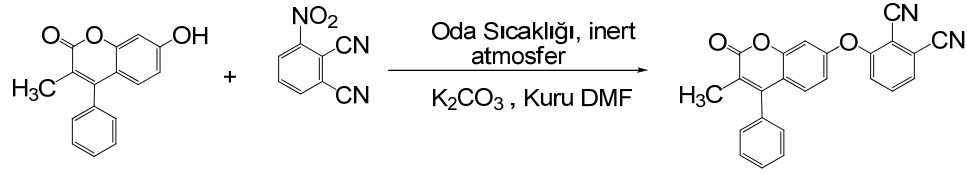


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**14**) ve 1,700 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III. 17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₈ N ₈ O ₁₂	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,0575 g (% 29)	M_A: 1515,530 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3287 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3062 (aril CH) bandı, 2921, 2851 (alifatik CH) bandı, 1713 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1601 (Aromatik C=C) bandı, 1273, 1236 (Aromatik C-O-C) bandı. Ek IV- Şekil 48.	
UV-VIS (Toluen, 2.10⁻⁶ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 700 (5,186), 664 (5,132), 324 (5,233). (Ek IV- Şekil 49).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1515,189 [M] ⁺ , 1538,407 [M+Na] ⁺ (Ek IV- Şekil 50).	

III.2.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (18) Sentezi

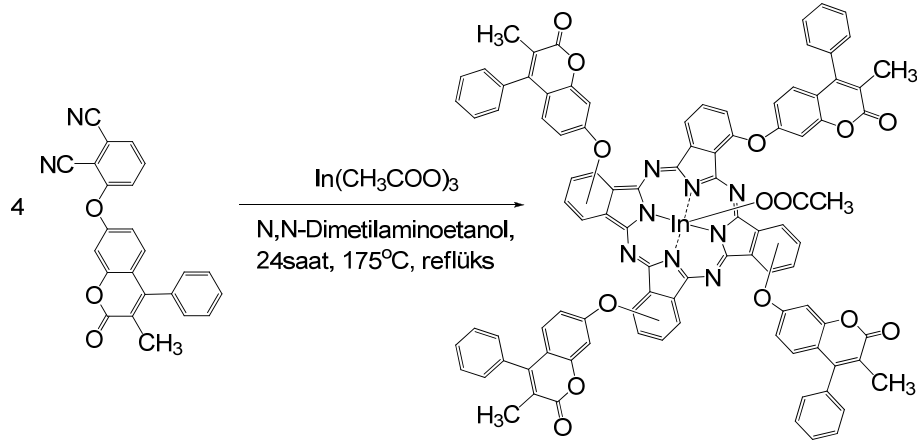


50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g (1,586 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin, 0,275 g (1,586 mmol) 3-nitroftalonitril, 0,328 g (2,378 mol) kuru K₂CO₃ ve 7,500 ml. kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. Bu süre sonunda ince tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun sonlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrilin Deneysel Sonuçları

<p>The structure shows a 3-methyl-2-oxo-4-phenylchromene ring system with a 3-cyano-4-cyano-2-nitrophenoxy group attached at the 7-position. Protons are labeled: a, b, c, d, e, f, g, h, i.</p>	
Molekül Formülü: C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Erime Noktası: 116°C
Verim: 0,556 g (% 83)	M_A: 378,380 g/mol
Çözünürlük: CH ₂ Cl ₂ , THF, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm⁻¹): 3070 (aril CH) bandı, 2942, 2870 (alkil CH) bandı, 2238 (C≡N) bandı, 1718 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1606 (Aromatik C=C) bandı, 1278, 1246 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 51).	
¹H-NMR δ_{H} (CDCl₃): 7,65 (t, 1H, H _a), 7,57 (dd, <i>J</i> = 7,33 Hz, <i>J</i> = 2,00 Hz, 1H, H _b), 7,55 (dd, <i>J</i> = 7,57 Hz, <i>J</i> = 2,00 Hz, 1H, H _c), 7,54 (d, <i>J</i> = 8,79 Hz, 2H, H _d), 7,51 (m, 1H, H _e), 7,25 (d, <i>J</i> = 8,05 Hz, 2H, H _f), 7,23 (d, <i>J</i> = 8,79 Hz, 1H, H _g), 7,06 (d, <i>J</i> = 2,19 Hz, 1H, H _h), 6,87 (dd, <i>J</i> = 8,79 Hz, <i>J</i> = 2,44 Hz, 1H, H _i), 2,00 (s, 3H, CH ₃ H _j). (Ek IV- Şekil 52)	
MS (MALDI-TOF) <i>m/z</i>: 378,320 [M] ⁺ , 401,043 [M+ Na] ⁺ , 417,128 [M+ K] ⁺ , 435,529 [M+ K+H ₂ O] ⁺ , 441,054 [M+Na+ K] ⁺ , 352,160 [M-CN] ⁺ , 288,228 [M-C ₆ H ₅ -CH ₃] ⁺ , (2,5-Dihidroksibenzoikasit matriks) (Ek IV- Şekil 53)	

III.2.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanın (19) Sentezi

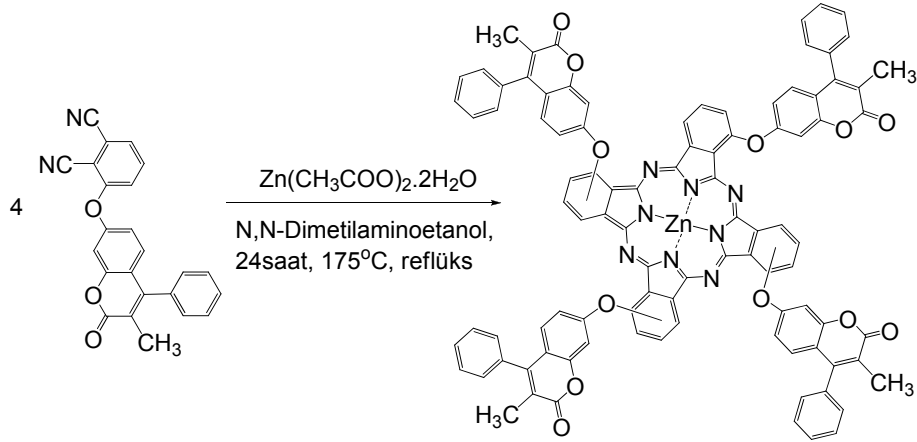


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**18**), 0,2085 g (0,528 mmol) $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi, Santrifüj edilen ürün su, aseton, asetonitril etil asetat, etanol, metanol ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CH_3Cl kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{59}\text{InN}_8\text{O}_{14}$	Erime Noktası: $> 300^\circ\text{C}$
Verim: 0,068 g (% 29)	M_A: 1687,380 g/mol
Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3050 (aril CH) bandı, 2923, 2855 (alkil CH) bandı, 1710 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1607, 1582 (Aromatik C=C) bandı, 1241 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 54).	
$^1\text{H-NMR } \delta_H$ (CDCl_3): 8,25-6,72 (m, 44H, Ar-H), 2,811 (s, 12H, CH_3), 2,51 (s, 3H, In-OCOCH ₃) (Ek IV- Şekil 55).	
UV-VIS (DMF, 2.10^{-6} M) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 704 (5,479), 634 (4,744), 319 (5,301) (Ek IV- Şekil 56)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1627,523 [$\text{M} + \text{H}$] ⁺ (Ek IV- Şekil 57).	

III.2.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin (20) Sentezi

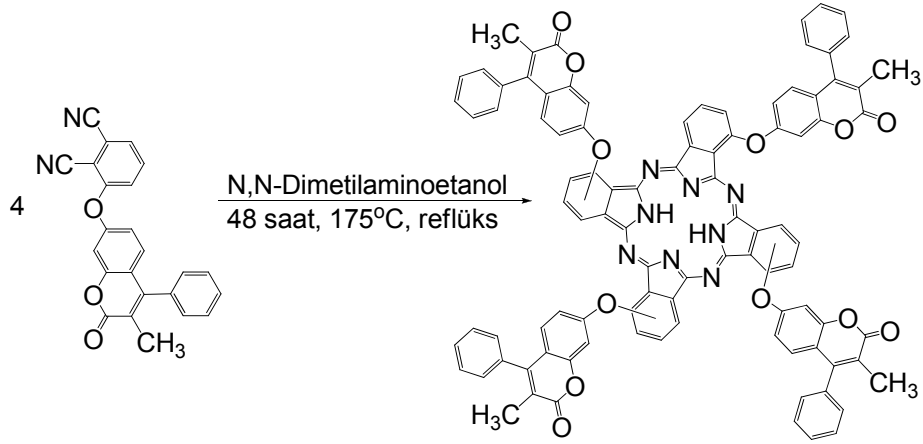


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**18**), 0,116 g (0,528 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda yürütücü CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₆ N ₈ O ₁₂ Zn	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,065 g (% 29)	M_A: 1578,930 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ _{max} (cm ⁻¹): 3061 (aril CH) bandı, 2958, 2927, 2858 (alkil CH) bandı, 1720 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1601 (Aromatik C=C) bandı, 1271 (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 58)	
UV-VIS (DMF, 2.10⁻⁶ M) λ_{max} (log ε) (nm): 687 (5,457), 612 (4,767), 320 (5,401). (Ek IV- Şekil 59)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1578,855 [M] ⁺ , 1601,445 [M+Na] ⁺ (Ek IV- Şekil 60).	

III.2.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin (21) Sentezi



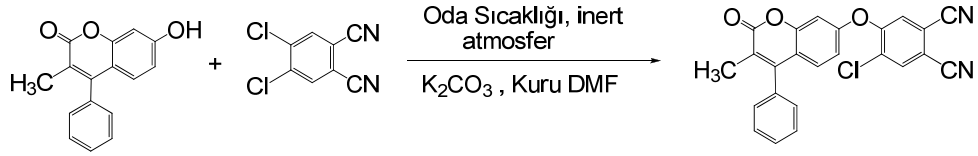
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**18**) ve 1,700 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerle yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₈ N ₈ O ₁₂	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,076 g (% 32)	M_A: 1515,530 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm ⁻¹): 3290 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3060 (aril CH) bandı, 2922, 2852 (alifatik CH) bandı, 1714 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1609 (Aromatik C=C) bandı, 1243 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 61).	
UV-VIS (Toluen, 1.10⁻⁵ M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 712 (4,602), 682 (4,527), 302 (4,888). (Ek IV- Şekil 62)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1515,507 [M] ⁺ , 1537,680 [M+Na] ⁺ (Ek IV- Şekil 63).	

III.2.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (22)

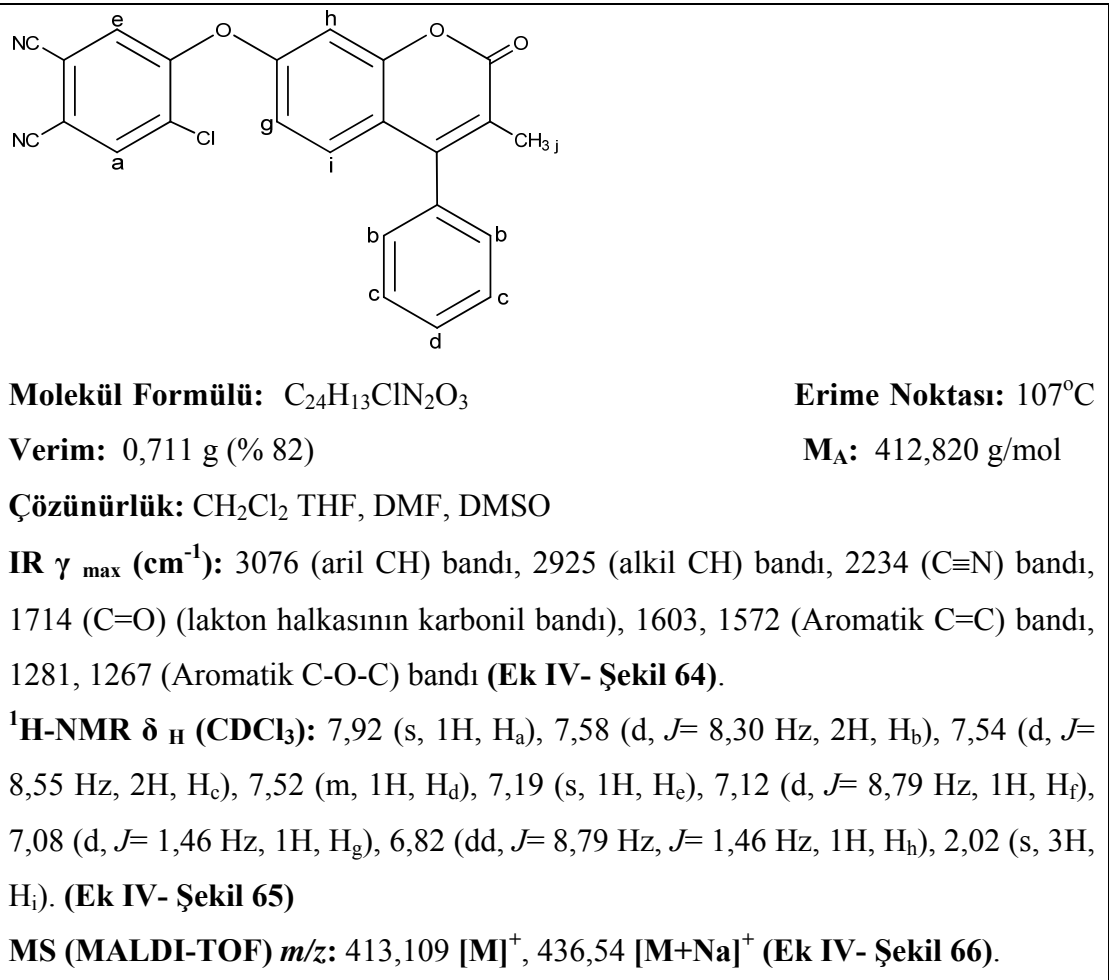
Sentezi



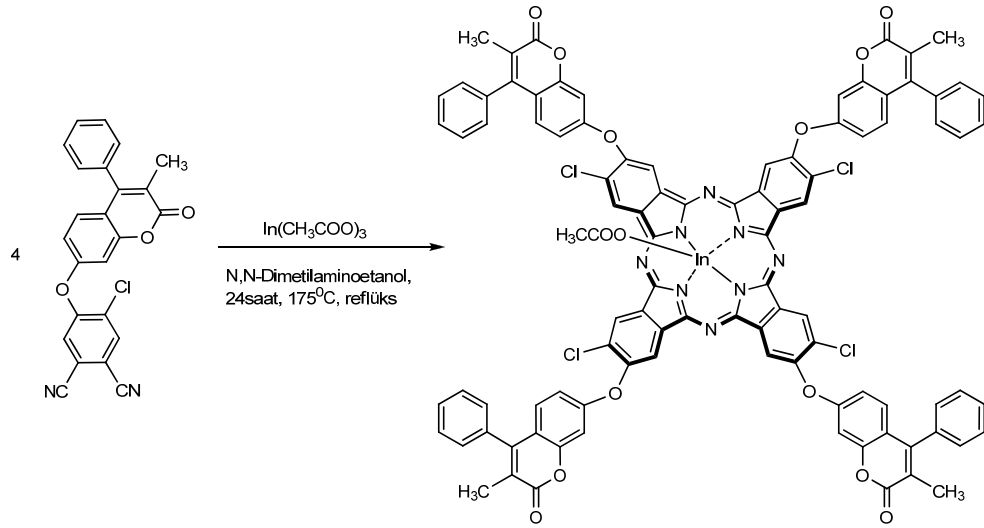
50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 0,500 g (1,860 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin, 0.367 g (1,860 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen kuru 0.385 g (2,790 mmol) K₂CO₃ ve 9 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. İnce tabaka kromatografisi sonucunda reaksiyonun sonlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrilin

Deneysel Sonuçları



III.2.23 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin (23) Sentezi

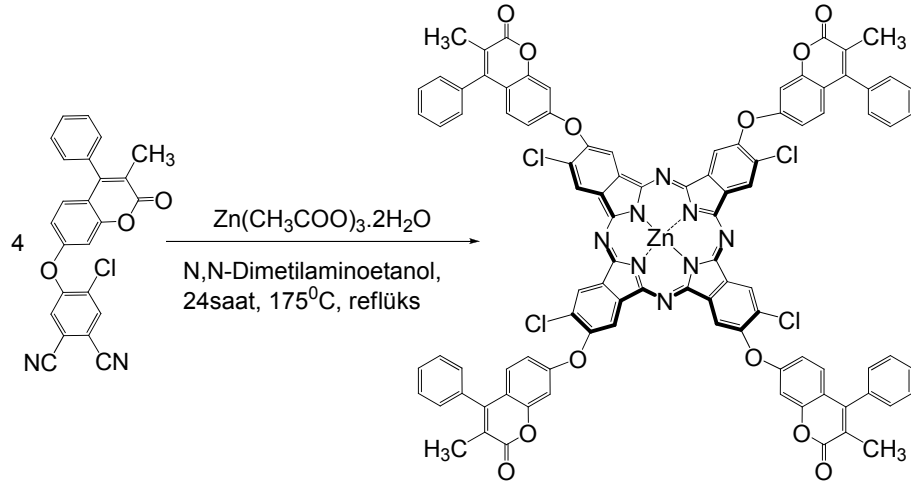


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,484 mmol) 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**22**), 0.141 g (0,484 mmol) $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi, çöken ürün santrifüjlendi. Daha sonra su, aseton, asetonitril etil asetat, etanol, metanol ve eter çözücüleriyle yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl_3 kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.23 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{55}\text{Cl}_4\text{InN}_8\text{O}_{14}$	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,067 g (% 30)	M_A: 1825,160 g/mol
Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3050 (aril CH) bandı, 2919, 2850 (alkil CH) bandı, 1717 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1602 (Aromatik C=C) bandı, 1273 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 67).	
$^1\text{H-NMR}$ δ_H (CDCl_3): 7,91-6,98 (m, 40H, Ar-H), 2,60 (s, 3H, In-OCOCH ₃), 2,543 (s, 12H, CH ₃). (Ek IV- Şekil 68)	
UV-VIS (DMF, $2 \cdot 10^{-6}$ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 688 (5,031), 610 (4,398), 318 (5,023). (Ek IV- Şekil 69)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1763,207 [$\text{M}+\text{H}$] ⁺ (Ek IV- Şekil 70).	

III.2.24 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin (24) Sentezi

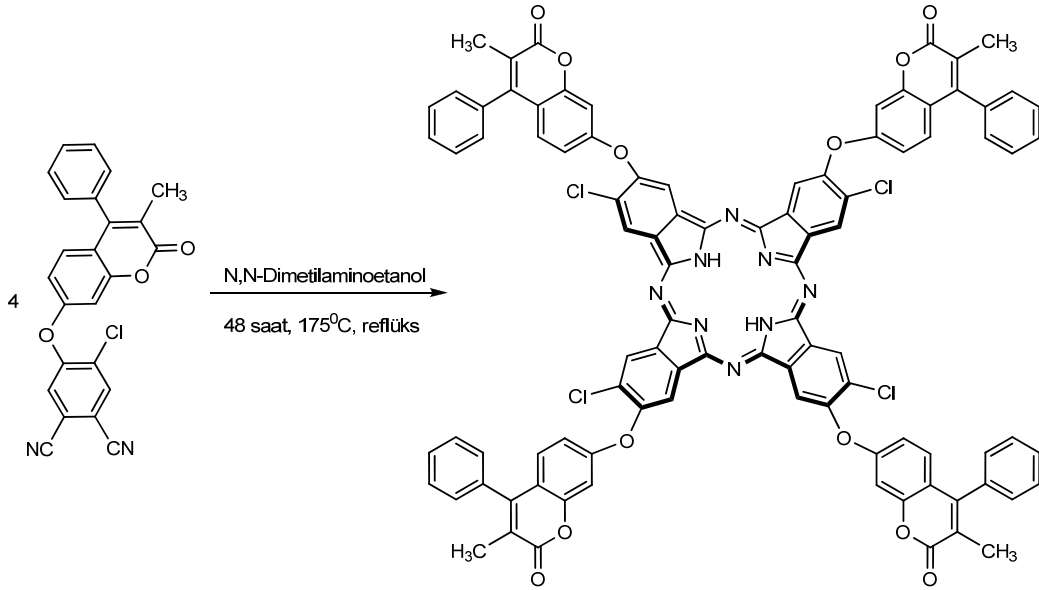


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,484 mmol) 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**22**), 0,106 g (0,484 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter çözücülerıyla yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.24 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: : $C_{96}H_{52}Cl_4N_8O_{12}Zn$	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,065 g (% 29)	M_A: 1716,710 g/mol
Çözünürlük: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3060 (aril CH) bandı, 2919, 2850 alkil CH) bandı, 1715 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1600 (Aromatik C=C) bandı, 1272, 1242 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 71).	
UV-VIS (DMF, $1 \cdot 10^{-5}$ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 677 (5,398), 624 (4,952), 324 (5,306) (Ek IV- Şekil 72)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1715,258 [M] ⁺ , 1755,299 [$M+K$] ⁺ (Ek IV- Şekil 73).	

III.2.25 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin (25) Sentezi

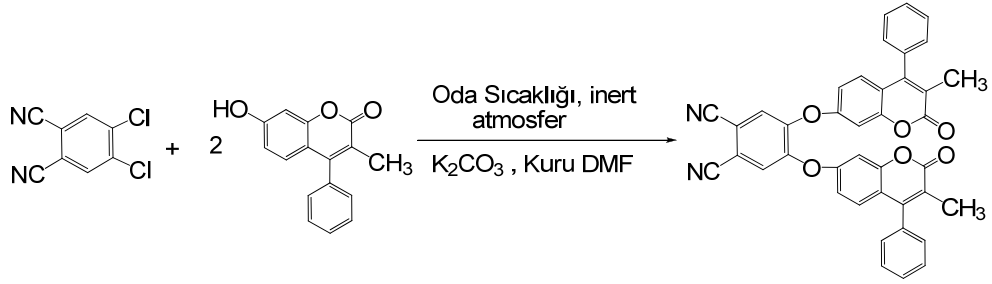


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,484 mmol) 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**22**) ve 1,700 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C ‘de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edilerek asetik asit, su, MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.25 Tetrakis[2,9,16,23-[(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: C ₉₆ H ₅₄ Cl ₄ N ₈ O ₁₂	Erime Noktası: > 300°C
Verim: 0,058 g (% 29)	M_A: 1653,310 g/mol
Çözünürlük: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3287 (N-H) ftalosiyenin merkezi bandı, 3060 cm ⁻¹ (aril CH) bandı, 2921, 2854 (alifatik CH) bandı, 1715 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1600 (Aromatik C=C) bandı, 1271 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 74).	
UV-VIS (Toluen, 1.10⁻⁵ M) λ_{max} (log ϵ) (nm): 702 (5,200), 667 (5,203), 324 (5,400). (Ek IV- Şekil 75)	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1652,778 [M] ⁺ , 1676,475 [M+Na] ⁺ (Ek IV- Şekil 76)	

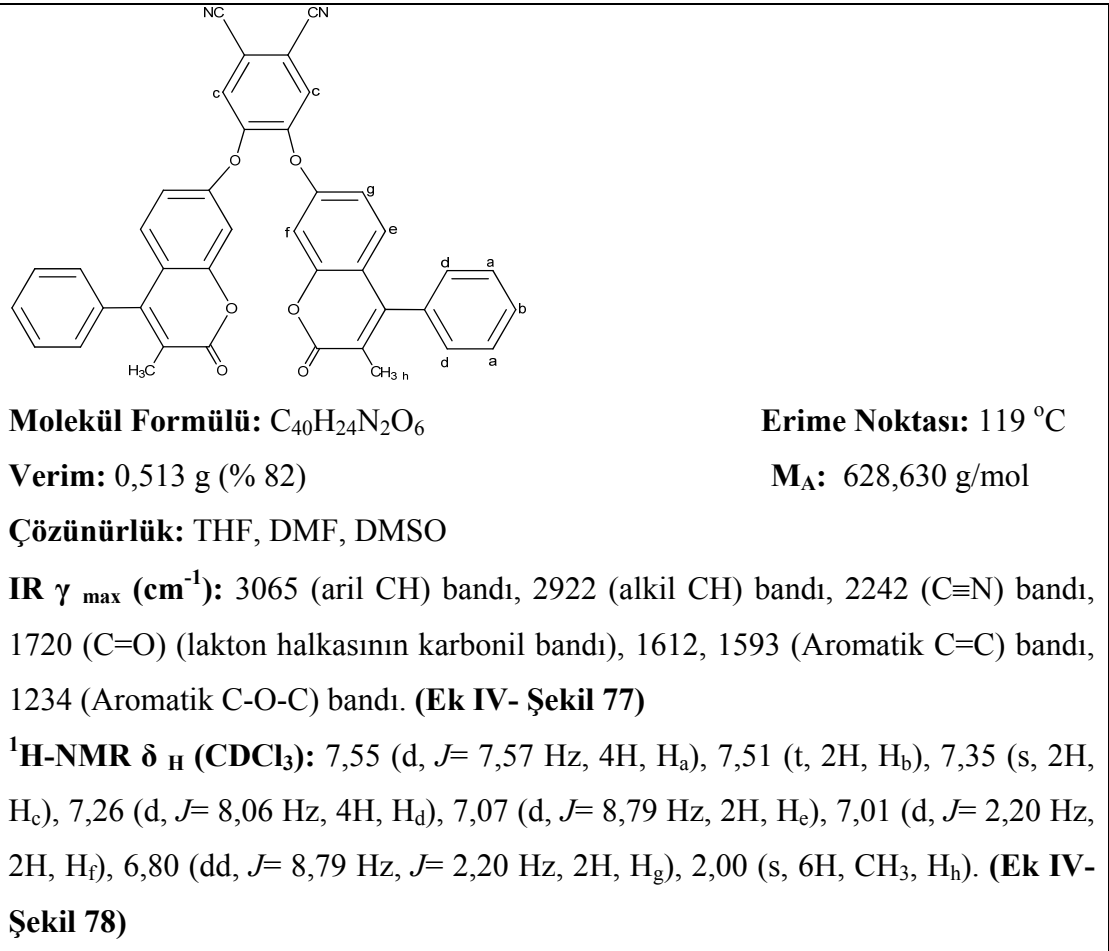
III.2.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (26) Sentezi



50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 0,450g (1,780 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin, 0,176 g (0,892 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyano-benzen kuru 0,737 g (5,340 mmol) K_2CO_3 ve 9 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. Reaksiyon karışımına ince tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun sonlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşinceye kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

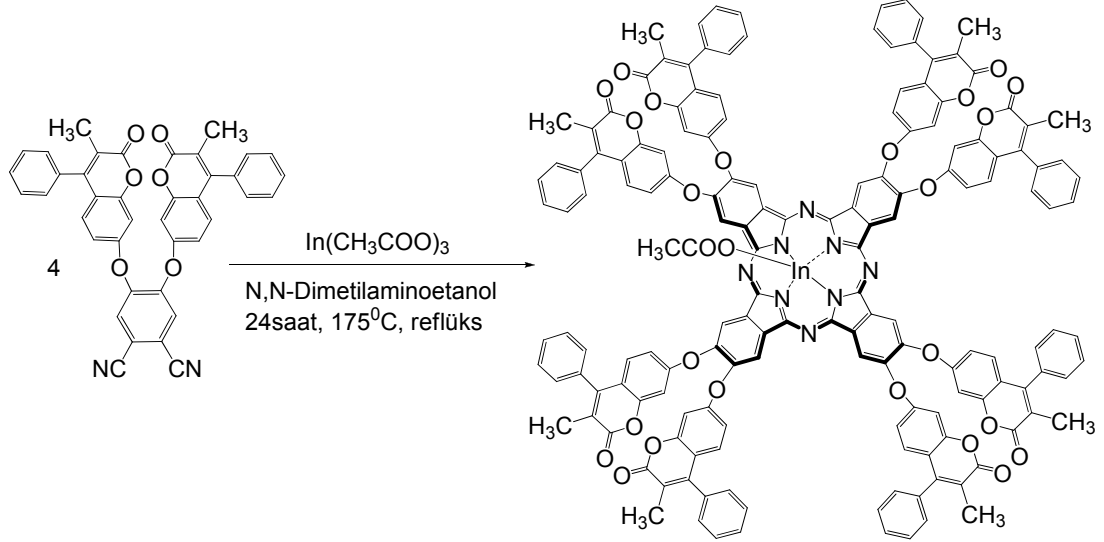
Tablo III.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrilin

DeneySEL Sonuçları



MS (MALDI-TOF) m/z : 628,985 $[M]^+$, 650,950 $[M+Na]^+$, 667,004 $[M+K]^+$, 674,074 $[M+2Na]^+$, 690,946 $[M+Na+K]^+$ (Ek IV- Şekil 79).

III.2.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (27) Sentezi



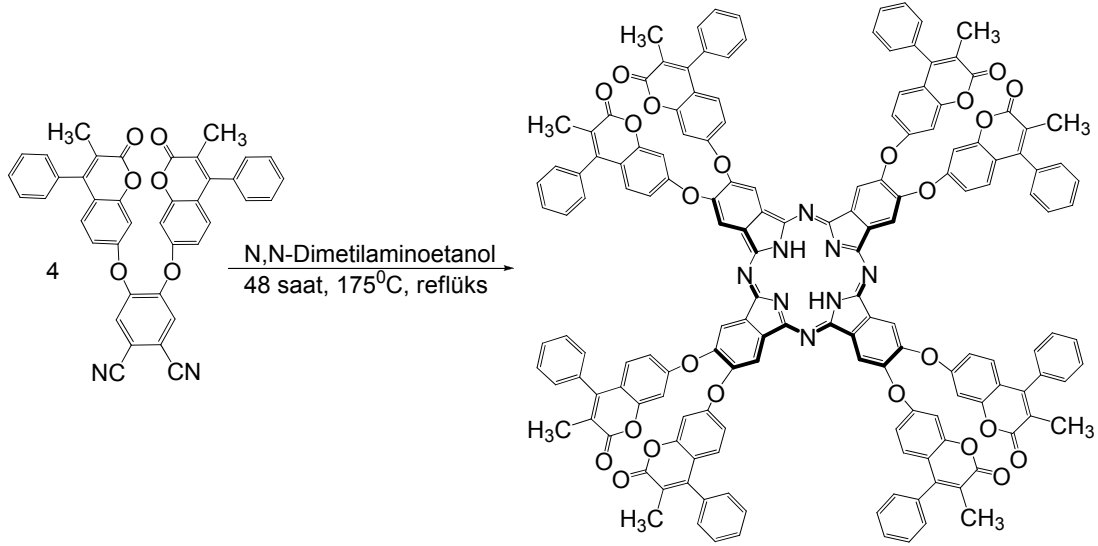
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,318 mmol) 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (26), 0,093 g (0,318 mmol) $In(CH_3COO)_3$ ve 2 ml kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edildi. Sonra asetik asit, su, MeOH ve eterle yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{162}H_{99}InN_8O_{26}$	Erime Noktası: $> 300^\circ C$
Verim: 0,071 g. (% 32)	M_A: 2688,380 g/mol
Çözünürlük: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, Toluen, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3062 (aril CH) bandı, 2920, 2851 (alkil CH) bandı, 1713 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1678, 1600 (Aromatik C=C) bandı, 1278 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 80).	
1H-NMR δ_H ($CDCl_3$): 7,98-6,76 (m, 72H, Ar-H), 2,59 (s, 12H, CH_3), 2,12 (s, 3H, In-OCOCH ₃) (Ek IV- Şekil 81).	

UV-VIS (DMF, 2.10^{-6} M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 689 (5,119), 621 (4,296), 314 (5,117)
(Ek IV- Şekil 82)
MS (MALDI-TOF) m/z : 2628,591 [M+H]⁺ **(Ek IV- Şekil 83).**

III.2.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanın (28) Sentezi



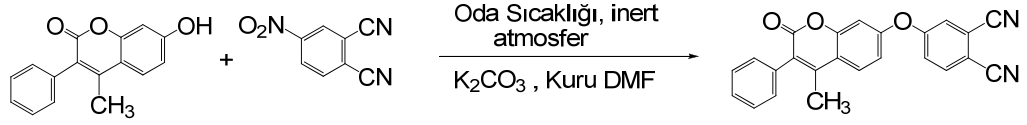
Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,318 mmol) 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (**26**) ve N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175 °C’de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım asetik asidin içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edildi. Sonra asetik asit, su, MeOH ve eterle yıkanarak saflaştırıldı kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanın Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $C_{160}H_{98}N_8O_{24}$	Erimme Noktası: $> 300^{\circ}C$
Verim: 0,059 g (% 30)	M_A: 2516,530 g/mol
Çözünürlük: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 THF, Toluene, DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm^{-1}): 3389 (N-H) ftalosiyanın merkezi bandı, 3064 (aril CH) bandı, 2922, 2852 (alifatik CH) bandı, 1712 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1601 (Aromatik C=C) bandı, 1279 (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 84)	
UV-VIS (Toluene, 1.10^{-5} M) λ_{\max} (log ϵ) (nm): 701 (5,006), 668 (5,028), 321 (5,410) (Ek IV- Şekil 85).	

MS (MALDI-TOF) m/z : 2517,521 $[M]^+$, 2540,916 $[M+Na]^+$ (Ek IV- Şekil 86).

III.2.29 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29) Sentezi

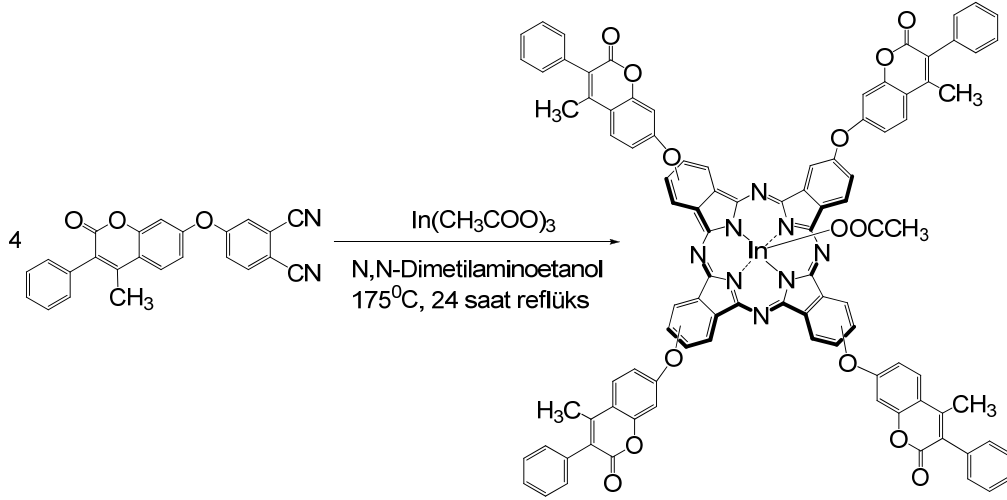


50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g. (1,586 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenilkumarin, 0,274 g (1,586 mmol) 4-nitroftalonitril, 0,328 g (2,378 mmol) kuru K₂CO₃ ve 8,500 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. İnce tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun sonlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.29 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrilin Deneysel Sonuçları

<p>The chemical structure of 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29) is shown with carbon atoms labeled a through j. The structure consists of a 4-cyano-2-cyano-5-(4-methyl-2-oxo-3-phenyl-2H-chromen-7-yl)benzene derivative.</p>	
Molekül Formülü: C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Erime Noktası: 104°C
Verim: 0,540 g (% 82)	M_A: 378,380 g/mol
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm⁻¹): 3079, 3008 (aromatik CH) bandı, 2911 (alkil CH) bandı, 2229 (C≡N) bandı, 1718 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1593 (Aromatik C=C) bandı, 1284, 1253 (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 87)	
¹H-NMR δ_H (CDCl₃): 7,80 (d, J = 8,59 Hz, 1H, H _a), 7,79 (d, J = 8,79 Hz, 1H, H _b), 7,48 (d, J = 7,69 Hz, 2H, H _c), 7,42 (t, 1H, H _d), 7,38 (d, J = 2,44 Hz, 1H, H _e), 7,36 (dd, J = 8,54 Hz, J = 2,44 Hz, 1H, H _f), 7,31 (d, J = 7,69 Hz, 2H, H _g), 7,10 (d, J = 2,44 Hz, 1H, H _h), 7,04 (dd, J = 8,79 Hz, J = 2,44 Hz, 1H, H _i), 2,35 (s, 3H, CH ₃ , H _j). (Ek IV- Şekil 88)	

III.2.30 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7- iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (30) Sentezi

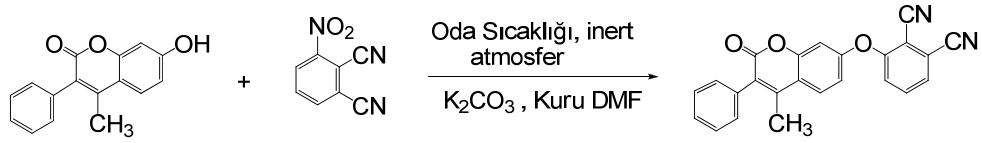


Reaksiyon tüpüne 0,200 g (0,528 mmol) 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril (**29**), 0,210 g (0,528 mmol) $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve 2 ml N,N-dimetilamino-etanol çözücü ilave edilerek inert bir ortamda 175°C 'de 24 saat reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkli karışım metanol içine döküldü ve çökmesi beklendi. Çöken ürün santrifüj edildi. Ardından MeOH ve eter ile yıkanarak ürün saflaştırıldı ve kurutuldu. Ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolonda CHCl_3 kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Tablo III.30 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi))indiyum asetat Ftalosiyenin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_{98}\text{H}_{59}\text{InN}_8\text{O}_{14}$	Erime Noktası: $> 300^\circ\text{C}$
Verim: 0,062 g (% 30)	M_A: 1687,380 g/mol
Çözünürlük: CHCl_3 , THF, Toluene, DMF, DMSO	
IR γ_{max} (cm^{-1}): 3020 (aril CH) bandı, 2923, 2853 (alkil CH) bandı, 1715 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1657, 1601 (Aromatik C=C) bandı, 1271, 1237 (Aromatik C-O-C) bandı (Ek IV- Şekil 89).	
UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ_{max} ($\log \epsilon$) (nm): 674 (5,728), 624 (5,30), 302 (5,613) (Ek IV- Şekil 90).	
MS (MALDI-TOF) m/z: 1628,427 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Ek IV- Şekil 91).	

III.2.31 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (31) Sentezi



50 ml'lik reaksiyon balonuna 0,400 g (1,586 mmol) 7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin, 0,274 g (1,586 mmol) 3-nitroftalonitril, 0,3282 g (2,378 mmol) kuru K₂CO₃ ve 7,500 ml kuru DMF eklendi. Reaksiyon karışımı vakum altında inert atmosferde oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldü. Karışıma ince tabaka kromatografisi yapılarak reaksiyonun sonlandığı ve ürünün tek leke olduğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının tamamı buz üzerine damlatılarak ürün çöktürüldü, süzüldü ve ortam nötralleşene kadar saf su ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde kurutuldu.

Tablo III.31 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrilin Deneysel Sonuçları

<p>The chemical structure of 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (31) is shown with proton labels a through j. The structure consists of a 3-cyano-4-nitrophenyl group attached to the 7-position of a 3-methyl-4-phenyl-2H-chromen-2-one ring system.</p>	
Molekül Formülü: C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Erime Noktası: 115°C
Verim: 0,567 g (% 84)	M_A: 378,380 g/mol
Çözünürlük: THF, CHCl ₃ , DMF, DMSO	
IR γ_{\max} (cm⁻¹): 3065, 3026 (aromatik CH) bandı, 2924 (alkil CH) bandı, 2226 (C≡N) bandı, 1717 (C=O) (lakton halkasının karbonil bandı), 1615 (Aromatik C=C) bandı, 1264 (Aromatik C-O-C) bandı. (Ek IV- Şekil 92)	
¹H-NMR δ_H (CDCl₃): 7,76 (d, <i>J</i> = 8,54 Hz, 1H, H _a), 7,68 (t, 1H, H _b), 7,59 (d, <i>J</i> = 7,81 Hz, 1H, H _c), 7,48 (d, <i>J</i> = 7,08 Hz, 2H, H _d), 7,47 (d, <i>J</i> = 7,56 Hz, 1H, H _e), 7,42 (t, 1H, H _f), 7,31 (d, <i>J</i> = 7,08 Hz, 2H, H _g), 7,09 (d, <i>J</i> = 2,44 Hz, 1H, H _h), 7,06 (dd, <i>J</i> = 7,08 Hz, <i>J</i> = 2,19 Hz, 1H, H _i), 2,34 (s, 3H, CH ₃ , H _j). (Ek IV- Şekil 93)	

BÖLÜM IV

IV.1 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

IV.1.1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1)

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin 4-nitroftalonitrille kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 80 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, THF, DMF ve DMSO solventlerinde iyi çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3084, 3046 cm^{-1} aromatik C-H, 2964, 2933, 2845 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2232 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı, 1723 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1592 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı ve 1284 cm^{-1} 'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (Ek IV- Şekil 1).

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 7,79 ppm de Ar-H_a protonuna ait dublet, 7,78 ppm de Ar-H_b protonuna ait singlet, 7,68 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,62 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8,54 Hz'lik dublet, 7,38 ppm de Ar-He protonuna ait 8,54 Hz'lik dublet, 7,34 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,07 ppm de Ar-H_g protonuna ait 1,96 Hz'lik dublet, 6,98 ppm de H_h protonuna ait multipler, 3,86 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (Ek IV- Şekil 2).

IV.1.2 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanın (2)

4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 $^\circ\text{C}$ 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 30 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl_3 kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3066 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2954 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bandı, 1724 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı,

1604 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1253 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 3**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 677 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 356 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 4**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1642,440'daki moleküler iyon piki ve 1664.409'da ise bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 5**).

IV.1.3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyanim (3)

4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve Co(CH₃COO)₂.4H₂O kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 27 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietiler çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3066 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2925, 2831 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1717 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1603 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1251 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV-Şekil 6**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 689 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 341 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 7**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1635,101'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 8**).

IV.1.4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin (4)

4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 26 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietileter çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3290 cm⁻¹'de metalsiz ftalosiyeninler için karakteristik internal N-H bandı, 3074 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2922 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1730 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1255 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 4-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2232 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 9**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 698 ve 663 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 346 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 10**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z: 1578,245'deki moleküler iyon piki, 1601,219'deki iyon piki yapının sodyum tutmuş, 1453,220 iyon piki 4 tane metoksit grubunun yapıdan koptuğu, yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 11**).

IV.1.5 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (5)

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin, 3-nitroftalonitril, kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 82 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3096, 3004 cm⁻¹ aromatik C-H, 2955, 2840 cm⁻¹ 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2232 cm⁻¹'de keskin nitril bandı, 1718 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1608 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı ve 1281cm⁻¹'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 12**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 8,24 ppm de Ar-H_a protonuna ait dublet, 7,95 ppm de Ar-H_b protonuna ait 7,50 Hz'lik dublet, 7,94 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8,3 Hz'lik dublet, 7,88 ppm de Ar-H_d protonuna ait triplet, 7,86 ppm de Ar-H_e protonuna ait 7,56 Hz'lik dublet, 7,70 ppm de Ar-H_f protonuna ait 7,57 Hz'lik dublet, 7,55 ppm de Ar-H_g protonuna ait 8,30 Hz'lik dublet, 7,36 ppm de Ar-H_h protonuna ait singlet, 7,02 ppm de Ar-H_i protonuna ait 7,57 Hz'lik dublet, 3,81 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV-Şekil 13**).

IV.1.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin (6)

3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve Zn(CH₃COO)₂.2H₂O kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 31 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3040 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2920, 2831 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1722 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1609 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1251 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV-Şekil 14**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 689 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 341 nm de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV-Şekil 15**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1642,578'deki moleküler iyon piki, 1664,409 bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV-Şekil 16**).

IV.1.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyanın (7)

3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 28 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietileter çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3305 cm⁻¹'de metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik internal N-H bandı, 3020 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2845 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bandı, 1718 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1248 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 3-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2232 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 17**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 710 ve 681 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 342 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 18**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z: 1578,398'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 19**).

IV.1.8 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (8)

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin, 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzenle kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 78 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3101, 3030 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2924 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2234 cm⁻¹'de keskin nitril bandı, 1732 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı ve 1245 cm⁻¹'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 20**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 7,90 ppm de Ar-H_a protonuna ait 2,0 Hz'lik dublet, 7,65 ppm de Ar-H_c protonuna ait 9,0 ve 2,0 Hz'lik iki dublet 7,60 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8,5 ve 2 Hz'lik iki dublet, 7,23 ppm de Ar-H_e protonuna ait 2,0 Hz'lik dublet, 7,02 ppm de Ar-H_f protonuna ait 2,0 Hz'lik dublet, 6.96 ppm de Ar-H_g ve Ar-H_h protonlarına ait multipler, 3,86 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 428,970'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 22**).

IV.1.9 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin (9)

4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3043 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2919, 2845 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1718 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1245 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 23**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 678 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 350 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 24**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda;2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1780,956'daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 25**).

IV.1.10 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin (10)

4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrille

In(CH₃COO)₃ kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 32 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücülerıyla dietil eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3067 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2919, 2854 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1718 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1245 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 26**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 689 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 353 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 27**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1830,128'deki moleküler iyon piki, 1853,258'deki ise 1 mol sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 28**).

IV.1.11 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin (11)

4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in kuru N,N -dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetonitril, aseton ve dietileter çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşğin FT-IR spektrumunda; 3283 cm^{-1} 'de metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik internal N-H bandı aromatik C-H bandı, 3075 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2917, 2849 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1717 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1612 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1240 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 4-kloro-5-(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2234 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 29**).

DMF içinde 2.10^{-6} M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 702 ve 667 nm de metallsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 347 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 30**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1717,558'deki moleküler iyon piki, 1740,499'daki bileşğin sodyum ve 2 mol hidrojen tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 31**).

IV.1.12 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (12)

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin; 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzenle kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 20 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, CHCl_3 , THF (ısı), DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir. THF'te ise ısıtılarak iyi çözünmektedir.

Bileşğin FT-IR spektrumunda; 3079 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2969, 2933, 2836 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2230 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı, 1718 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1613 ve 1585 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandları ve 1289, 1259 cm^{-1} 'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 32**).

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 10,6 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 8,08 ppm de Ar-H_b protonuna ait singlet, 7,65 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8,55 Hz'lik dublet, 7,58 ppm de Ar-H_e protonuna ait 8,55 Hz'lik dublet 6,95 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8,78 Hz'lik dublet, 6,81 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,55 Hz'lik ve 2,20 Hz'lik iki dublet, 6,74 ppm de Ar-H_g protonuna ait 2,20 Hz'lik bir dublet, 3,81 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 33**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 660,140 'daki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 34**).

IV.1.13 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin (13)

4,5-bis(3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrille $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 22 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietileter çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3064 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2924, 2845 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1722 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1611 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1258 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 35**).

DMF içinde $2 \cdot 10^{-6}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 679 nm'de metali ftalosiyanine ait Q-bandı, 320 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-720 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metali ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 36**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 2708,268'deki moleküler iyon piki, 2731,281'de ise bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 37**).

IV.1.14 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (14)

7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarinin 4-nitroftalonitrille kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 82 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, THF, DMF ve DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3083, 3041 cm^{-1} aromatik C-H, 2950, 2850 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2231 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı, 1702 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1595 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı ve 1279, 1257 cm^{-1} 'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 38**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 7,78 ppm de Ar-H_a protonuna ait 8,30 Hz'lik dublet, 7,58 ppm de Ar-H_b protonuna ait 2,44 Hz'lik dublet, 7,57 ppm de Ar-H_c protonuna ait 7,81 Hz'lik dublet, 7,53 ppm de Ar-H_d protonuna 8,00 Hz'lik ve 2,00 Hz'lik iki dublet, 7,33 ppm de Ar-H_e protonuna ait 8,54 Hz'lik dublet, 7,26 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,05 Hz'lik dublet, 7,10 ppm de Ar-H_g protonuna ait 8,50 Hz'lik ve 2,00 Hz'lik iki dublet, 7,09 ppm de Ar-H_h protonuna ait 2,20 Hz'lik dublet, 6,84 ppm de Ar-H_i protonuna ait 8,79 Hz'lik ve 2,44 Hz'lik iki dublet 2,02 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 39**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 378,722'deki moleküler iyon piki, 400,708'de ise bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki, 416,748'de bileşiğin potasyum tutmuş iyon piki, 352,745'de bileşiğin yapısından kopmuş olan nitril iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 40**).

IV.1.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin (15)

4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, In(CH₃COO)₃, kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert ortamda 175 °C'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 31 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücüleriyle dietil eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3038 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2922, 2852 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1656 ve 1601cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1273 ve 1237 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 41**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 8,01-6,92 ppm de aromatik protonlara ait multipler, 2,81 ppm de indiyumasetatta bulunan metil protonlarına ait singlet, 2,55 ppm de yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin

yapısının aydınlatılmasında etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (Ek IV- Şekil 42).

DMF içinde $2 \cdot 10^{-6}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 687 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 318 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (Ek IV- Şekil 43).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1627,298'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (Ek IV- Şekil 44).

IV.1.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)] çinko Ftalosiyanim (16)

4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert ortamda $175^\circ C$ 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 28 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3045 cm^{-1} de aromatik C-H bandı, 2926, 2957, 2858 cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1721 cm^{-1} de lakton halkasının karbonil bandı, 1676, 1601 cm^{-1} de aromatik C=C bandı, 1272 cm^{-1} de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (Ek IV- Şekil 45).

DMF içinde $2 \cdot 10^{-6}$ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 675 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 321 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-720 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (Ek IV- Şekil 46).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1578,152'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (Ek IV- Şekil 47).

IV.1.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanim (17)

4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, kuru N,N-dimetil-aminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietileter çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3287 cm⁻¹'de metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik internal N-H bandı, 3062 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2921, 2851 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1713 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1273, 1240 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi, 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2231 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 48**).

Toluene içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 700 ve 664 nm de metallsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 324 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 49**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z: 1515,189'daki moleküler iyon piki, 1538,407'deki bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 50**).

IV.1.18 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (18)

7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin'in 3-nitroftalonitrille kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 83 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, CH₂Cl₂ THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3070 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2942, 2870 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2238 cm⁻¹'de keskin nitril bandı, 1718 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı ve 1278, 1246 cm⁻¹'de gözlenen aromatik C-O-C eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 51**).

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 7,65 ppm de Ar-H_a protonuna ait triplet, 7,57 ppm de Ar-H_b protonuna ait 7,33 Hz'lik ve 2,00 Hz'lik iki dublet, 7,55 ppm de Ar-H_c protonuna ait 7,57 Hz'lik ve 2,00 Hz'lik iki dublet, 7,54 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,51 ppm de Ar-H_e protonuna ait multipllet, 7,25 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,05 Hz'lik dublet, 7,23 ppm de Ar-H_g protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,06 ppm de Ar-H_h protonuna ait 2,19 Hz'lik dublet, 6,87 ppm de Ar-H_i protonuna ait 8,79 Hz'lik ve 2,44 Hz'lik iki dublet 2,00 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 52**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 378,320'deki moleküler iyon piki, 401,043'de ise bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki, 417,128'de bileşiğin potasyum tutmuş iyon piki, 435,529'da ise bileşiğin potasyum ve 1 mol su tutmuş iyon piki, 441,054'de ise bileşiğin potasyum ve sodyum tutmuş iyon piki, 352,160'da ise bileşiğin yapısından kopmuş olan nitril iyon piki 288,228'de ise bileşiğin yapısından 1'er mol fenil ve metil kopmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 53**).

IV.1.19 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin (19)

3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert ortamda 175°C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücülerıyla dietil eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl_3 kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl_3 , THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3050 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2923 ve 2855 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1710 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1607 ve 1582 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1241 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 54**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 8,25-6,72 ppm de aromatik protonlara ait multipler, 2,811 ppm de yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 2,51 ppm de indiyumasetatta bulunan protonlara ait singlet, bileşiğin yapısının aydınlatılmasında etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 55**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 704 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 319 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-720 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 56**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1627,523'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 57**).

IV.1.20 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanim (20)

3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, Zn(CH₃COO)₂. 2H₂O ve kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3061 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2958, 2927, 2858 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1720 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1271 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 58**).

DMF içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 687 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 320 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-720 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 59**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 1577,855'deki moleküler iyon piki, 1601,445'deki bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 60**).

IV.1.21 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin (21)

3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril kuru N,N-dimetil-aminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 32 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietileter çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3290 cm⁻¹'de metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik internal N-H bandı, 3060 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2922, 2852 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1714 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1609 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1243 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2238 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 61**).

Toluen içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 712 ve 682 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 302 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 62**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z: 1515,507'daki moleküler iyon piki, 1537,680'deki bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 63**).

IV.1.22 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (22)

7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin'in 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzenle kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 82 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, CH₂Cl₂ THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3076 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2925 cm⁻¹ 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2234 cm⁻¹'de keskin nitril bandı, 1714 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1603 ve 1572 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı ve 1281,

1267 cm⁻¹'de gözlenen aromatik C-O-C eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 64**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 7,92 ppm de Ar-H_a protonuna ait singlet, 7,58 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8,30 Hz'lik dublet, 7,54 ppm de Ar-H_c protonuna ait 8,55 Hz'lik dublet, 7,52 ppm de Ar-H_d protonuna ait multipler, 7,19 ppm de Ar-H_e protonuna ait singlet, 7,12 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,08 ppm de Ar-H_g protonuna ait 1,46 Hz'lik dublet, 6,82 ppm de Ar-H_h protonuna ait 8,79 Hz'lik ve 1,46 Hz'lik iki dublet, 2,02 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 65**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen *m/z*: 413,109'daki moleküler iyon piki, 436,54'de ise bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 66**).

IV.1.23 Tetrakis[2, 9, 16, 23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin (23)

4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, In(CH₃COO)₃ ve kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücü ilave edilerek inert ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 30 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücülerıyla dietil eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3050 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2919 ve 2850 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1717 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1273 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 67**).

Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 7,91-6,98 ppmde aromatik protonlara ait multipler, 2,60 ppm de indiyumasetatta bulunan protonlara ait singlet 2,543 ppm de yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin yapısının aydınlatılmasında etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 68**).

Toluen içinde 2.10^{-6} M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 688 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 318 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 69**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 1763,207'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 70**).

IV.1.23 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-

3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyanim (24)

4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert ortamda $175^\circ C$ 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH ve dietiler çözücüleriyle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, Toluen, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3060 cm^{-1} de aromatik C-H bandı, 2919, 2850, cm^{-1} de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1715 cm^{-1} de lakton halkasının karbonil bandı, 1600 cm^{-1} de aromatik C=C bandı, $1272, 1242\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 71**).

DMF içinde 2.10^{-6} M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 677 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 324 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-720 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 72**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 1715,258'deki moleküler iyon piki, 1755,299'daki bileşiğin 2 mol su tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 73**).

IV.1.25 Tetrakis[2,9,,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-

3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyanim (25)

4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda $175^\circ C$ 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 29 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün

safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, etil asetat, asetontiril, aston ve dietileter çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl_3 kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3287 cm^{-1} 'de metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik internal N-H bandı, 3060 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2921 , 2854 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1715 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1271 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2234 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı'nda gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir. **(Ek IV- Şekil 74).**

Toluene içinde 2.10^{-6} M 'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 702 ve 667 nm de metallsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 324 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyeninler için karakteristik bir sonuçtur **(Ek IV- Şekil 75).**

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matrisi kullanılarak tespit edilen m/z : 1652,778'deki moleküler iyon piki, 1676,475'deki bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır **(Ek IV- Şekil 76).**

IV.1.26 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (26)

7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin'in 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzenle kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 82 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün; THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3065 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2922 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2242 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı, 1720 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1612 ve 1593 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı ve 1234 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-O-C eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir **(Ek IV- Şekil 77).**

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 7,55 ppm de Ar-H_a protonuna ait 7,57 Hz'lik dublet, 7,51 ppm de Ar-H_b protonuna ait triplet, 7,35 ppm de Ar-H_c protonuna ait singlet, 7,26 ppm de Ar-H_d protonuna ait 8,06 Hz'lik dublet, 7,07 ppm de Ar-H_e protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,01 ppm de Ar-H_f protonuna

ait 2,20 Hz'lik dublet, 6.80 ppm de Ar-H_g protonuna ait 8,79 Hz'lik ve 2,20 Hz'lik iki dublet, 2,00 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 78**).

MS MALDI-TOFF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoik asit matrisi kullanılarak tespit edilen *m/z*: 628,985'deki moleküler iyon piki, 650,950'de bileşiğin 1 mol sodyum tutmuş iyon piki, 667,004'de bileşiğin potasyum tutmuş iyon piki, 674,074'de bileşiğin 2 mol sodyum tutmuş iyon piki, 690,946'de ise bileşiğin potasyum ve sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 79**).

IV.1.27 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanın (27)

4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ve In(CH₃COO)₃, kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 32 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücülerıyla diethyl eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3062 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2920 ve 2851 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1713 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1678, 1600 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1278 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 80**).

Kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; 7,98-6,76 ppm de aromatik protonlara ait multipllet, 2,593 ppm de yapıdaki metil protonlarına ait singlet, 2,12 ppm de indiyumasetatta bulunan protonlara ait singlet, bileşiğin yapısının aydınlatılmasında etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 81**).

Toluene içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 689 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 314 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-700 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 82**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 2628,591'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 83**).

IV.1.28 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanın (28)

4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril, kuru N,N-dimetil aminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 °C 'de 48 saat reflüks edilmesiyle % 30 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar asedik asit, su, MeOH, aseton, dietil eterle çözücülerıyla yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3389 cm⁻¹'de metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik internal N-H bandı, 3064 cm⁻¹'de aromatik C-H bandı, 2922, 2852 cm⁻¹'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1712 cm⁻¹'de lakton halkasının karbonil bandı, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı, 1279 cm⁻¹'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi ve 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril'in IR spektrumunda 2242 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli nitril bandının bu bileşiğin IR spektrumunda kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 84**).

Toluene içinde 2.10⁻⁶ M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 701 ve 668 nm de metalsiz ftalosiyanine ait ikiye yarılmış Q-bandı, 321 nm de ise B bandı gözlenmiştir. Q-bandının ikiye yarılması D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 85**).

MS MALDI-TOF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoik asit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 2517,521'deki moleküler iyon piki, 2540,916'deki bileşiğin sodyum tutmuş iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV-Şekil 86**).

IV.1.29 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (29)

7-hidroksi-3-fenil-4-metil-kumarin'nin 4-nitroftalonitrille kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 82 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, CHCl₃, THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3079, 3008 cm⁻¹ aromatik C-H, 2911 cm⁻¹ 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2229 cm⁻¹'de keskin nitril bandı, 1718 cm⁻¹'de

lakton halkasının karbonil bandı, 1593 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı ve 1284, 1253 cm^{-1} 'de gözlenen eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 87**).

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 7,80 ppm de Ar-H_a protonuna ait 8,59 Hz'lik dublet, 7,79 ppm de Ar-H_b protonuna ait 8,79 Hz'lik dublet, 7,48 ppm de Ar-H_c protonuna ait 7,69 Hz'lik dublet, 7,42 ppm de Ar-H_d protonuna ait triplet, 7,38 ppm de Ar-H_e protonuna ait 2,44 Hz'lik dublet, 7,36 ppm de Ar-H_f protonuna ait 8,54 Hz'lik ve 2,44 Hz'lik iki dublet, 7,31 ppm de Ar-H_g protonuna ait 7,69 Hz'lik dublet, 7,10 ppm de Ar-H_h protonuna ait 2,44 Hz'lik dublet, 7,04 ppm de Ar-H_i protonuna ait 8,79 Hz'lik ve 2,44 Hz'lik iki dublet 2,35 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 88**).

IV.1.30 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanın (30)

4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitrille $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, kuru N,N-dimetilaminoetanol çözücüsü içerisinde inert bir ortamda 175 $^\circ\text{C}$ 'de 24 saat reflüks edilmesiyle % 30 verimle sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün safsızlıklardan arındırmak için tekrar tekrar metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, aseton çözücülerıyla dietil eterle yıkanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra ürün; silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü solvent olarak CHCl_3 kullanılarak saflaştırılmıştır. Ürün; CHCl_3 , THF, Toluene, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3020 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandı, 2923, 2853 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 1715 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1657 ve 1601 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı, 1271 ve 1237 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C eter bağı bandı gözlenmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 89**).

DMF içinde 2.10^{-6} M'lık konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumunda; 674 nm'de metalli ftalosiyanine ait Q-bandı, 302 nm'de ise B-bandı gözlenmiştir. 660-710 nm civarında gözlenen tekli Q-bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir sonuçtur (**Ek IV- Şekil 90**).

MS MALDI-TOFF kütle spektrumunda; 2,5-dihidroksibenzoikasit matriks kullanılarak tespit edilen m/z : 1628,427'deki moleküler iyon piki yapı oluşumuna karşılık gelen en büyük kanıttır (**Ek IV- Şekil 91**).

IV.1.31 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril (31)

7-hidroksi-3-fenil-4-metil-kumarin'in 3-nitroftalonitrille kuru DMF ortamında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan % 84 verimle saf olarak sentezlenmiştir. Ürün, CHCl_3 , THF, DMF, DMSO solventlerinde çözünmektedir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda; 3065, 3026 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2924 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H bantları, 2226 cm^{-1} 'de keskin nitril bandı, 1717 cm^{-1} 'de lakton halkasının karbonil bandı, 1615 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı ve 1264 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-O-C eter bandının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir (**Ek IV- Şekil 92**).

Dötöro kloroform içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 7,76 ppm de Ar- H_a protonuna ait 8,54 Hz'lik dublet, 7,68 ppm de Ar- H_b protonuna ait triplet, 7,59 ppm de Ar- H_c protonuna ait 7,81 Hz'lik dublet, 7,48 ppm de Ar- H_d protonuna ait 7,08 Hz'lik dublet, 7,47 ppm de Ar- H_e protonuna ait 7,56 Hz'lik dublet, 7,42 ppm de Ar- H_f protonuna ait triplet, 7,31 ppm de Ar- H_g protonuna ait 7,08 Hz'lik dublet, 7,09 ppm de Ar- H_h protonuna ait 2,44 Hz'lik dublet, 7,06 ppm de Ar- H_i protonuna ait 7,08 Hz'lik ve 2,19 Hz'lik iki dublet 2,34 ppm de ise yapıdaki metil protonlarına ait singlet bileşiğin karakterizasyonunda etkili önemli faktördür ve molekül yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır (**Ek IV- Şekil 93**).

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; üç farklı kumarinlerle 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloro-ftalonitriller reaksiyona girerek kumarin gruplar içeren literatürde kayıtlı olmayan 12 adet orijinal ftalonitril sentezlendi. Bu kumarin grubu ihtiva eden orijinal ftalonitril bileşikleri yapılarındaki hidroksil grupları nedeniyle polar yapıda olup ışığa, havaya karşı hassas olduklarından oksitlenmemesi için kolon kromatografisi ile saflaştırılma en kısa sürede gerçekleştirilip karanlık ortamda vakum desikatöründe korundu. Kumarin grubu ihtiva eden orijinal ftalonitril bileşikleri üzerinden sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyeninler önce çeşitli çözücülerle yapılan yıkama işlemlerinin ardından apolar solventler kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır daha sonrada metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen bileşikler FT-IR, ¹H-NMR, MS MALDI-TOF ve UV-Vis teknikleriyle analiz edildi.

Ftalonitrillerin (**14**, **18**, **22** ve **26**) ve ftalosiyeninlerin (**15**, **19**, **23** ve **27**) ¹H-NMR spektrumları da önerilen yapılarla uyum içindedir. Ftalonitriller yapılarındaki kumarin gruplarının agregasyonundan dolayı ¹H-NMR spektrumlarında geniş pikler verir. Ftalonitril ve ftalosiyenin bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları karşılaştırıldığında, ftalosiyenin bileşiklerinin ftalonitrillere göre daha geniş pikler verdiği görüldü. Agregasyon-disagregasyon dengesinin neden olduğu fiziksel değişmeden dolayı piklerde bu genişleme görüldü. Gerçekten elde edilen ürünler birbirinden küçük değişiklikler gösteren kimyasal kaymalara sahip olan 4 farklı pozisyonel izomerin bir karışımıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahiptirler. Bu sonuçlar bize pik genişlemesinin sebebinin izomerik karışımların varlığı olduğunu gösterir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyenin kullanım alanını kısıtlayan özelliklerden biri sınırlı çözünürlükleridir. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen 7-okso kumarin süstitüentli metalli ve metalsiz ftalosiyenin yaygın çözücülerde çözünmesi pek çok uygulama için fırsat sağlayabilir.

Okta-periferal (**13**) ftalosiyenin'in çözünürlüğü periferal ve okta-periferal klor süstitüe olan türevlerine (**2**, **9**) göre oldukça azdır. Bunun nedeni tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe ftalosiyeninlerden daha fazla çözünür olmasıyla açıklanabilir. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerde izomerlerin oluşumu ve yüksek dipol momentleri, periferal pozisyonda süstitüentlerin asimetric düzenlenmesine neden olduğundan çözünürlükleri fazladır.

Ftalosiyenin halkasına periferal, non-periferal veya okta-periferal kısımlarından bağlı kumarin grubunun 3 pozisyonunda p-metoksifenil veya 3 pozisyonunda metil veya fenil 4 pozisyonunda metil veya fenil fonksiyonel süstitüent grupları içermeleri çözünürlüklerini artırıcı bir parametre olarak düşünülebilir.

Sentezlenen orijinal kumarin süstitüeli ftalosiyenin bileşikleri 600 ile 700 nm arasında maksimum absorbans vermelerinden dolayı PDT'de fotosensitizör olarak kullanımında da etkilidir. Günümüzde çevre kirliliği, canlı yaşamını tehdit eden en önemli problemlerden biridir. Organik atıkların tabiattan uzaklaştırılması uzun zaman almaktadır. Bunların kısa sürede tasfiyesiyle ilgili projelere çok miktarda ödenek ayrılmaktadır. Özellikle Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin, zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre felaketlerinin ve kirliliğinin önlenmesindeki rolü araştırılabilir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler bu alanda yapılacak yeni sentezler için model bileşikler olarak kullanılabilir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyenlere oksijen atomu üzerinden kumarin grubunun eklenmesiyle ftalosiyenin halkasındaki π elektronları dağılımında, süstitüe olmamış ftalosiyenin halkasına göre farklılıklar olmaktadır. Kumarin grubunda bulunan oksijenlerin elektronegativitesinden dolayı, merkezdeki metal atomlarının elektronları halkadaki π bağları aracılığıyla molekülün elektronegatif kısmına doğru çekilmektedir. Pc halkasının değişen π elektron delokalizasyonu Pc molekülünün geometrik ve elektronik durumunda bir takım değişikliklere yol açmaktadır. Ayrıca

Pc halkasına bağlı olan kumarin grupların okta veya tetra olması yine değişikliklere sebebiyet vermektedir.

Makrohalkalı bileşikler olan ftalosiyeninlerin periferal konumlardaki süstitüentlerin değiştirilmesiyle elektronik geçiş dalga boyları değişir [206].

Amin, eter, tioeter, hidroksi gibi elektron verici gruplar kırmızı bölgeye kaymaya, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise Q bandında mavi bölgeye kaymaya neden olurlar [207]. Bu nedenle, istenilen süstitüentleri içeren ftalonitrillerin eldesi ftalosiyenin sentezi için önemli bir adımdır.

Tetrapireol türevlerinden olan ftalosiyenin sistemleri için en uygun veriler çözeltilerdeki elektronik spektrumları ile verilmektedir. Yapısında 7-okso kumarin grubuna sahip ftalosiyenin bileşiklerinin optik özellikleri önemli bir şekilde etkilenir ve elektronik absorpsiyon spektrumlarında belirgin bir kırmızıya kayma gözlenir.

3-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak hazırlanan ligandlardan elde edilen ftalosiyeninler non-periferal, 4-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak hazırlanan ligandlardan elde edilen ftalosiyeninler ise periferal pozisyonlarda süstitüent bulundurulur. Non-periferal pozisyonlarında süstitüent bulunan ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında, periferal pozisyonlarında aynı süstitüent bulunan ftalosiyeninlere göre kırmızıya kayma tespit edilmiştir. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan dolayı non-periferal pozisyonlarda HOMO katsayısı, periferal pozisyonlarındakinden daha büyük olur. Bunun sonucunda non-periferal pozisyonda HOMO seviyesi daha kararsızdır. Genellikle HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu (E) küçülür ve yaklaşık 20 nm'lik bir batokromik kayma meydana gelir. UV-vis spektrumunda Q bandında gözlenen bu batokromik kaymayla PDT'de fotosensitizör seçimi, lazer uygulamaları ve yarı iletken lazer uygulamaları için önem teşkil etmektedir [208].

Bu kayma O heteroatomunun ortaklanmamış elektron çiftinin, ftalosiyenin halkasının π bağı ile konjügasyonu sonucu oluşur. Sonuçta $\pi-\pi^*$ ve $n-\sigma^*$ soğurmalarında belirgin bir kırmızıya kayma gözlenir, fakat soğurmanın şiddetinde fazla bir değişiklik gözlenmez. Elektron verici bir süstitüent olan 7-okso-kumarin grubu da sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin Q bandlarının kırmızıya kaymasına sebep olur. 670-700 nm civarında gözlenen karakteristik Q bandı, periferal ftalosiyenin bileşiğinde 675-700 nm'de non-periferal ftalosiyenin bileşiğinde ise 689-712 nm 'de gözlenmiştir. 450-500 nm arasında gözlenen omuz şeklindeki bandlar da O hetero atomuna ait $n-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir.

Periferal ve non-periferal süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında *7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli* non-periferal **(6)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğinin periferal **(2)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 22 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, non-periferal **(7)** metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin periferal **(4)** metalsiz ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 18 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü. *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin* süstitüeli non-periferal **(19)** indiyumasetat metalli ftalosiyenin bileşiğinin periferal **(15)** indiyumasetat metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 17 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, non-periferal **(20)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğinin periferal **(16)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 12 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, non-periferal **(17)** metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin periferal **(21)** metalsiz ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 12 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görüldü. Bu batokromik etkinin nedeni non-periferal ftalosiyenin **(6, 7, 19, 21)** bileşiklerinin HOMO-LUMO orbitalleri ($a_{1u}-e_g$) arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE), periferal ftalosiyenin **(2, 4, 15, 17)** bileşiklerine göre daha düşük olmasıdır.

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli periferal **(2)** kobalt metalli ftalosiyenin bileşiği non-periferal **(3)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 12 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edilip kobalt metalinin ftalosiyenin bileşiğinin merkezinde olması UV-vis ölçümlerinde daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağlamaktadır. *7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli* periferal pozisyonda dört adet kumarin dört adet klor bulunduran **(10)** indiyumasetat metalli ftalosiyenin bileşiği periferal pozisyonda dört adet kumarin dört adet klor bulunduran **(9)** bileşiğine göre yaklaşık 20 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edilip indiyumasetat metalinin ftalosiyenin bileşiğinin merkezinde olması UV-vis ölçümlerinde daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağlamaktadır.

7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin süstitüeli periferal **(15)** indiyumasetat metalli ftalosiyenin bileşiği non-periferal **(16)** çinko metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 12 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, non-periferal **(19)** indiyum metalli ftalosiyenin bileşiği non-periferal **(20)**

çinko metalli ftalosiyenin bileşiğine göre yaklaşık 17 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edilip indiyum metalinin ftalosiyenin bileşiğinin merkezinde olması UV-vis ölçümlerinde daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağlamaktadır. *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin sübstitüeli* periferel pozisyonda dört adet kumarin dört adet klor bulunduran **(23)** indiyum metalli ftalosiyenin bileşiği periferel pozisyonda dört adet kumarin dört adet klor bulunduran **(24)** bileşiğine göre yaklaşık 11 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edilip indiyum metalinin ftalosiyenin bileşiğinin merkezinde olması UV-vis ölçümlerinde daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağlamaktadır. Buradan sonuç olarak UV-vis ölçümlerinde indiyumasetat metalinin kobalt metaline göre kobalt metalinin ise çinko metaline göre ftalosiyenin bileşiklerinin daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağladığı tespit edildi.

Ftalosiyenin merkezinde metal içeren *7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin sübstitüeli* ftalosiyenin **(2, 3, 6, 9, 10)** bileşikleriyle metal içermeyen *7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin sübstitüeli* ftalosiyenin bileşiklerinin **(4, 7, 11)** UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında kobalt ve indiyum metali içeren **(3, 10)** ftalosiyenin bileşiklerinin yaklaşık 10-15 nm civarında daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, çinko metalli ftalosiyenin bileşiklerinin **(2, 6, 9)** ise metal içermeyen ftalosiyenin bileşiklerine göre **(4, 7, 11)** yaklaşık 8 nm daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edildi.

Ftalosiyenin merkezinde metal içeren *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin sübstitüeli* ftalosiyenin **(15, 16, 19, 20, 23, 24, 27)** bileşikleriyle metal içermeyen *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin sübstitüeli* ftalosiyenin bileşiklerinin **(17, 21, 25, 28)** UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında indiyum metali içeren **(15, 19, 23, 27)** ftalosiyenin bileşiklerinin yaklaşık 8-15 nm civarında daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, çinko metalli ftalosiyenin bileşiklerinin **(16, 20, 24)** ise metal içermeyen ftalosiyenin bileşiklerine göre **(17, 21, 25)** yaklaşık 8-13 nm civarında daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edildi. Buradan sonuç olarak UV-vis ölçümlerinde metal içermeyen ftalosiyenin bileşiklerinin çinko metali içeren ftalosiyenin bileşiklerine göre daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edildi.

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli periferel ftalosiyenin **(2)** bileşigiyle okta periferel klor **(9)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel klor **(9)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin süstitüeli* periferel ftalosiyenin **(15)** bileşigiyle okta periferel klor **(23)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel klor **(23)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, periferel ftalosiyenin **(16)** bileşigiyle okta periferel klor **(24)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında, okta periferel klor **(24)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı deneysel olarak tespit edildi. Bu verilere dayanarak UV-vis ölçümlerinde ftalosiyenin bileşiklerinin periferel pozisyonlarına klor ilavesiyle yaklaşık 2 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağladığı tespit edildi.

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli periferel ftalosiyenin **(2)** bileşigiyle okta periferel **(13)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel **(13)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 2 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin süstitüeli* periferel ftalosiyenin **(15)** bileşigiyle okta periferel **(27)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel **(27)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 2 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, periferel ftalosiyenin **(17)** bileşigiyle okta periferel **(28)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında, okta periferel **(28)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 2 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı deneysel olarak tespit edildi. Bu verilere dayanarak UV-vis ölçümlerinde ftalosiyenin bileşiklerinin periferel pozisyonlarına ikinci bir kumarin ilavesiyle yaklaşık 2 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağladığı tespit edildi.

7-hidroksi-3-(4-metoksifenil)-kumarin süstitüeli okta periferel ftalosiyenin **(13)** bileşigiyle okta periferel klor **(9)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel **(13)** ftalosiyenin bileşiginin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, *7-hidroksi-3-metil-4-fenil-kumarin süstitüeli* okta periferel ftalosiyenin **(27)** bileşigiyle okta periferel klor **(23)** ftalosiyenin bileşiginin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferel **(27)**

ftalosiyanin bileşiminin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı, okta periferal ftalosiyanin (28) bileşiğiyle okta periferal klor (25) ftalosiyanin bileşiminin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında okta periferal (28) ftalosiyanin bileşiminin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı tespit edildi. Bu deneysel verilere dayanarak UV-vis ölçümlerinde okta periferal klor ftalosiyanin bileşiklerinden klor ayrılıp kumarin ilavesiyle ftalosiyanin bileşiklerinin yaklaşık 1 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yapmasını sağladığı tespit edildi.

Sentezlenen kumarin sübstitüentli ftalosiyanin bileşiklerinin biyolojik ve fiziksel çalışmalarda ilginç sonuçlar vermesi beklenmektedir. Biyolojik aktiviteleri nedeniyle önemli bileşikler olan kumarinlerin ftalosiyanin yapısına ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin biyolojik alandaki kullanımında daha fazla olanak sağlayabilir.

Apolar çözücülerde çözünme özelliğine sahip, literatürlerde olmayan orijinal kumarin sübstitüentli ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendikten sonra, PDT uygulamalarında kullanılacak fotosensitizörler arasında değerlendirilebileceklerdir.

Yapılan deneysel çalışmalar esnasında ve elde edilen deneysel sonuçlara göre kumarin sübstitüeli ftalosiyanin sentezlemek için öneriler şöyle sıralanabilir:

1. Sübstitüe gruplarda oksijen gibi elektron çeken atomların çok sayıda yer alması,
2. HOMO LUMO ya da HOMO LUMO⁺¹ boşlukları küçük olan moleküllerin tasarlanması,
3. Molekül içi daha yüksek enerjili donör-akseptör etkileşimlerinin olması,
4. Ftalosiyanin bileşiklerinde, izomer selektif sentezlerinin yapılması ya da bu çeşit sentezlere yönelmesi,
5. Çözünür olmasıyla biyolojik ve teknolojik uygulamalarda daha etkili uygulama alanı bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kostova, I.: “Synthetic and Natural Coumarins as Cytotoxic Agents”, *Curr.Med.Chem.Anti-Cancer Agents*, 5, (2005), 29-46.
- [2] Kokare, Nagnath D.; Sangshetti, Jaiprkash N.; Shinde, Devanand.: “Oxalic acid catalyzed solvent-free one pot synthesis of coumarins”, *Chinese Chemical Letters*, 18, (2007), 1309-1312
- [3] Born, S.L.; Rodriguez, P.E.; Eddy, C.L.; Lehman-McKeeman, L.D.: “Synthesis and reactivity of coumarin 3,4-epoxide”, *Drug Metabolism and Disposition*, 25, (1997), 1318-1323.
- [4] O’Kennedy, R.; Thornes, R.D.: “Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action”, John Wiley and Sons Ltd. ; New York, USA, (1997), 1-53.
- [5] Makoto, I.; Takashi, S.; Suaochiin, S.; Iyuin, Z.; Hon, R.; Shiyuuuei, I.; Yasunobu, K.; Yumiko, K; Itaru, T.; Manabu, Y.; Hiroyuki, T.: “Prophylactic and Remedy for Hepatitis C”, *Japan Patent JP8268890*, (1996).
- [6] Pekbelgin Karaoğlu, H.R.; Gul, A.; Burkut Kocak, M.: “Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine”, *Dyes and Pigments* 76, (2008), 231-235.
- [7] Sethna, S.M., Shah, N.M., *Chem.Rev.*, 36, (1945), 1-62.
- [8] Coffey., S., Rood’s Chemistry of Carbon Compounds, Vol.IV(E), 2nd Ed., Elsevier, New York, (1977).
- [9] Murray, R.D.H., Mendez, J., Brown, S.A., *The Natural Coumarins*, John Willey and Sons Ltd., New York (1982).
- [10] Bulut, M., Erk, Ç., *Dyes and Pigments*, 30, (1996), 99.
- [11] Noteboom, W.D., Gorski, J., *Endocrinology*, 73, (1962), 736.
- [12] Alonso, M.T., Brunet, E., Juanes, O., Rodriguez-Ubis, J-C., *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, 147, (2002), 113.
- [13] Masuda, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, (2000), 1213.
- [14] a) Erk, Ç., Bulut, M., and Göçmen, A., *J. Inclusion Phenom.*, 37, (2000), 441.
b) Bulut, M., and Erk, Ç., *J. Heterocyclic Chem.*, 38, (2001), 1291.
c) Erk, Ç., *Ind. Eng. Chem.*, 39, (2000), 3582 and references cited.
- [15] a) Rodriguez-Ubis, J-C, Alonso, M.T., Juanes, O., Brunet, E., *Luminescence*, 15, (2000), 331. b) Brunet, E., Alonso, M.T., Juanes, O., Velasco, O., and Rodriguez-Ubis, JC, *Tetrahedron*, 57, (2001), 3105.

- [16] Ahluwalia, V.K., Bhat, K., Prakash, C., and Khanna, M., *Monatsh.Chem.*, 112, (1981), 119.
- [17] O’Kennedy, R.; Thornes, R.D. : *Coumarins Biology, Applications and Mode of Action*, John Wiley & Sons Ltd., England, (1997), 1-336.
- [18] Johnson, J.R., *Org.React.*, 1, (1942), 210.
- [19] Dorlars, A., Schellhammer, C.W., Schroeder, J., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 10:14, (1975), 665.
- [20] Vilar, S., Quezada, E., Santana, L., Uriarte, E., Yáñez, M., Fraiz, N., Alcaide, C., Cano, E.,Orallo, F., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, (2006), 257.
- [21] Göçmen, A., Bulut, M., Erk, Ç., *Pure & Appl. Chem.*, 65: 3, (1993), 447.
- [22] Lewis, R.J. et al., *Embo., J.*, 15, (1996), 1412.
- [23] Kolancılar, H: “Investigation of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2,7-Dihydroxynaphthalene”, *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Dergisi B Serisi*, 3 (1), (2002), 7-10.
- [24] a) Johnson, J.R., *Org.React.*, 1, (1942), 226. b) Solodar, W.E., Green, M., *J.Org.Chem.*, 23, (1958), 103.
- [25] Badhwar, I.C., Baker, W., Menon, B.K., and Venktramer, K., *J. Chem. Soc.*,(1931), 1541.
- [26] Sabitha, G., and Subba Rao, A.V., *Synth. Comm.*, 17: 3 ,(1987), 341.
- [27] Buu-Hoi, N.P., Saint-Ruf, G., and Lobert, B., *J. Chem. Soc.(C)*, 16, (1969), 2069.
- [28] Kadnikov, D.V.; Larock, R.C.: “Palladium-catalyzed carbonylative annulation of terminal alkynes: synthesis oh coumarins and 2-quinolones”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 687, (2003), 425-435.
- [29] Specht, D.P.; Martić, P.A.; Farid, S.: “Ketocoumarins , A New Class of Triplet Sensitizer”, *Tetrahedron*, 38 (9), (1982), 1203-1211.
- [30] a) Dey, B.B., Seshadri, T.R., *J. Indian Chem. Soc.*,4:7, (1927), 189. b) Dey, B.B., Rao, R.H.R. and Seshadri, T.R., *J. Indian Chem. Soc.*, II, (1934), 743.
- [31] Canter, F.W., Robertson, A., *J. Chem. Soc.*, (1931), 1875.
Chimichi S., Boccalini, M., Cosimelli, B., Viola, G., Vedaldi, D., and Dall’Acqua, F., *Tetrahedron*, 58, (2002), 4859.

- [32] Erk, Ç.; Göçmen, A.; Bulut, M.: “The Synthesis of Novel Macrocycles, Part V. The Coumarin Crown Ethers and Cation Binding with Fluorescence Spectra”, *Supramol. Chem.*, 11, (1999), 49-56.
- [33] Coffey S., *Heterocyclic Compounds: Rodd’s Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, New York, USA, 4, (1977), 96-138.
- [34] Masreni, K.V. ; Rama, H.S. and Bafna, S.L.: *J. Apple. Chem. Biotechnical*, 24, (1974), 331.
- [35] Nielsen, B.E. ; DAN. Tidsskr. Farm., 44, (1970), 11.; Chem. Abstr., 74, (1971), 20314 .
- [36] Lozhkin, A. V.; Sakanyan, E. I.: “Natural Coumarins: Methods of Isolation and Analysis”, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 40 (6), (2006), 337-346.
- [37] Şener, B.; Mutlugil, A.: “Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities”, *Fabad J. Pharm. Sci.* , 12, (1987), 99-114.
- [38] Barnes, C.S. and Occolowitz, J.L., *Aust. J. Chem.*, 17, (1964), 975.
- [39] Vulf’ Son, N.S.; Zaretski, V.L. and Zaikin, V. G. : *Izv. Akad. Nauk S.R.* : 22151, (1963); Chem. Abstr., 60, (1964), 10040.
- [40] Budzikiewicz, H.; Djerassi, C. and Williams, D.H., *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. Z, Holden- Day, San Fransisco, (1964).
- [41] Erdik, E.: “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993), 338.
- [42] Steck, W. ; Mazurek, M.: “Identification of Natural Coumarins by NMR Spectroscopy” *Lloydia*, 35 (4), (1972), 418-439.
- [43] Dean, F.M.; Costa, A.; Harborne, J.B. and Suith, D.M.: *Phyto Chemistry*, 17, (1978), 505.
- [44] Dharmatti, S.S. ; Govil, G. ; Kanekar, C.R. ; Khetrapol, C.L. ; and Rman, Y. : Piron:, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 56, (1962), 71.
- [45] Gonzales, A.G. ; Breton, J.L. ; Lopez, D.H. ; Martinez Íniguez, M.A. and Lodriguez, L.F. : *An.Quim.*, 69, (1973), 1013.
- [46] Venturella, P. ; Bellion, A. And Piozzi, F. : *Tetrahedron Lett.*, 979, (1974).
- [47] Sanchez Viesca, F. : *Phytochemistry*, 8, (1969), 1821.
- [48] Kupriyanova, G.S.:□” *Nmr Studies Of The Electronic Structure Of Coumarins* “ *Journal Of Structural Chemistry*, Vol 38, No. 3, (1997).

- [49] Jagtap, A. R.; Satam, V. S.; Rajule, R. N.; Kanetkar, V. R.: “The synthesis and characterization of novel coumarin dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxyquinoxalin-6-carboxaldehyde”, *Dyes and Pigments* 82, (2009), 84–89.
- [50] Kuznetsova N.A.; Kaliya, O.L.: “The Photochemistry of Coumarins”, *Russian Chemical Reviews*, 61 (7), (1992), 1243-1267.
- [51] Trenor, S. R.; Shultz, A. R.; Love, B. J.; Long, T. E.: “Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds”, *Chem. Rev.*, 104 (6), (2004), 3059-3078
- [52] Braun, A. And Tcherniac, J., Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, (1907), 2709-2714.
- [53] De Deisbach, H. and Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, (1927), 886-888.
- [54] Soppok, R., Ullmans Enzyclöpedia der Technischen Chemie, Urban&Schwarzenberg, München, Bd., 18, (1979), 501.
- [55] Linstead, R.P., Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, 28, (1934), 1016-1017.
- [56] Linstead, R.P. and Lowe, A.R., Phthalocyanines V. The Molucular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 28, (1934), 1031-1033.
- [57] Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I.Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, 29, (1935), 615-621.
- [58] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983), The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol II, Boca Raton: Florida.
- [59] McKeown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres*, Cambridge.
- [60] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö, Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res.*, (S), 12, (1999), 702-703.

- [61] Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of New Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Monatsh. Chem.*, 131, (2000), 287-292.
- [62] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö., , Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 45, (2000), 9-14.
- [63] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1993), Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim.
- [64] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1993), Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, VCH, Weinheim.
- [65] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1993), Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3, VCH, Weinheim.
- [66] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1993), Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, VCH, Weinheim.
- [67] Elvidge, J.A., Lever, A.B.P., Manganese Phthalocyanine as an Oxygen Carrier, Inorganic Chemistry Research Laboratories Imperial College, London S.W., 7, (1959), 159.
- [68] Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains-Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 14, (1995), 1817-1823.
- [69] Duro, J.A., Torre de la, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T., Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, 8, (1996), 1061-1066.
- [70] Kalkan, A., Bayır, Z.A., Synthesis and Characterisation of Unsymmetrical Porphyrazines Containing Bis(hydroxyethylthio) Substituents, *Monatsh Chem.*, 60, (2003), 1555-1560.
- [71] Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö., Dioxadiaza Macrocycle Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 43, (1999), 77-81.
- [72] Calvete, M., Hanack, M., , A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, 11, (2003), 2080-2083.
- [73] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1, (1997), 349-353

- [74] Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B., Gül, A., , Synthesis, Characterization and EPR Studies of Supramolecular Porphyrazines, *Supramol. Chem.*, 17 (3), (2005), 233-241.
- [75] Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B., A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8, (2004), 1204-1208.
- [76] Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., et al., Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, 19, (2004), 2236-2237.
- [77] Bayır, Z.A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 65, (2005), 235-242.
- [78] Simon J. ve Sirlin C. *Pure Appl. Chem.* 61, (1989), 1625.
- [79] Lever A.B.P. *Adv. Inorg. Radiochem*, (1965), 7.
- [80] Matemadombo, F.: “Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies”, *Masters in Science*, Rhodes University, (2006), 1-136.
- [81] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, (1993).
- [82] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, (1993).
- [83] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, (1996).
- [84] Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, (1989).
- [85] Leznoff C.C. ve Hall T.W., *Tetrahedron Lett.*, 23, (1982), 3023.
- [86] Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., *Inorg. Chem.*, 32, (1993), 3546.
- [87] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A. *Synthesis*, (1993), 194.
- [88] McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1990), 1169
- [89] Cariati F., Galizzioli D., Morazzoni F. ve Busetto C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1975), 556.
- [90] Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 118, (1965), 7197.

- [91] Joyner R.D. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 1, (1962), 236.
- [92] Krueger C. ve Kenney, M.E. *J. Org. Chem.*, 28, (1963), 3379.
- [93] Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 7404.
- [94] Koshev E.I., Solev'eva L.I., Mikhalenko S.A. ve Luk'yanets E.A. *Mendeleev Chem. J.*, 21, (1976), 465.
- [95] Hanack M., Renz G., Strahle J. ve Schmid S. *Chem. Ber.*, , 121, (1988), 1479.
- [96] Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993), 58.
- [97] Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32, (1993), 1422.
- [98] Pawlowski G. ve Hanack M. *Synthesis*, (1980), 287.
- [99] Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127, (1986), 932.
- [100] Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1991), 3053.
- [101] Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1988), 2453.
- [102] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron(III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, 25, (1986), 2539-2545.
- [103] Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines 1, *Synthesis*, (1980), 287-289.
- [104] Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, (1997), 95-100.
- [105] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in *Phthalocyanines: Properties and Applications*: Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds., VCH: New York, 4, 1996, 1-18.
- [106] Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) -Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 10085-10093.
- [107] Dulog L. ve Gittinger A. *Makromol. Chem.* 194 , (1993), 394.
- [108] Elvidge, J. A. ve Golden, J. H., Conjugated macrocycles. Part XXVIII. Adducts from diiminoisindoline and arylene-m-diamines, and a new type of

- crossconjugated macrocycle with three-quarters of the chromophore of phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **(1957)**, 700-709
- [109] Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 26, **(1987)**, 891-899.
- [110] Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Ceryn, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J. Org. Chem.*, 56, **(1991)**, 82-90.
- [111] (a) Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, **(1935)**, 615. (b) Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, **(1936)**, 1195. (c) Robertson J. M., Woodward I., *J. Chem. Soc.*, **(1937)**, 219.
- [112] Sharp J. H., Lardon M., *J. Phys. Chem.*, 72, **(1968)**, 3230
- [113] McKeown N. B., *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Un. Pres., Cambridge, **(1998)**.
- [114] Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B..J, Murray M.S., *Naturforsch., Teil B*, **(1984)**, 39, 1478.
- [115] Kennedy B. J., Murray K.S., Zwack P.R., Homborg H., Kalz W., *Inorg. Chem.*, 25, **(1986)**, 2539.
- [116] Eberhardt W., Hanack M., *Synthesis*, **(1997)**, 95.
- [117] Hanack M., Lang M., *Adv. Mater.*, 6, **(1994)**, 819.
- [118] Sommerauer M., Rager C., Hannack M., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **(1996)**, 10085.
- [119] Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N., Krastev K.K., *Photochem. Photobiol. B*, 21, **(1993)**, 155
- [120] M. Gouterman, In *The Porphyrins*, (Ed. D. Dolphin), Part A. Physical Chemistry, Academic Press, New York, **(1978)**.
- [121] A. J. McHugh, M. Gouterman, C. Weiss, *Theoret. Chim. Acta*, 24, **(1987)**, 246.
- [122] A. M. Schaffer, M. Gouterman, E. R. Davidson, *Theoret. Chim. Acta*, 30, **(1973)**, 9.
- [123] Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89, **(1985)**, 5698-5705.

- [124] Sielcken, O. E., van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R. M. J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hots Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 4261- 4265.
- [125] Monahan, A.R., Brado, J.A. ve De Luca, A.F., The Dimerization of a Copper(II)- Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene, *J. Phys. Chem.*, 76, (1972), 446-449.
- [126] Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 6069-6073.
- [127] Ahsen, V., Yılmaz E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988), 401-406.
- [128] Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation-or Solvent Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 7433-7441.
- [129] Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 9957-9965.
- [130] Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Pres, Ankara, (2000).
- [131] Gündüz T., *Susuz Ortam Reaksiyonları*, Gazi Kitapevi, Ankara, (1998).
- [132] Reichardt C., *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, Wiley: VCH, Weinheim, 3th Edn., (2003).
- [133] Kobayashi, N.; Fukuda, T.: "Recent Progress in phthalocyanine chemistry: synthesis and characterization", *Functional Dyes*, Chapter 1. Kim, S.; Editör, Elsevier, (2006), 1-45.
- [134] Weber, J.H. ve Busch, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4I, 4II, 4III-Tetrasulfo-phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 4, (1965), 469-471.
- [135] Kroenke, W. J. ve Kenney, M.E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, *Inorg. Chem.*, 3, (1964), 251-254.

- [136] Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in *Properties and Applications 2*, VCH, New York, (1993), 1-42.
- [137] Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J. E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9, Pergamon, Oxford, (1996), 283-312.
- [138] Ahsen, V., Yılmaz, E. ve Bekaroğlu, Ö., *Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers*, *Makromol. Chem.*, 189, (1988), 2533-2534..
- [139] McKeown, N.B., (1998), *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [140] Rodriguez-Mendez, M.L., In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editörler. *Encyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York.
- [141] Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P. In: Nalva H.S. editör, (2001), *Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials*, Academic Press, New York.
- [142] Armstrong, N.R., *Phthalocyanines and Porphyrins as Materials*, *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 4, (2000), 414-417.
- [143] Lever, A.B.P., *The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, (1999), 488-499.
- [144] Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.P., *Metallophthalocyanines – Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors*, *Coord. Chem. Rev.*, 178, (1998), 1433-1484.
- [145] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., *Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors*, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, (1996), 557-577.
- [146] Petty, M.C., (1996), *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [147] Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A., *Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films*, *Adv. Mater.*, 6, (1994), 162-164.
- [148] Roberts, G.G., (1990), *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.
- [149] Parr, A.T.J., Krier, A., Collins, R.A., *Adsorption and Bulk Diffusion of Chlorine in Monoclinic Lead Phthalocyanine Thin-Film Gas Sensors*, *Thin Solid Films*, 230, (1993), 225-228.

- [150] Altındal, A., Öztürk, Z.Z., Dabak, S., Bekaroğlu, Ö., Halogen Sensing Using Thin Films of Crosswise-Substituted Phthalocyanines, *Sens. Actuators B Chem.*, 77, (2001), 389-394.
- [151] Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M., Minami, T., , High Sensitivity Chlorine Gas Sensors Using Cu-Phthalocyanine Thin Films, *Thin Solid Films*, 42, (2003), 5, 255-259.
- [152] Schütze, A., Pieper, N., Zacheja, J., Quantitative Ozone Measurement Using a Phthalocyanine Thin-Film Sensor and Dynamic Signal Evaluation, *Sens. Actuators B Chem.*, 23, (1995), 215-217.
- [153] Liu, C.J., Peng, C.H., Ju, Y.H., Hsieh, J.C., Titanyl Phthalocyanine Gas Sensor for NO₂ Detection, *Sens. Actuators B Chem.*, 52, (1998), 264,269.
- [154] Wilson, A., Wright, J.D., Understanding and Optimizing NO₂-Sensing Using Semiconducting Phthalocyanine Films, *Mole. Cryst. Liq. Cryst.*, 211, (1992), 321-326.
- [155] Zhu, D.G., Petty, M.C., Haris, M., An Optical Sensor for Nitrogen-Dioxide Based on a Copper Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Film, *Sens. Actuators B Chem.*, 2, (1990), 265-269.
- [156] Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L., Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylamino-carbonyl) Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, 15, (1999), 1748-1753.
- [157] Hu, W.P., Liu,, Y.Q., Xu, Y., Liu, S.G., Zhou, S.Q., Zeng, P.J., et al., The Gas Sensitivity of Langmuir-Blodgett Films of a New Asymmetrically Substituted Phthalocyanine, *Sens. Actuators B Chem.*, 56, (1999), 228-23.
- [158] Souto, J., de Saja, J.A., Gobernado, M.I., Rodriguez-Mendez, M.L., Aroca, R., NO(X) Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes, *Sens. Actuators B Chem.*, 16, (1993), 306-311.
- [159] Campbell, D., Collins, R.A., Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, *Thin Solid Films*, 261, (1995), 311-316.
- [160] Souto, J., Aroca, R., de Saja, J.A., Gas-Adsorption and Electrical-Conductivity of Langmuir-Blodgett-Films of Terbium Bisphthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 8998-9001.
- [161] Souto, J., Rodriguez-Mendez, M.L., de Saja-Gonzalez, J., de Saja, J.A., (1996), Ac Conductivity of Gas-Sensitive Langmuir-Blodgett.

- [162] Cattral, R.W., (1997), Chemical Sensors, Oxford University Pres, United Kingdom.
- [163] Petty, M.C., (1996), Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.
- [164] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 27, (1988), 1287-1291.
- [165] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 5245-5247.
- [166] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A., Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, 9, (1977), 471-480.
- [167] Herwig, P., Kayser, C.W., Müllen, K., Speiss, H.W., Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Adv. Mater.*, 8, (1996), 510-513.
- [168] Fox, M.A., Vincent, J.R., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A., Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells, *Chem. Mater.*, 10, (1998), 1771-1776.
- [169] McKeown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.* Cambridge.
- [170] Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A., Bard, A.J., Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 1422-1429.
- [171] Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., McKeown, N.B., Macrodiscotic Liquid Crystals Derived from Planar Phthalocyanine Oligomers, *Tetrahedron Letters*, 45, (2004), 4865-4868.
- [172] McKeown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.* Cambridge.
- [173] Diebel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M.L., Adriaenssens, G.J., Charge Transport Properties of a Metal-Free Phthalocyanine Discotic Liquid Crystal, *Organic Electronics*, 7, (2006), 495-499.

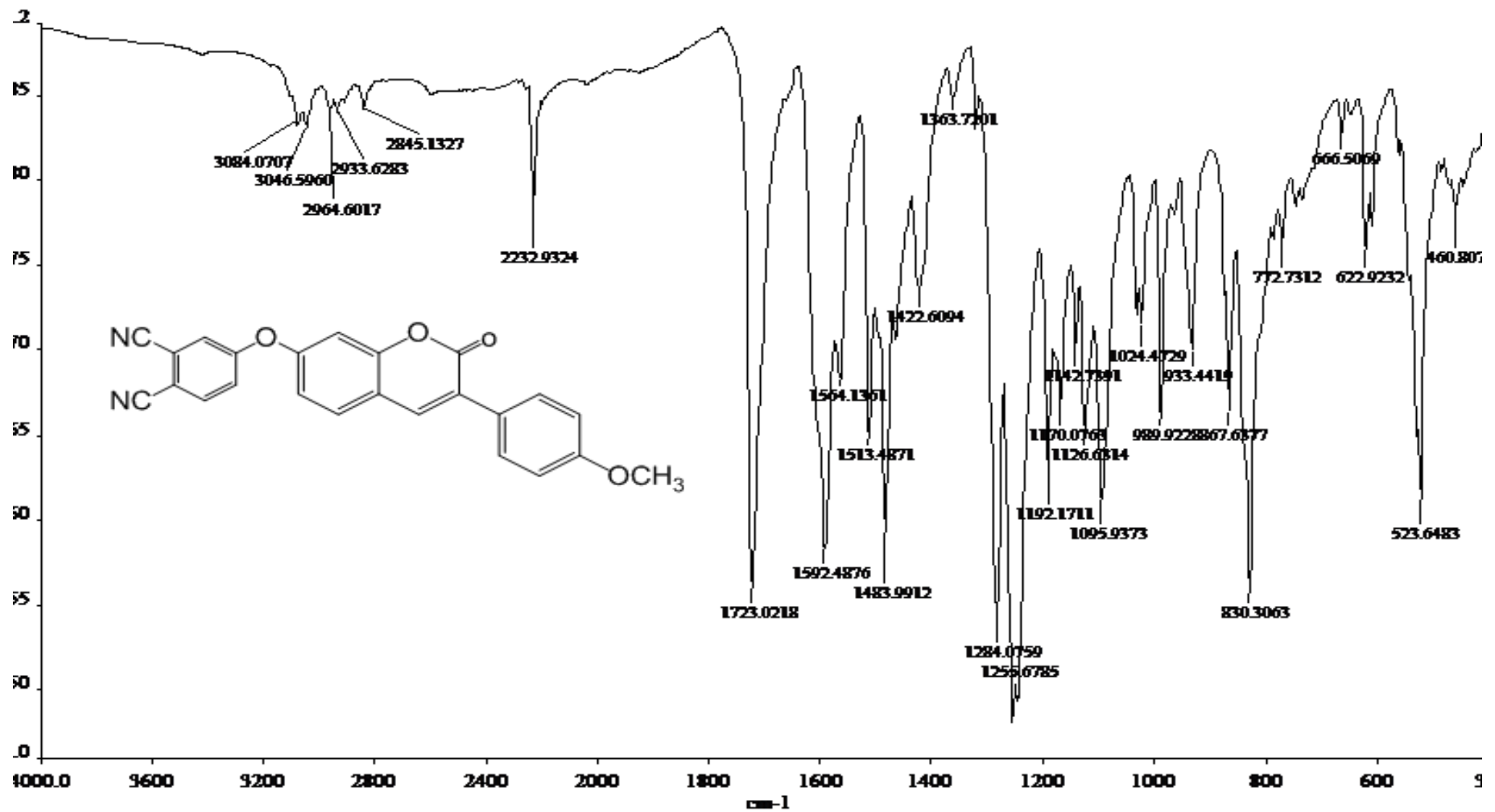
- [174] Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C, ve Lever, A.B.P., in *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, New York, (1993), 197-222.
- [175] Capobianhi, A., Paoletti, A. M., Penesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolini, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, *Inorg. Chem.*, 33, (1994), 4635-4640.
- [176] Türk, H. ve Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, *J. Org. Chem.*, 53, (1989), 460-462.
- [177] Thomas, A.L., (1990), *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [178] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 27, (1988), 1287-1291.
- [179] Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, (1991), 59.
- [180] Wöhrle D. ve Meissner D. *Adv. Mater.*, 3, (1991), 129.
- [181] Simon J. ve Andre J. -J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, (1985), 73.
- [182] Maiman, T.H., Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, 187, (1960), 493- 494.
- [183] Anderberg, B., Wolbarsht,, M.L., (1992), *Laser weapons: The Dawn of a New Military Age*, Plenum Pres, New York.
- [184] Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H., Hanack, M., Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyanines *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 7066-7070.
- [185] Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M., The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-TitaniumPhthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, (1999), 331-338.
- [186] Nalwa, H.S., Miyata, S., (1997), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. Chemical Rubber Corp, Boca Raton, Florida.
- [187] De La Torre, G., Torres, T., Agullo-Lopez, F., The Phthalocyanine Approach to Second Harmonic Generation, *Adv. Mater.*, 9, (1997), 265-269.

- [188] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, 8, (1998), 1671-1683.109
- [189] Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasselet, S., Ledoux, I., Zyss, J., Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 12808-12817
- [190] Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., Hanack, M., Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 98, (1998), 563-575.
- [191] Engelkamp, H., Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., Picken, S.J., Shish Kebab-Like Chirality, *Chem. Commun.*, 9, (1998), 979-980.
- [192] Phillips D., *Progress in Reaction Kinetics*, 22 ; 3/4, (1997), 173-300
- [193] <http://www.bmb.leeds.ac.uk/pdt/PDToverview.htm>
- [194] Chan, W., Zuk, M., Ben-Hur, E, (1998), Phthalocyanines, in Photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers (Moser, J.G., ed.), Harward Academic Publishers.
- [195] Ali, H. , van Lier, J. E. ,*Chem. Rev.*, 99, (1999), 2379,.
- [196] Ogunsipe, A., Nyokong, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 173, (2005), 211.
- [197] Moan, J. and Peng, Q, (2003), Sensitizers for PDT: Phthalocyanines. Photodynamic Therapy (Patrice T., ed.), Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong.
- [198] Kahl, S.B., Li, J., *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 3878,.
- [199] Sharman, W.M., Kudrevich, S.V., van Lier, J.E., *Tetrahedron Lett.*, 37, (1996), 5831.
- [200] De Filippis, M.P., Dei, D., Fantetti, L., Roncucci, G., *Tetrahedron Lett.*, 41, (2000), 9143.
- [201] Durmuş, M., Nyokong, T., *Inorg. Chem. Commun.*, 10, (2007), 332.
- [202] Durmuş, M., Nyokong, T., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, (2007), 659.
- [203] Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., Dennis, K.P.Ng., Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, 19, (2004), 2236-2237.

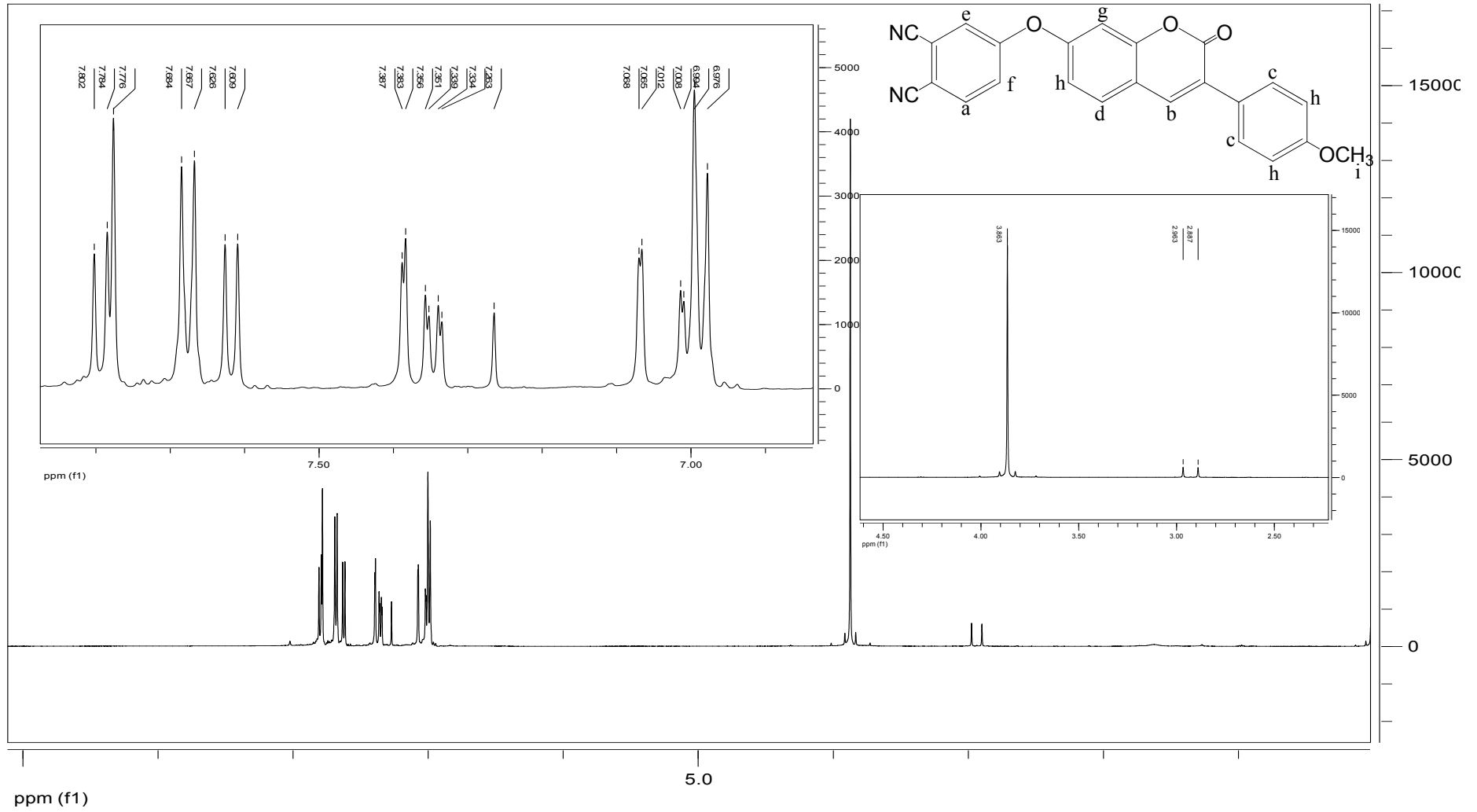
- [204] Maree, M.D., Kuznetsova, N., Nyokong, T., Silicon Octaphenoxypthalocyanines Photostability and Singlet Oxygen Quantum Yields, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140, (2001), 117-125.
- [205] Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M., Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, *Eur. J. Org. Chem.*, 12, (1999), 3441-3453.
- [206] Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J. M., Torres, T., Wöhrle, D., Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties *Monatshefte Fur Chemie*, 132, (2001),3-11.
- [207] Stillman, M. J., Nyokong, T. (1989), In Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 1. Leznoff C. C., A. B. P. (Eds). V. C. H.: New York,; 133-291.
- [208] Wöhrle, D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted-1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, (1993), 194-196.

EKLER

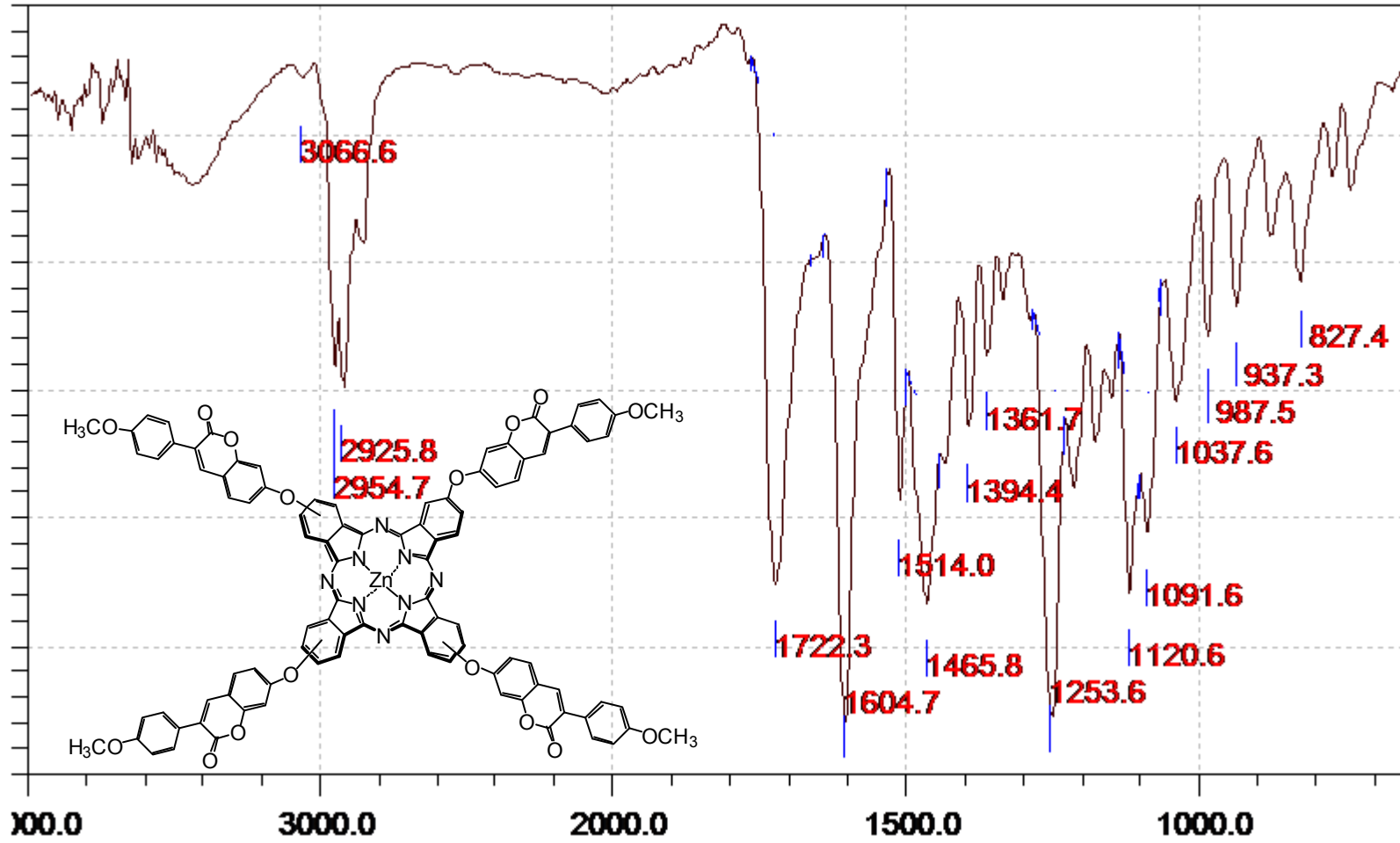
Ek-1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektrumları



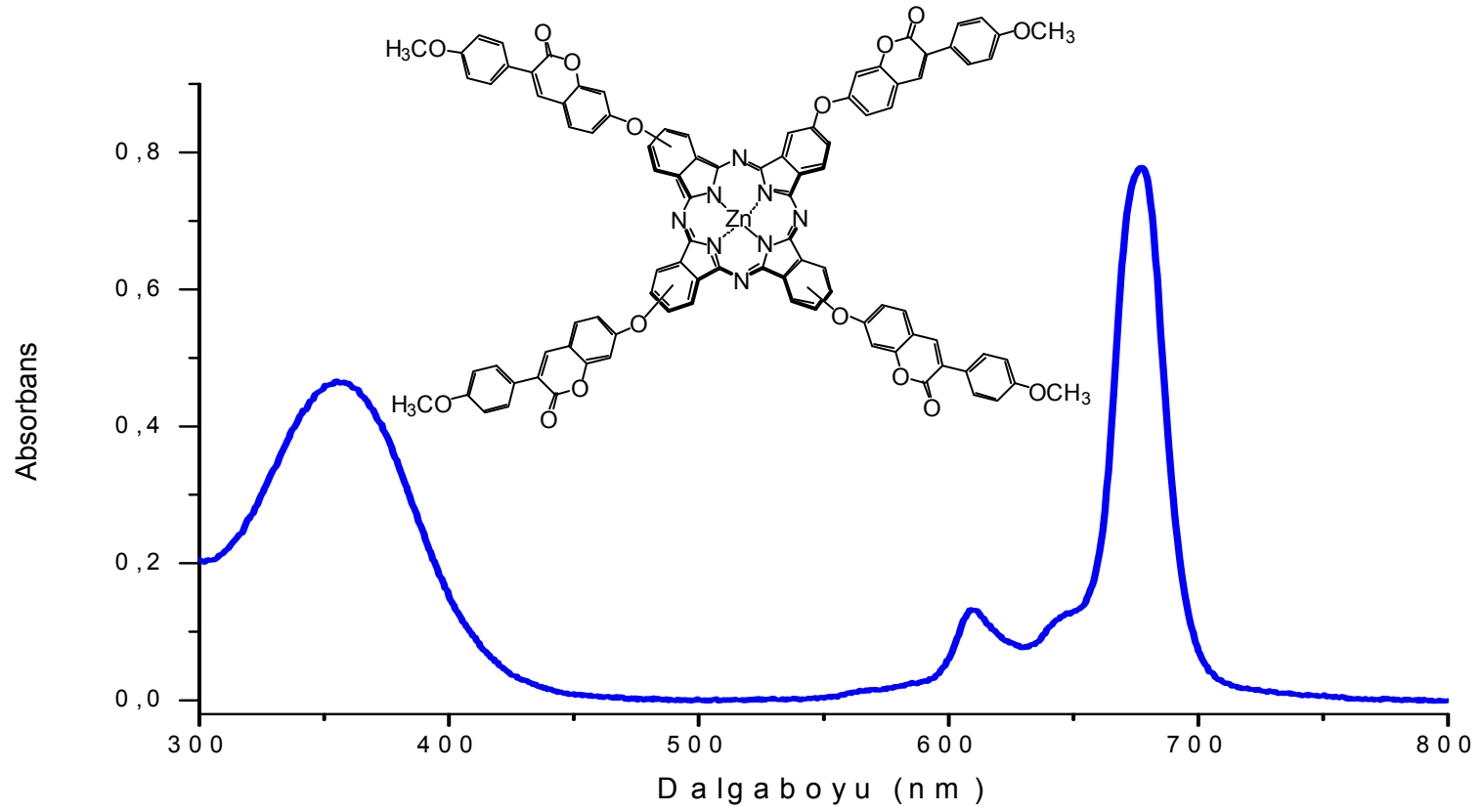
Ek IV-Şekil 1 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril FT-IR Spektrumu



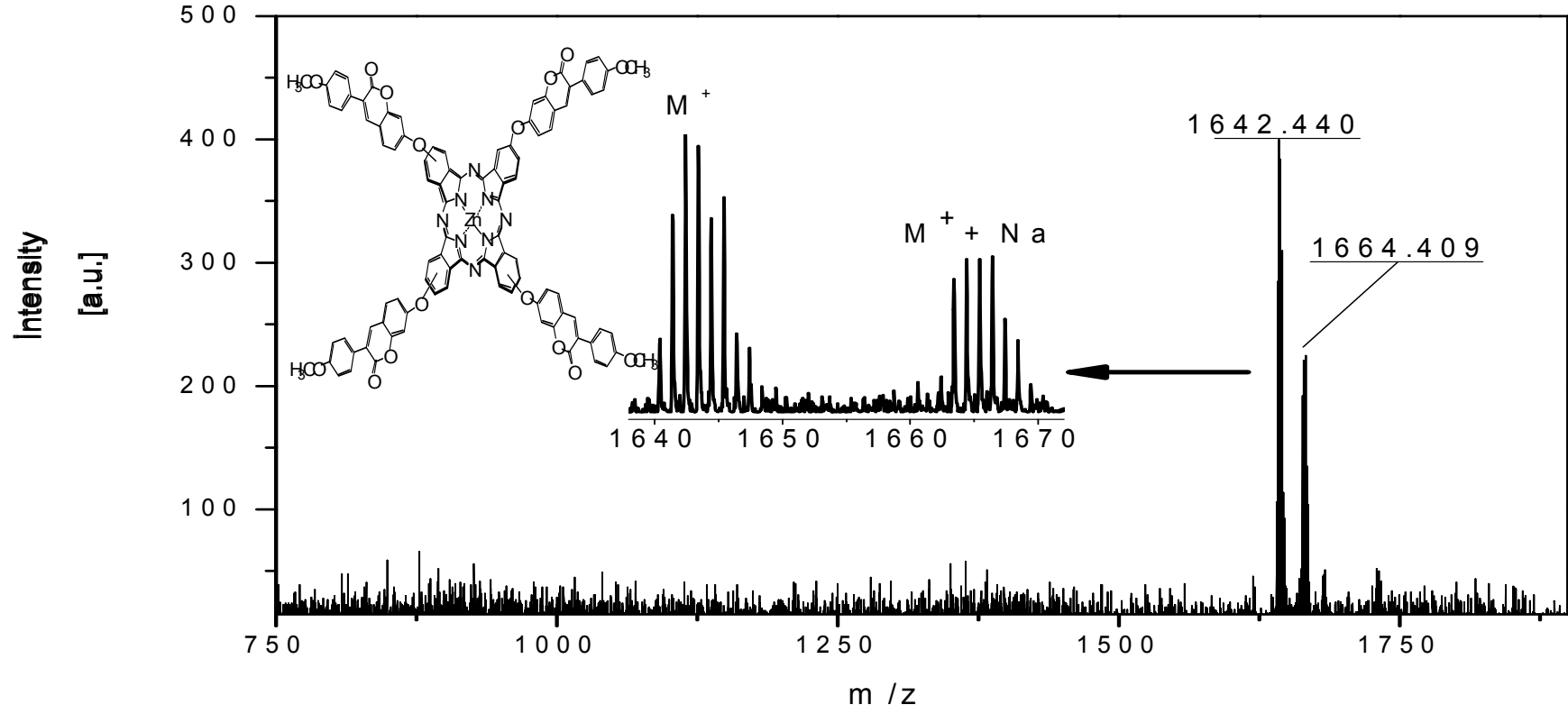
Ek IV-Şekil 2 4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



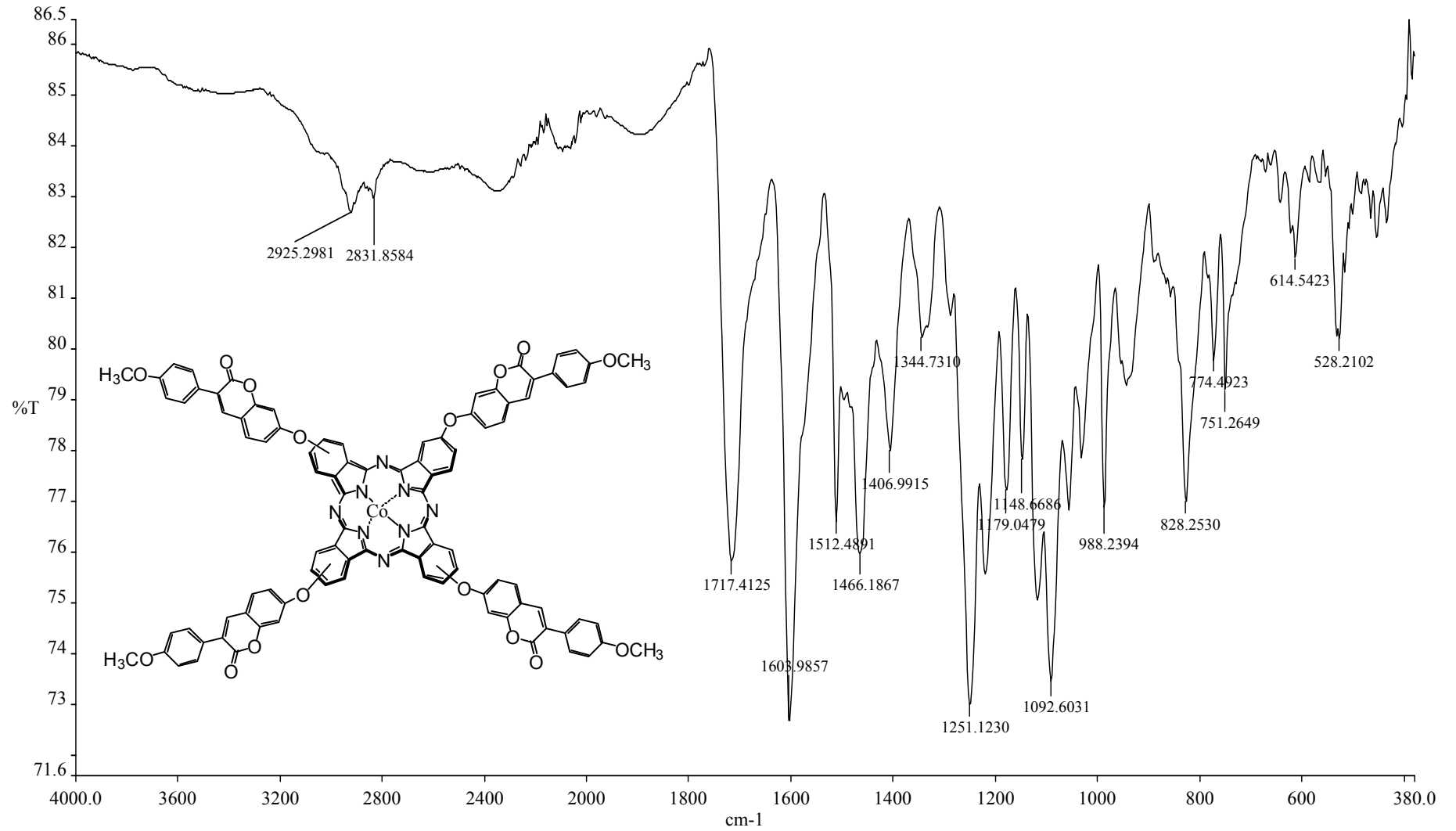
Ek IV-Şekil 3 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



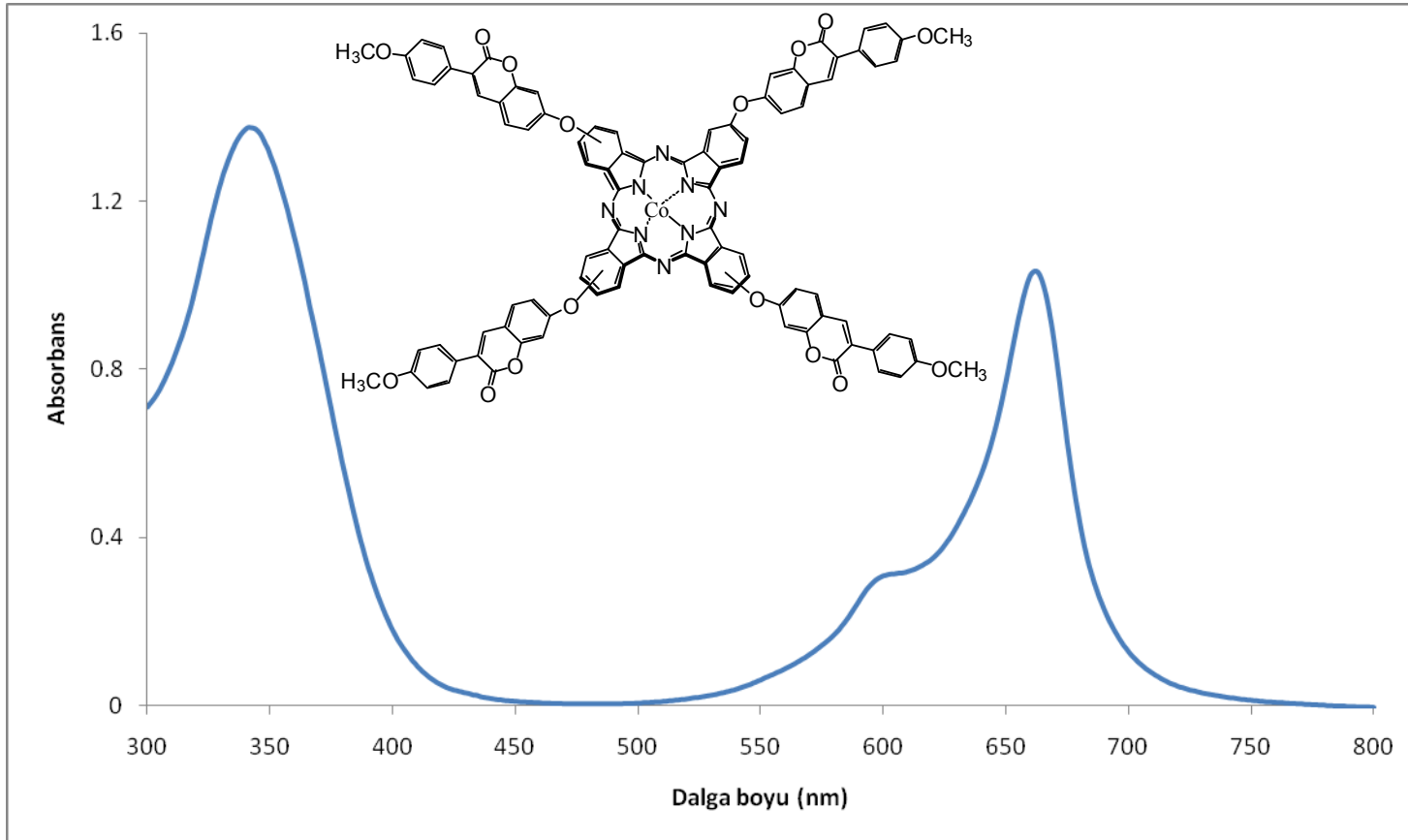
Ek IV-Şekil 4 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin UV-Vis Spektrumu



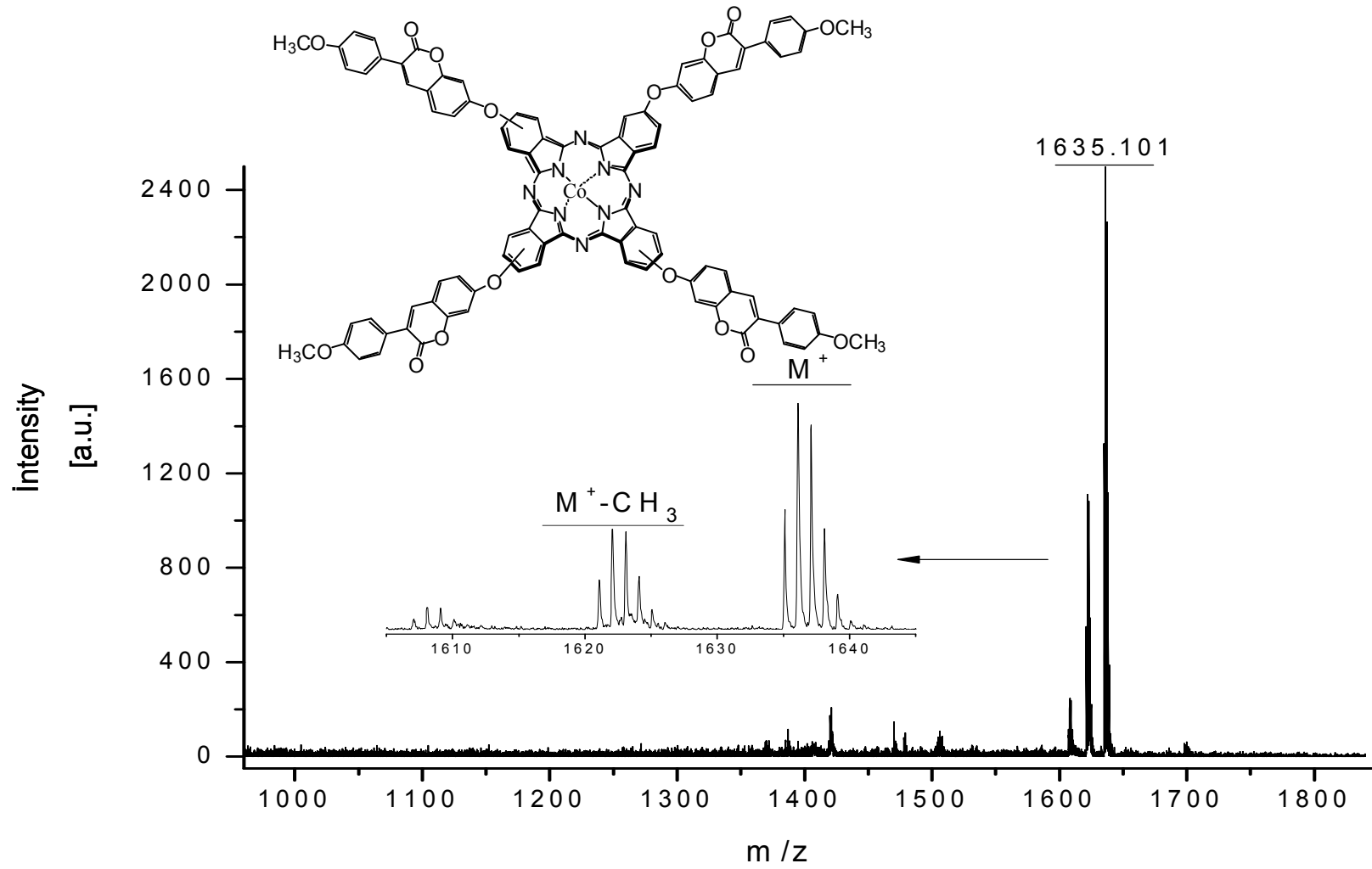
Ek IV-Şekil 5 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



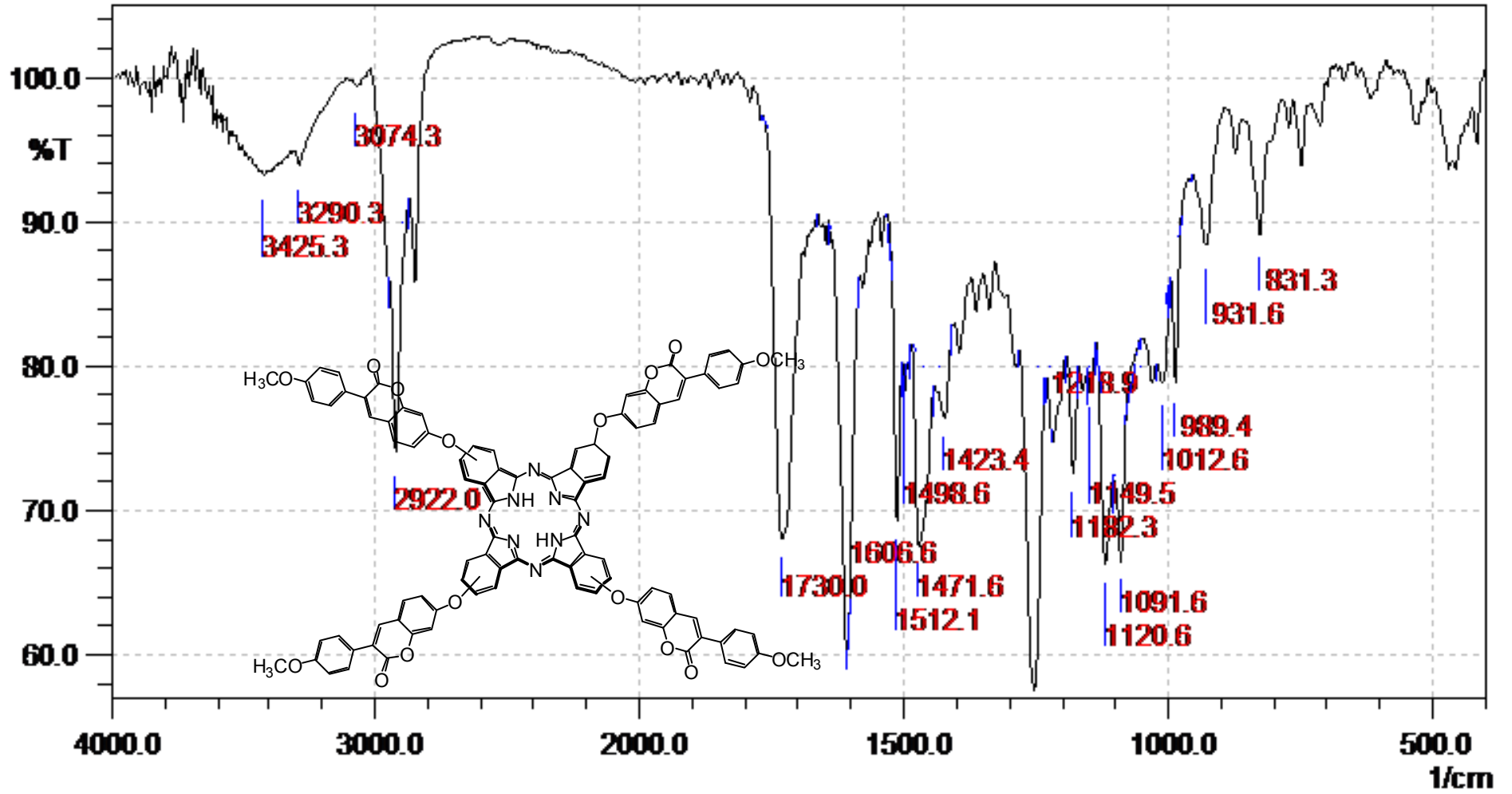
Ek IV-Şekil 6 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



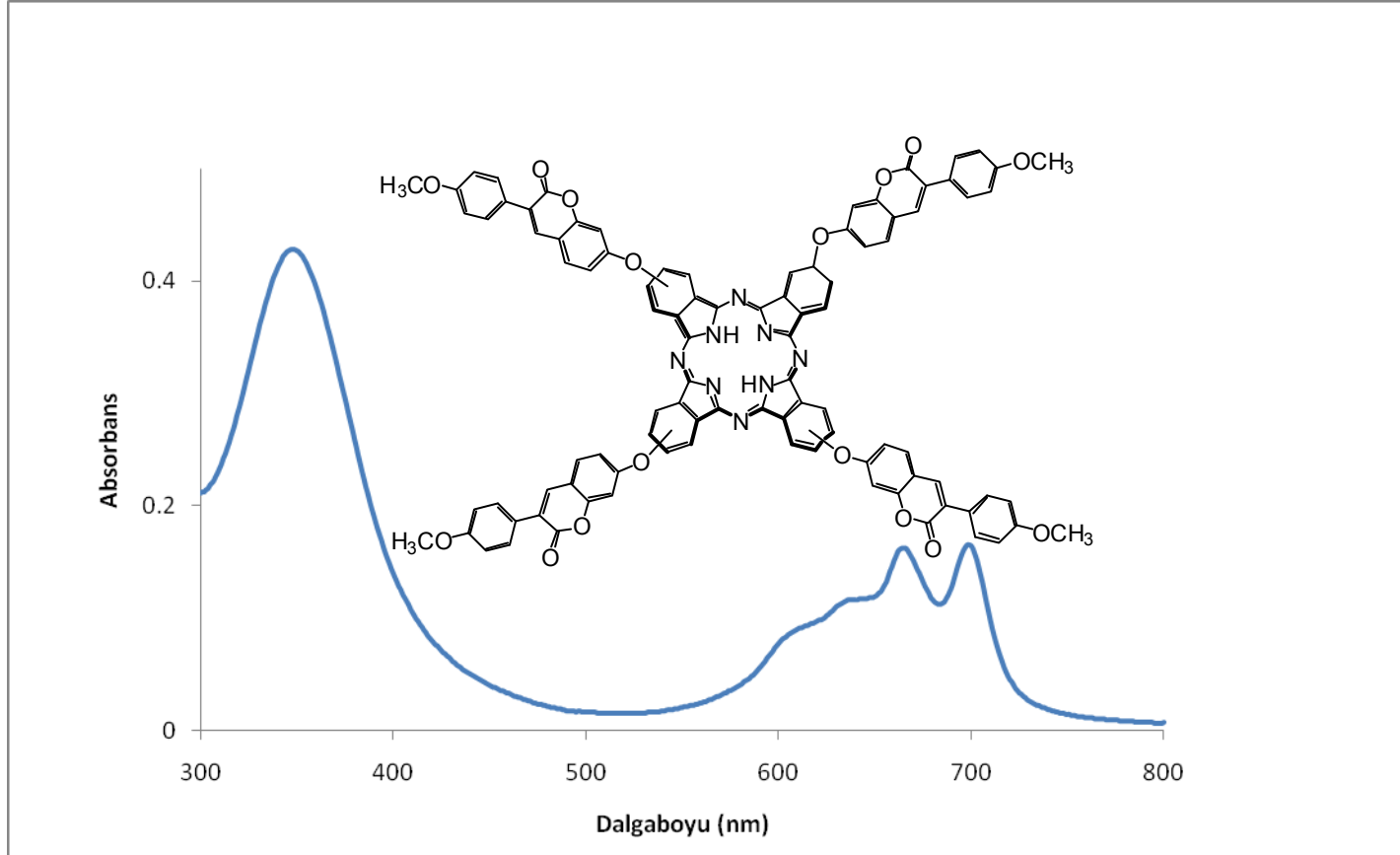
Ek IV-Şekil 7 2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



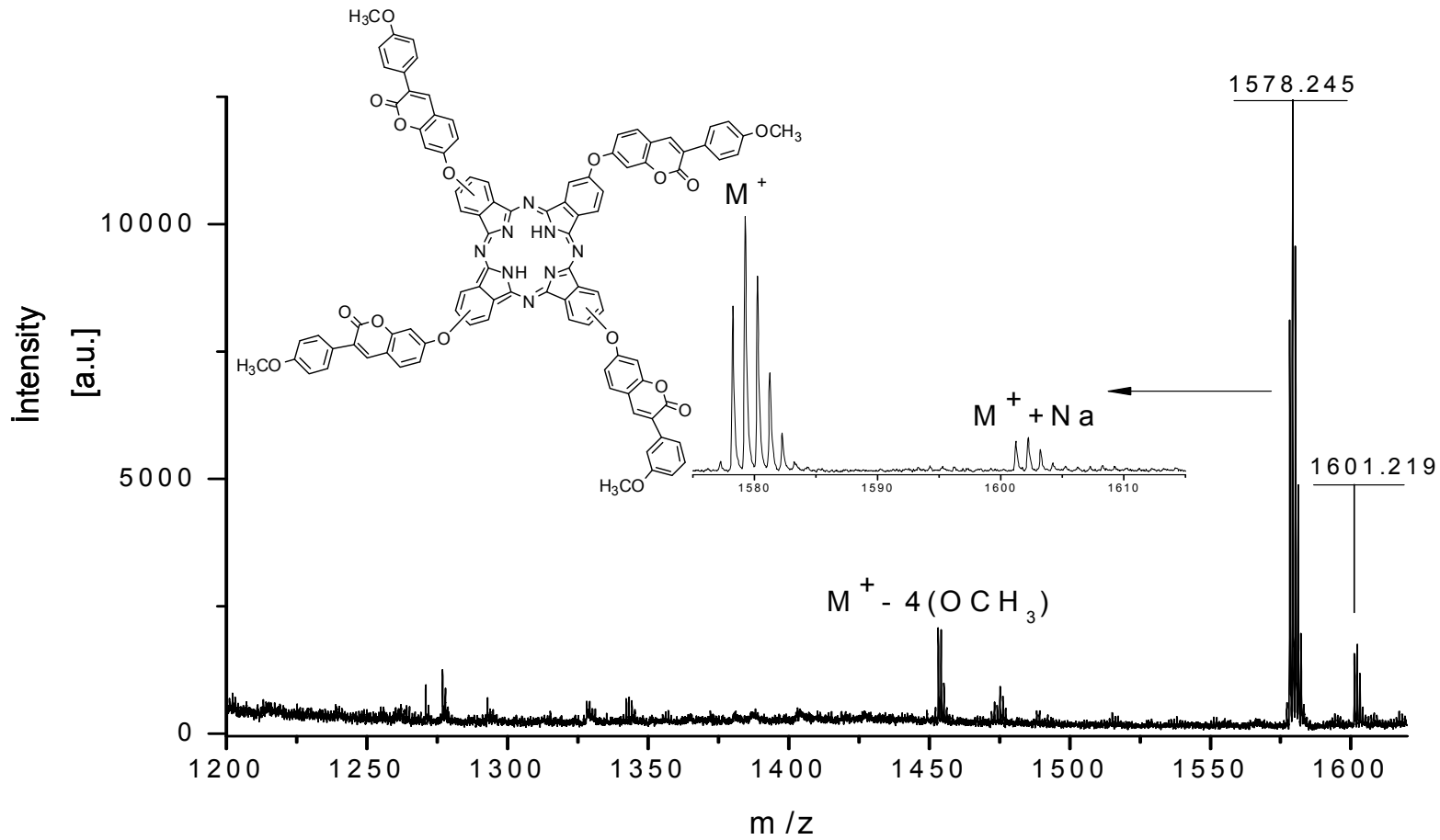
Ek IV-Şekil 8 2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}kobalt Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



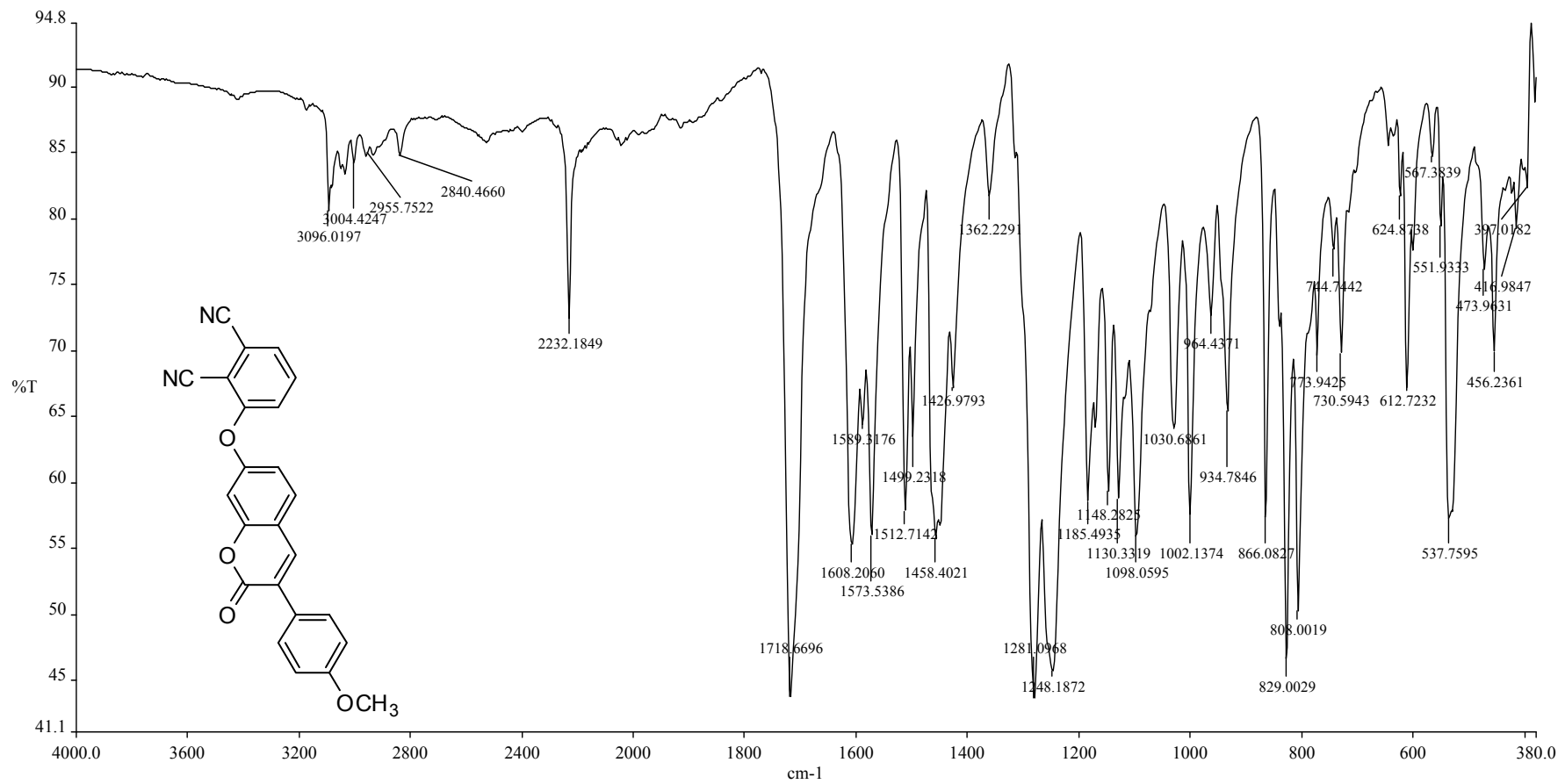
Ek IV-Şekil 9 2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



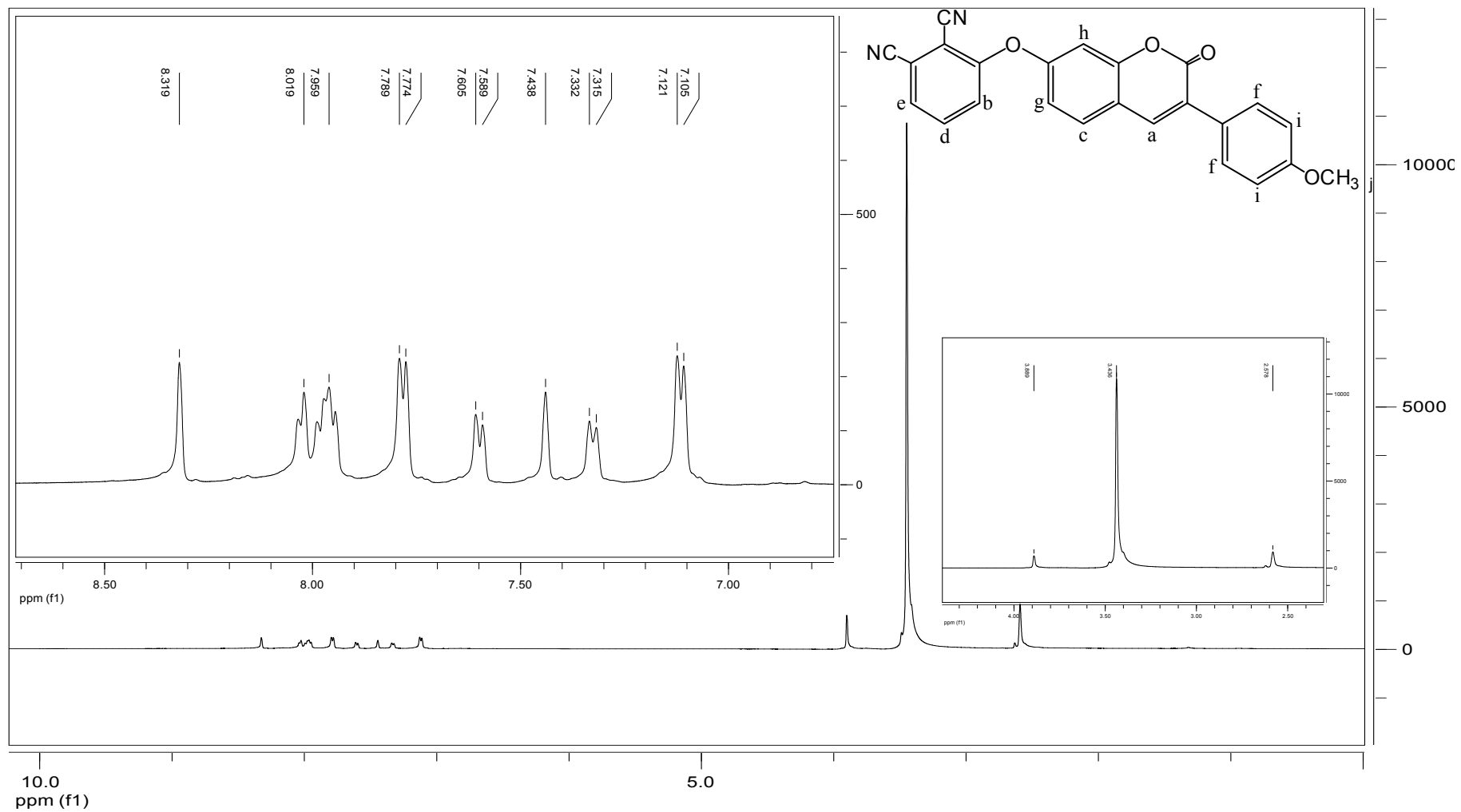
Ek IV-Şekil 10 2,9(10),16(17),23(24)- Tetrakis {4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



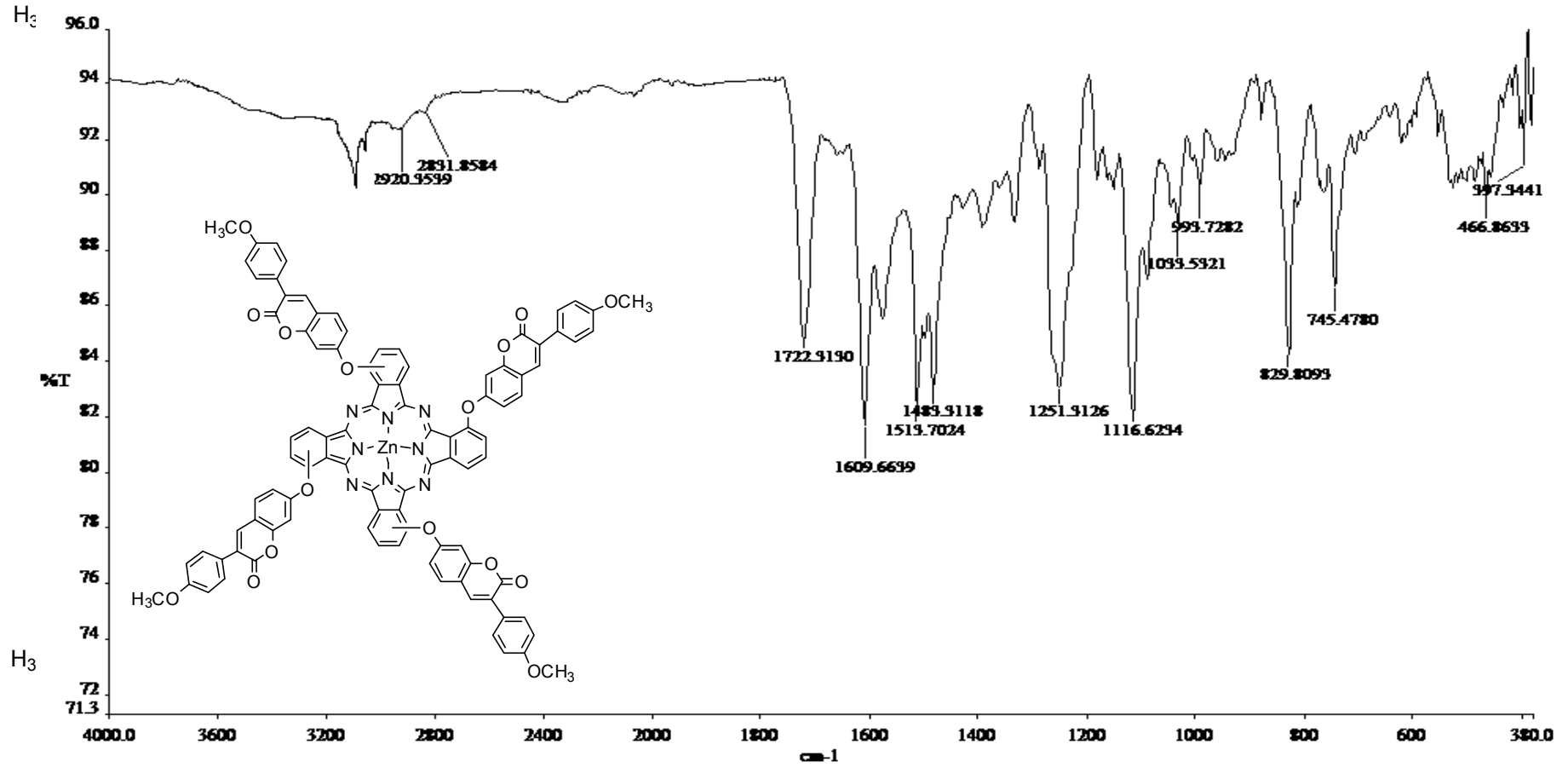
Ek IV-Şekil 11 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} Metalsiz Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



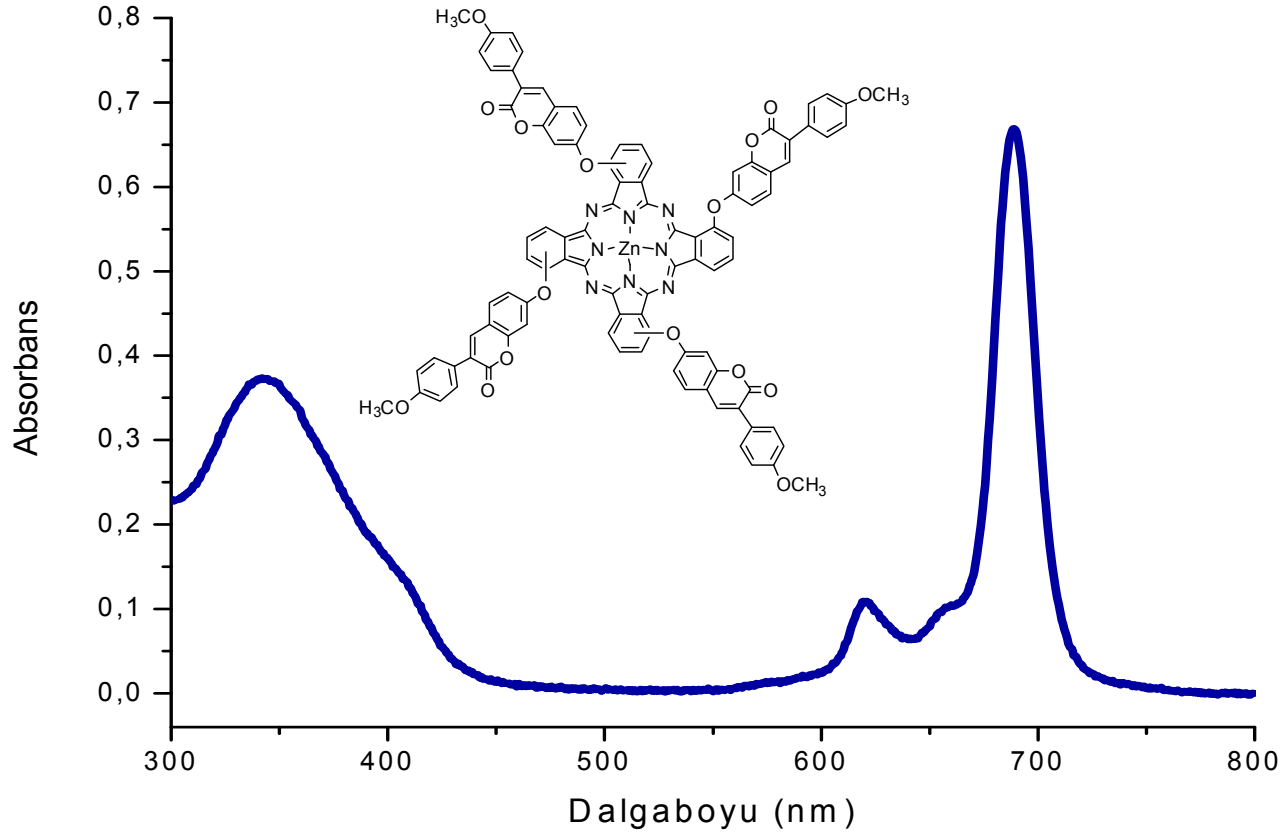
Ek IV-Şekil 12 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril FT-IR Spektrumu



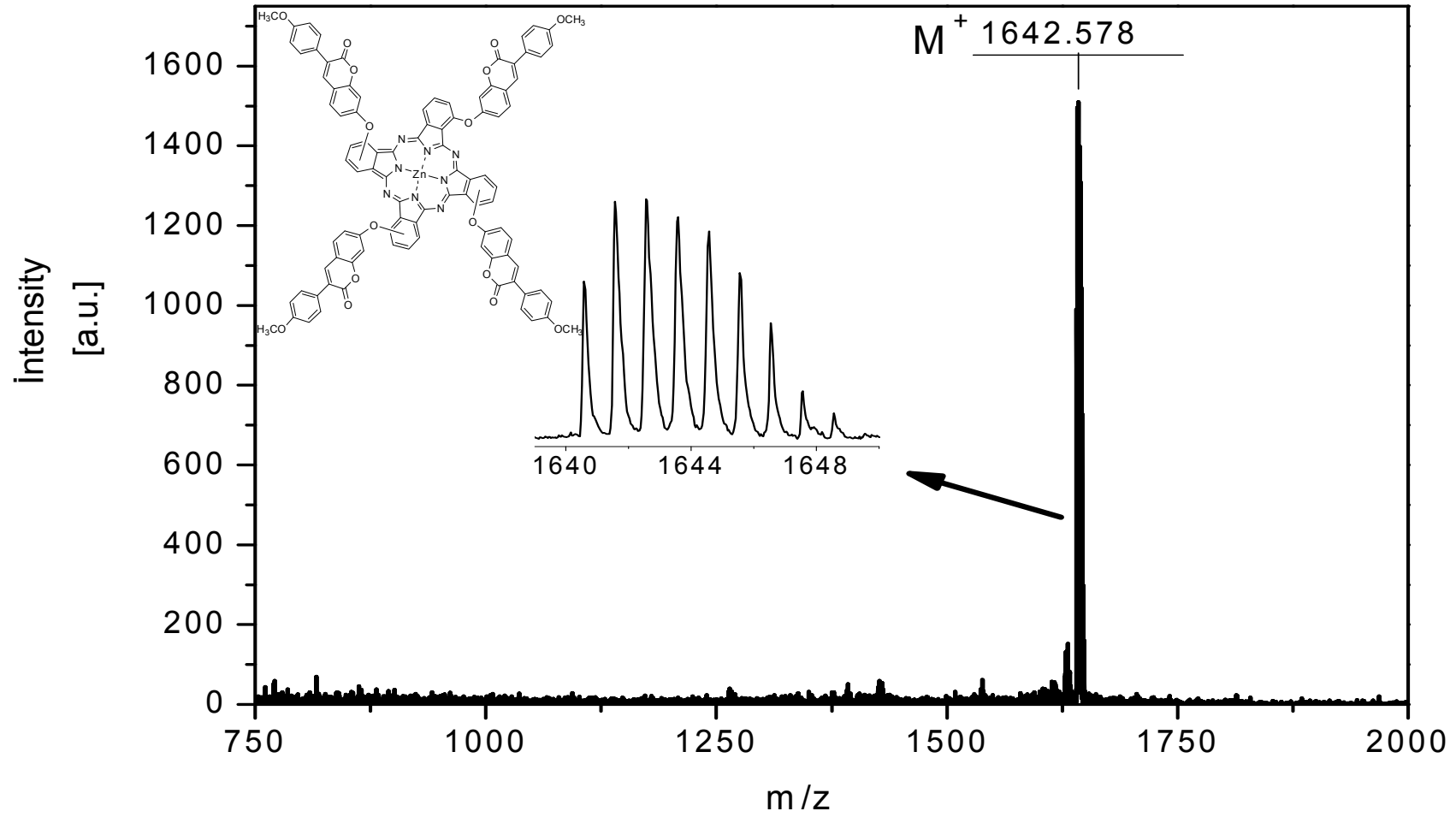
Ek IV-Şekil 13 3-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



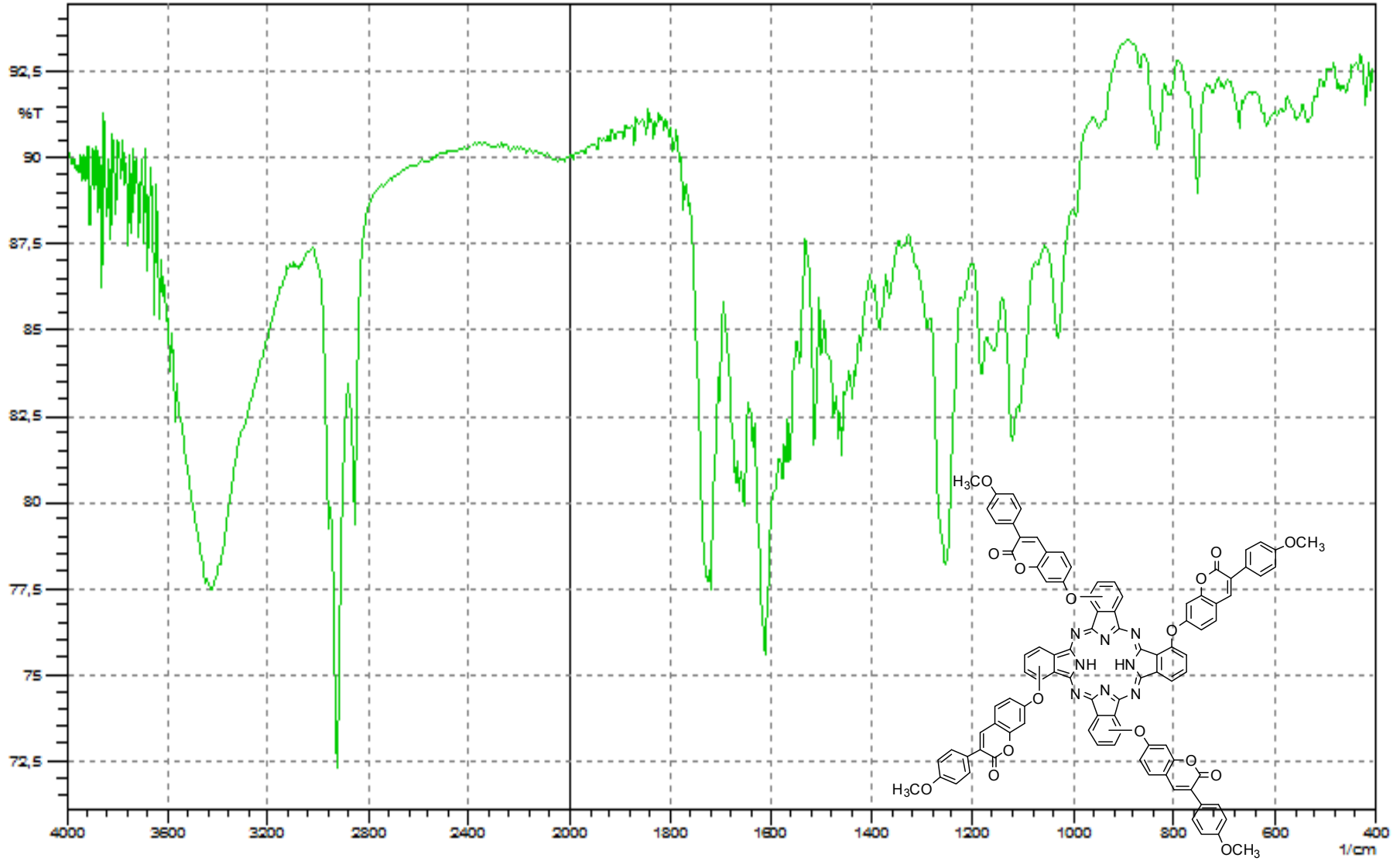
Ek IV-Şekil 14 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



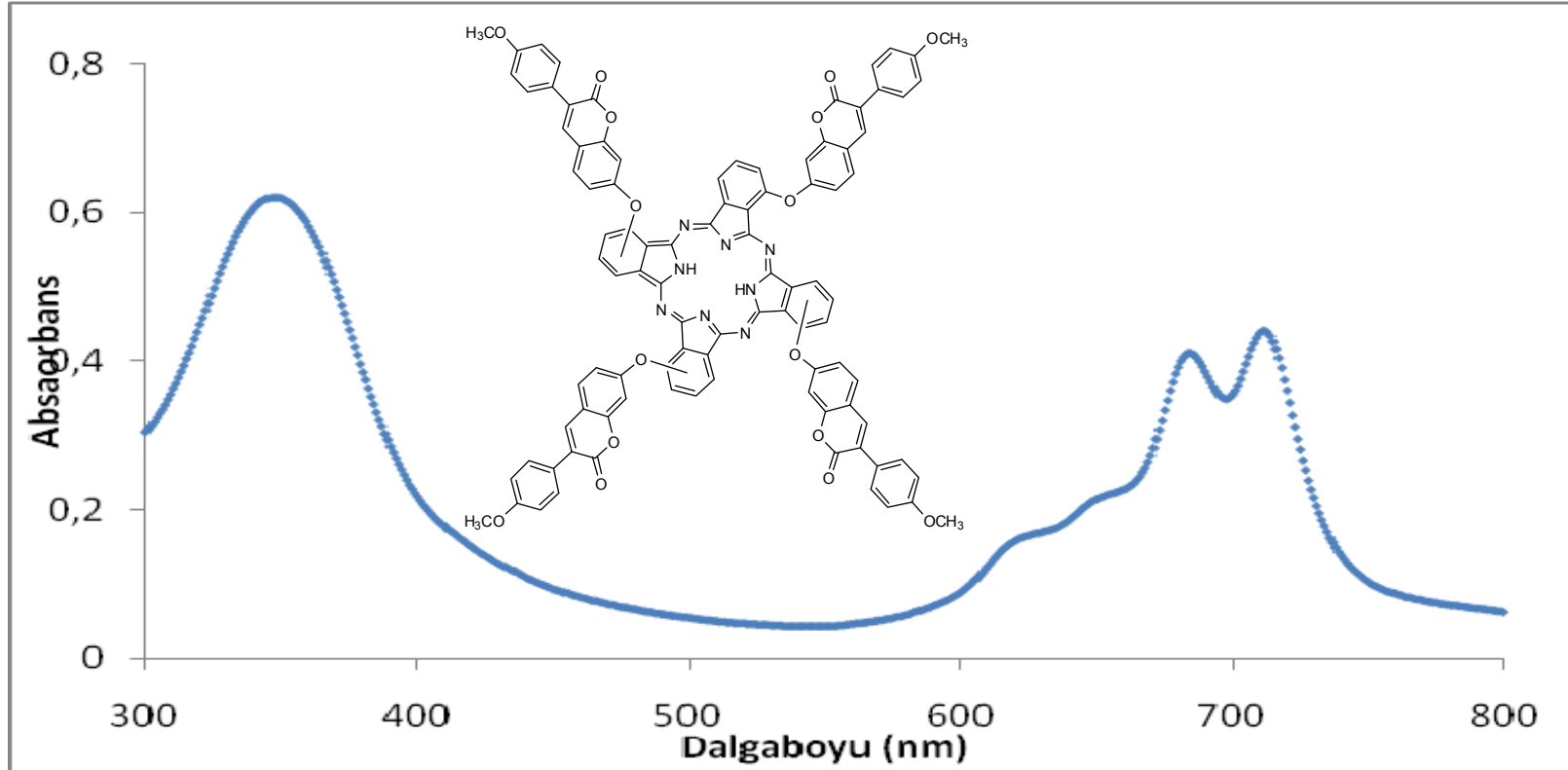
Ek IV-Şekil 15 1,8(11),15(18),22 (25)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



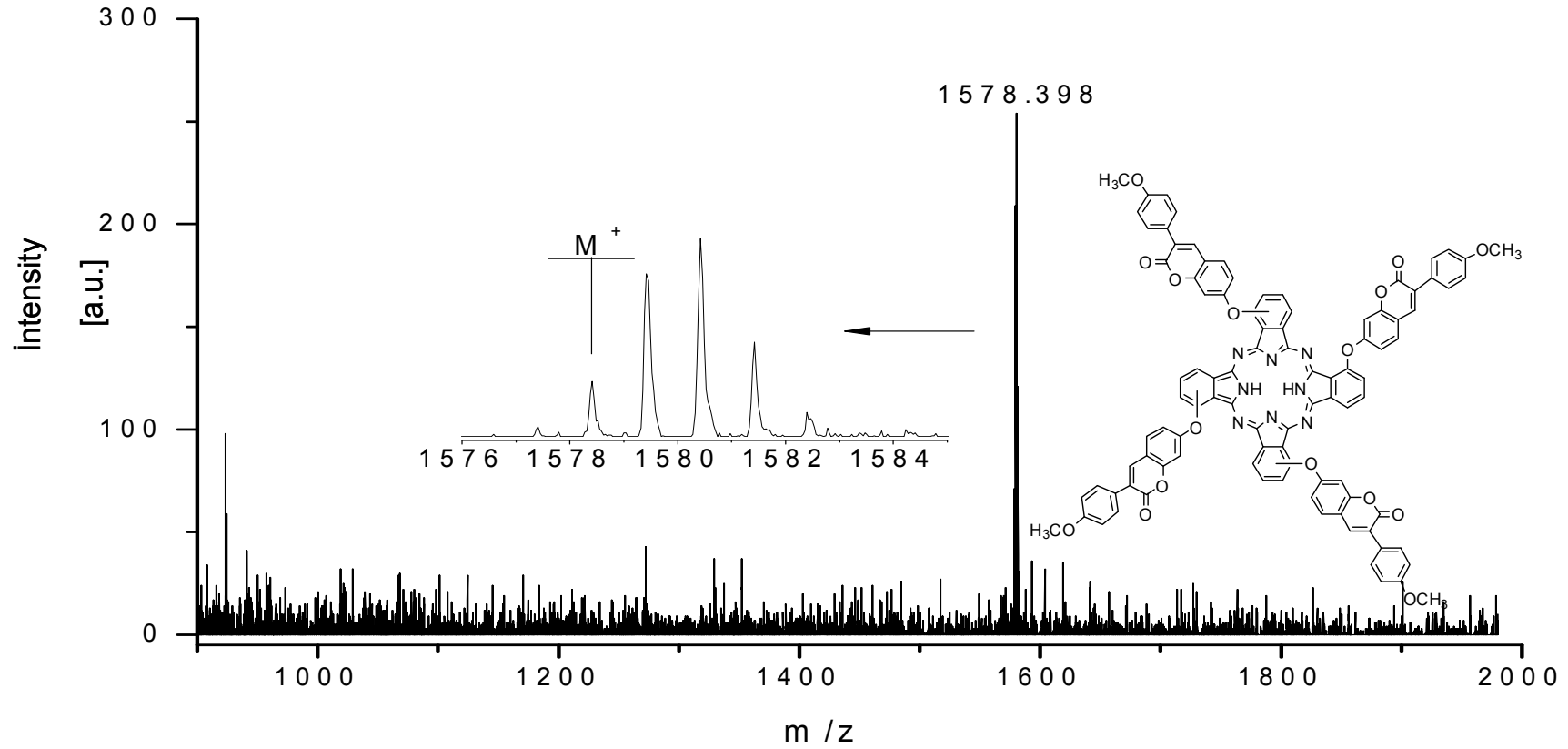
Ek IV-Şekil 16 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



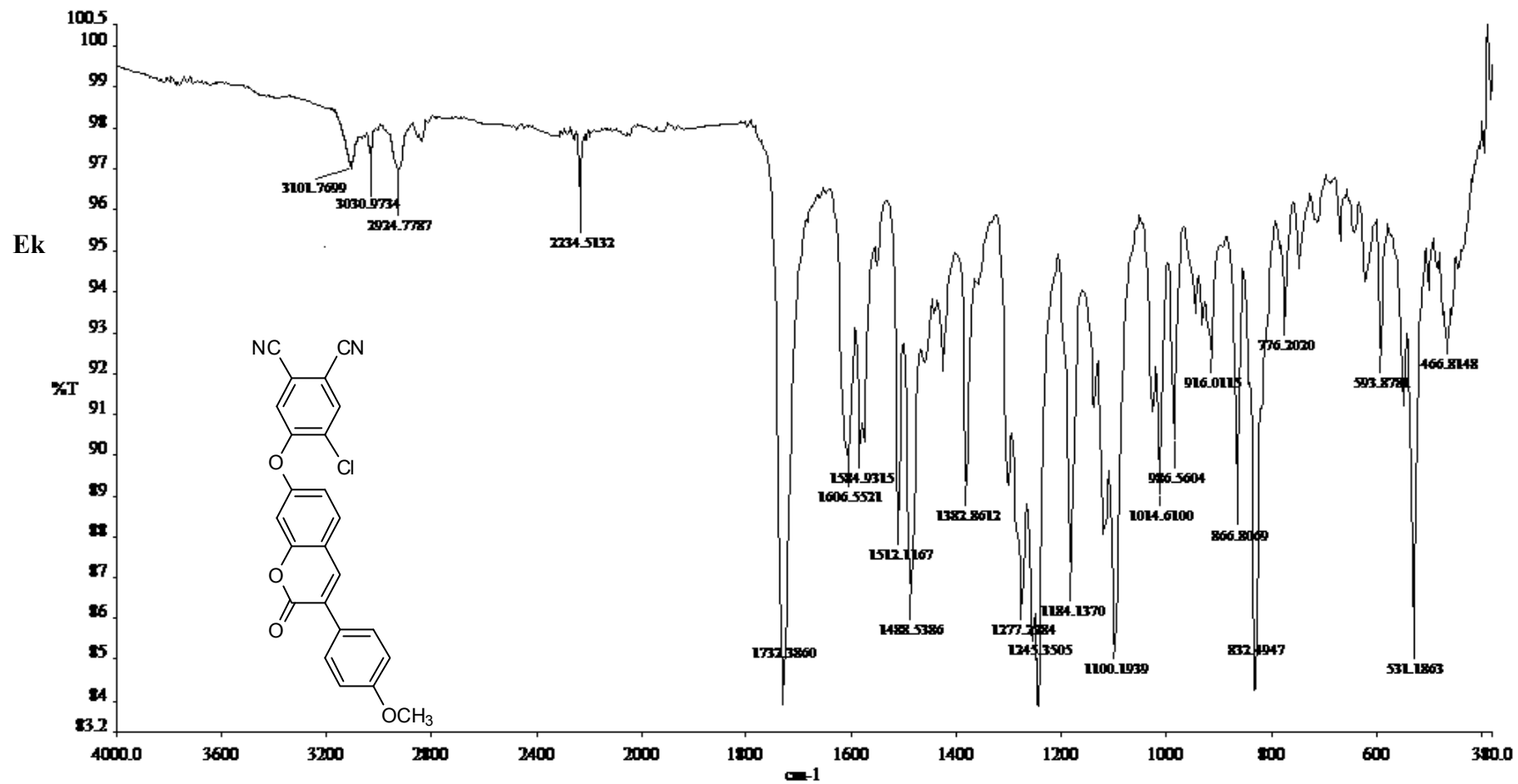
Ek IV-Şekil 17 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



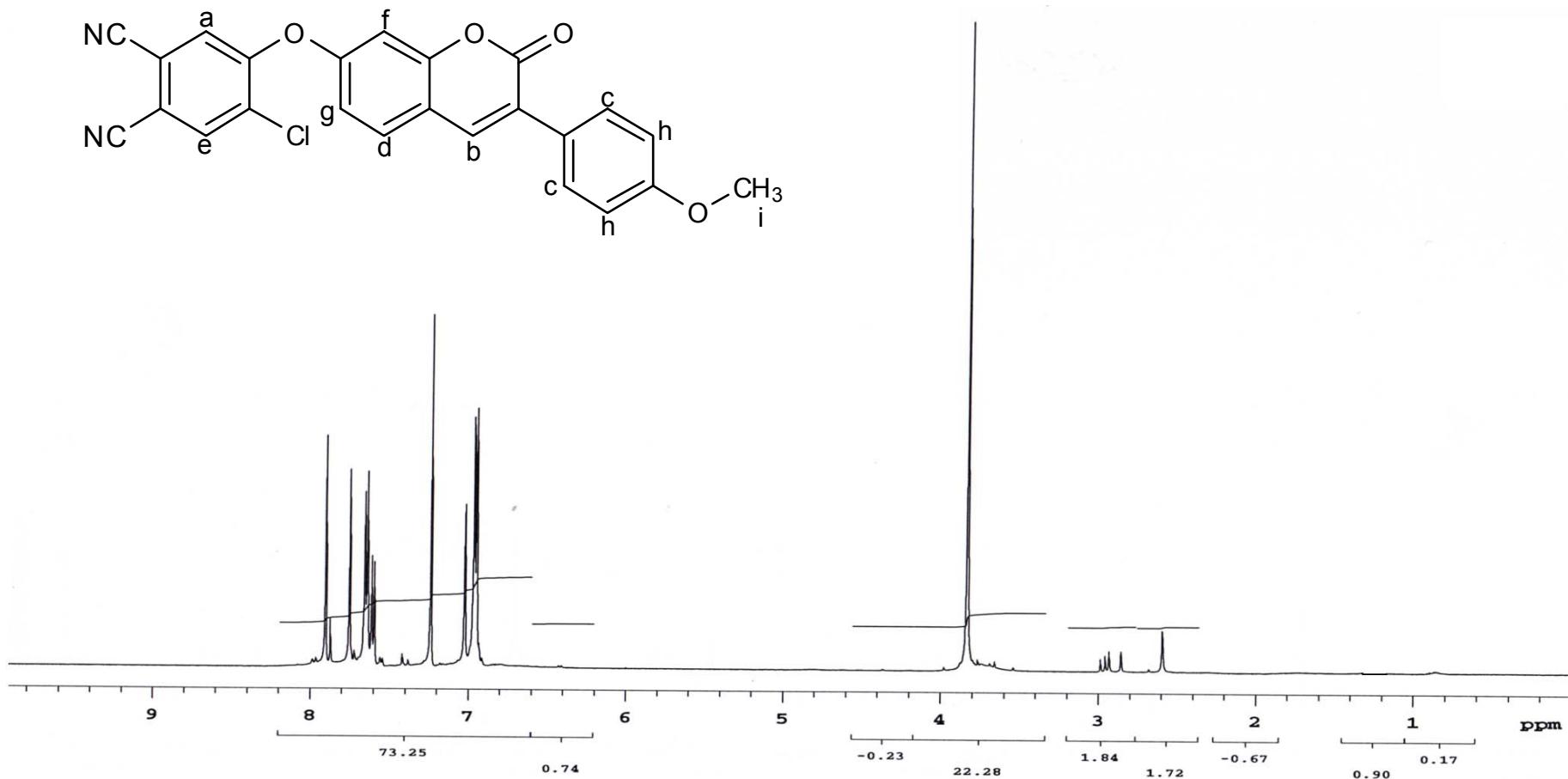
Ek IV-Şekil 18 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



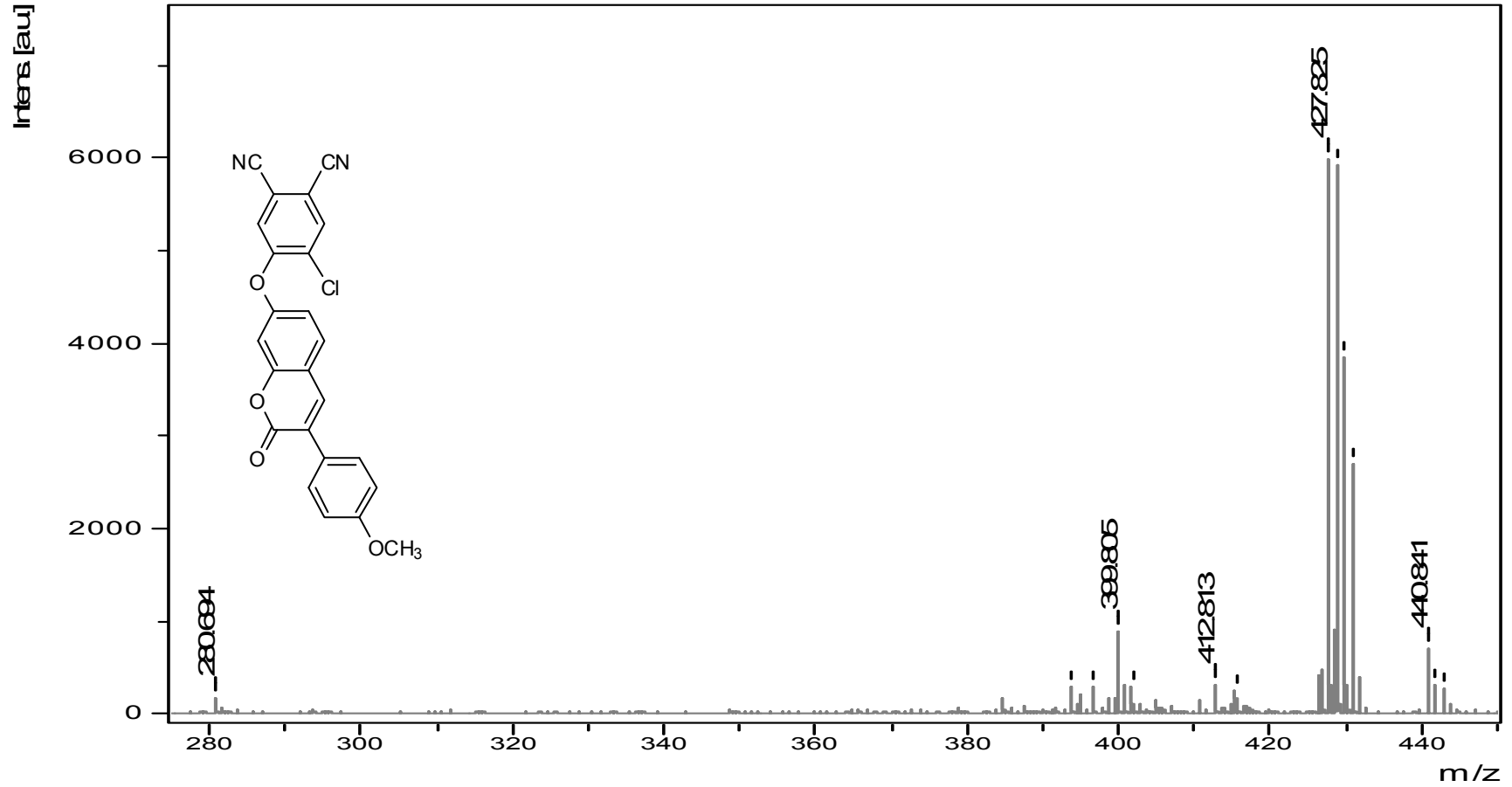
Ek IV-Şekil 19 1,8(11),15(18),22 (25)- Tetrakis{4-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}Metalsiz Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



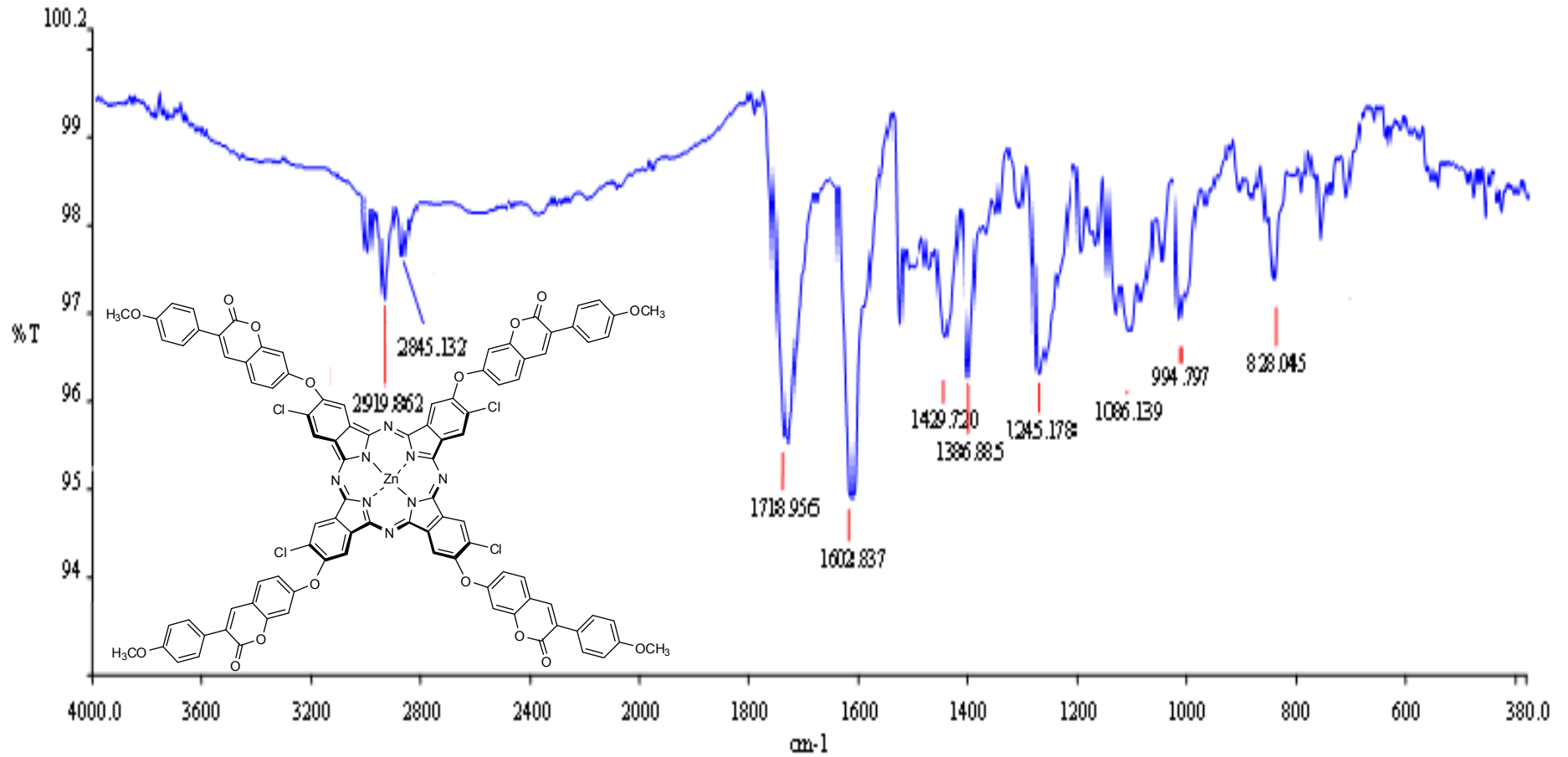
Ek IV-Şekil 20 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril FT-IR Spekturumu



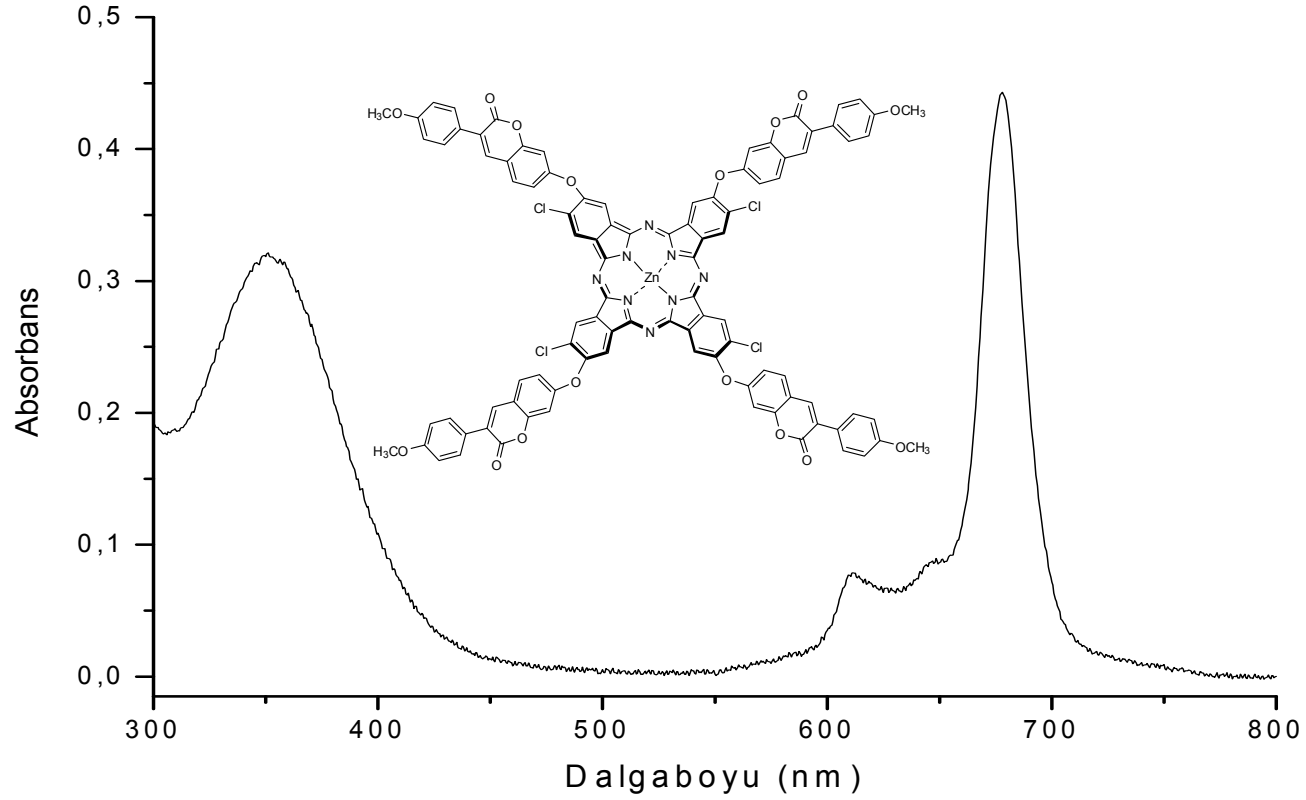
Ek IV-Şekil 21 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



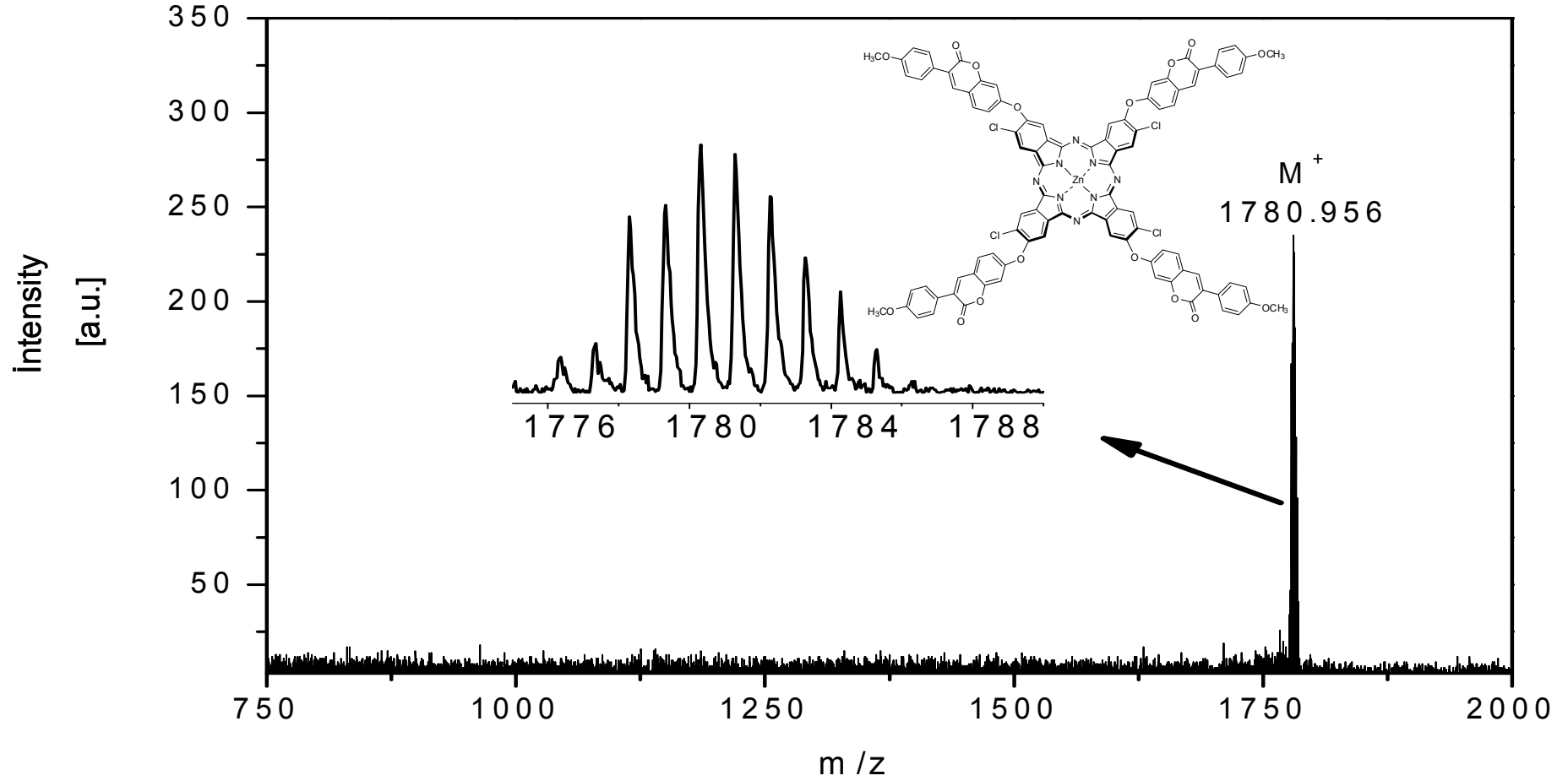
Ek IV-Şekil 22 4-kloro-5-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Kütle Spektrumu



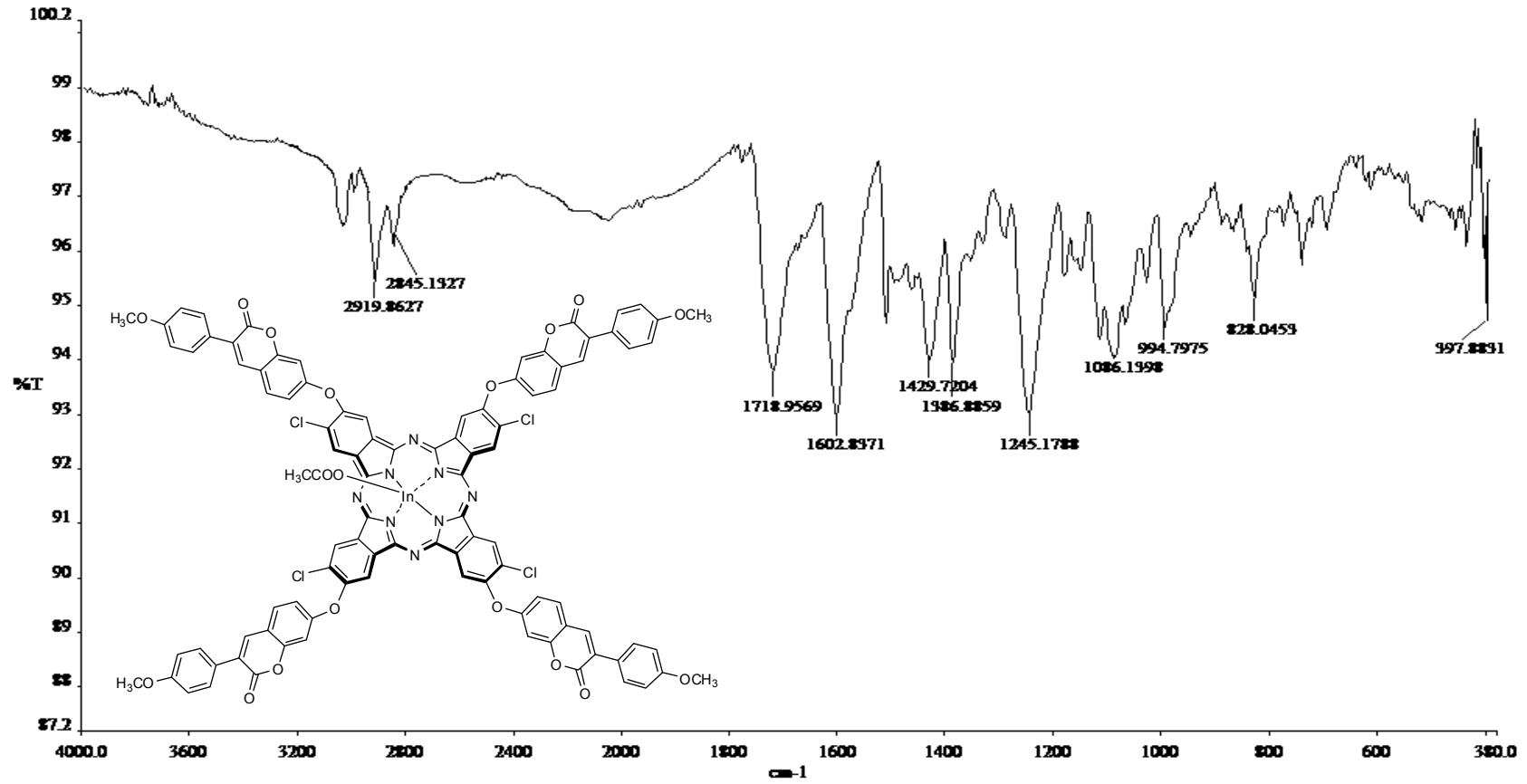
Ek IV-Şekil 23 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



Ek IV-Şekil 24 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}çinko Ftalosiyanın UV-VİS Spektrumu

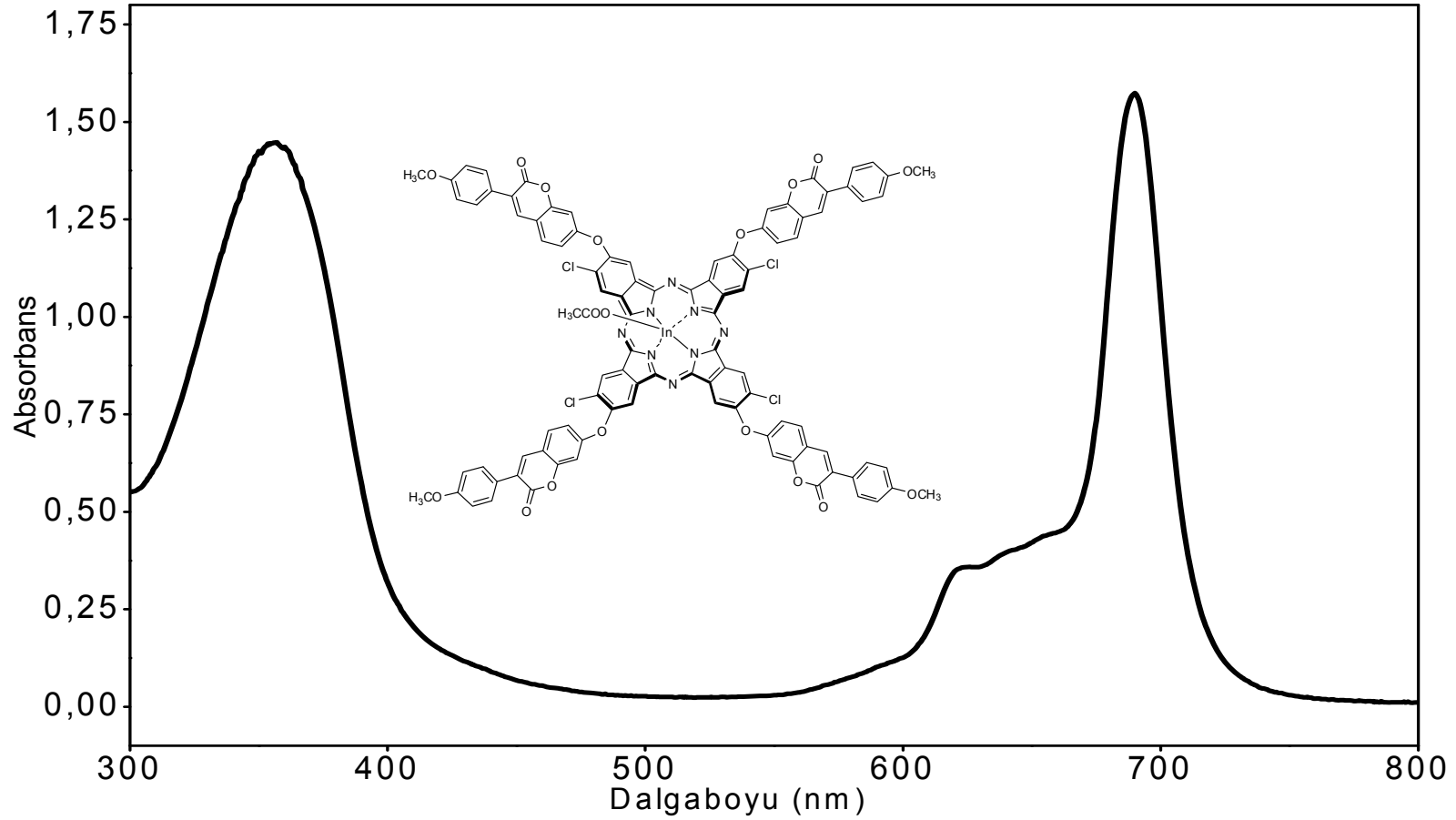


Ek IV-Şekil 25 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro} çinko Ftalosiyenin Kütle Spektrumu

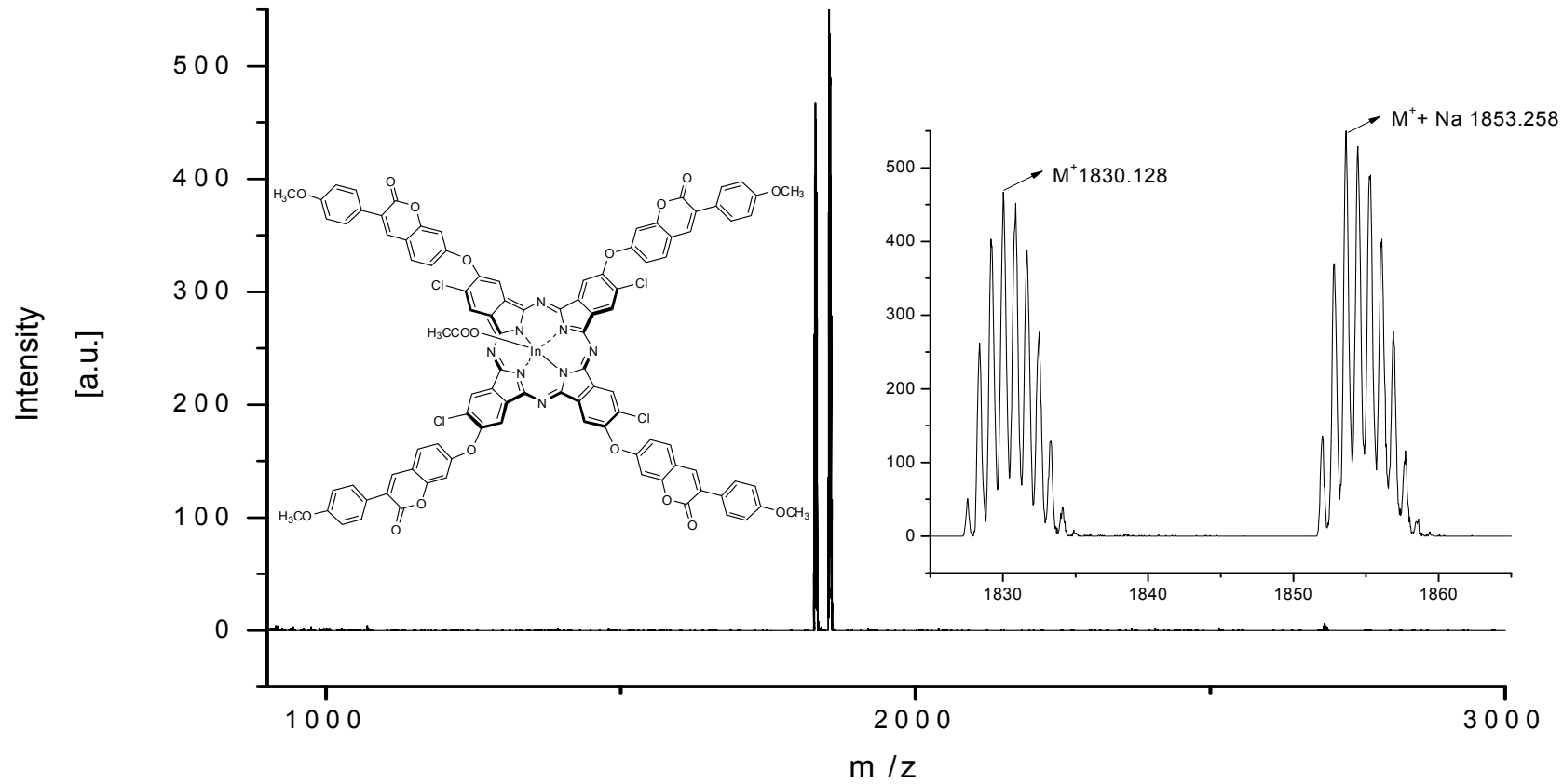


Ek IV-Şekil 26 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyanim

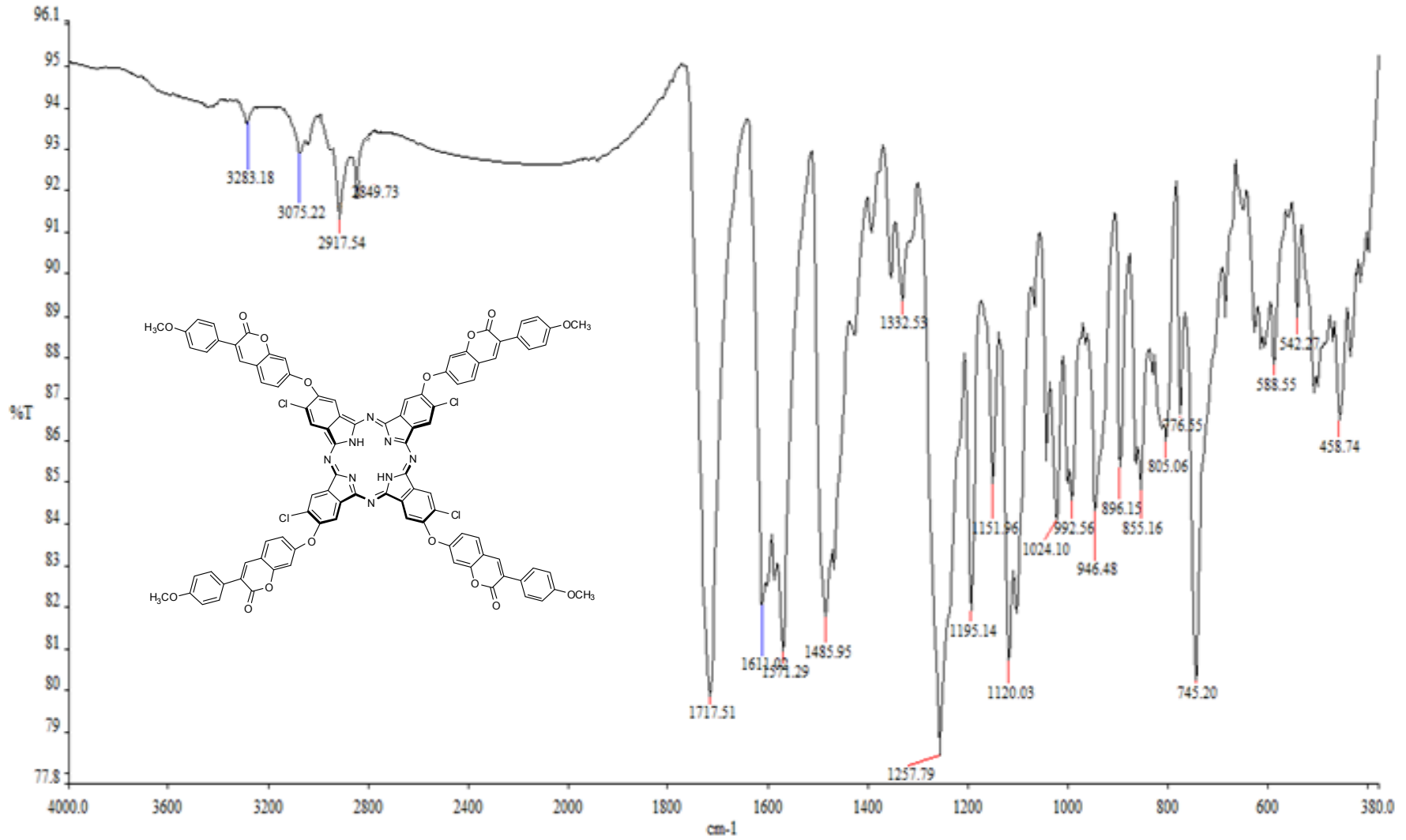
FT-IR Spektrumu



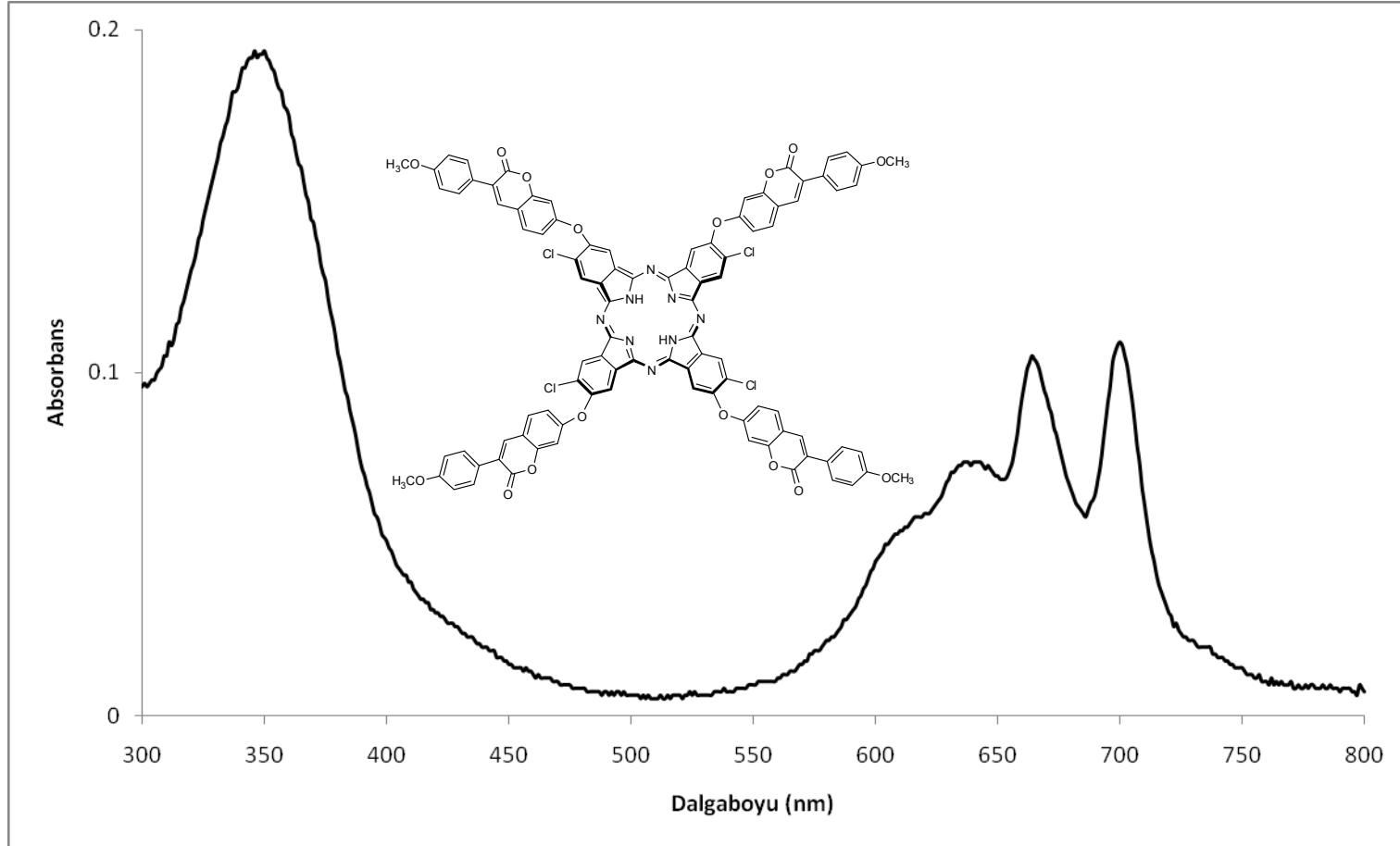
Ek IV-Şekil 27 Tetrakis {2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



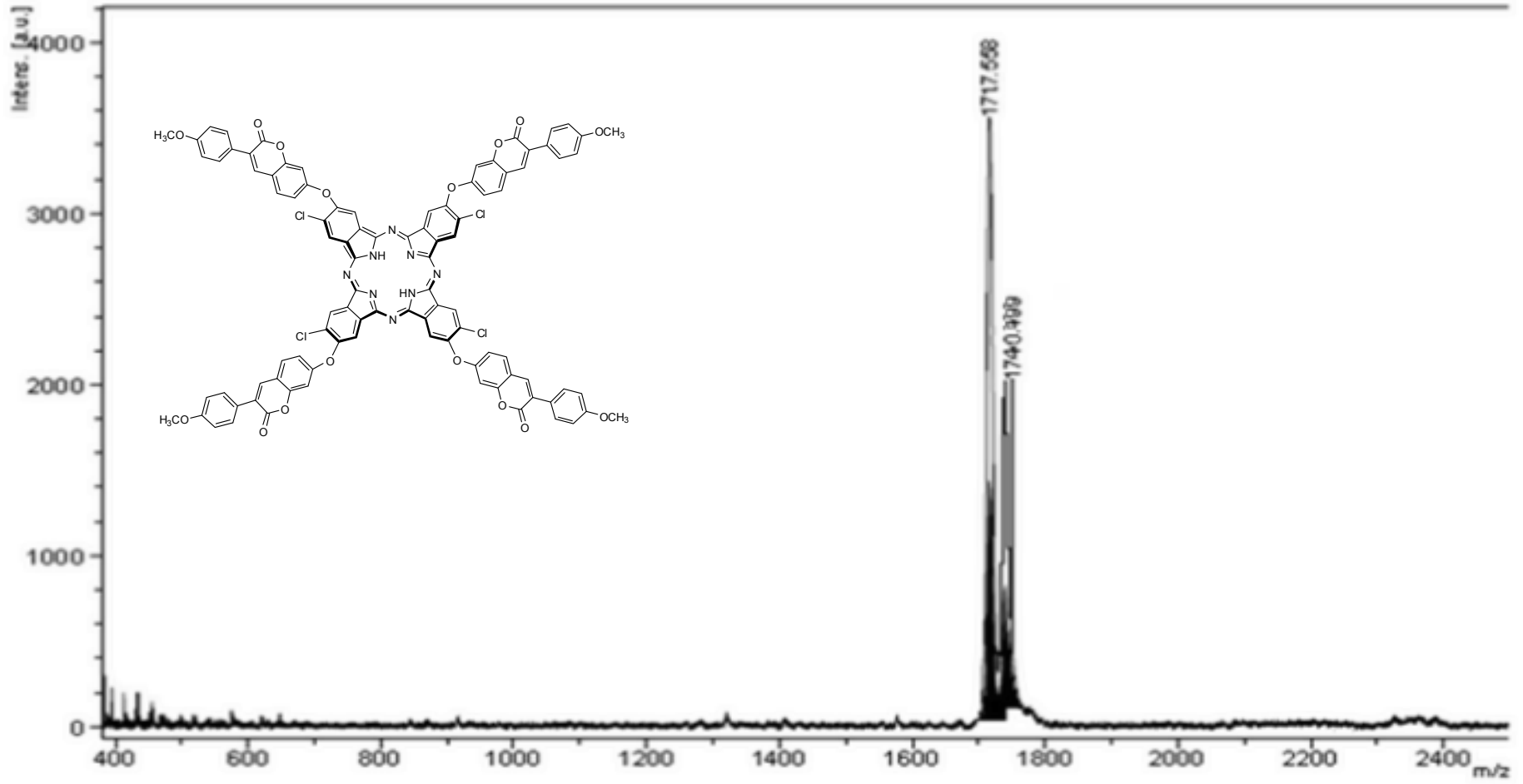
Ek IV-Şekil 28 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu

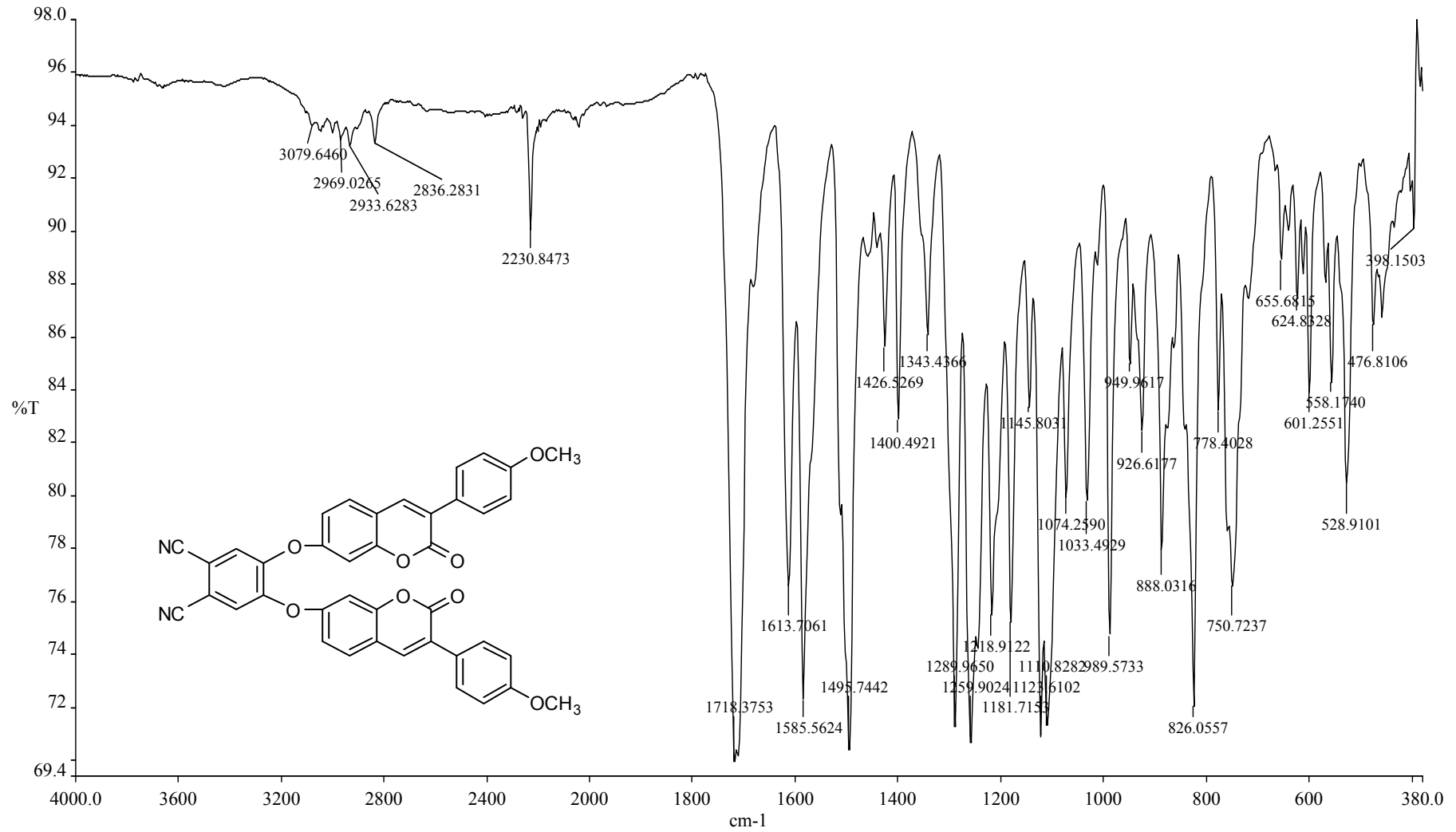


Ek IV-Şekil 29 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu

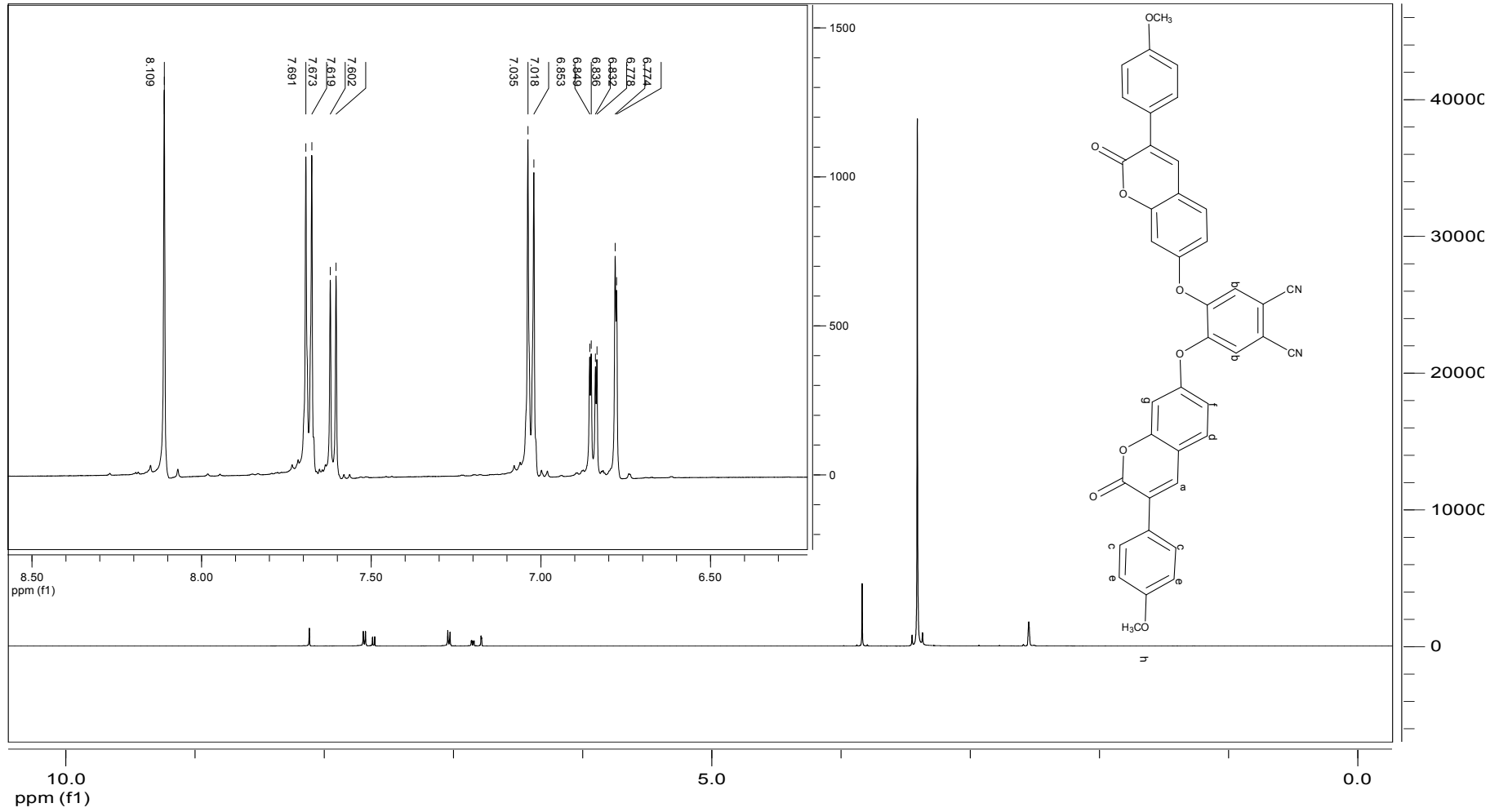


Ek IV-Şekil 30 Tetrakis{2,9,16,23-[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]-3,10,17,24-kloro}Metalsiz Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu

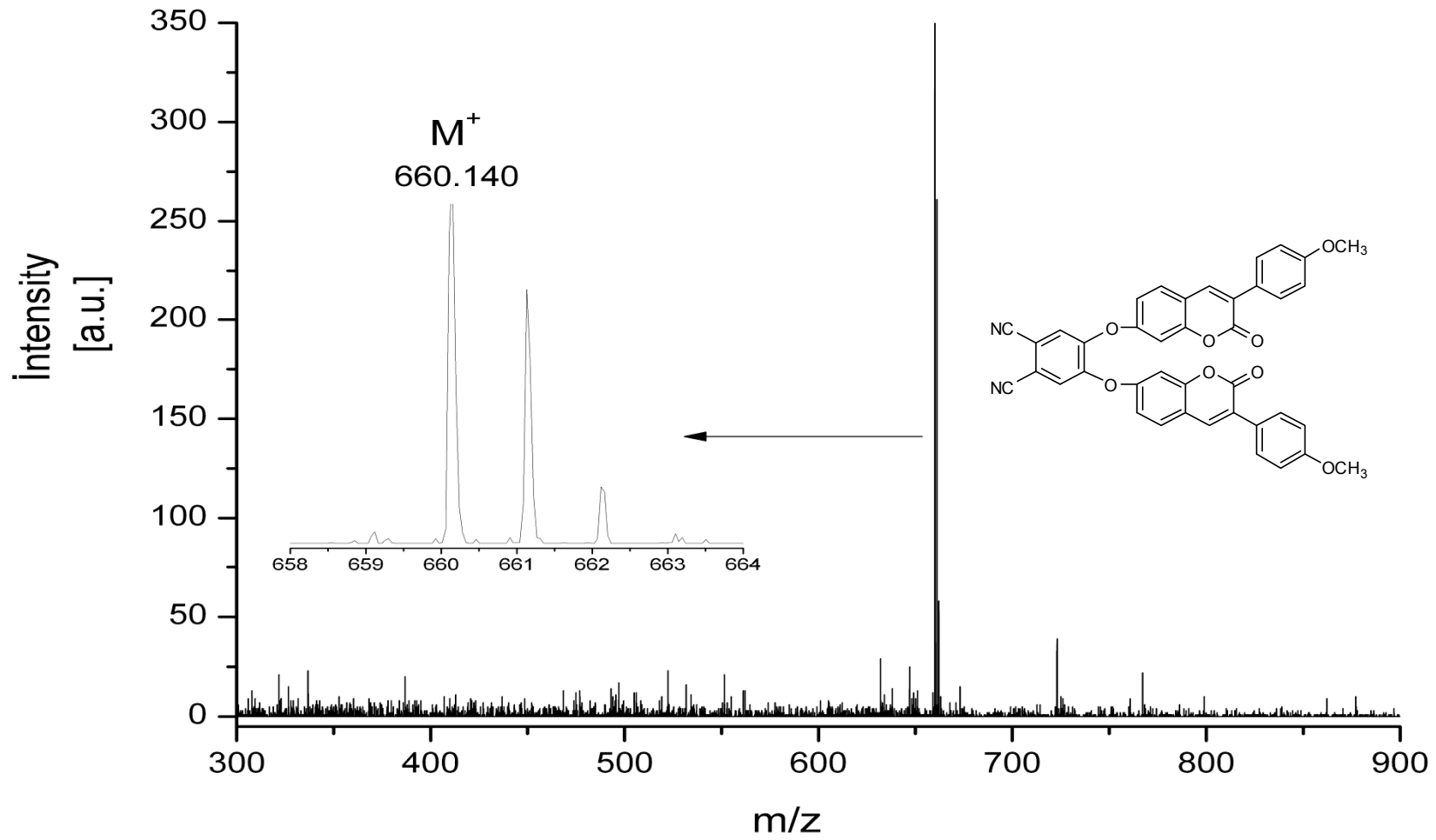




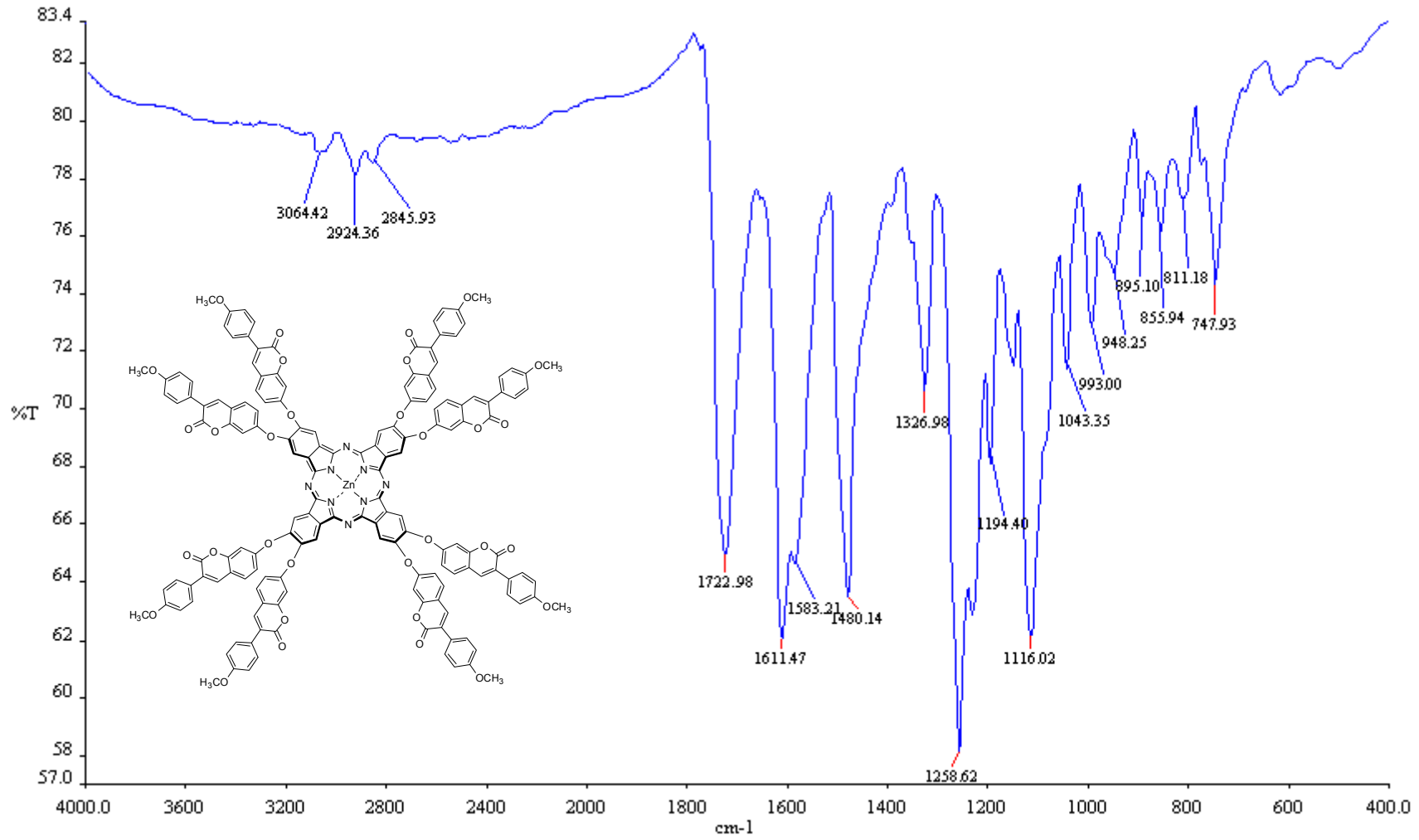
Ek IV-Şekil 32 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril FT-IR Spektrumu



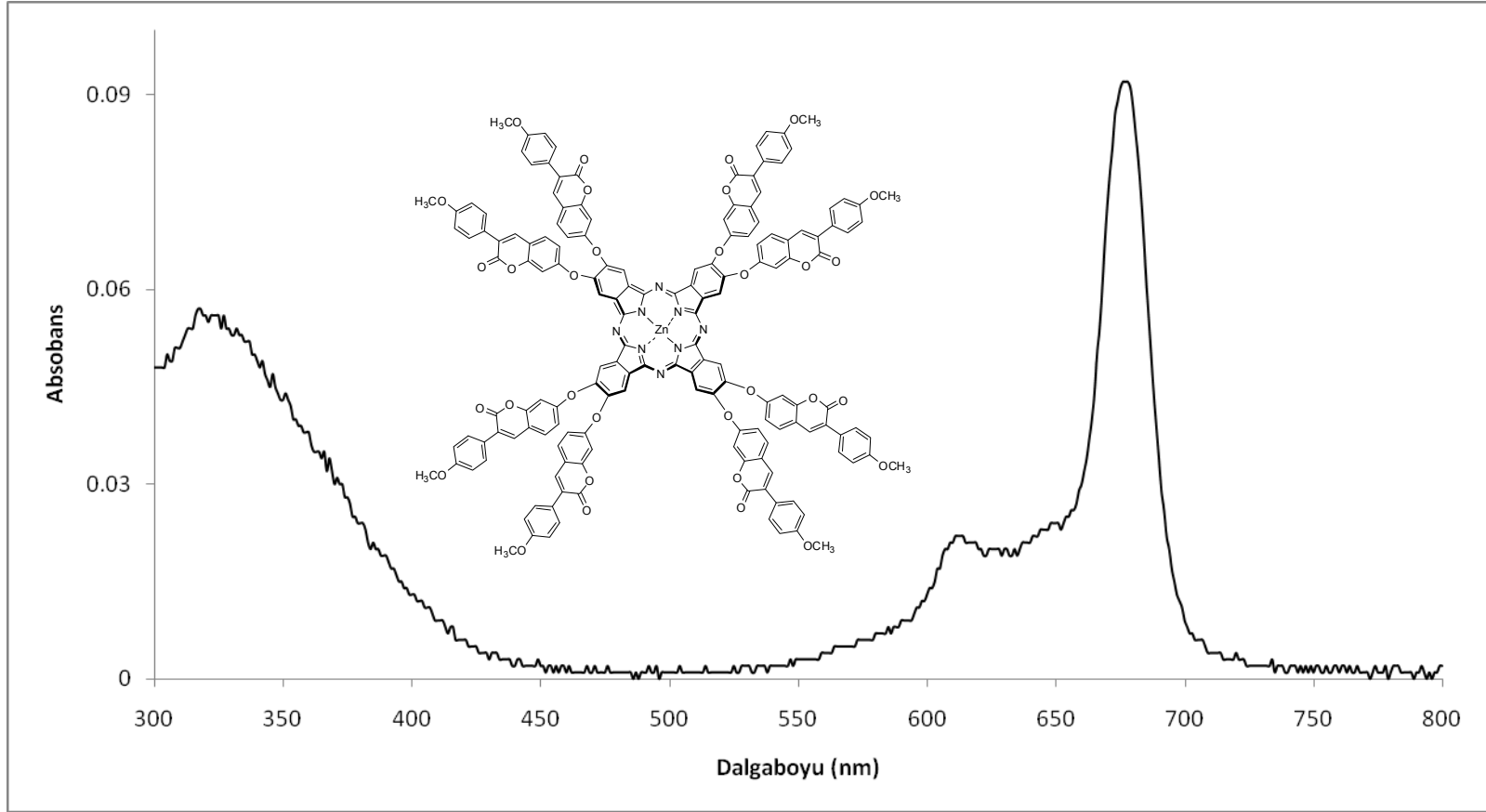
Ek IV-Şekil 33 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



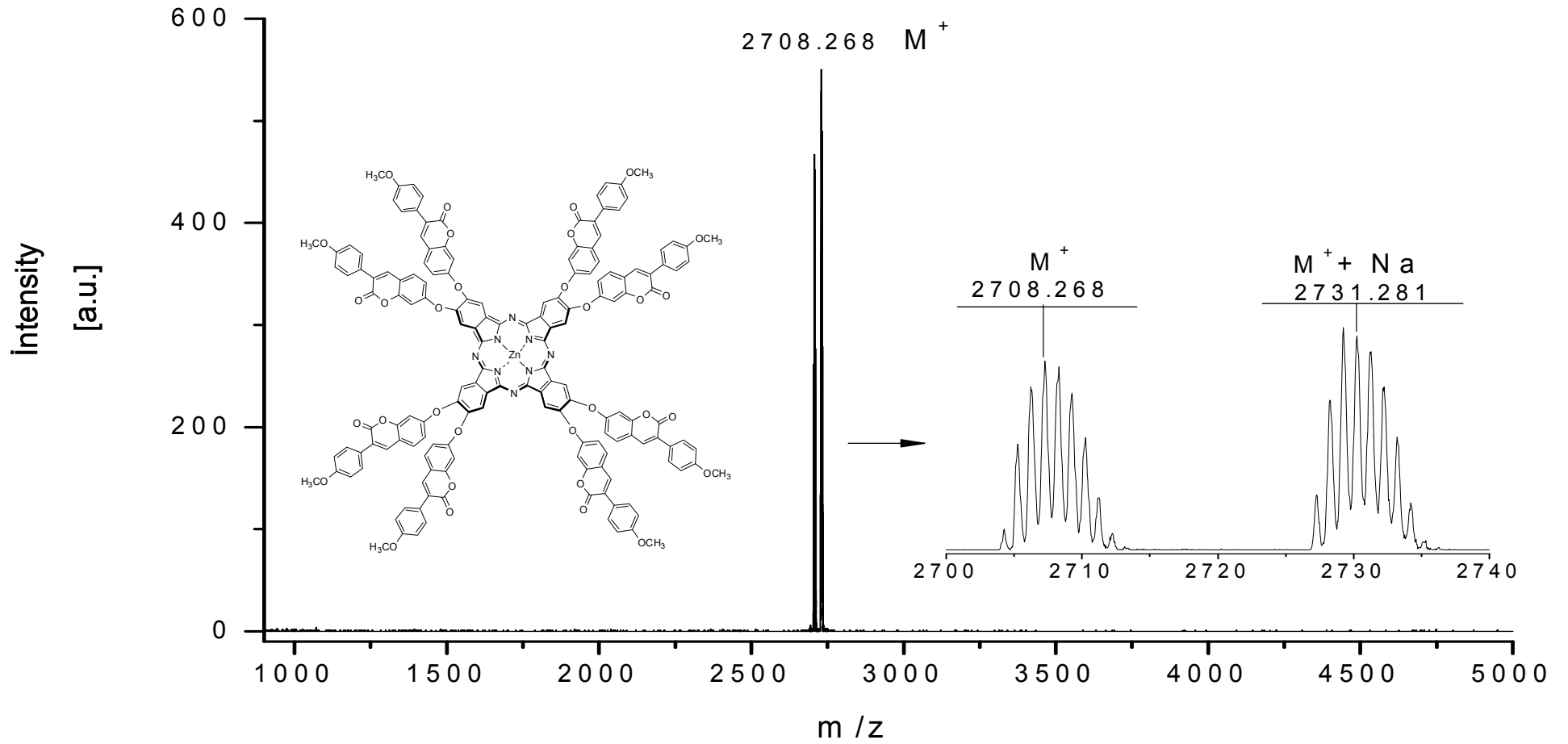
Ek IV-Şekil 34 4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril Kütle Spektrumu



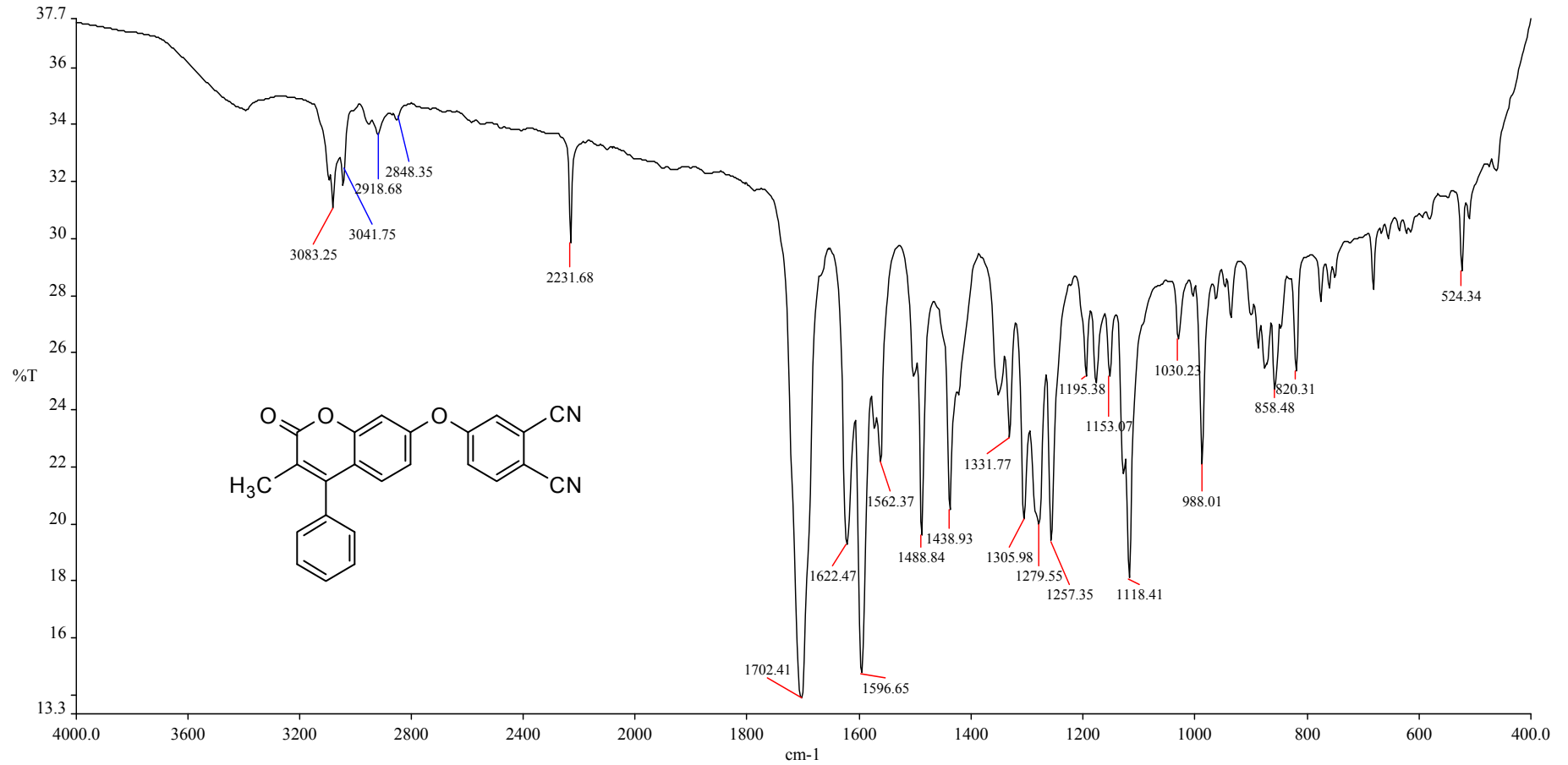
Ek IV-Şekil 35 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} çinko Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



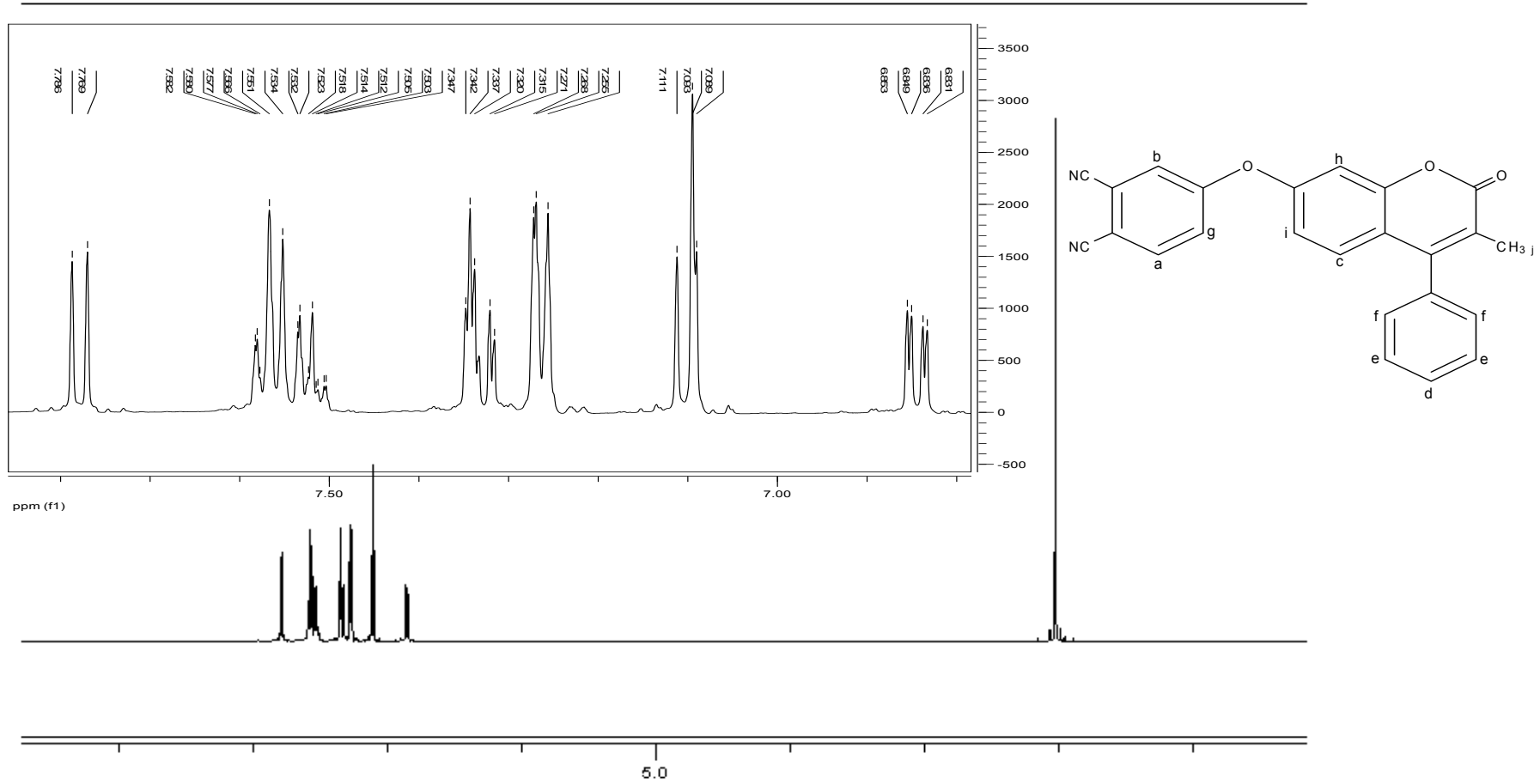
Ek IV-Şekil 36 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]} çinko Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



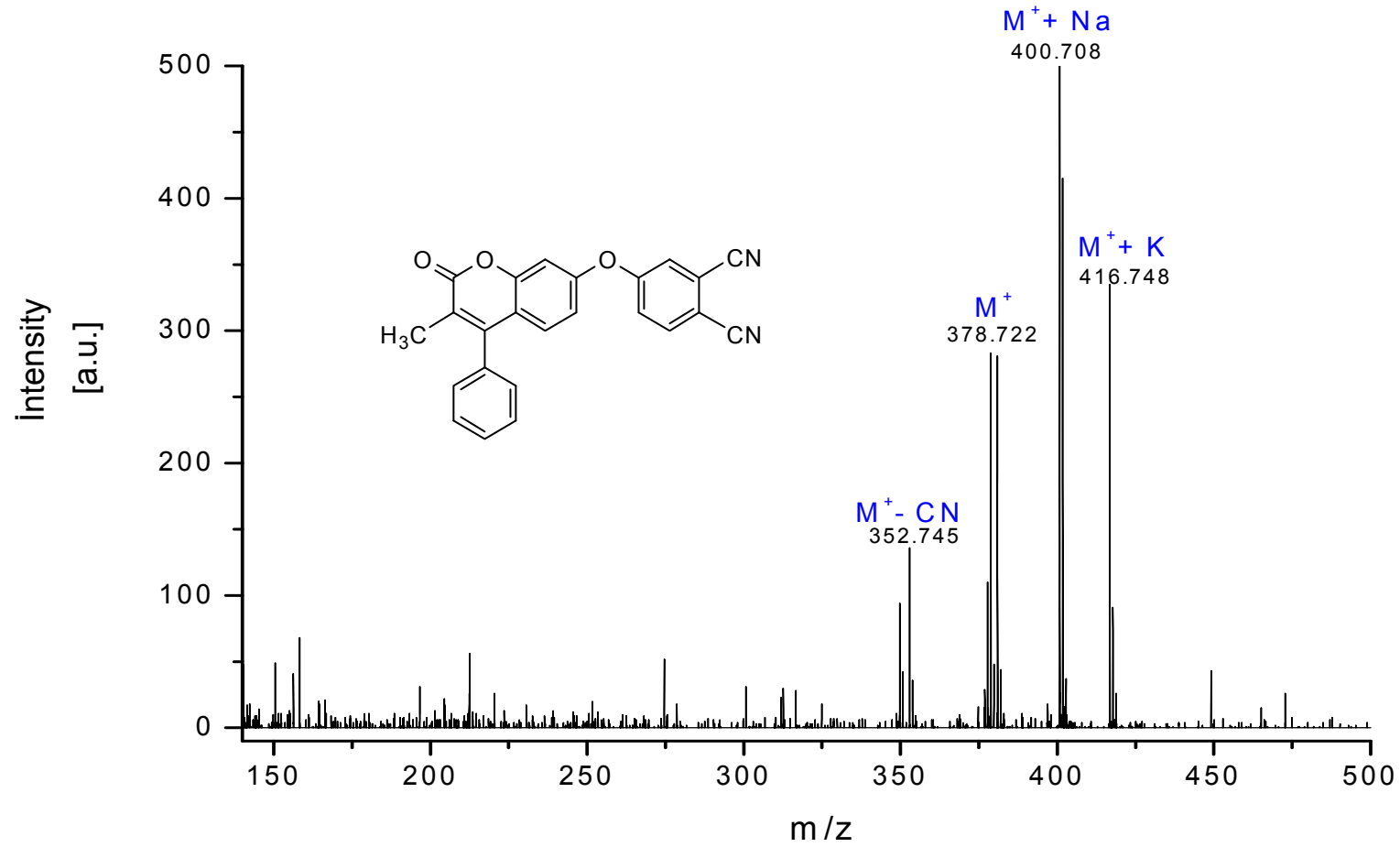
Ek IV-Şekil 37 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4,5-bis[3-(4-metoksifenil)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi]}çinko Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



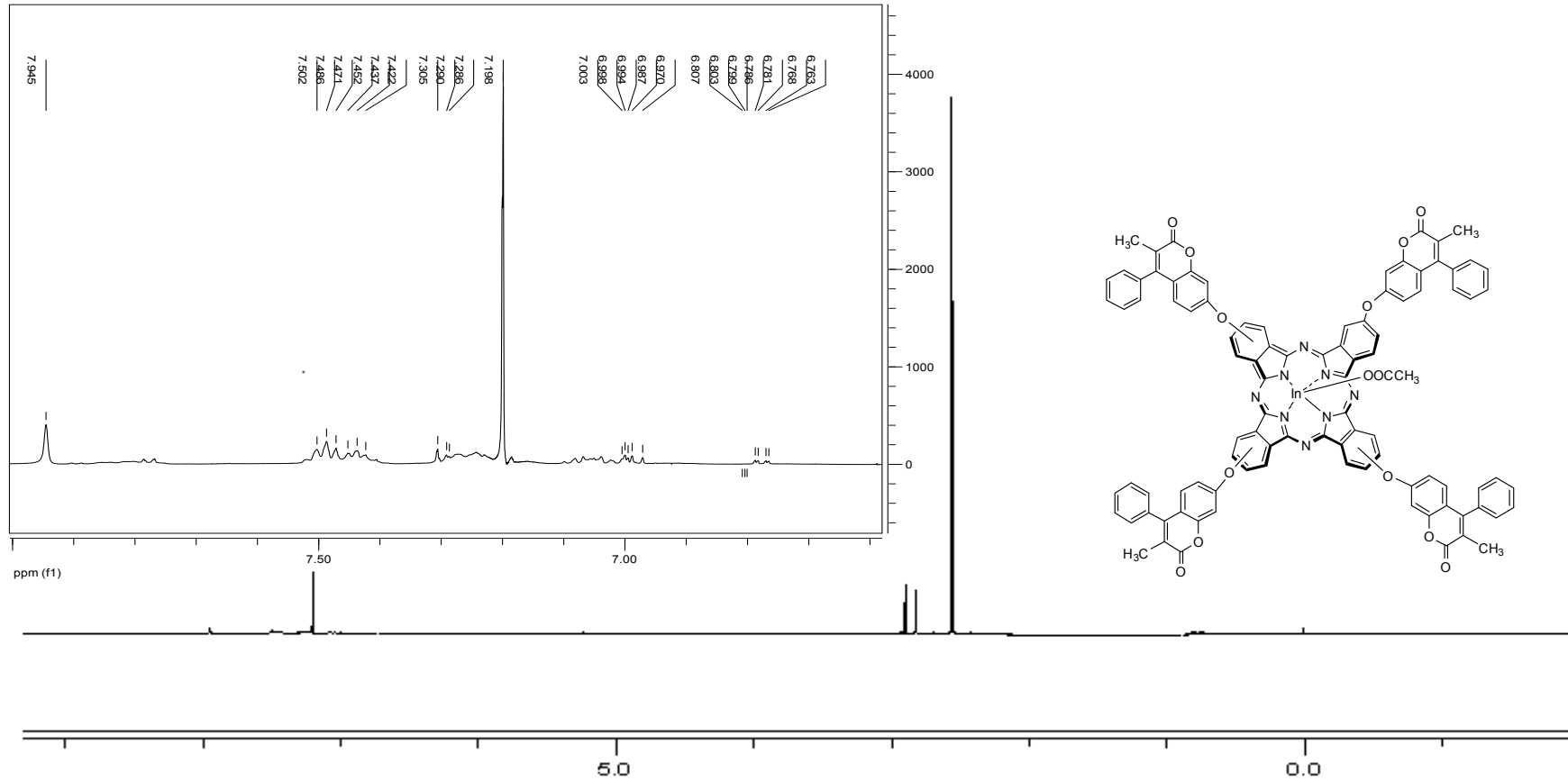
Ek IV-Şekil 38 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



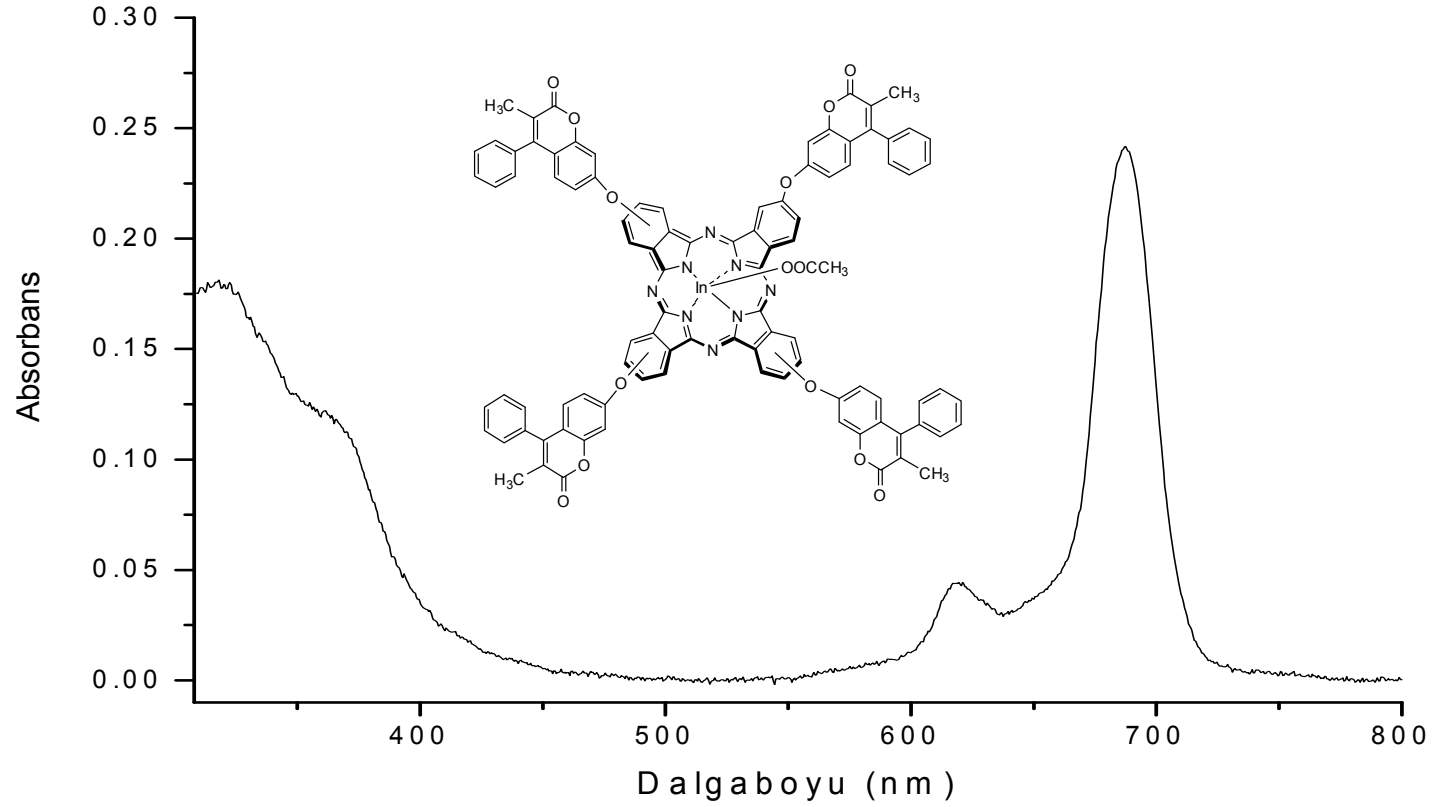
Ek IV-Şekil 39 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



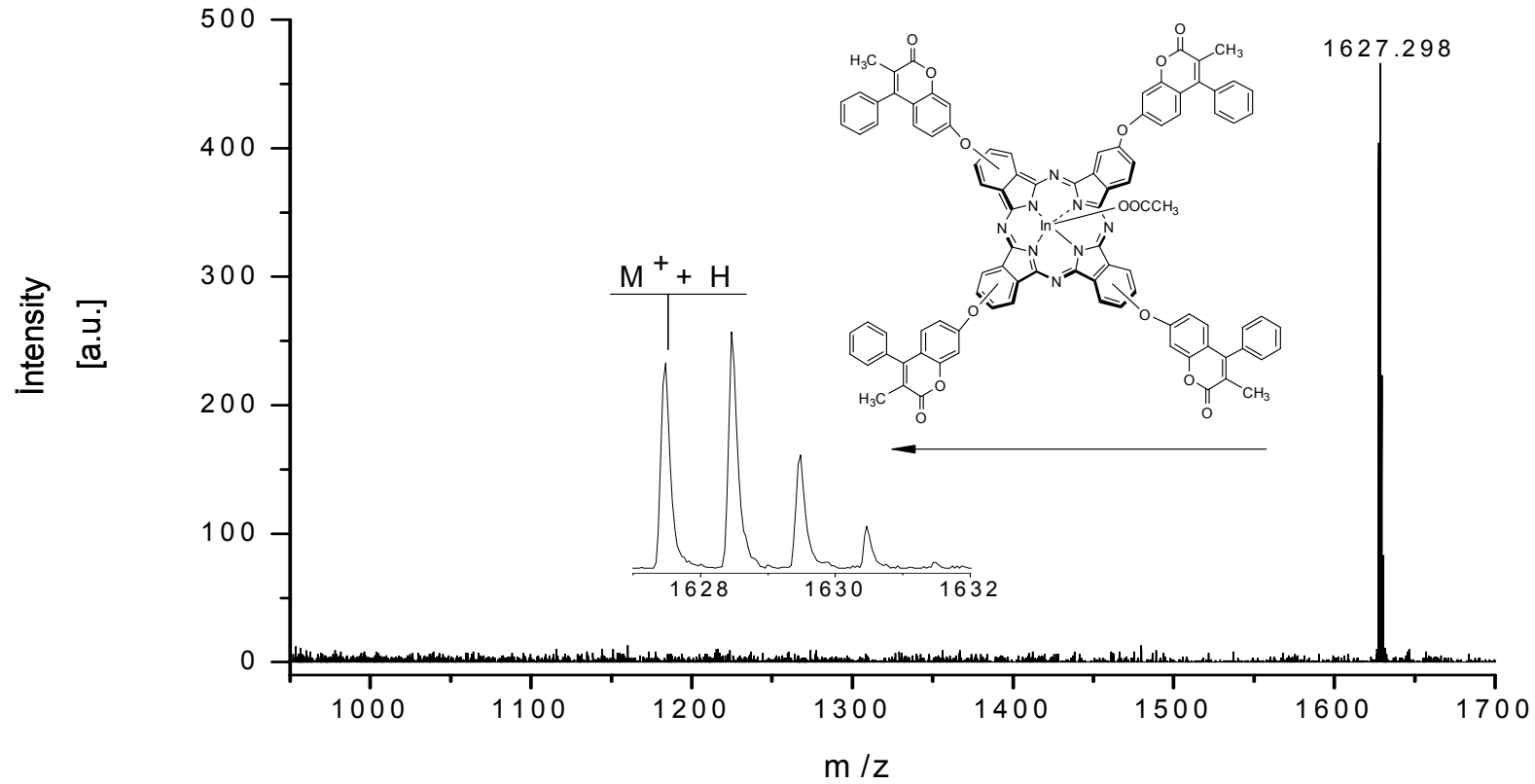
Ek IV-Şekil 40 4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Kütle Spektrumu



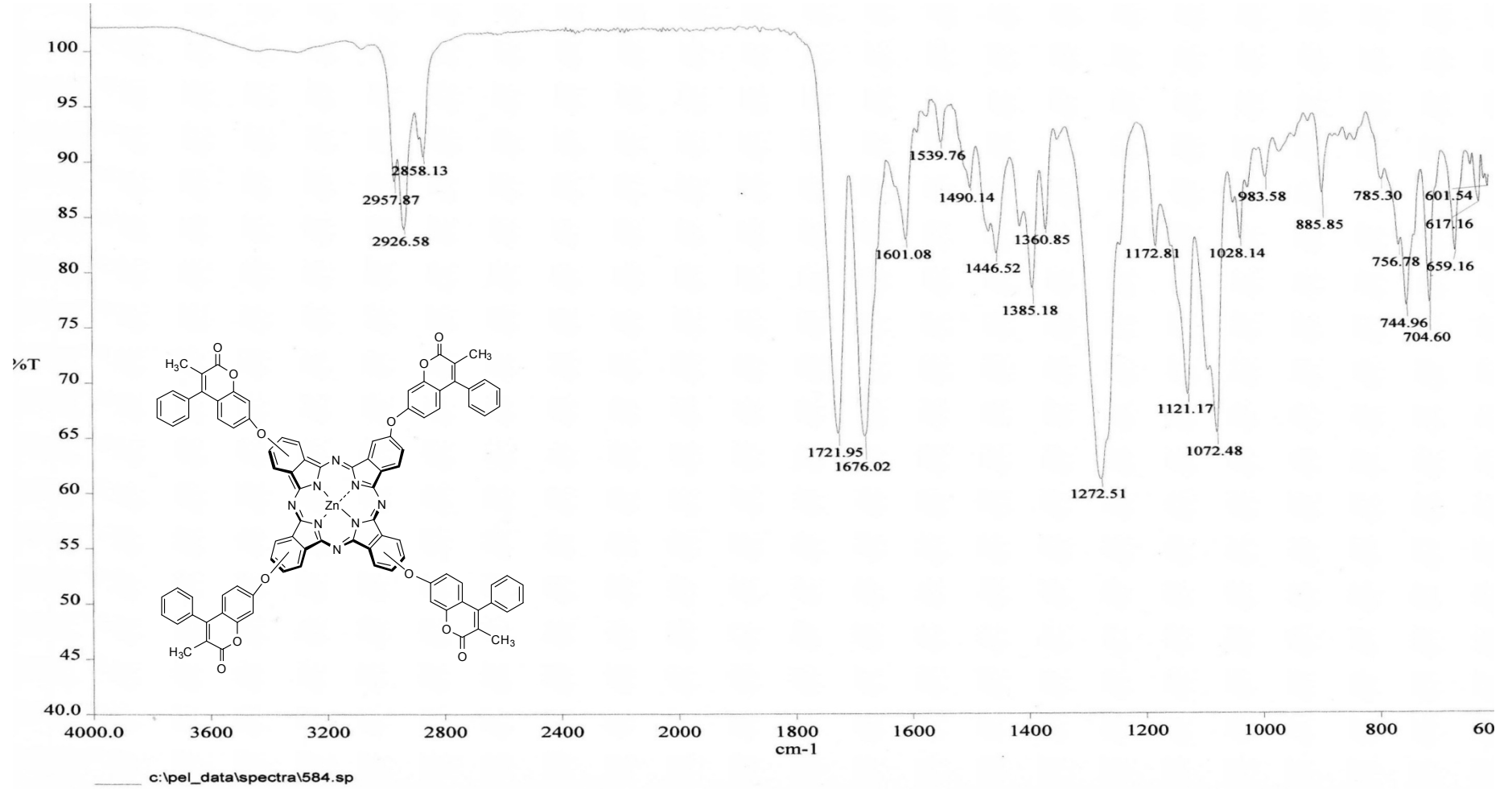
Ek IV-Şekil 42 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyandin
¹H-NMR Spektrumu



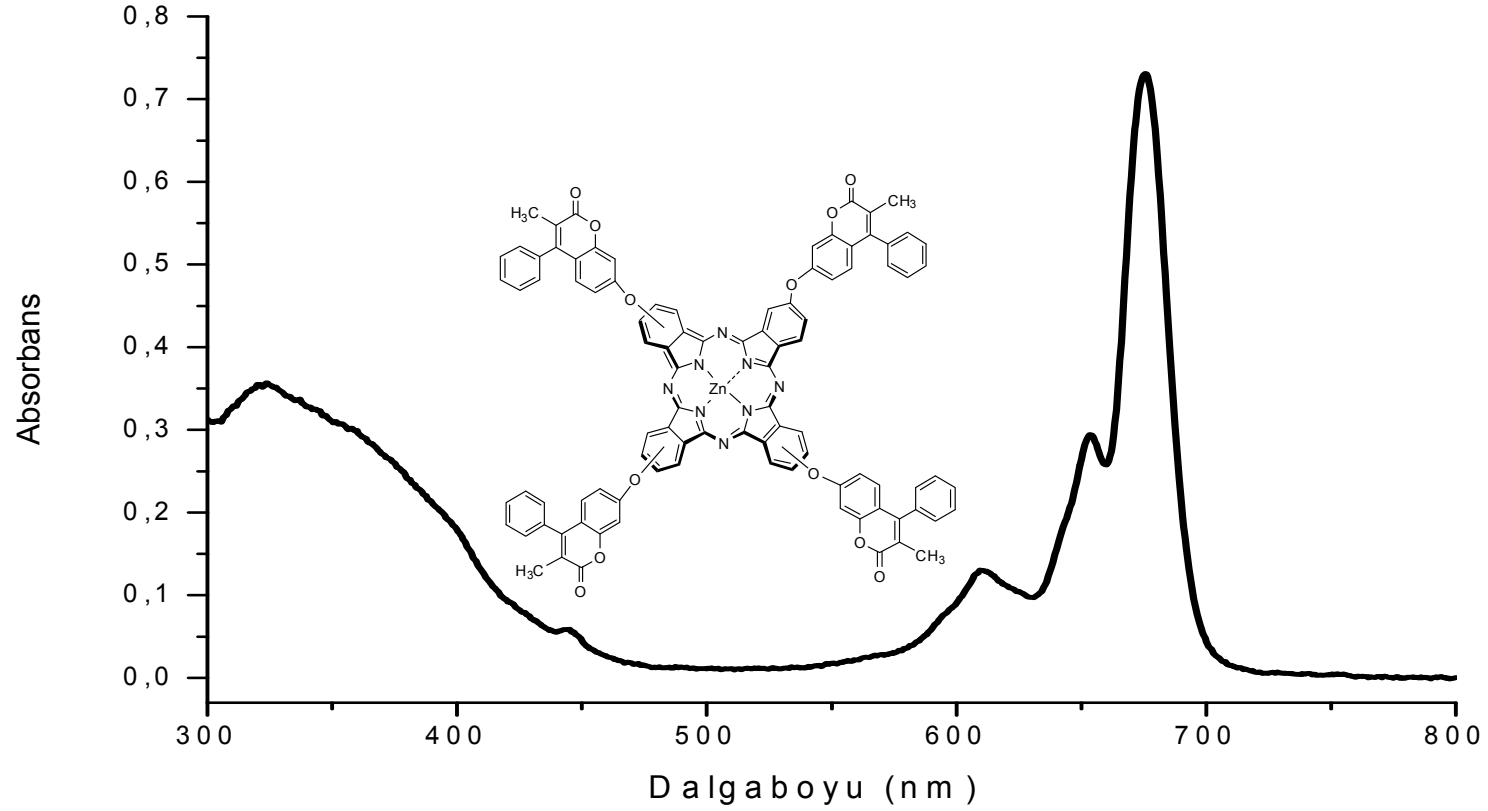
Ek IV-Şekil 43 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



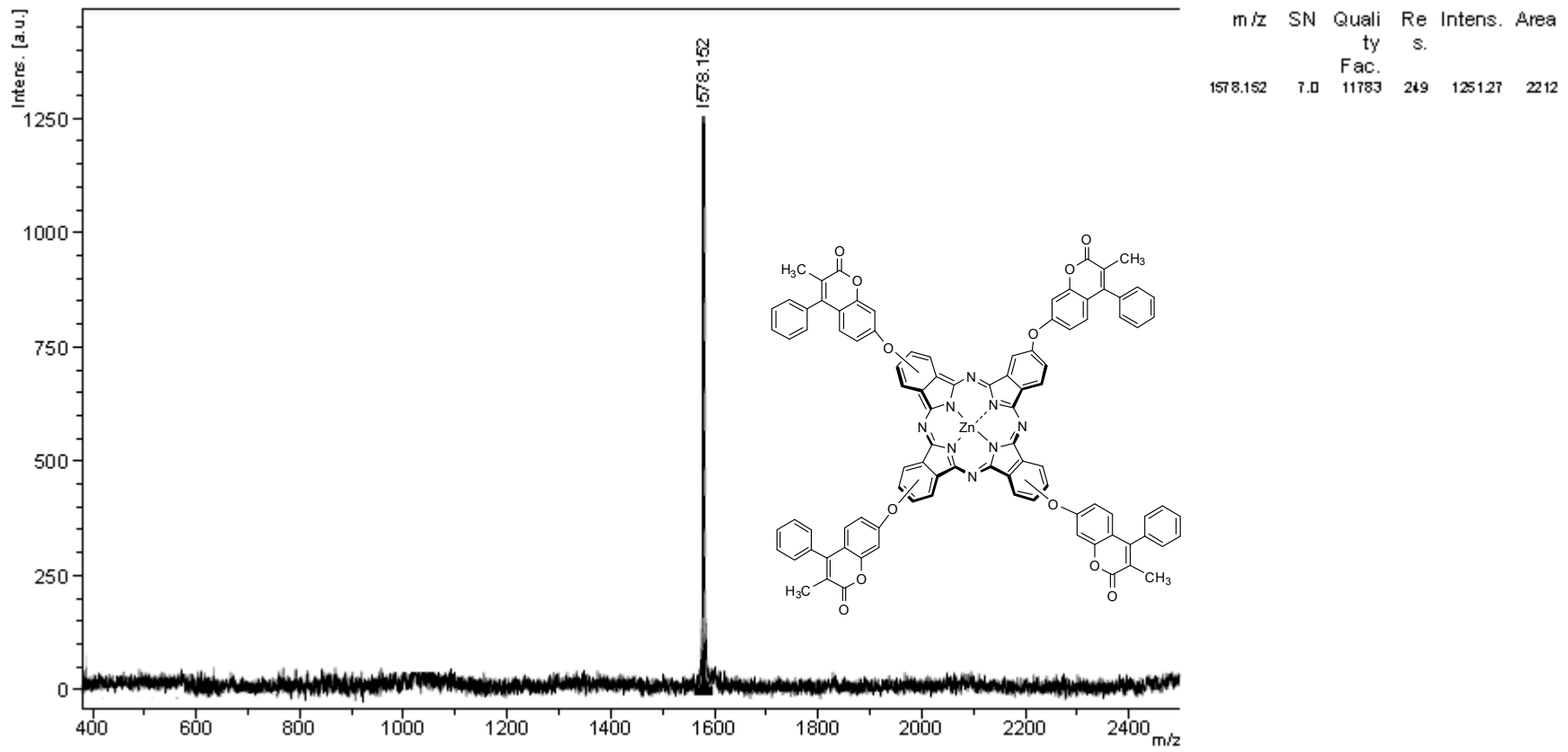
Ek IV-Şekil 44 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



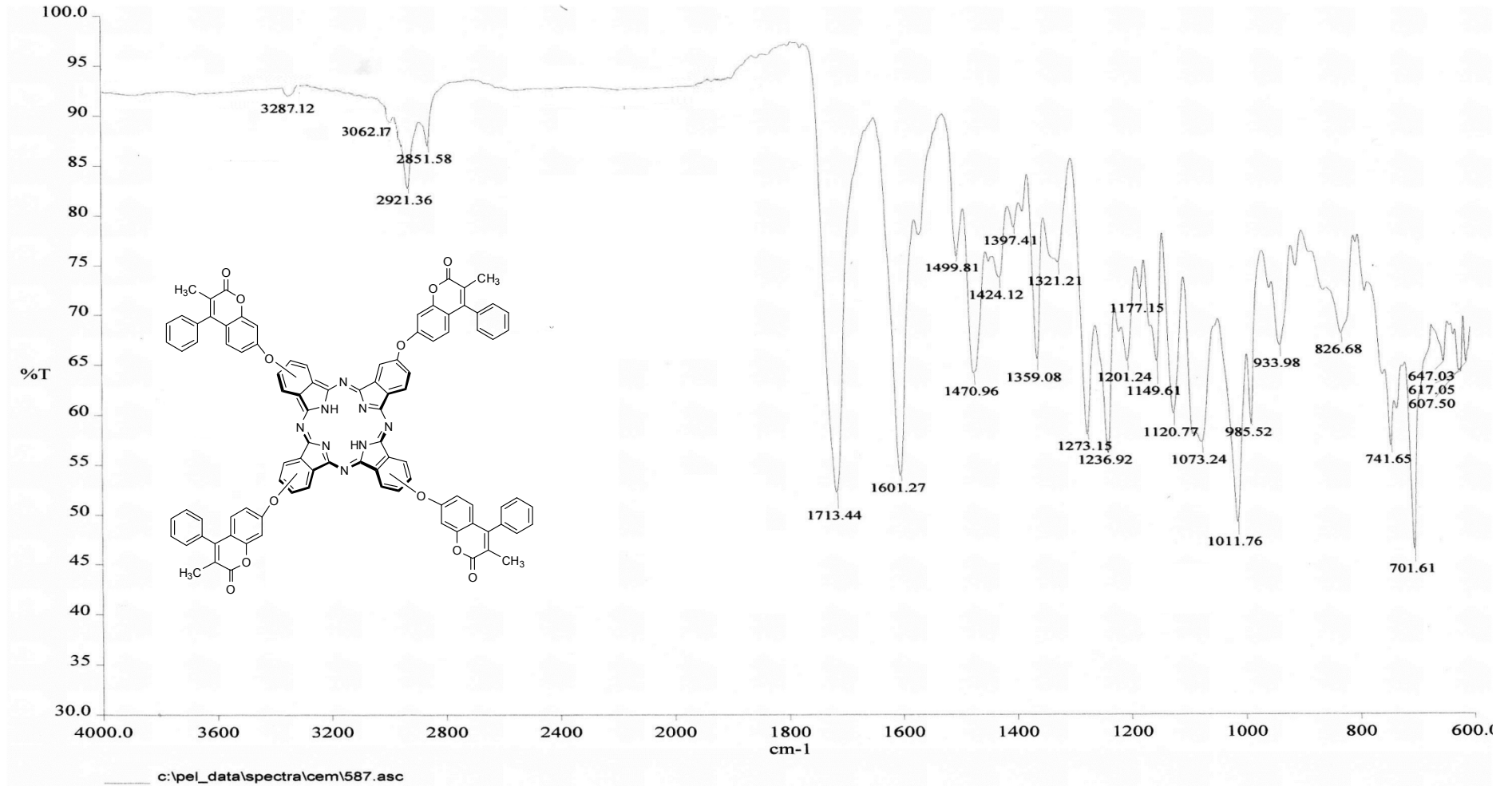
Ek IV-Şekil 45 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



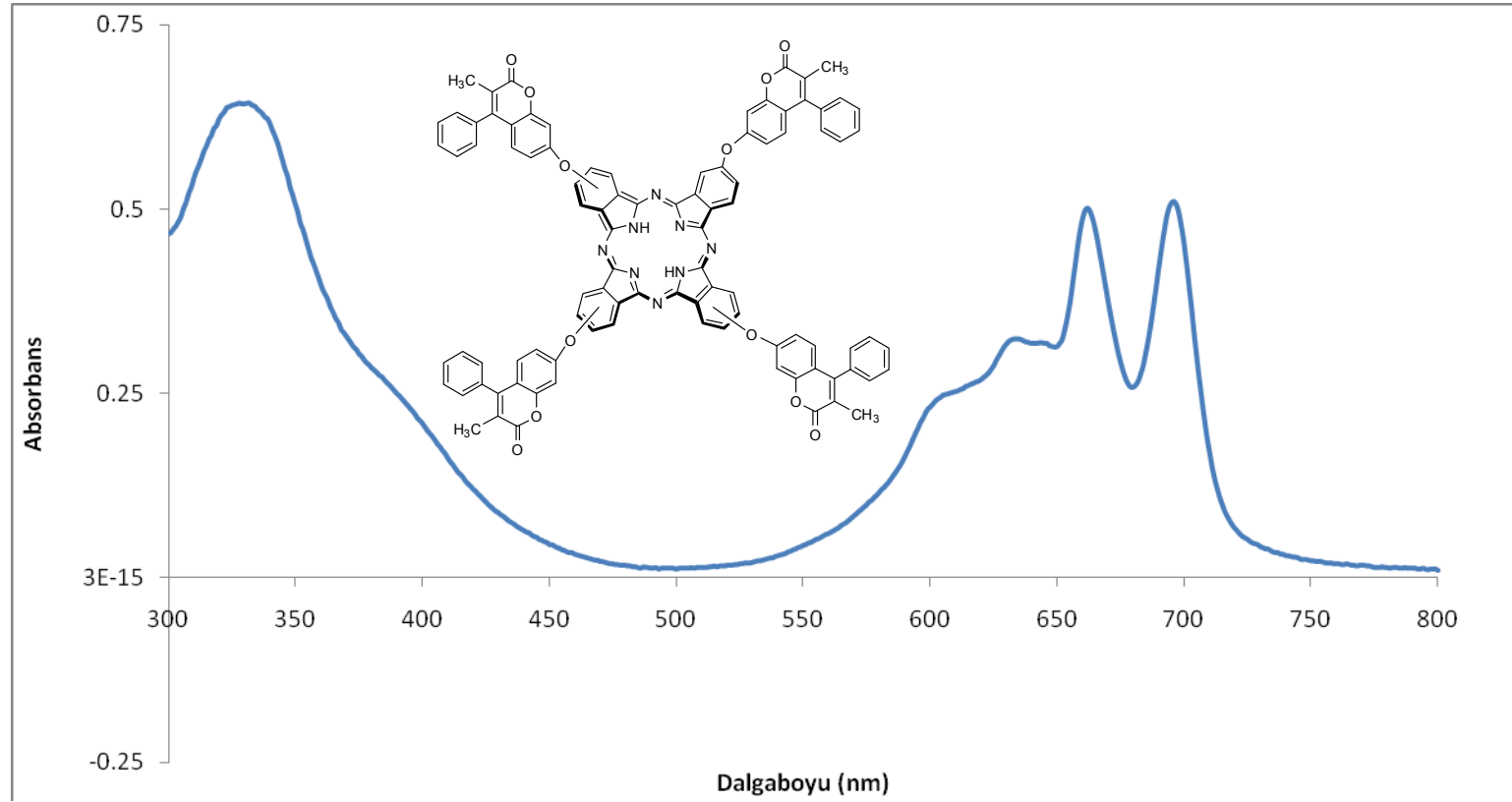
Ek IV-Şekil 46 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



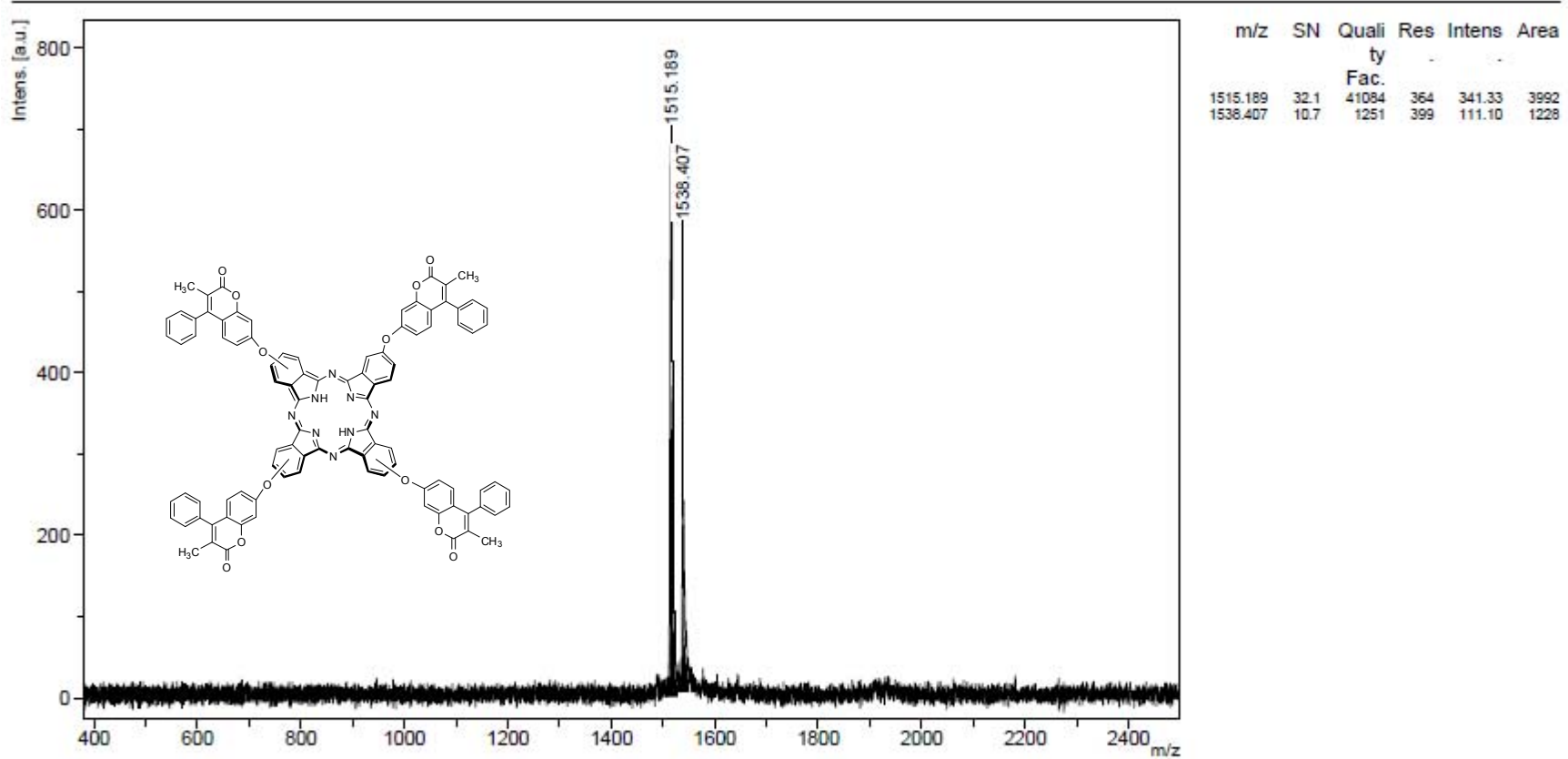
Ek IV-Şekil 47 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



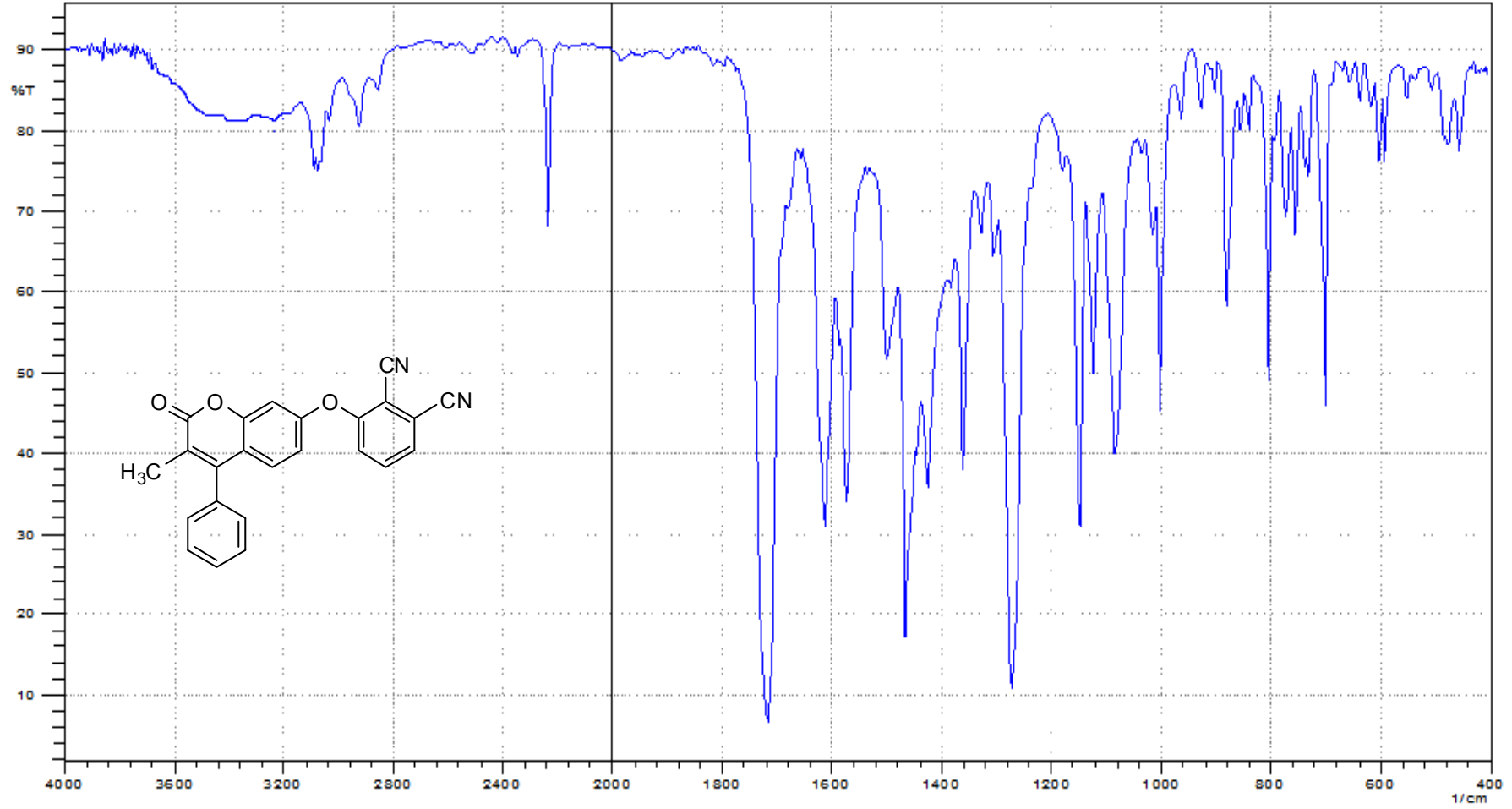
Ek IV-Şekil 48 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



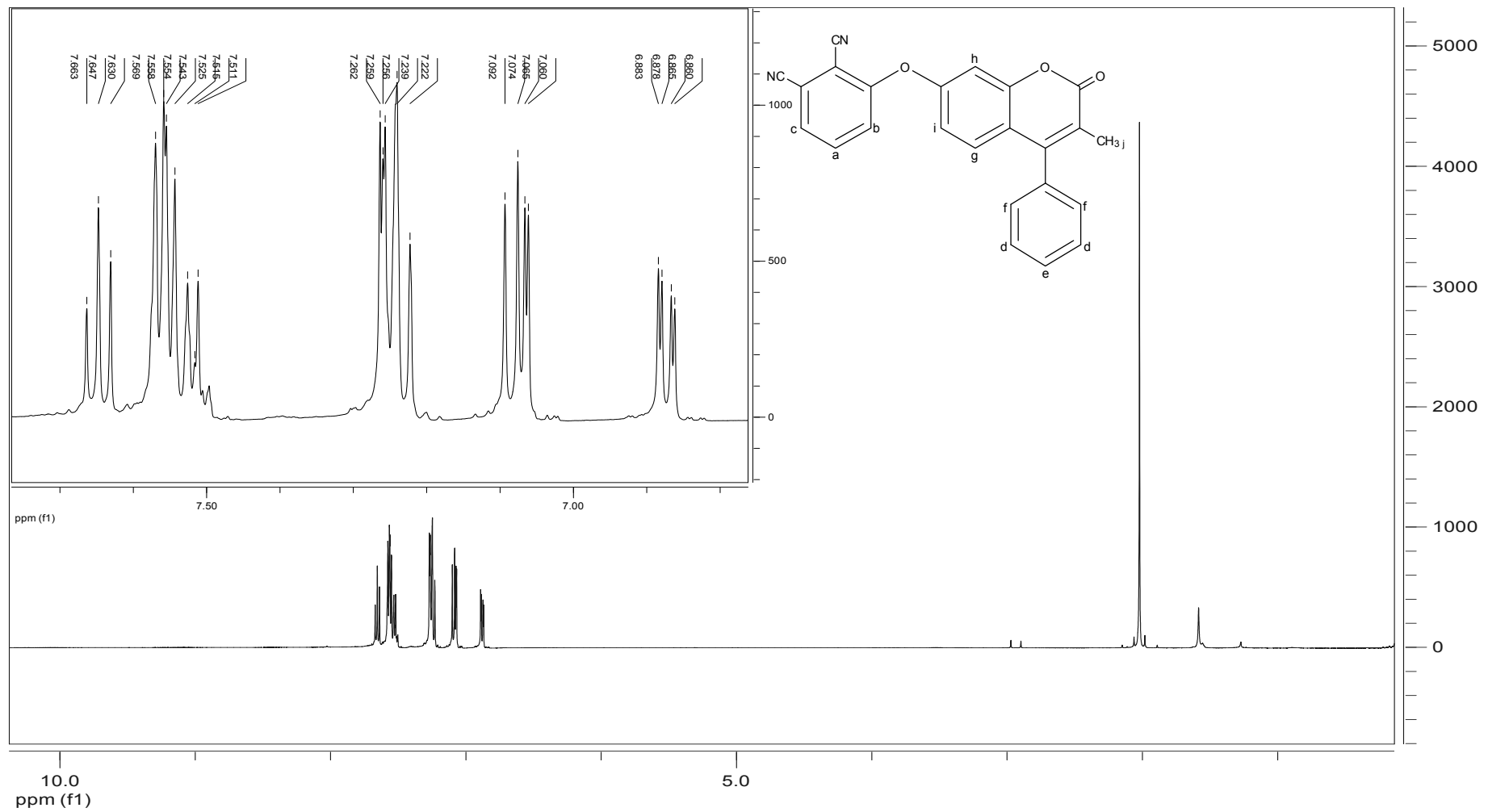
Ek IV-Şekil 49 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



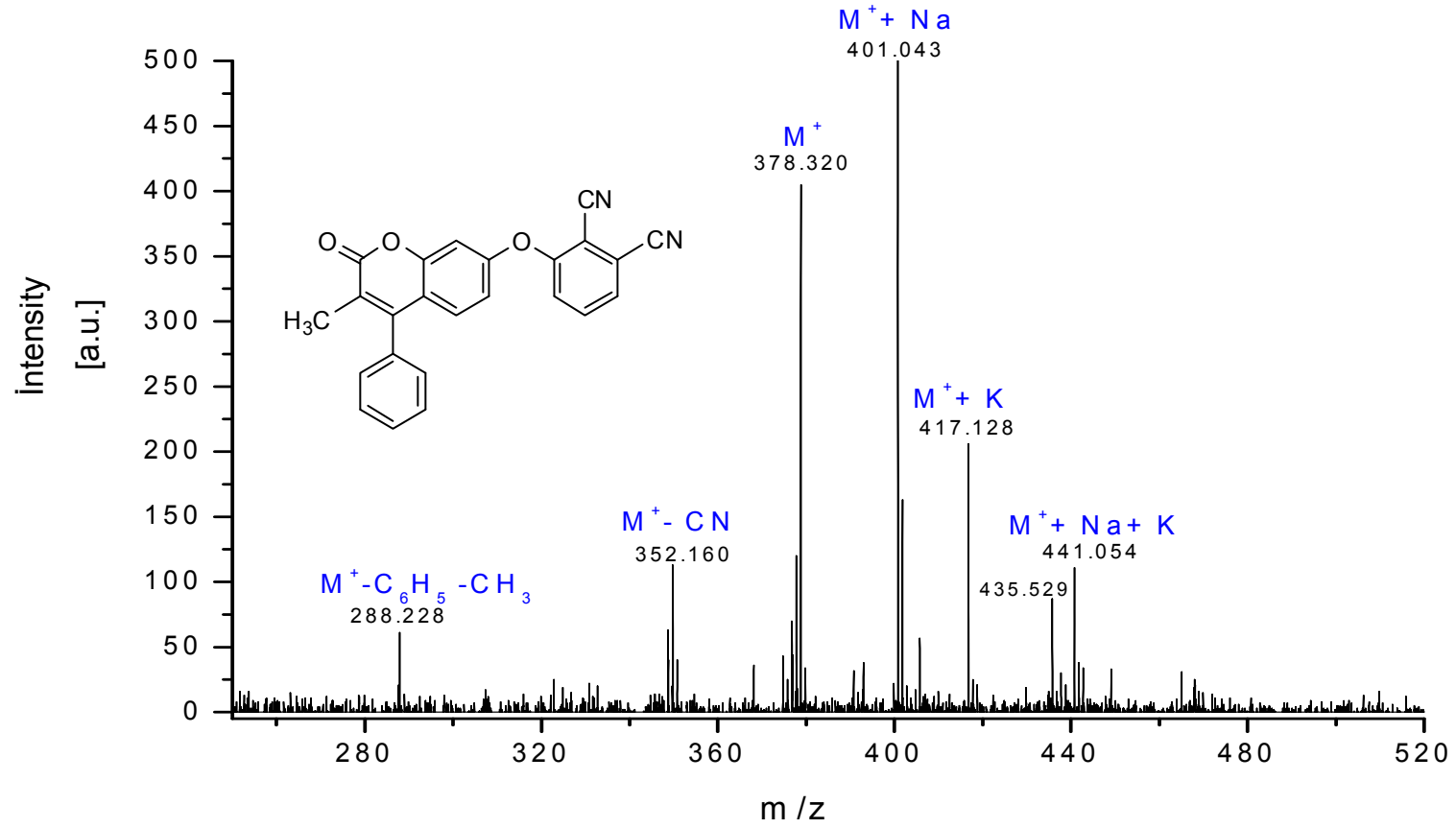
Ek IV-Şekil 50 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



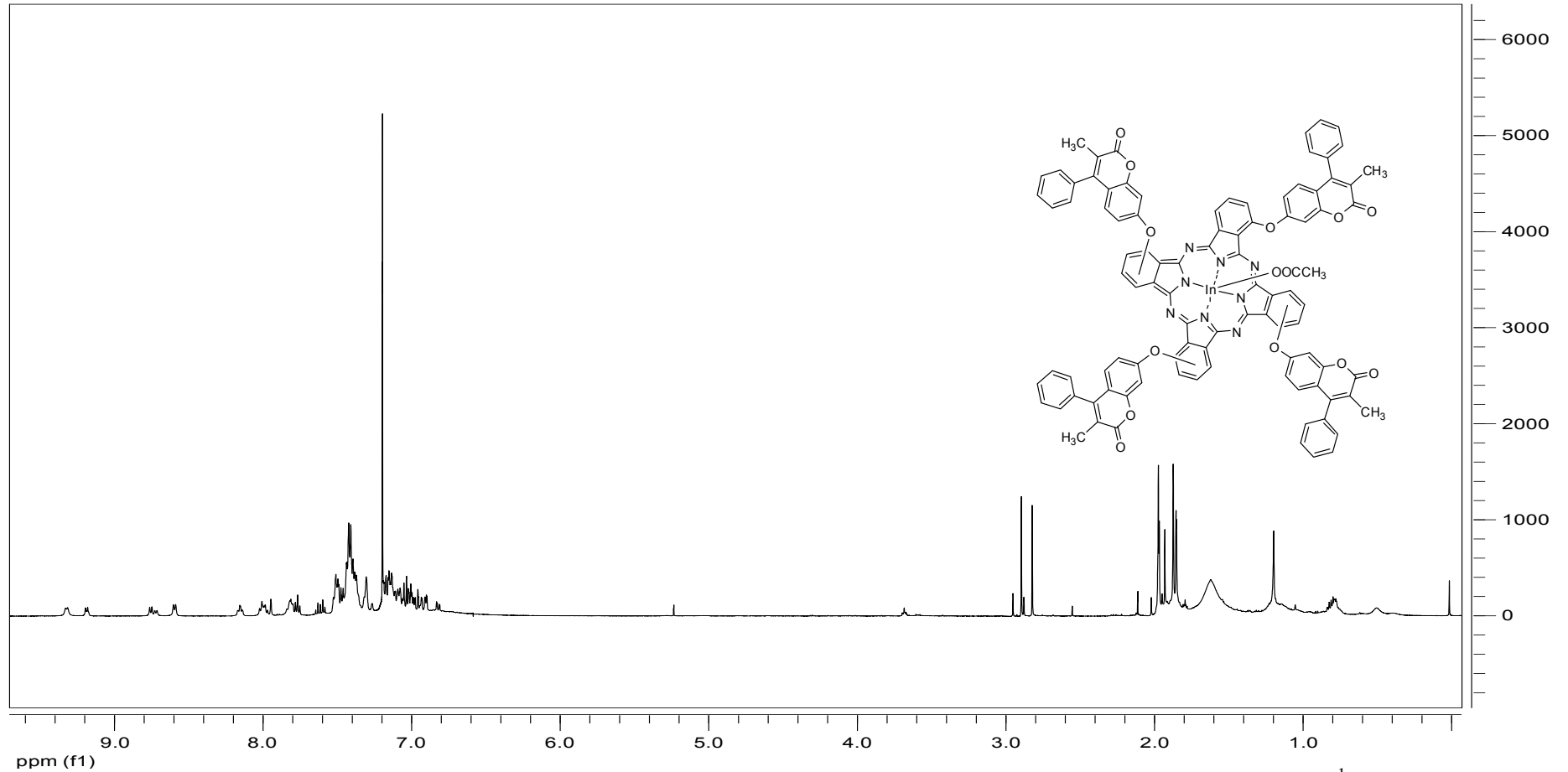
Ek IV-Şekil 51 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



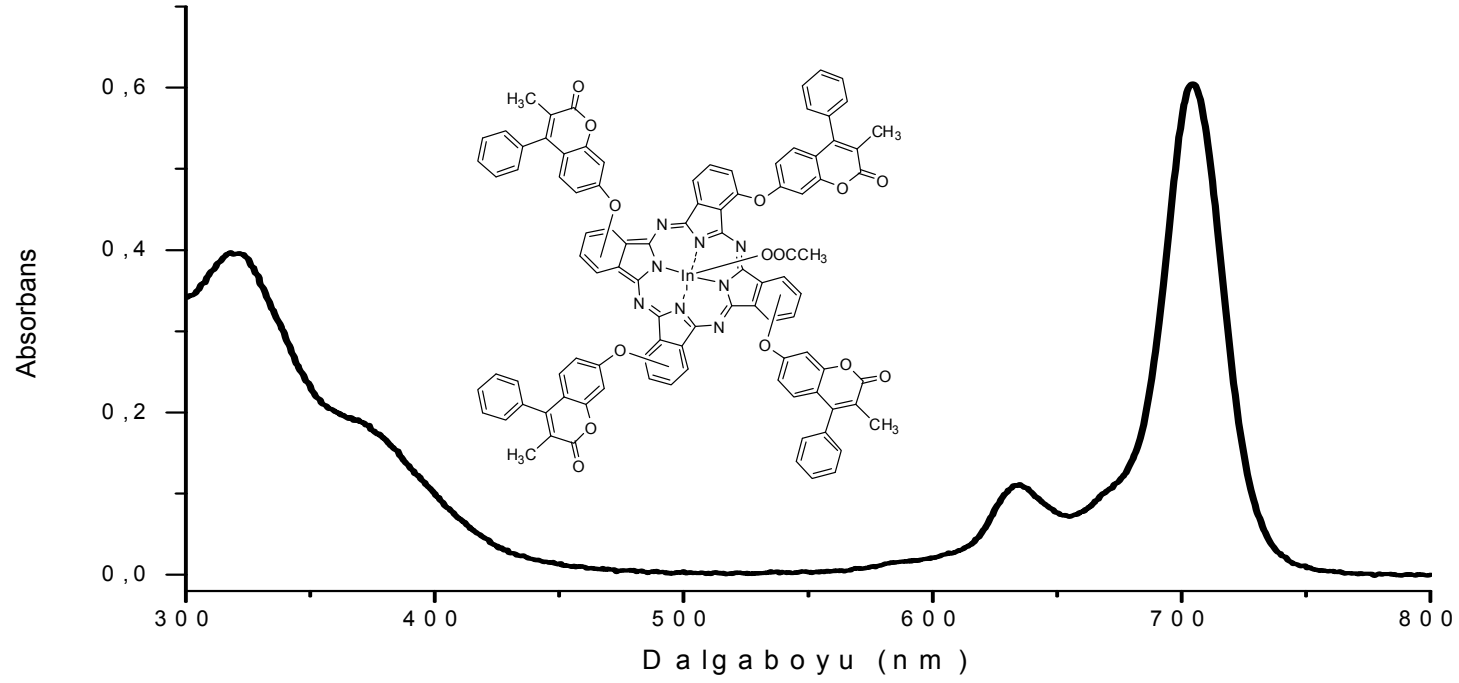
Ek IV-Şekil 52 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



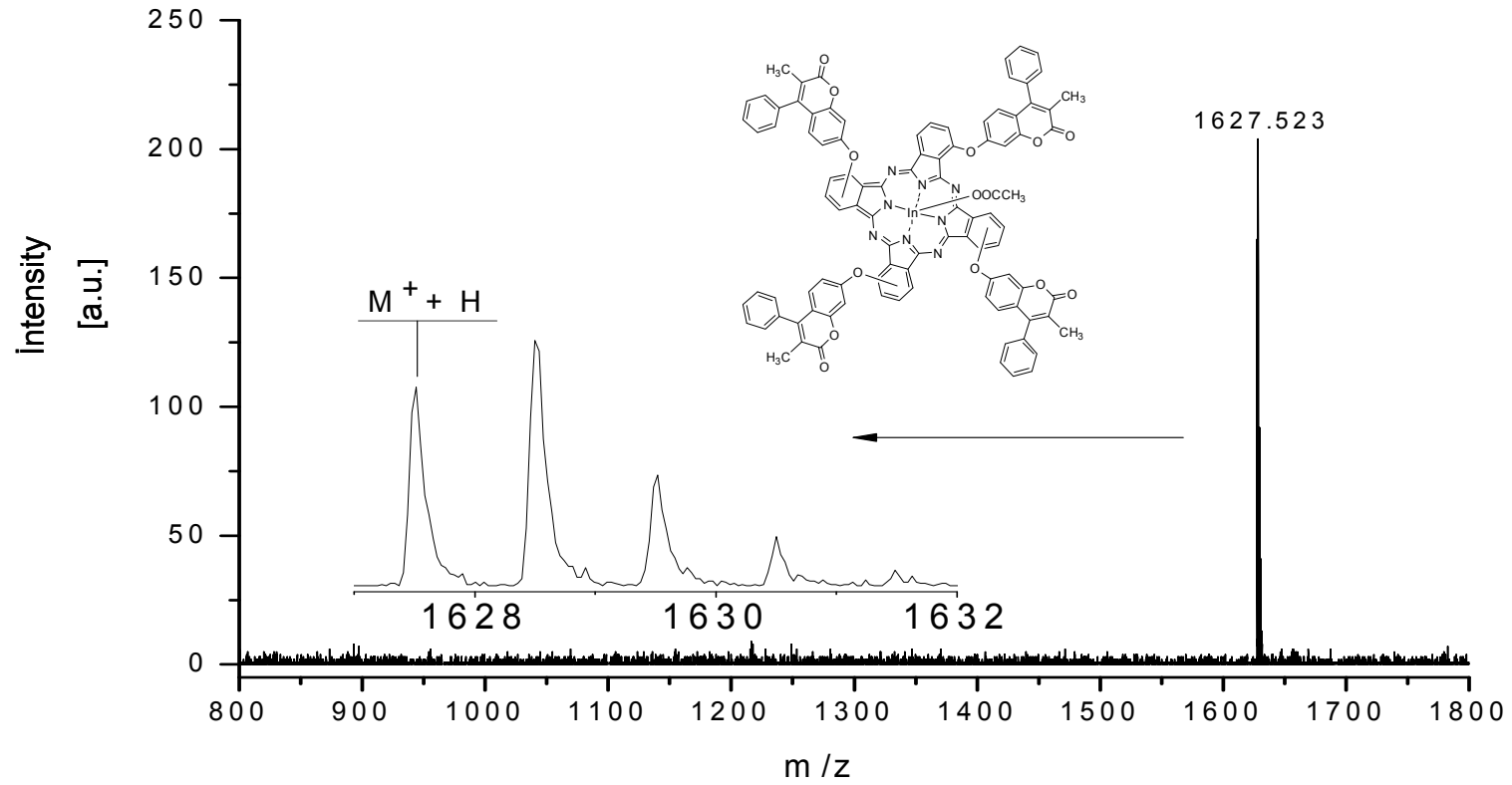
Ek IV-Şekil 53 3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril KütLe Spektrumu



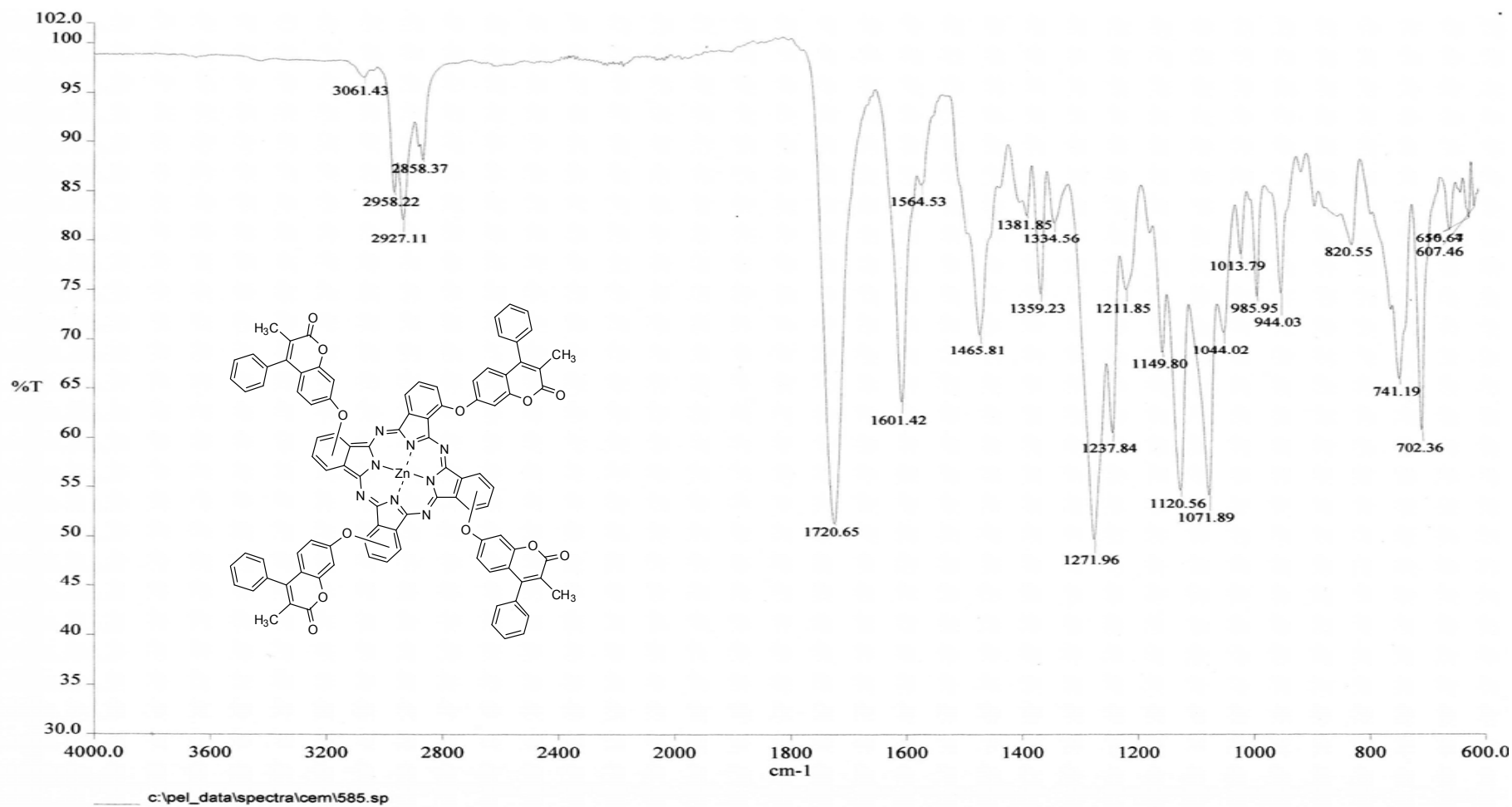
Ek IV-Şekil 55 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin ¹H-NMR Spektrumu



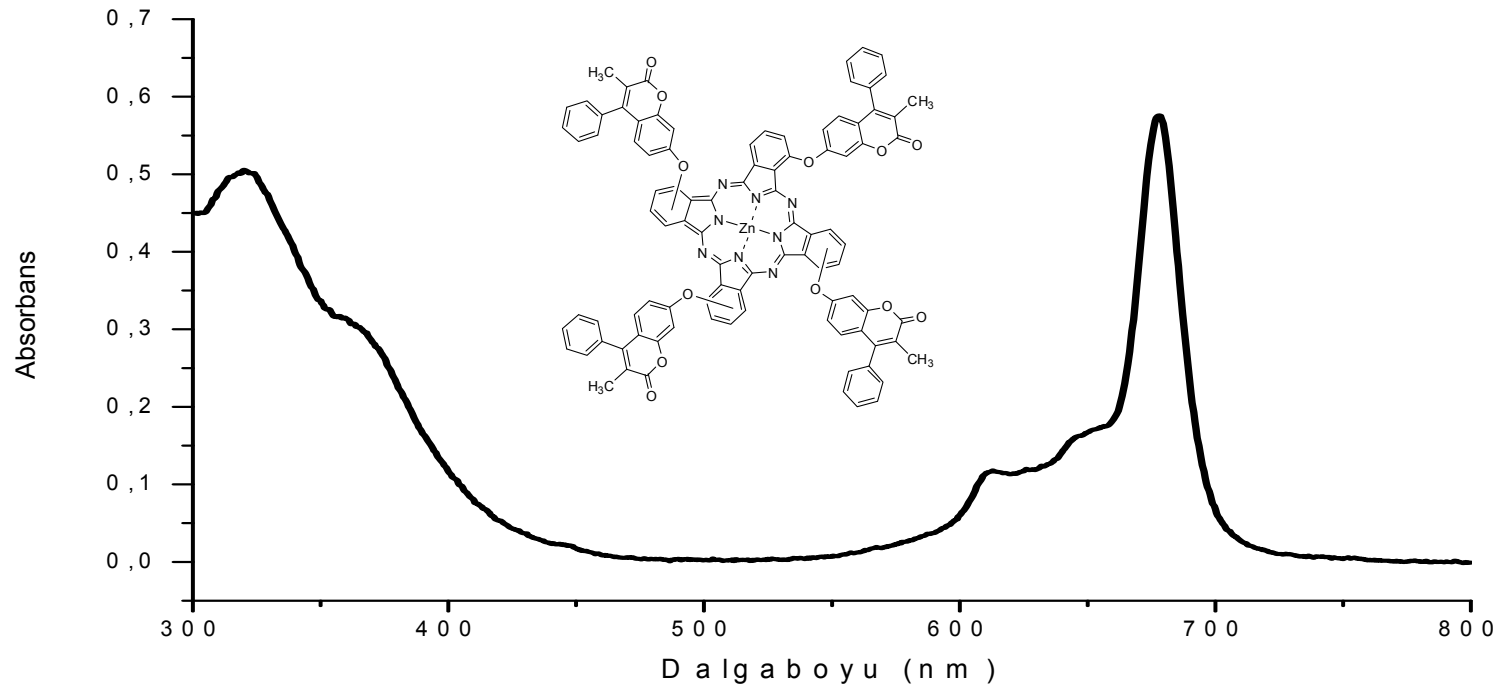
Ek IV-Şekil 56 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



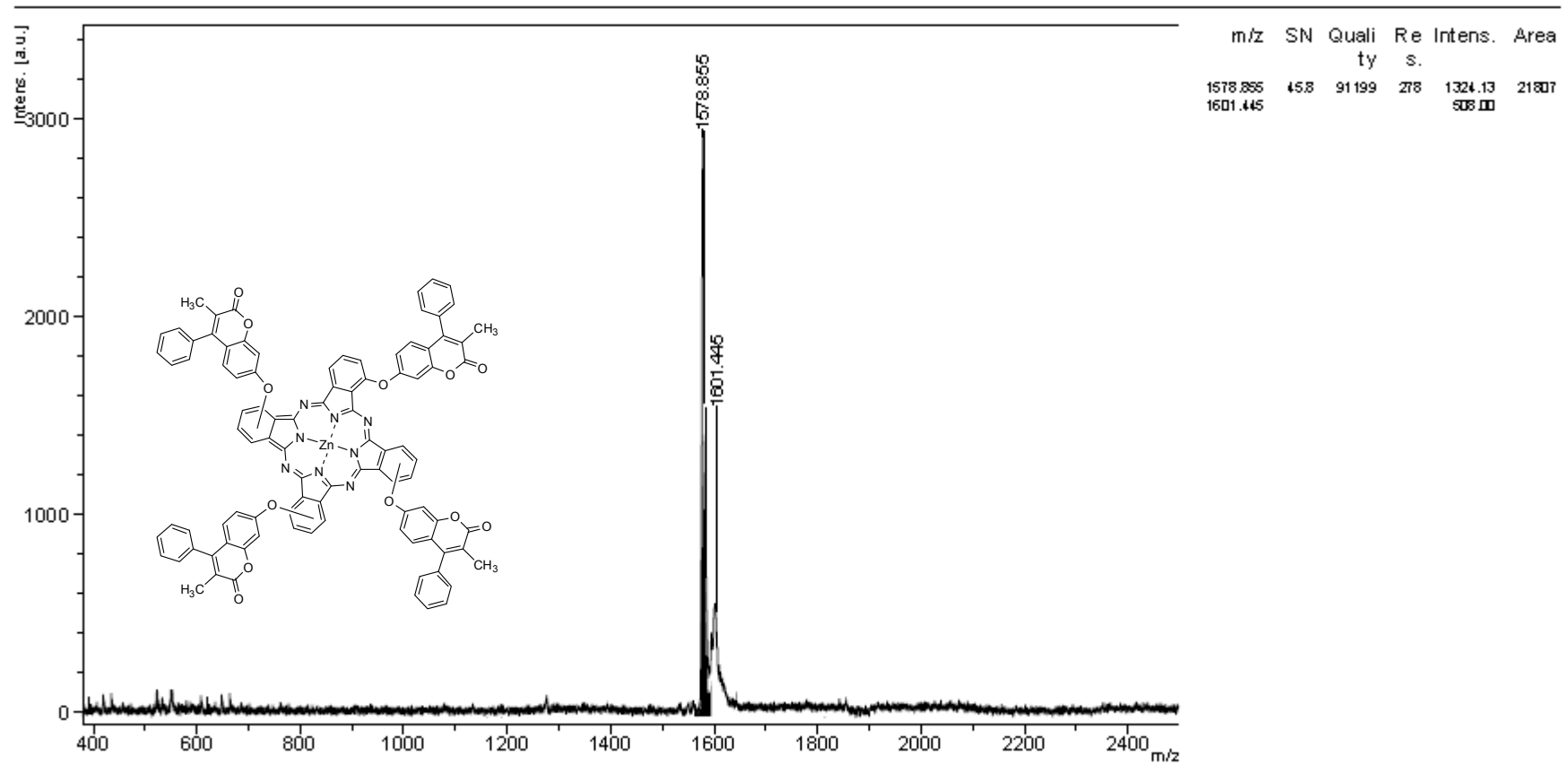
Ek IV-Şekil 57 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



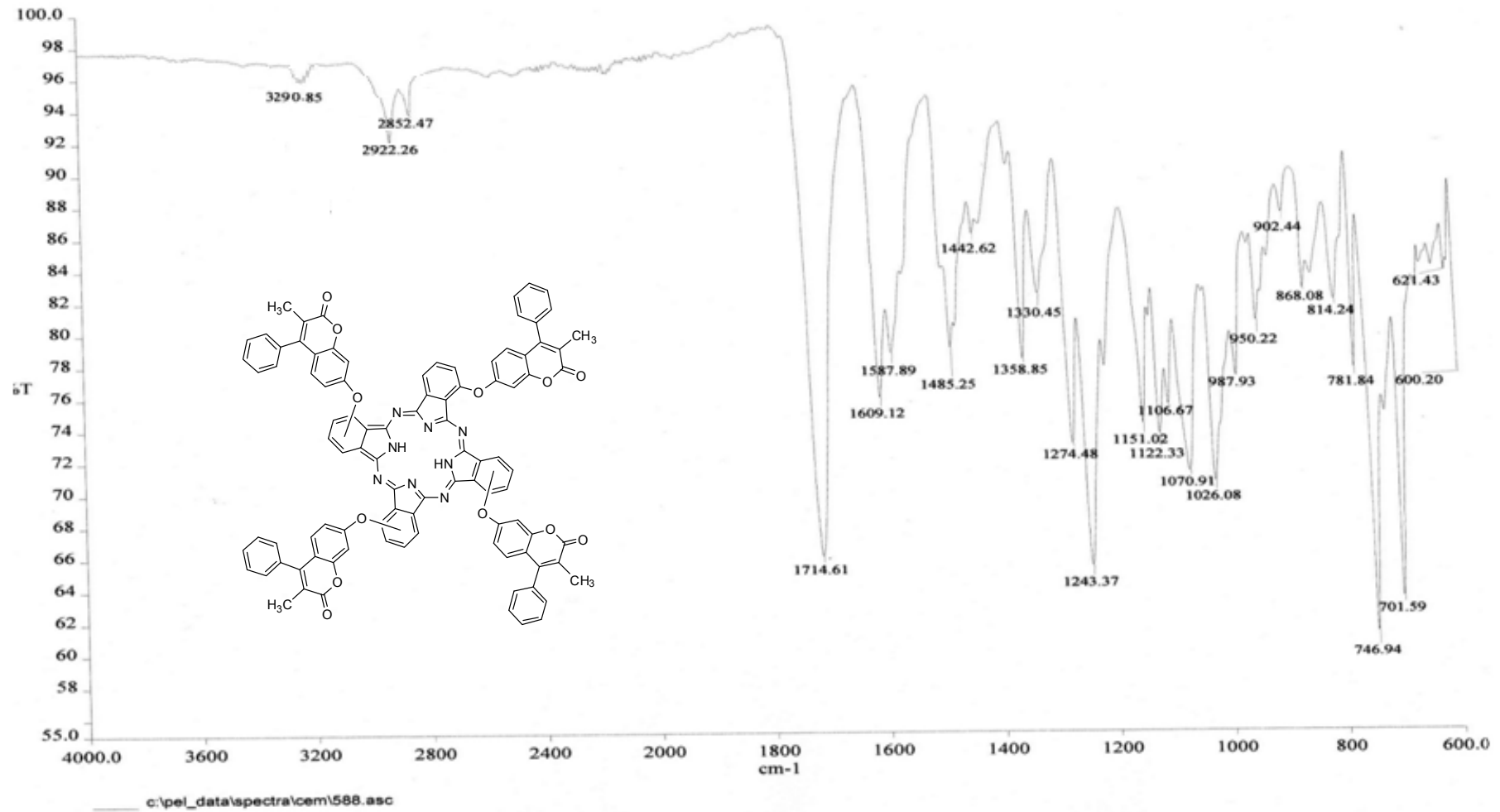
Ek IV-Şekil 58 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



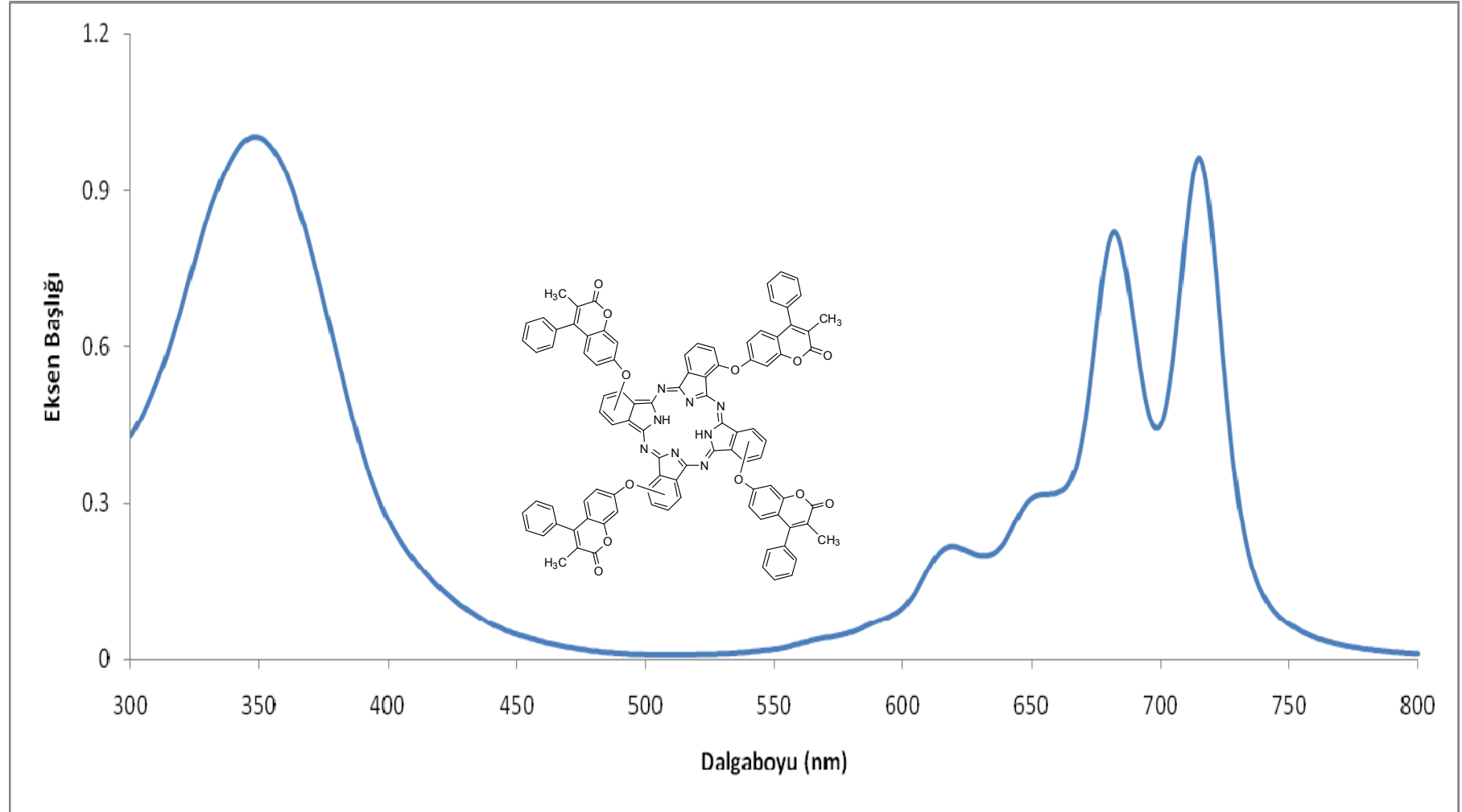
Ek IV-Şekil 59 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



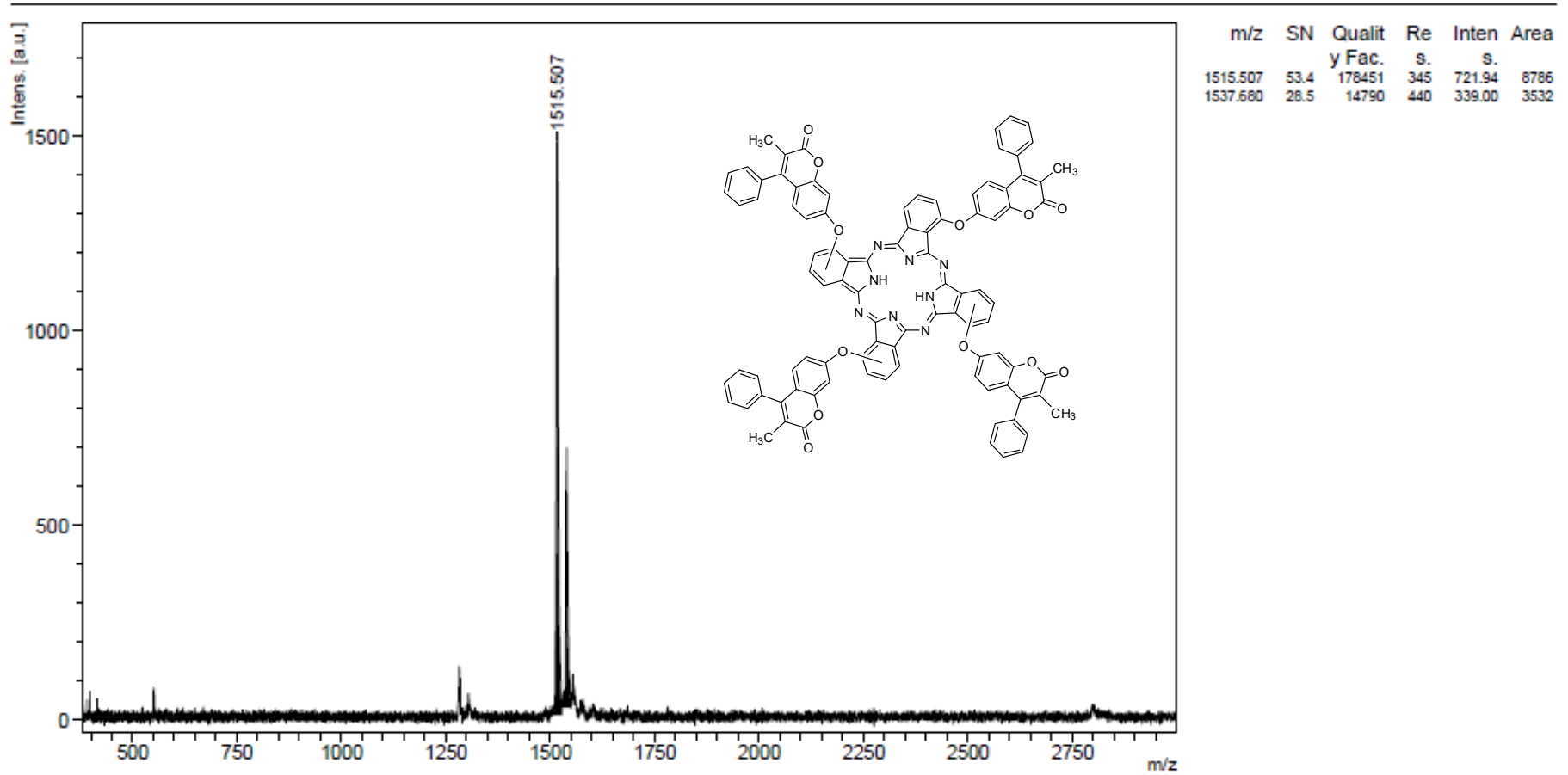
Ek IV-Şekil 60 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]çinko Ftalosiyanin Kütle Spektrumu



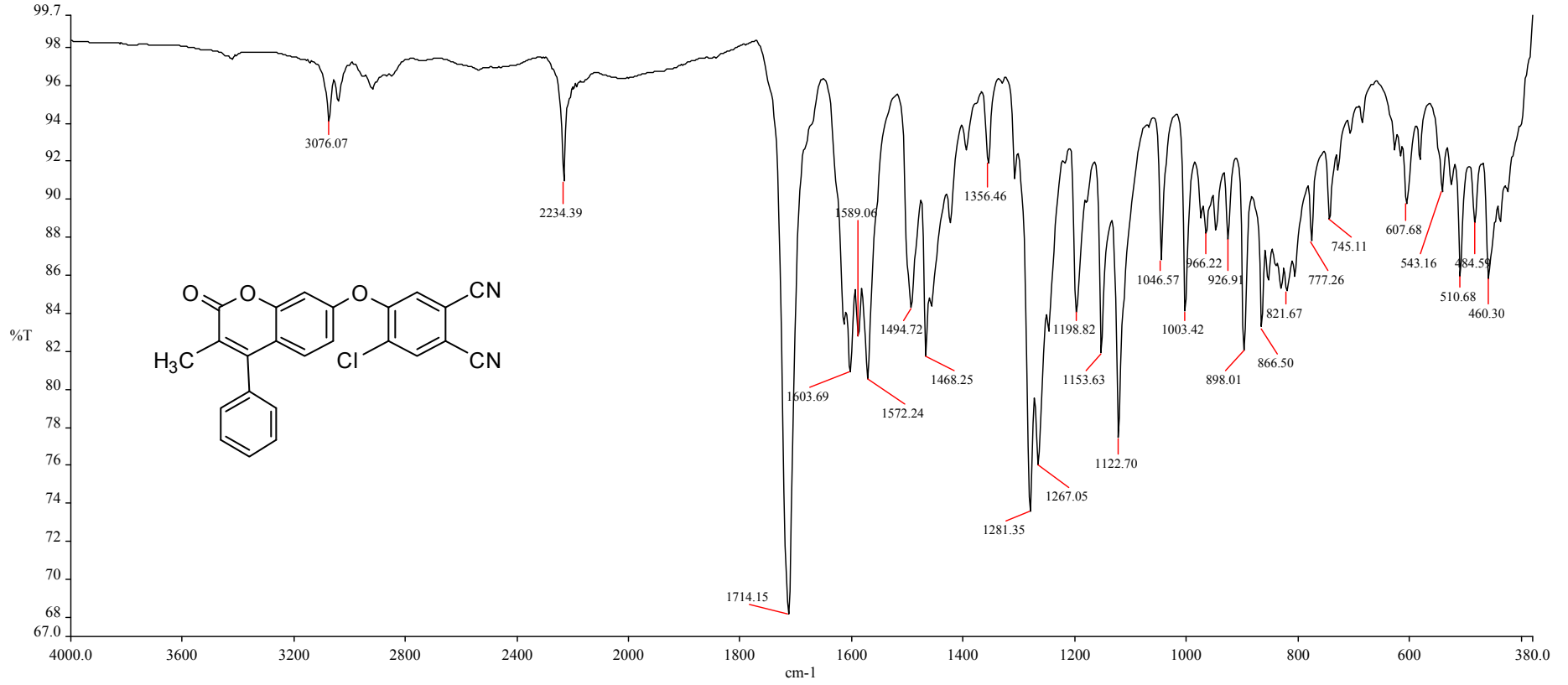
Ek IV-Şekil 61 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



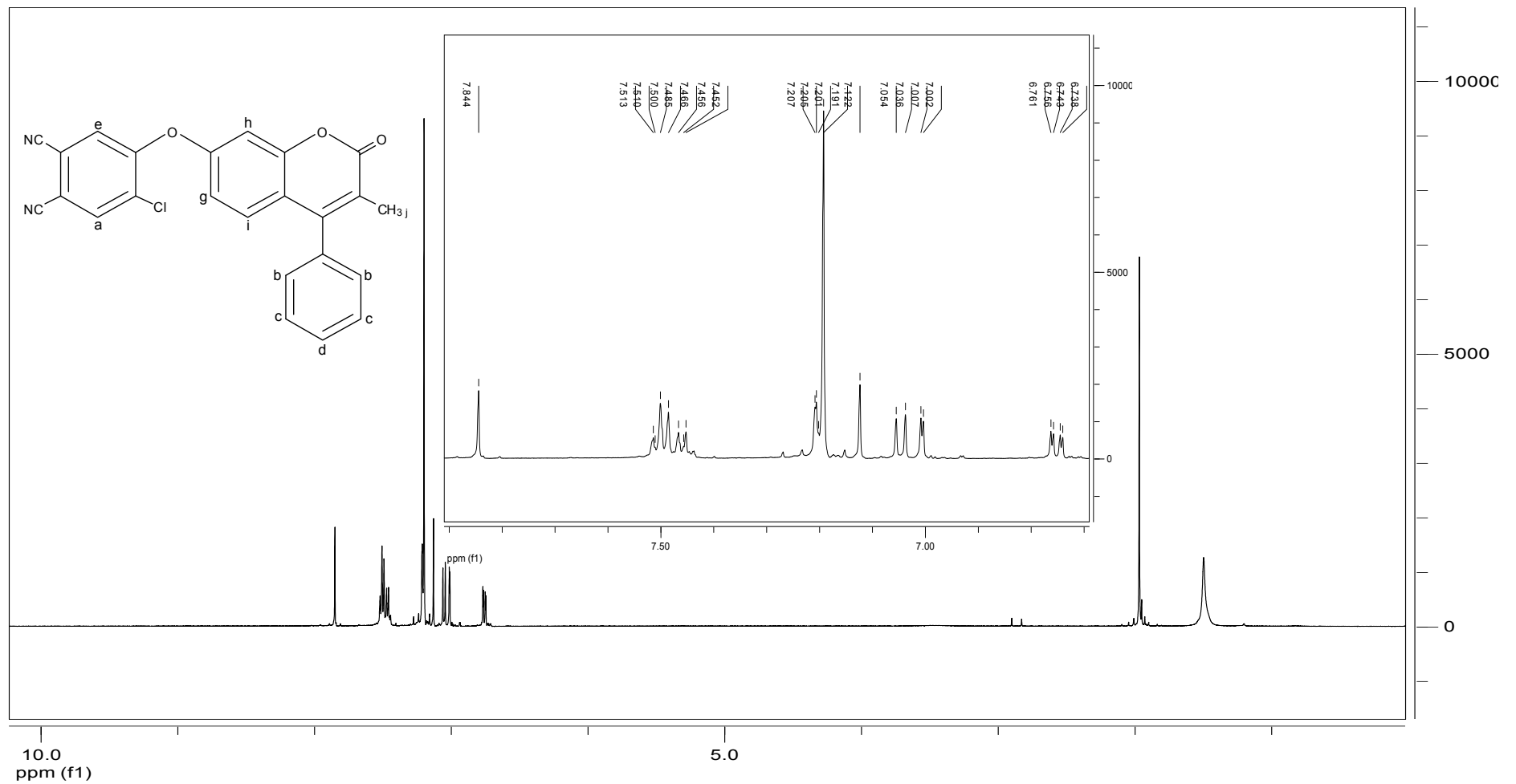
Ek IV-Şekil 62 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



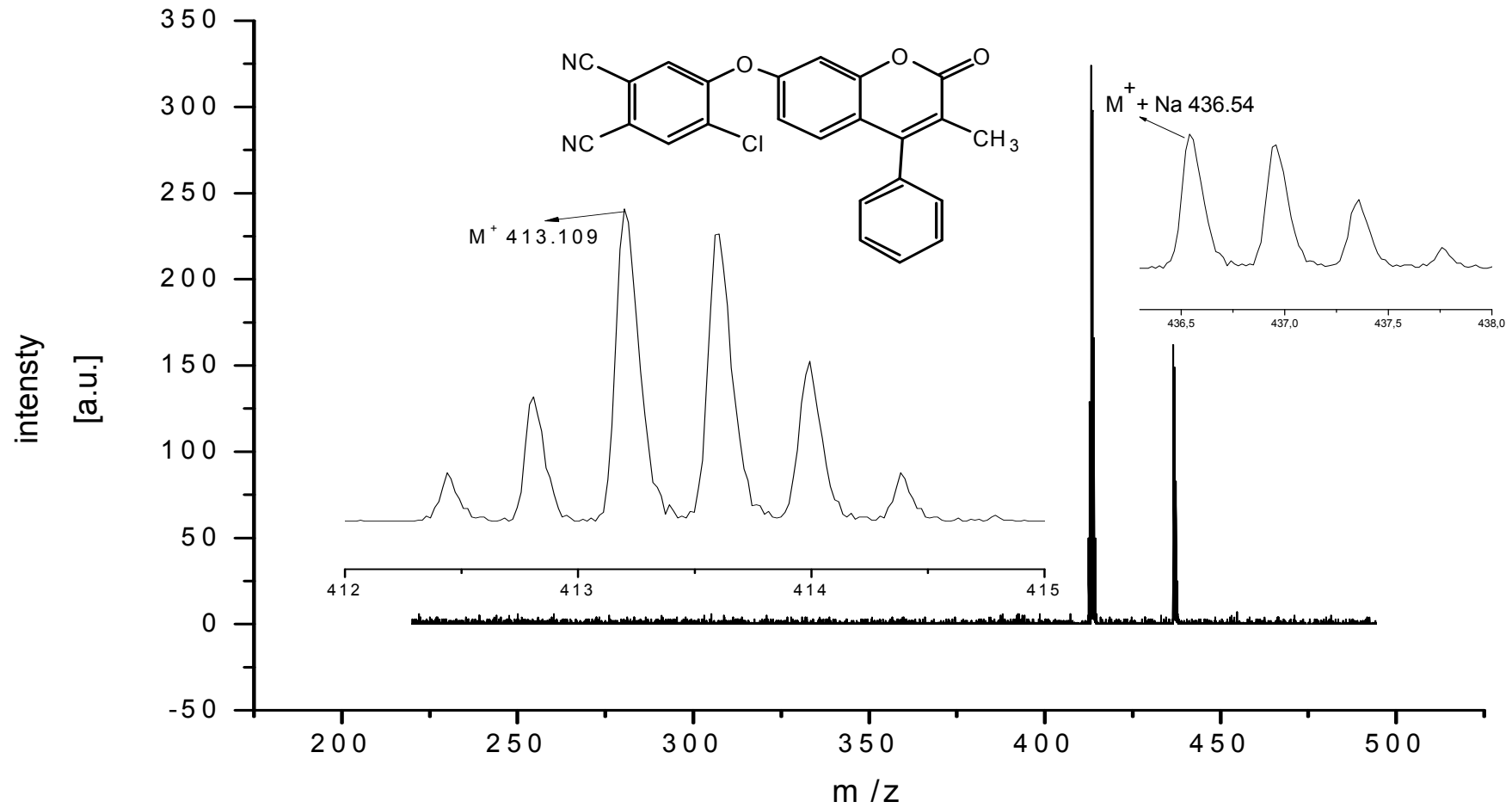
Ek IV-Şekil 63 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[3-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



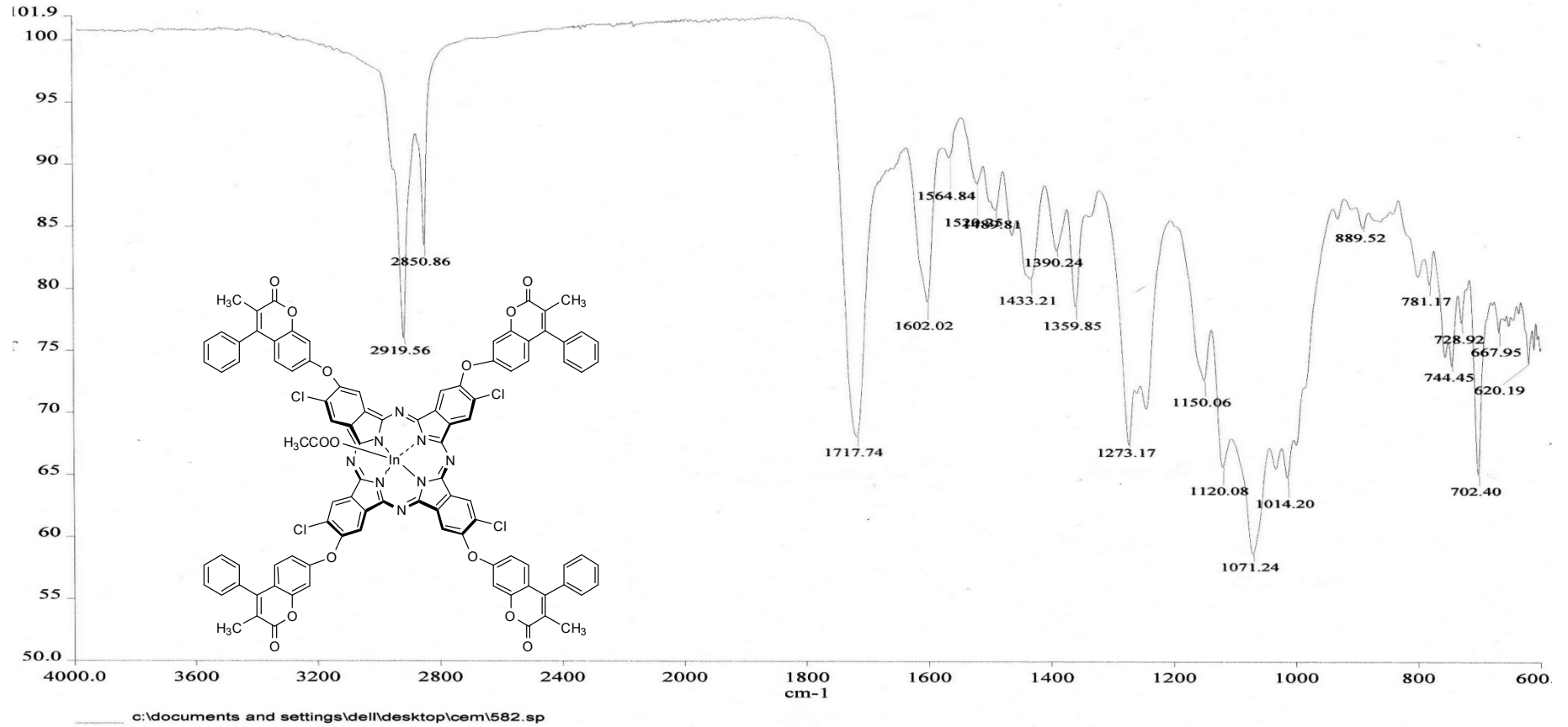
Ek IV-Şekil 64 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



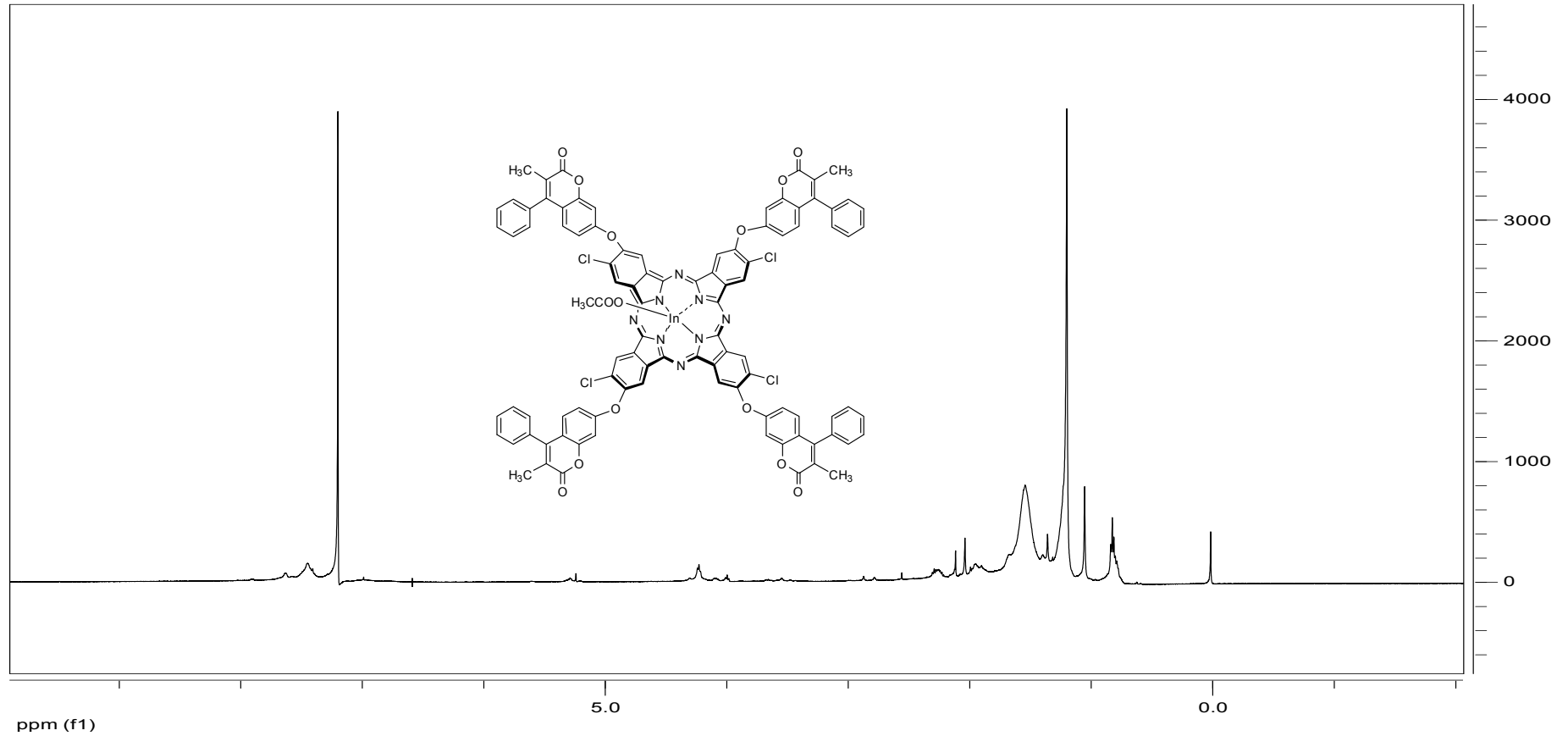
Ek IV-Şekil 65 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



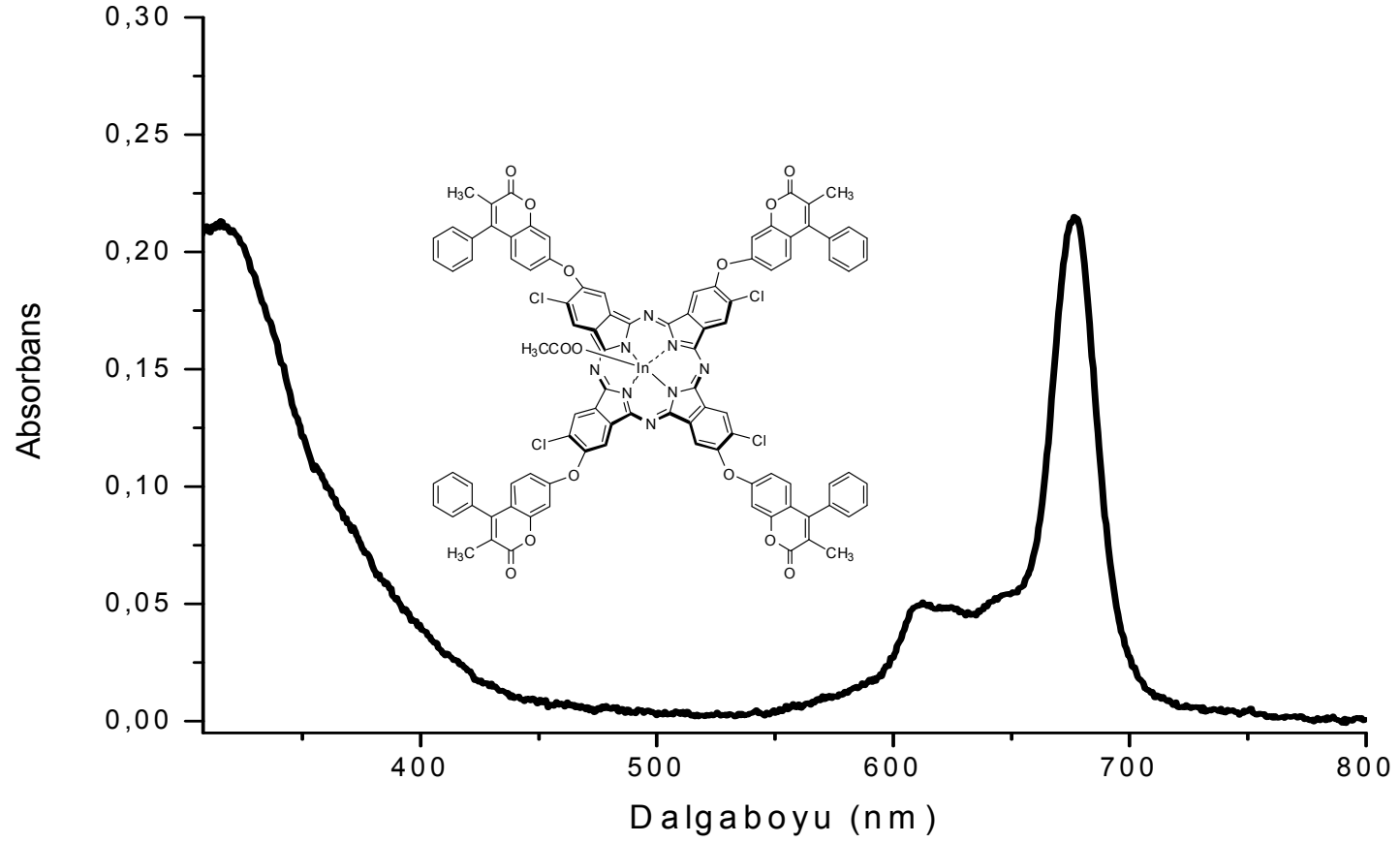
Ek IV-Şekil 66 4-kloro-5-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Kütle Spektrumu



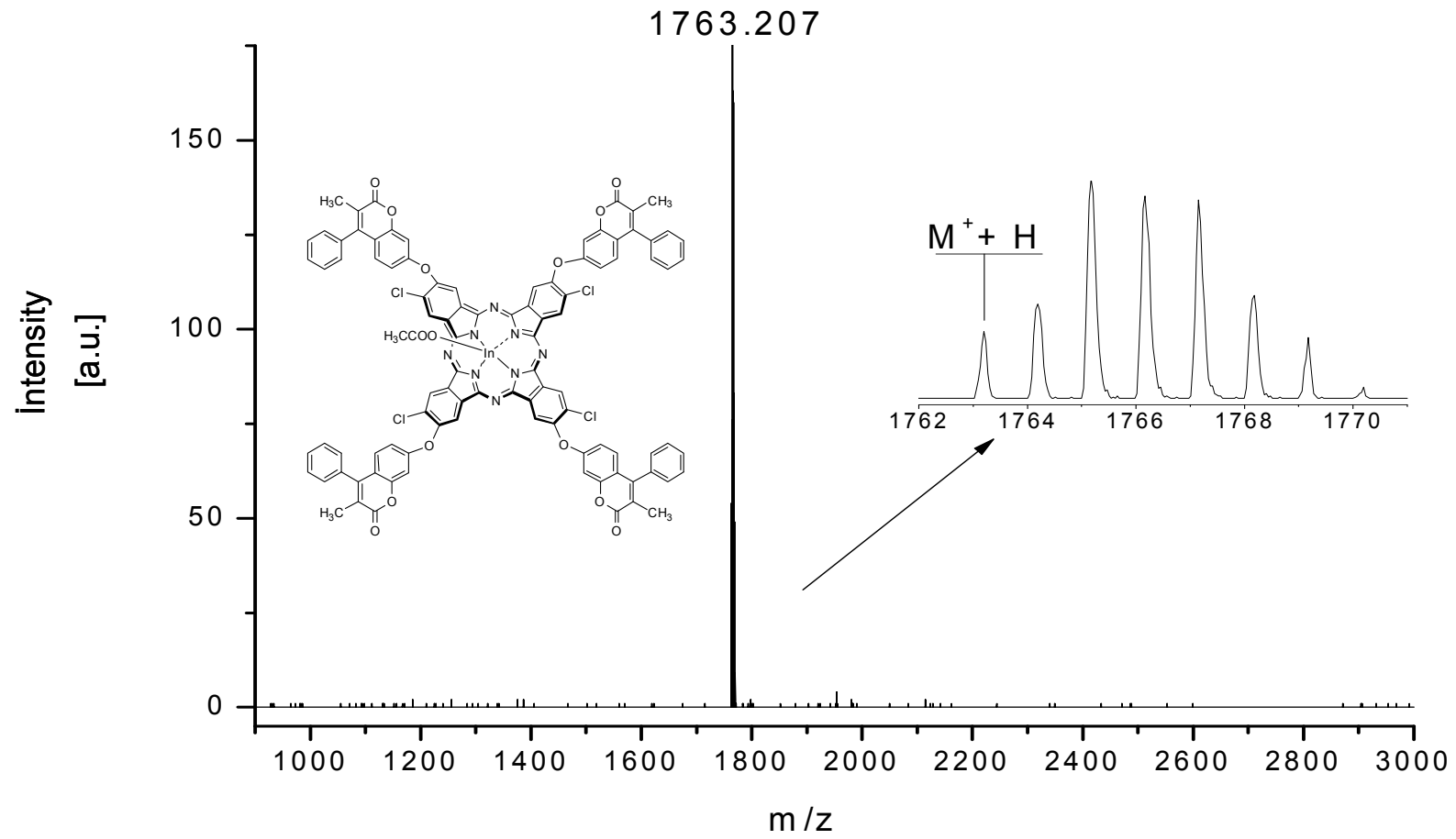
Ek IV-Şekil 67 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



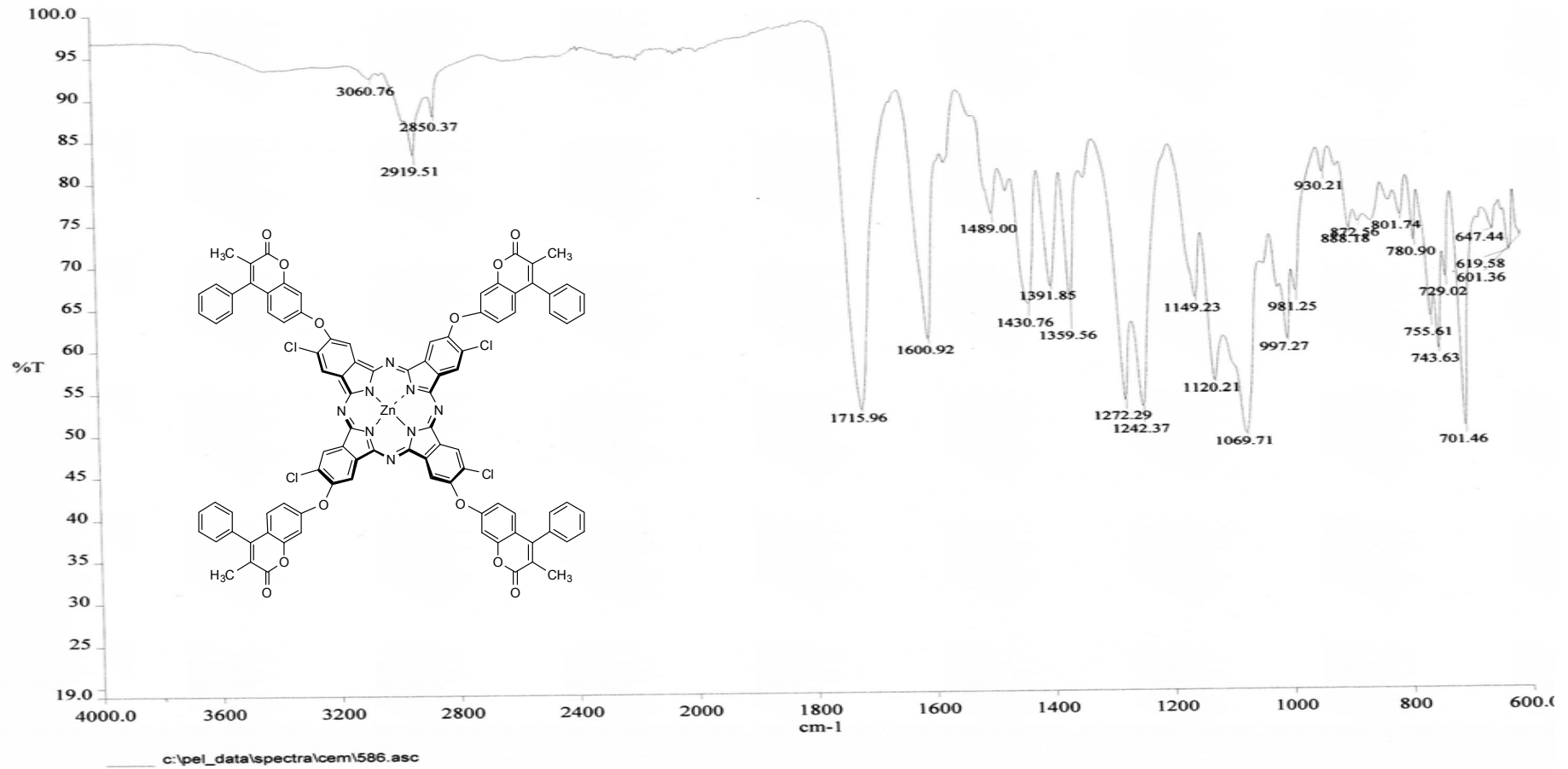
Ek IV-Şekil 68 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin
¹H-NMR Spektrumu



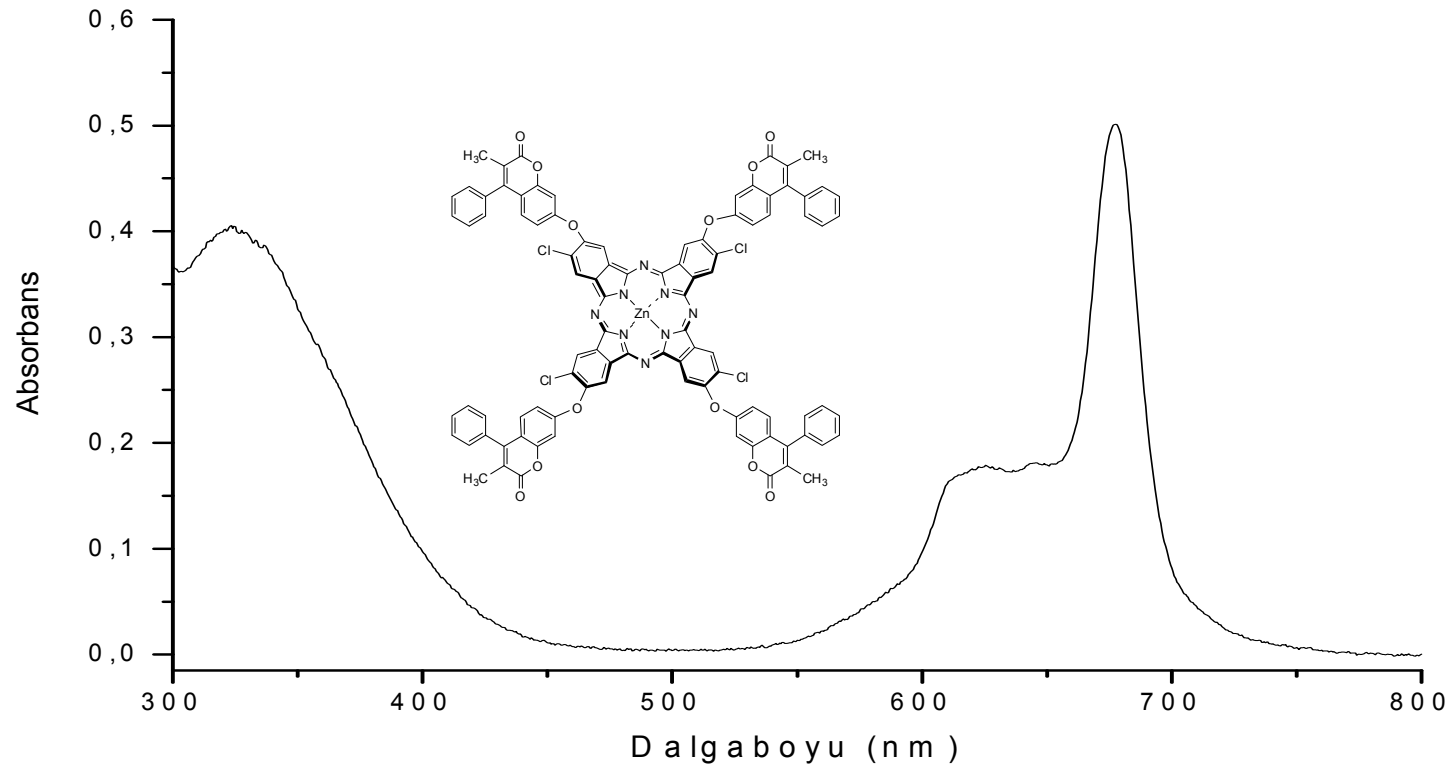
Ek IV-Şekil 69 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



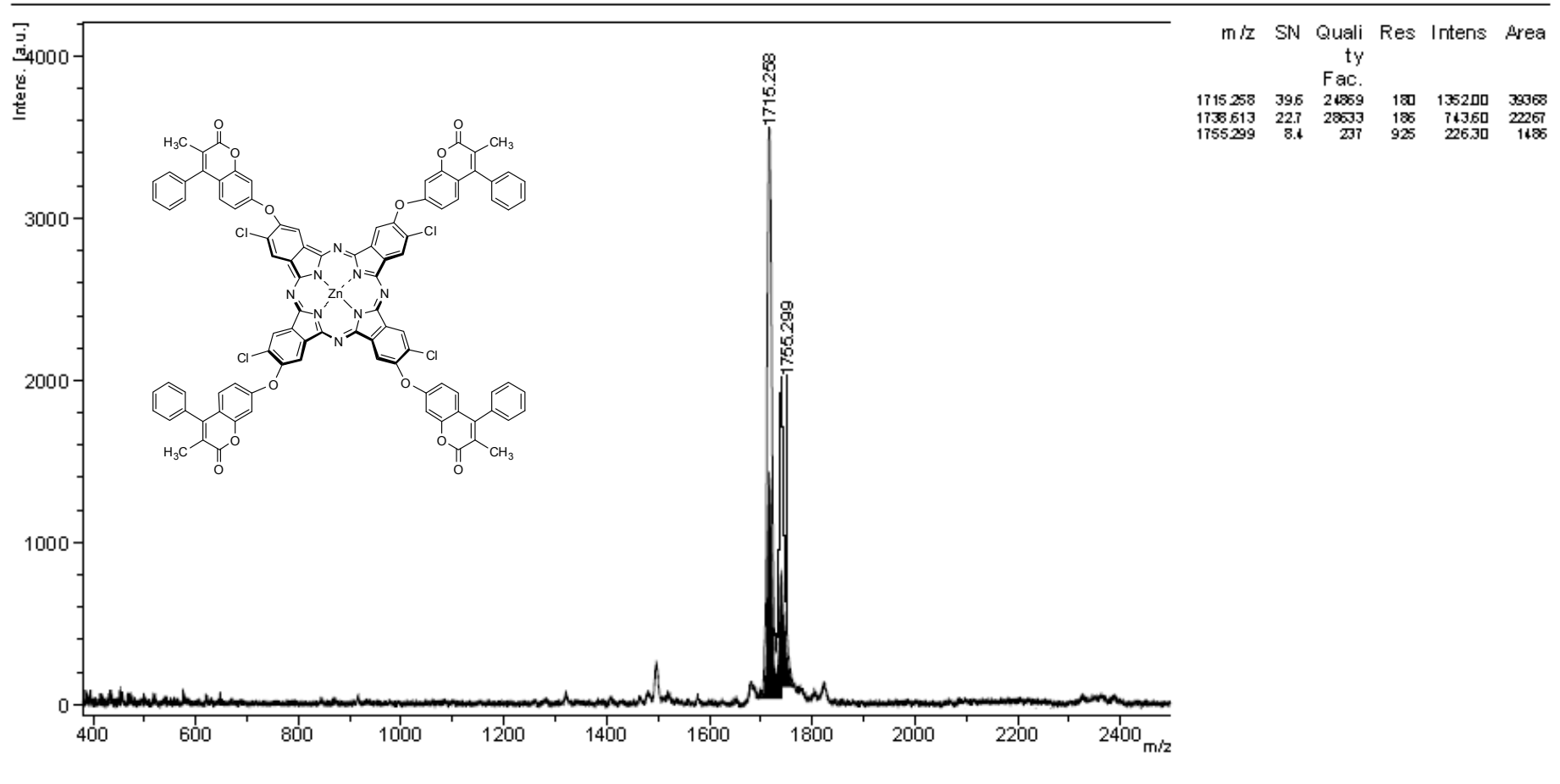
Ek IV-Şekil 70 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



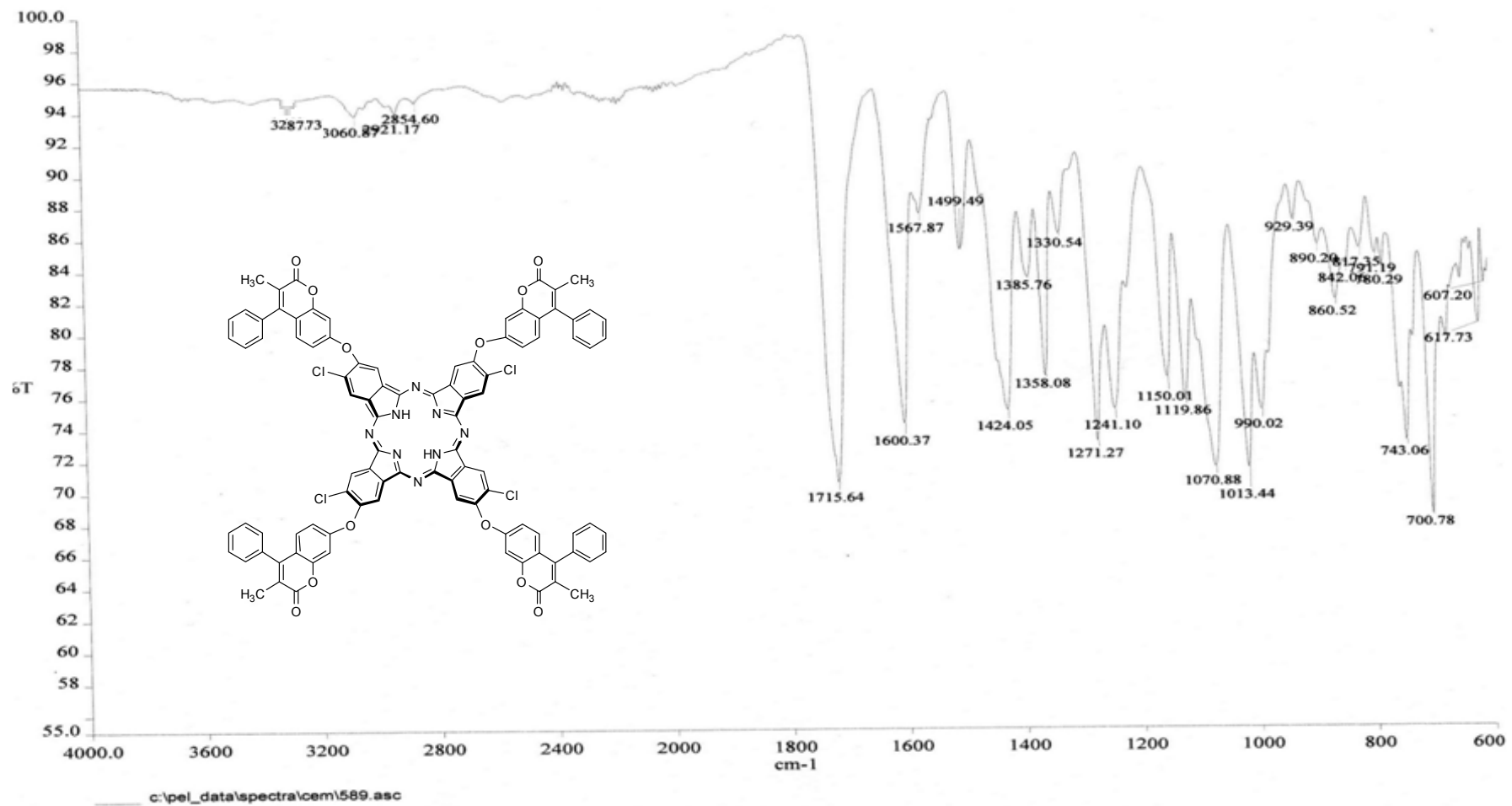
Ek IV-Şekil 71 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



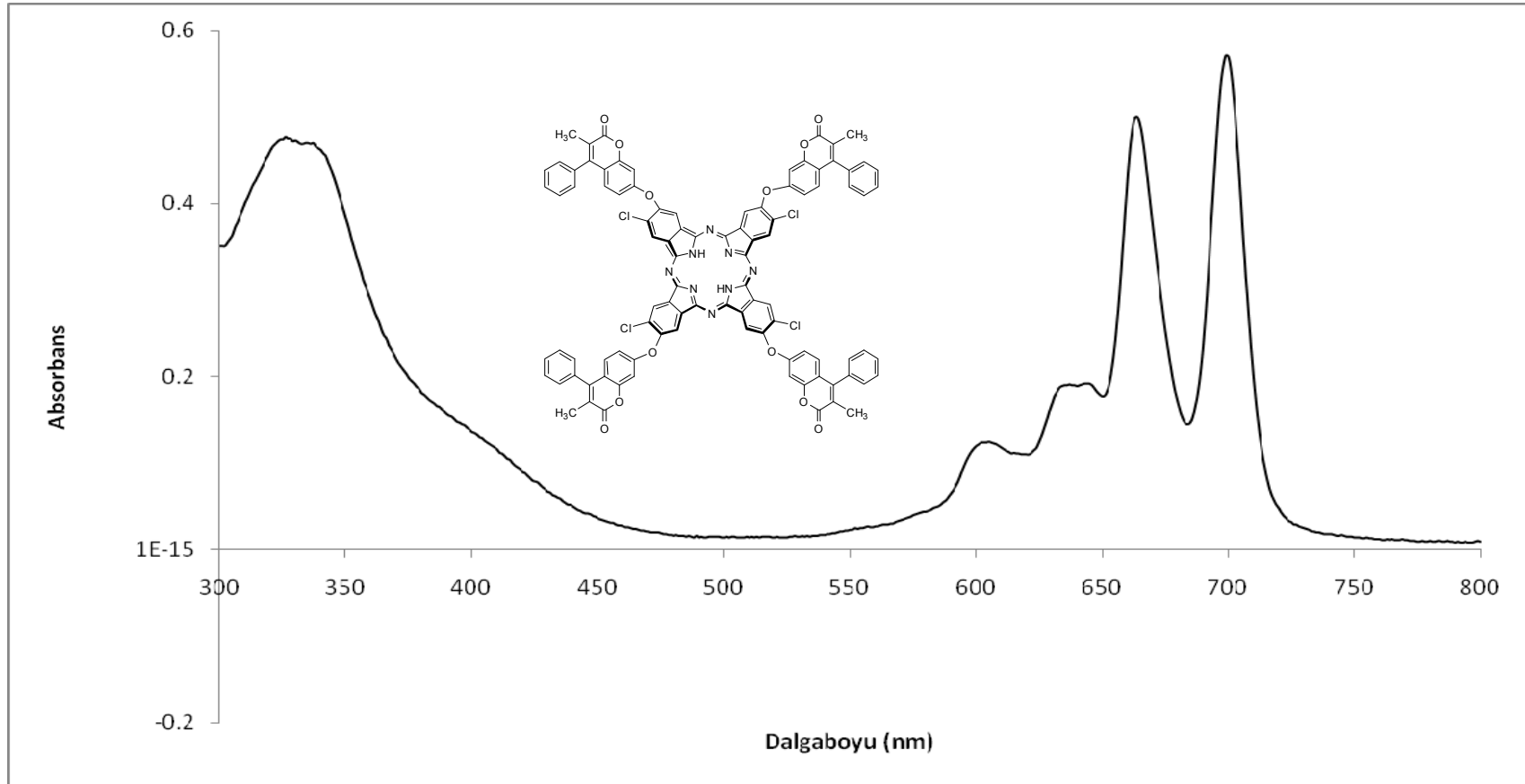
Ek IV-Şekil 72 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



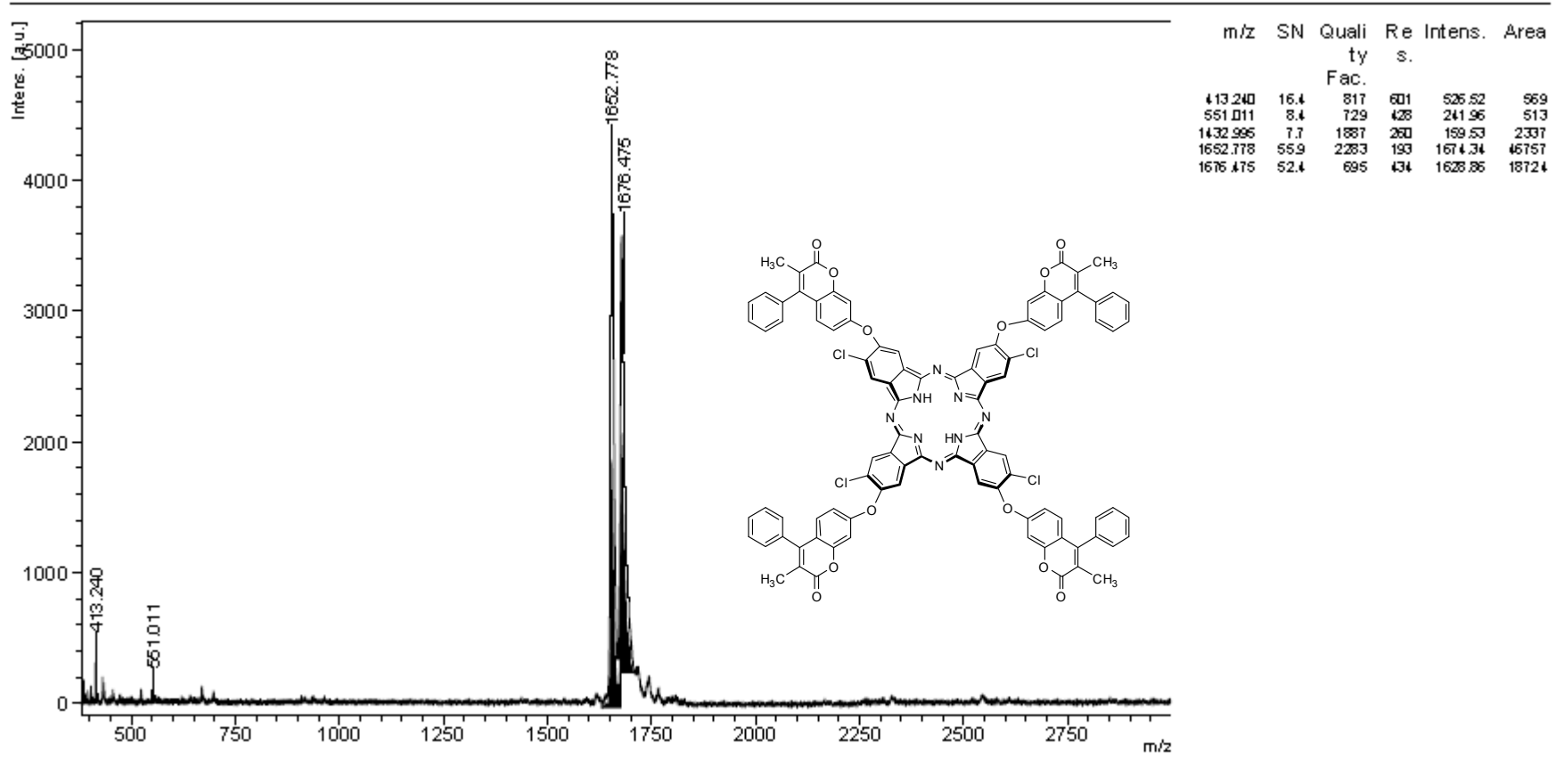
Ek IV-Şekil 73 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]çinko Ftalosiyani Kütlesi Spektromu



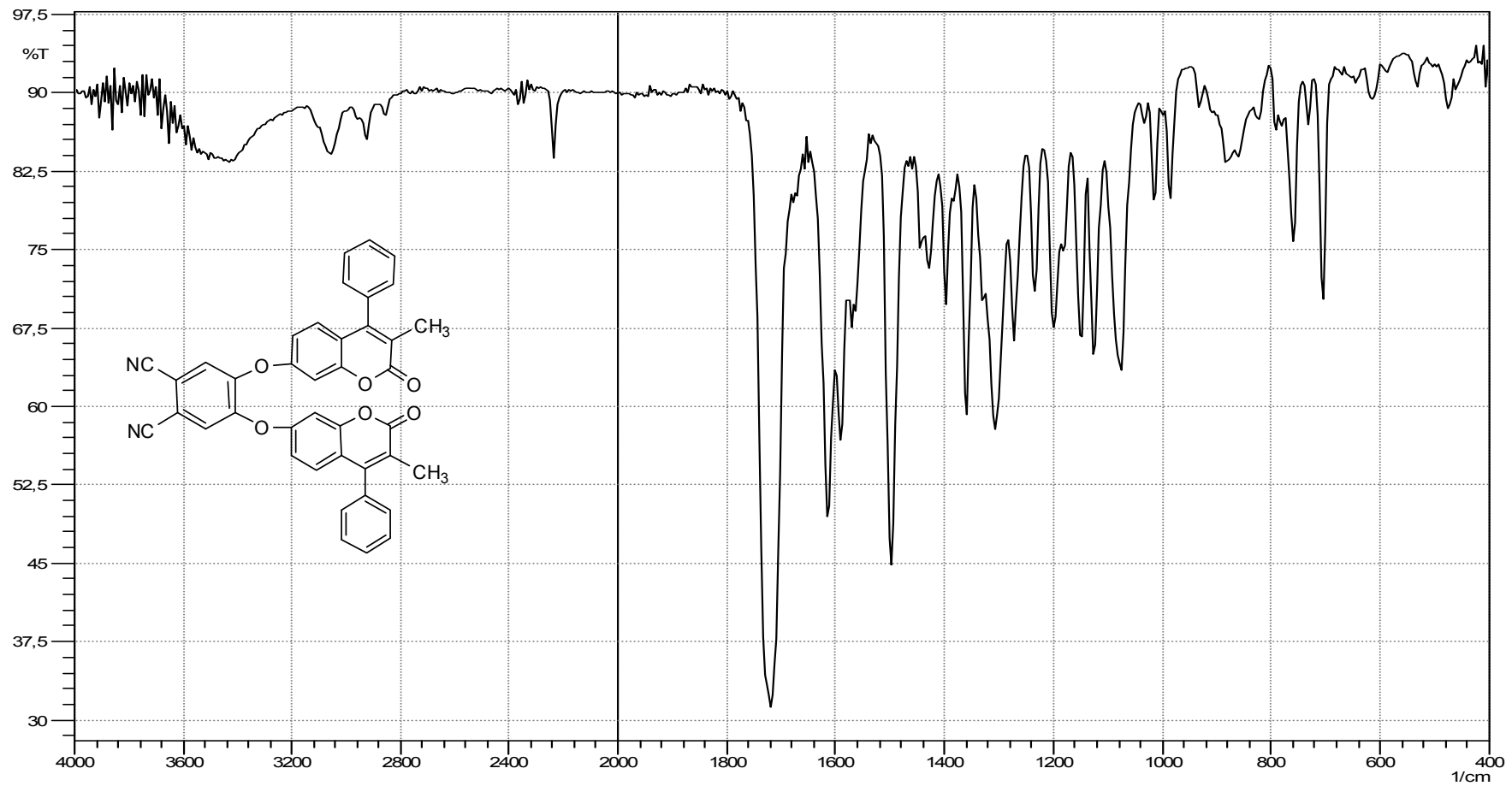
Ek IV-Şekil 74 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]metalsiz Falosiyenin FT-IR Spektrumu



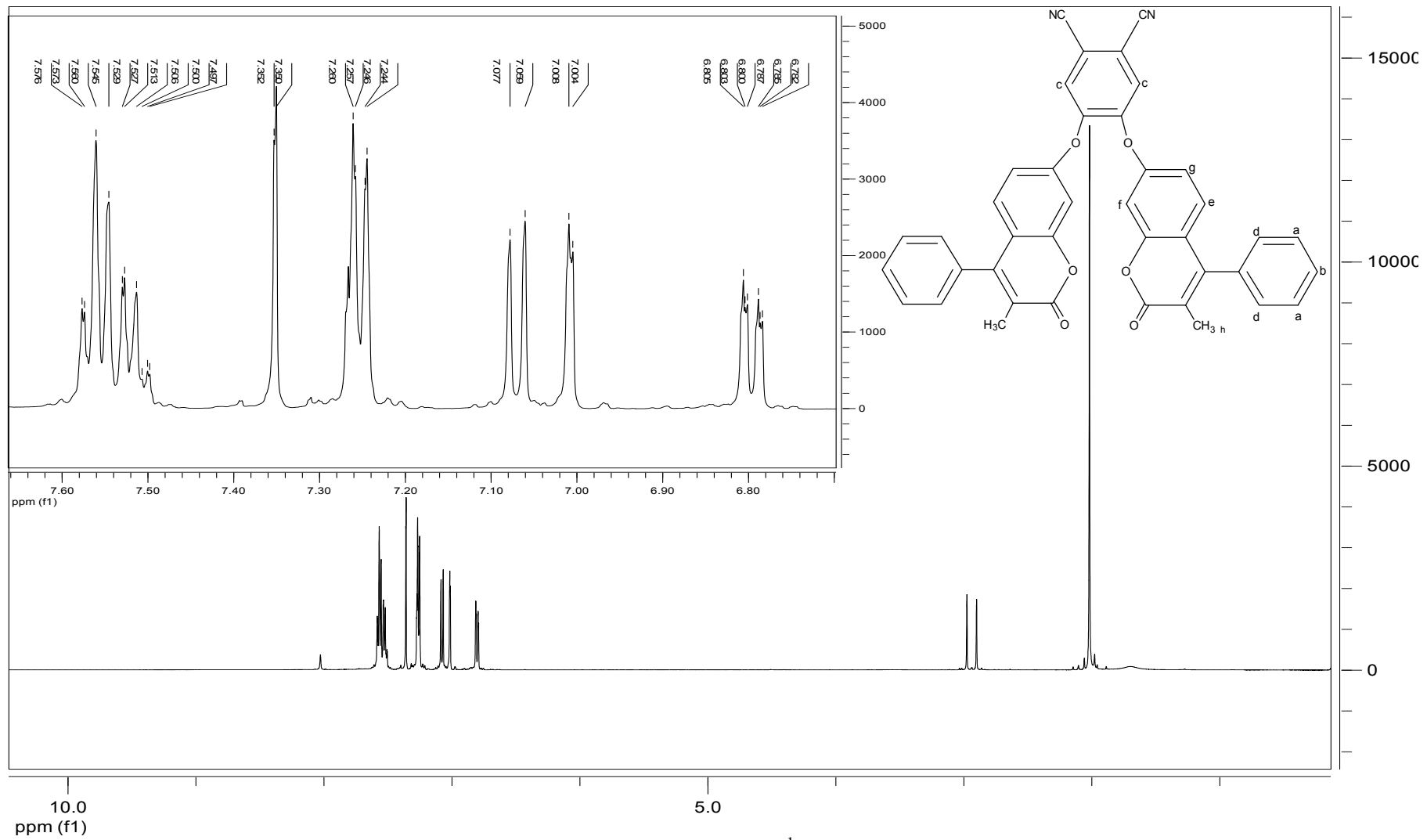
Ek IV-Şekil 75 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



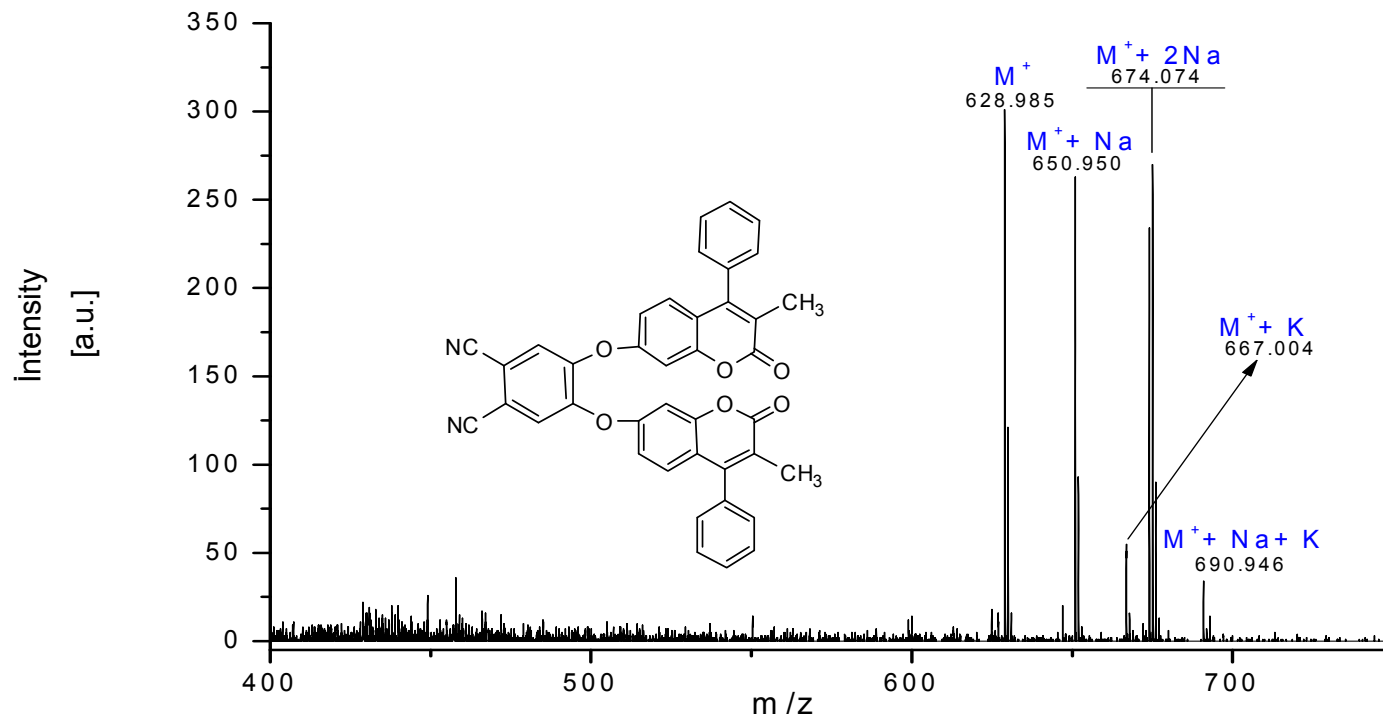
Ek IV-Şekil 76 Tetrakis[2,9,16,23-(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)-3,10,17,24-kloro]Metalsiz Ftalosiyenin Kütlesi Spektromu



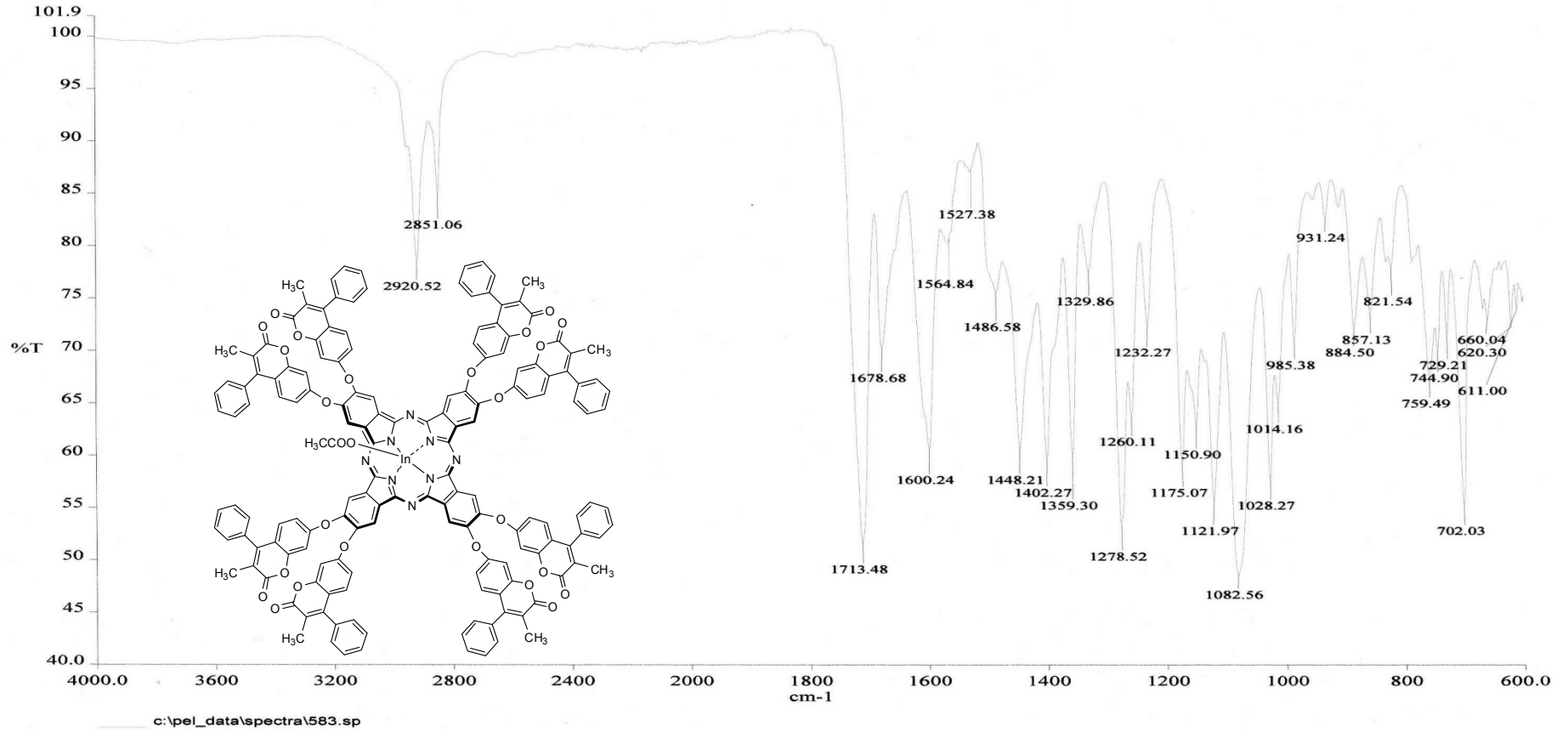
Ek IV-Şekil 77 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



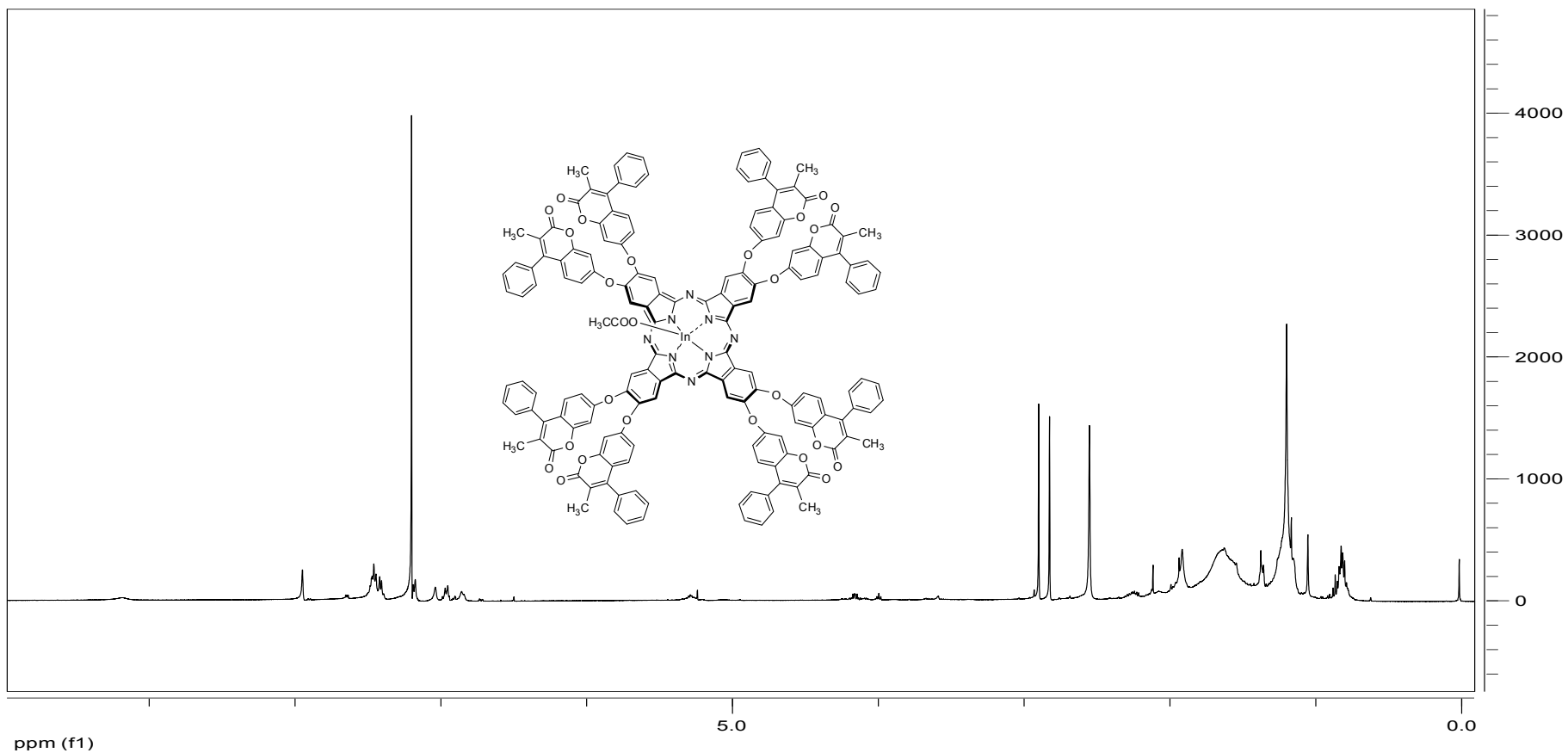
Ek IV-Şekil 78 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



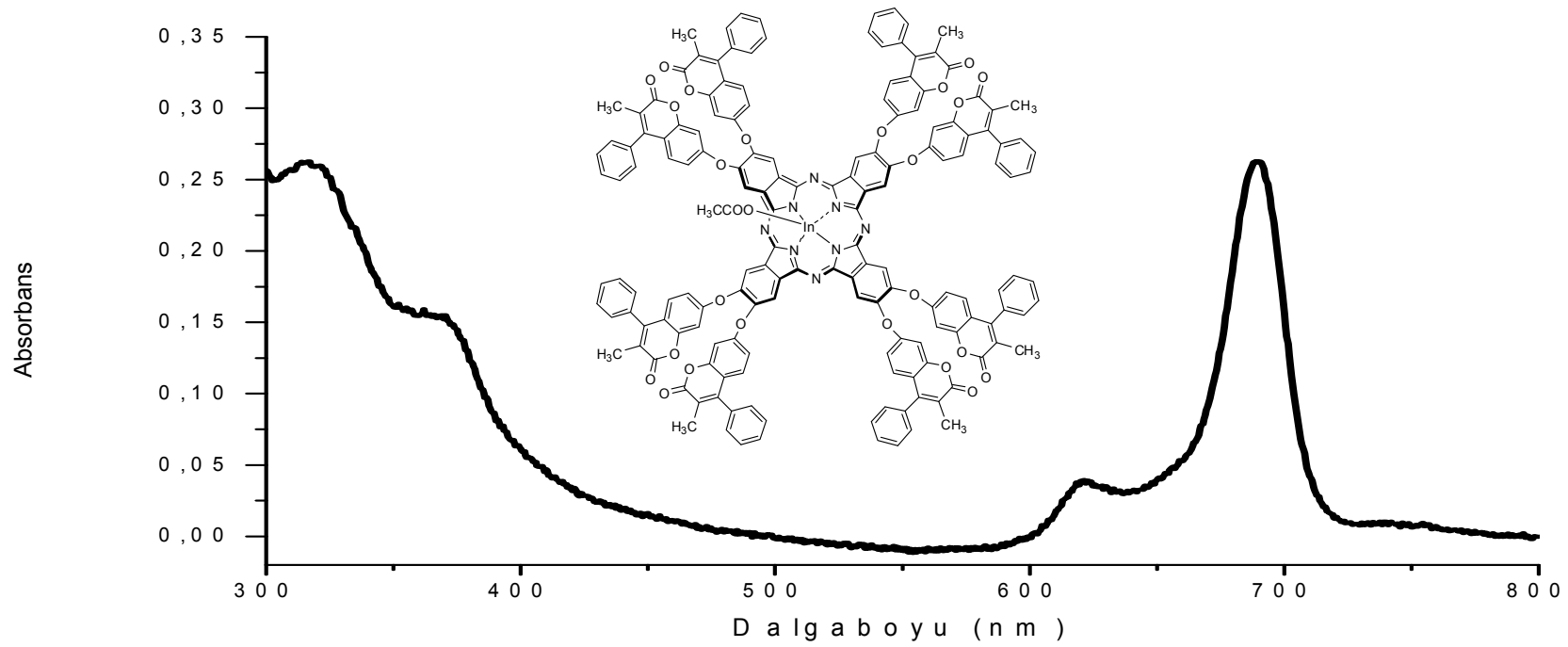
Ek IV- Şekil 79 4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Kütle Spektrogramı



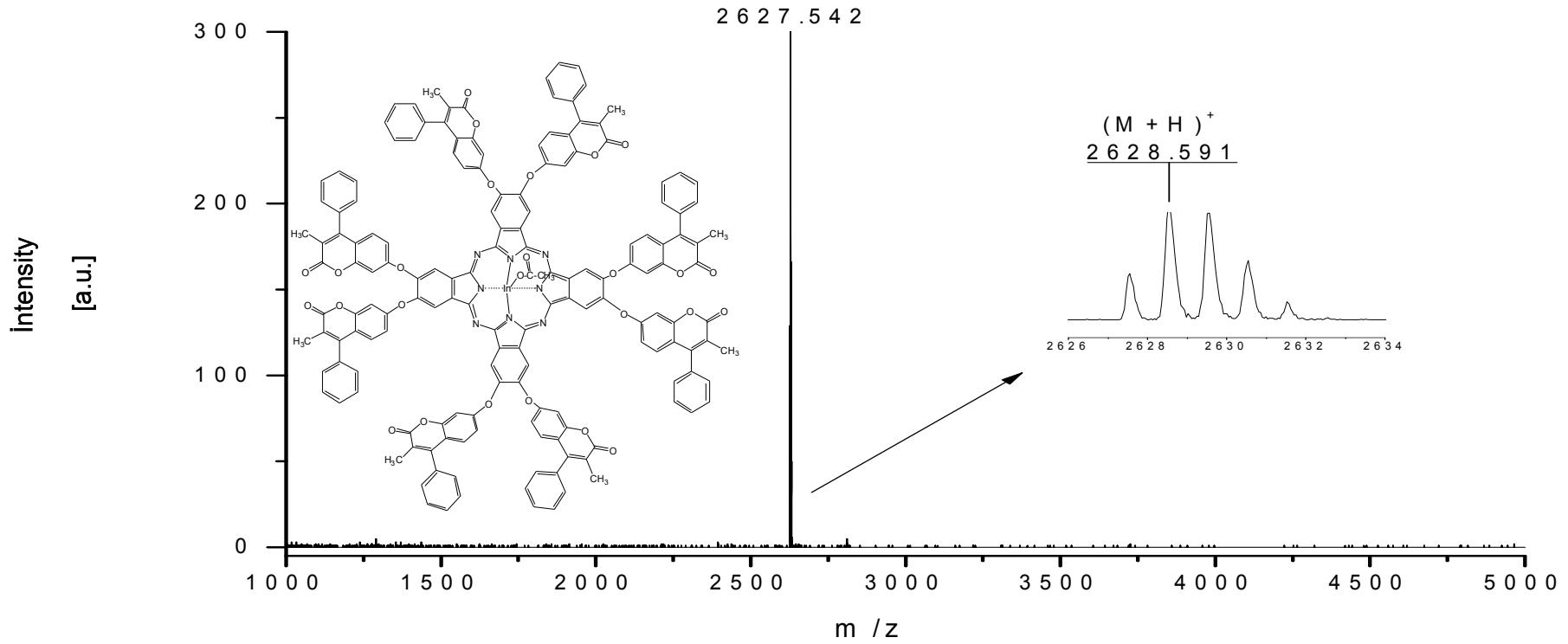
Ek IV-Şekil 80 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



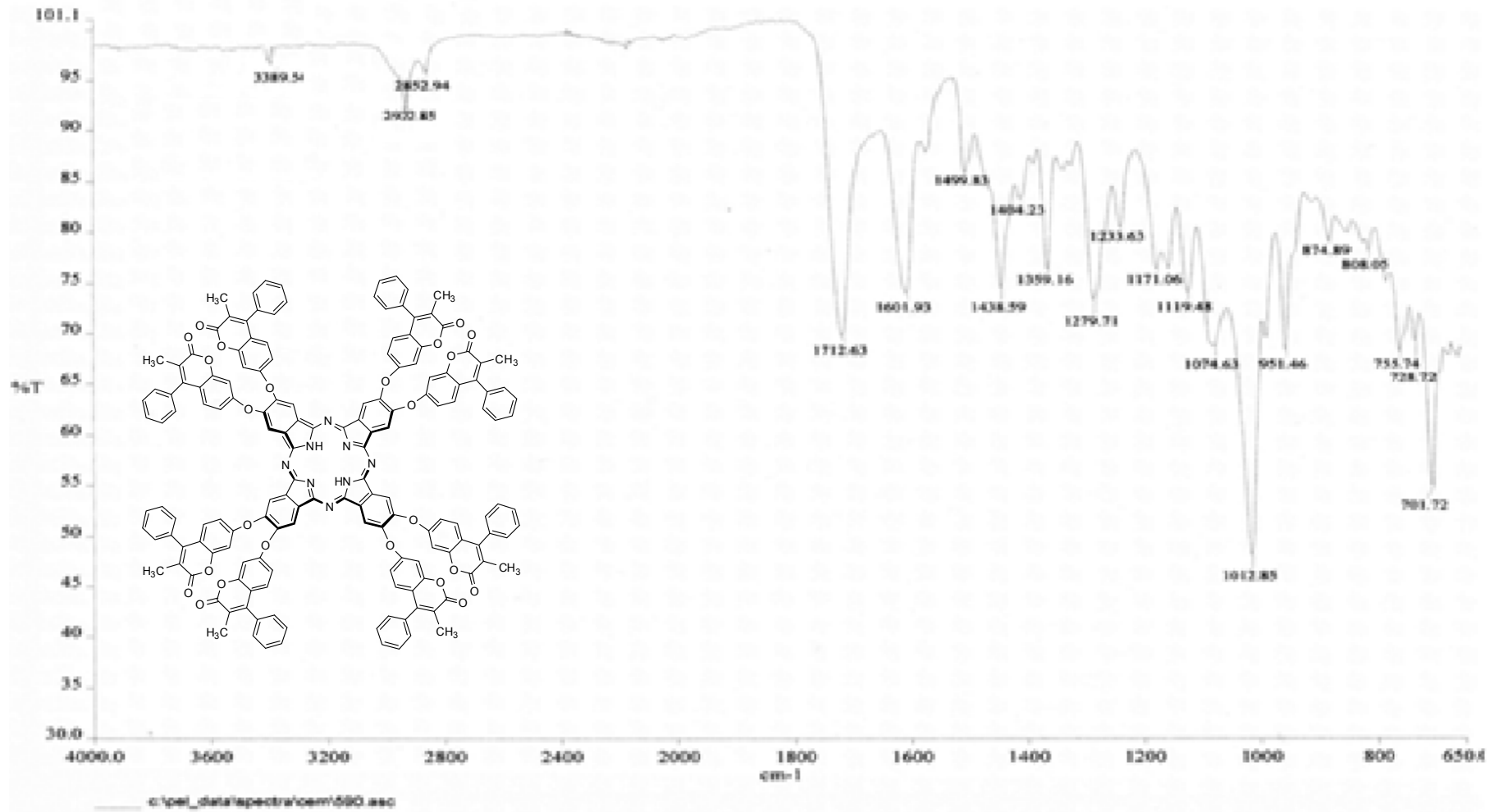
Ek IV-Şekil 81 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin
¹H-NMR Spektrumu



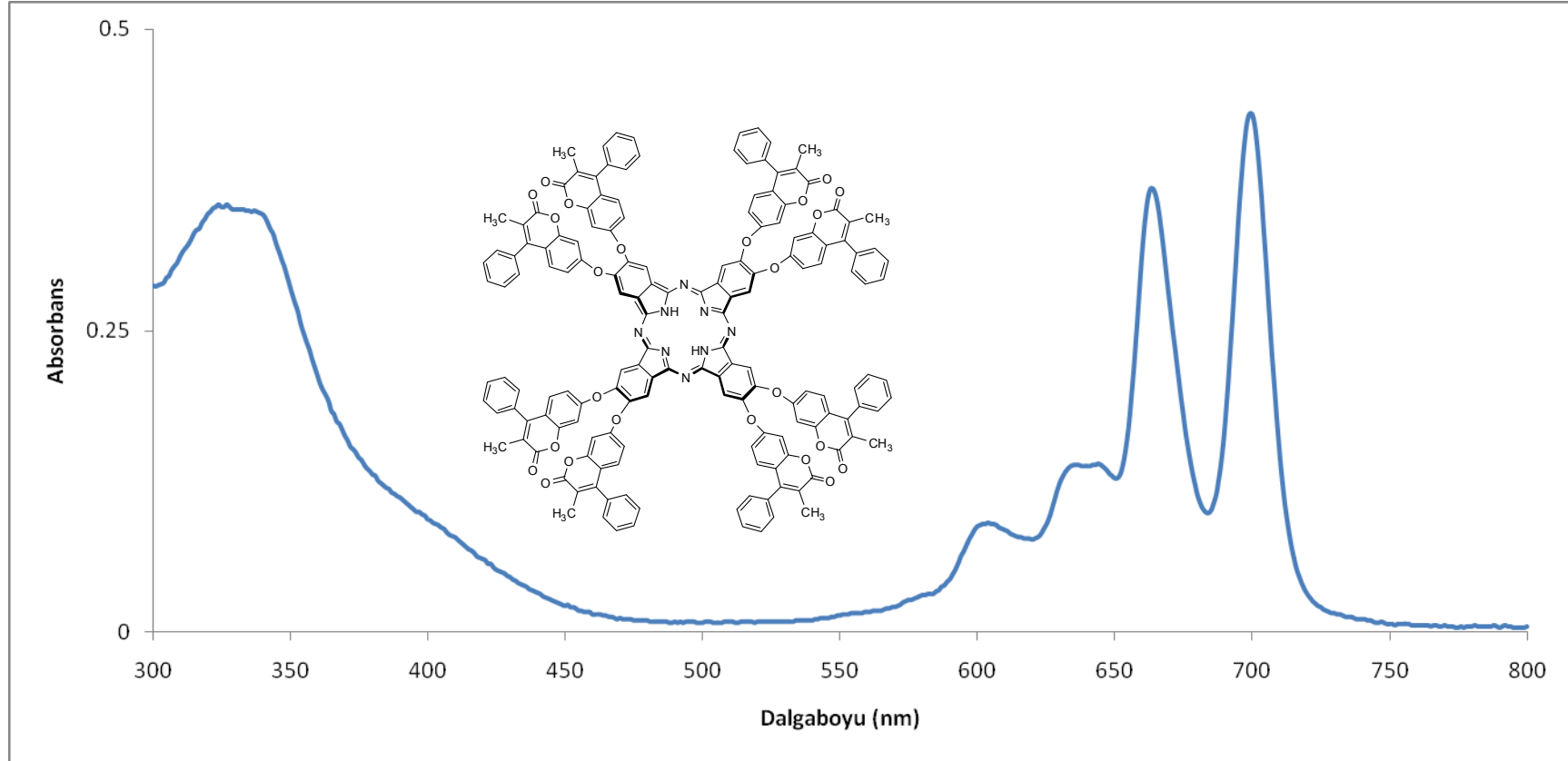
Ek IV-Şekil 82 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyanin UV-VİS Spektrumu



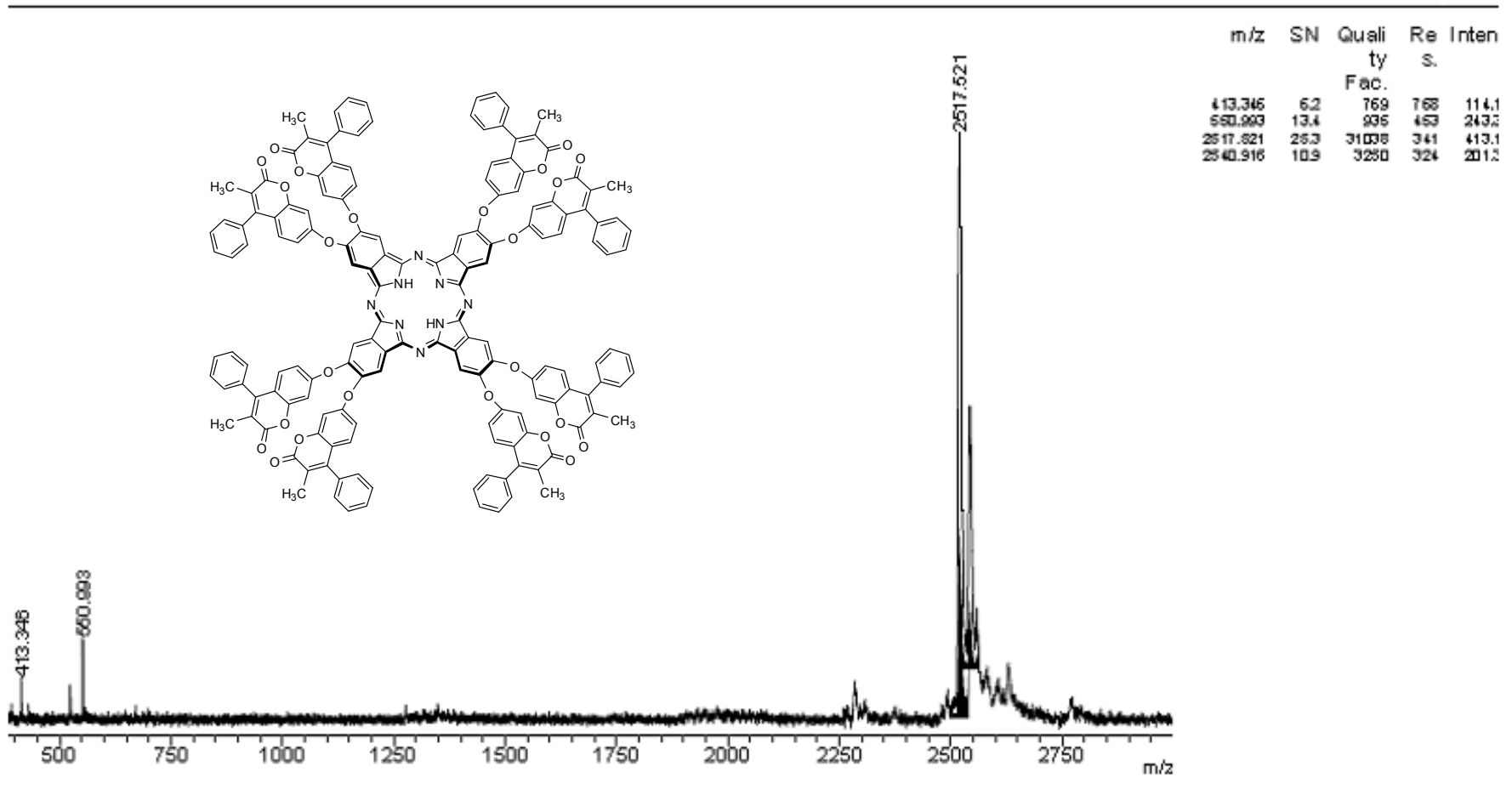
Ek IV-Şekil 83 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



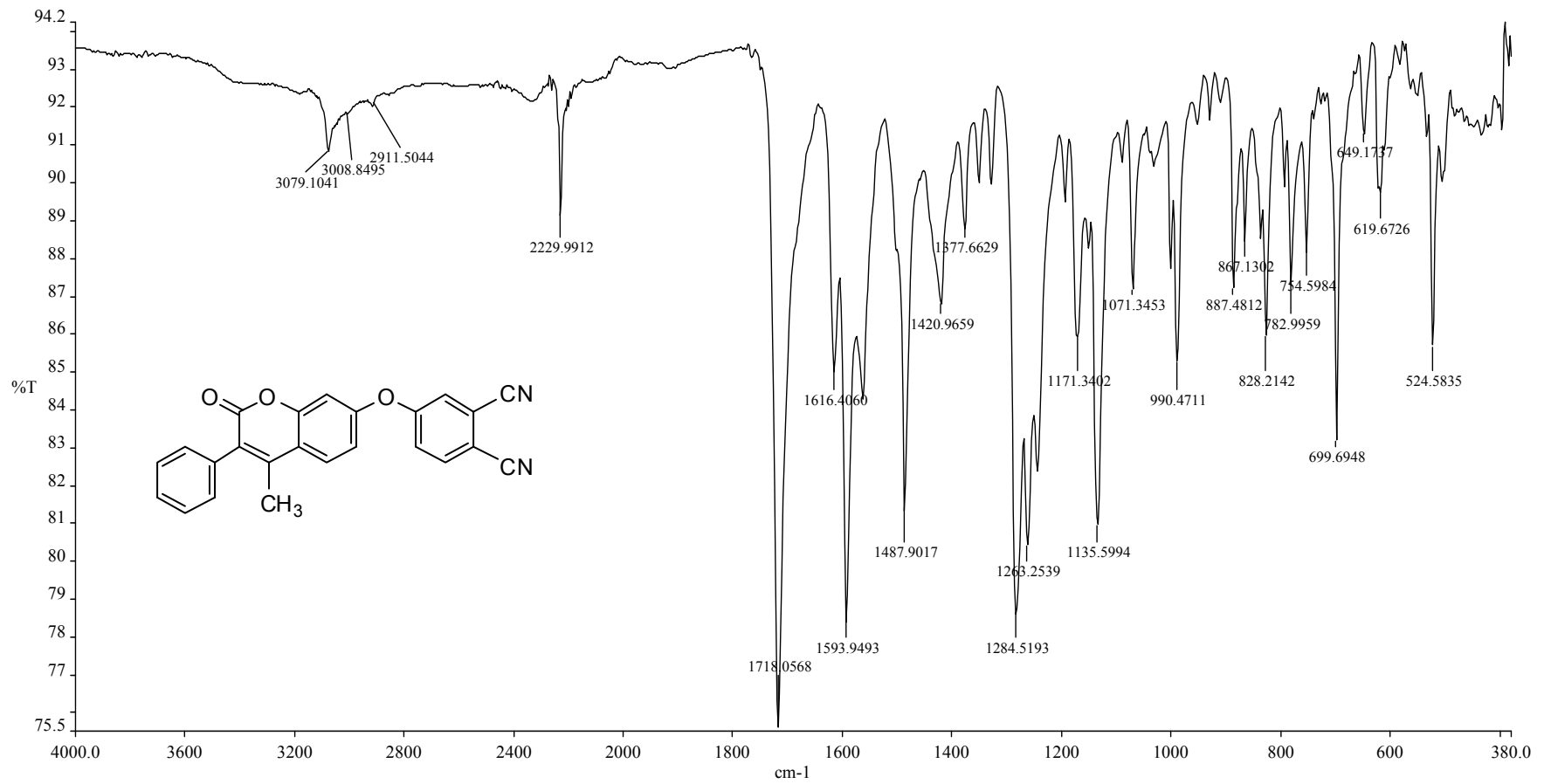
Ek IV-Şekil 84 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



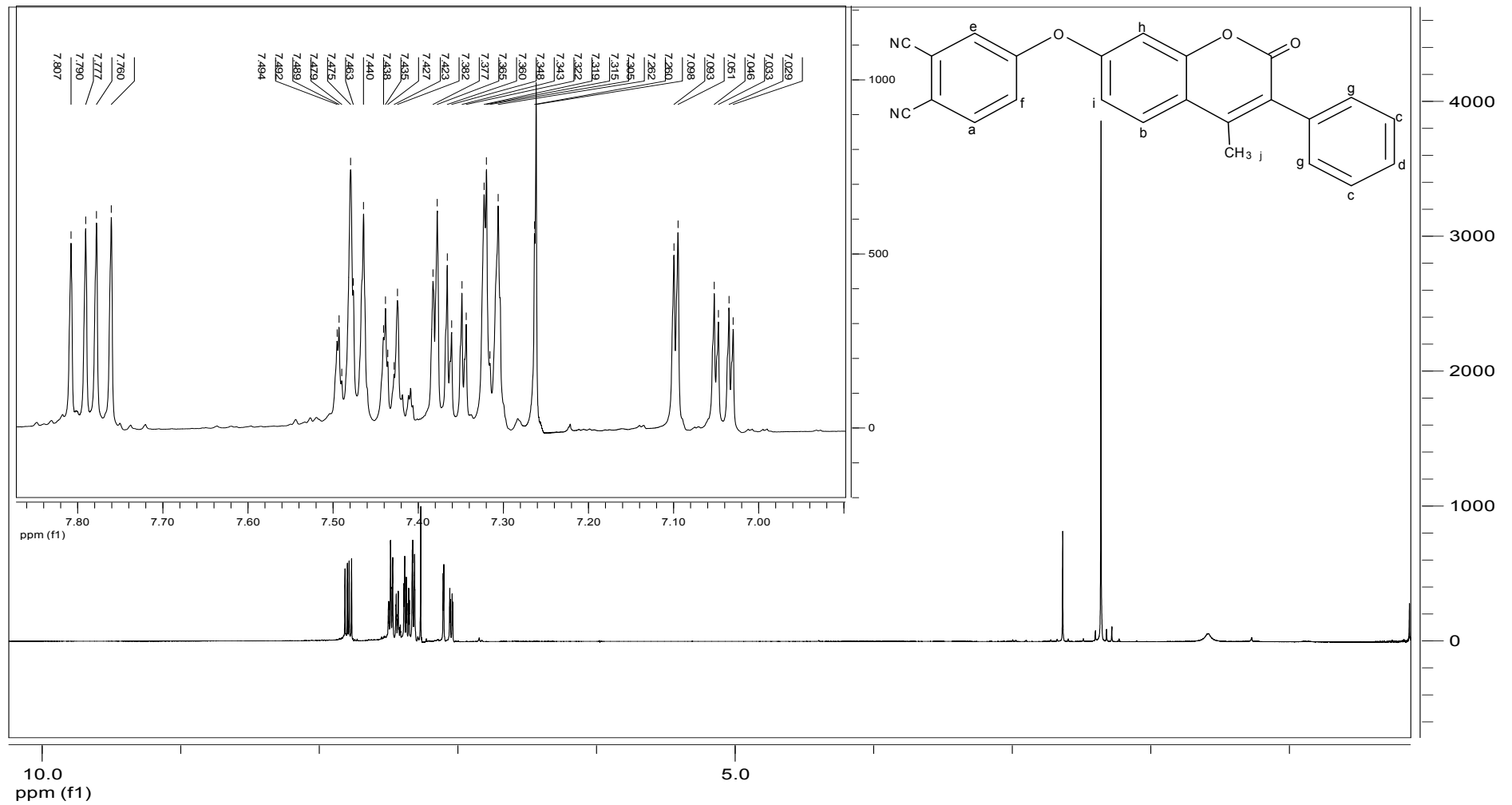
Ek IV-Şekil 85 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



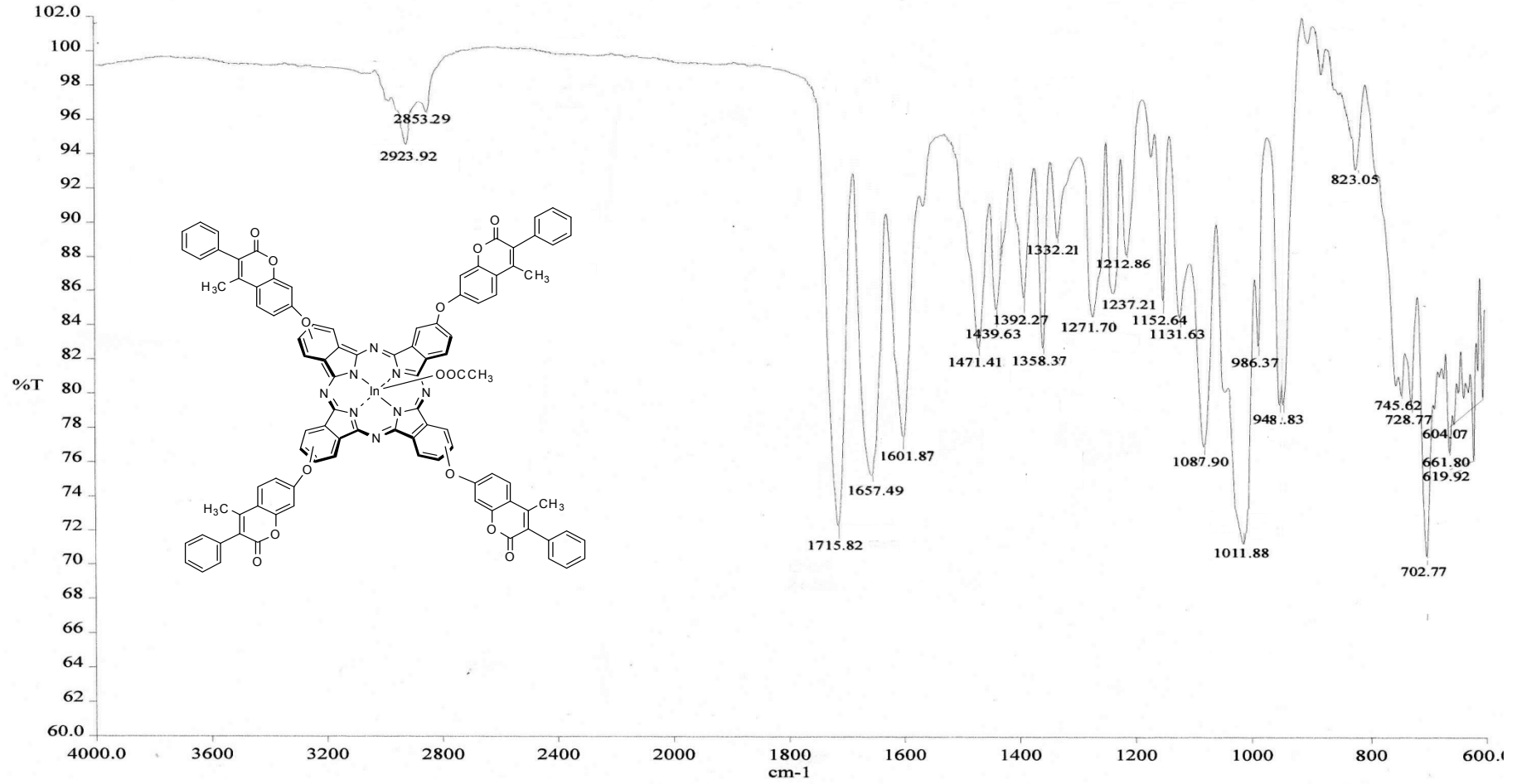
Ek IV-Şekil 86 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4,5-bis(3-metil-2-okso-4-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]Metalsiz Ftalosiyenin Kütle Spektromu



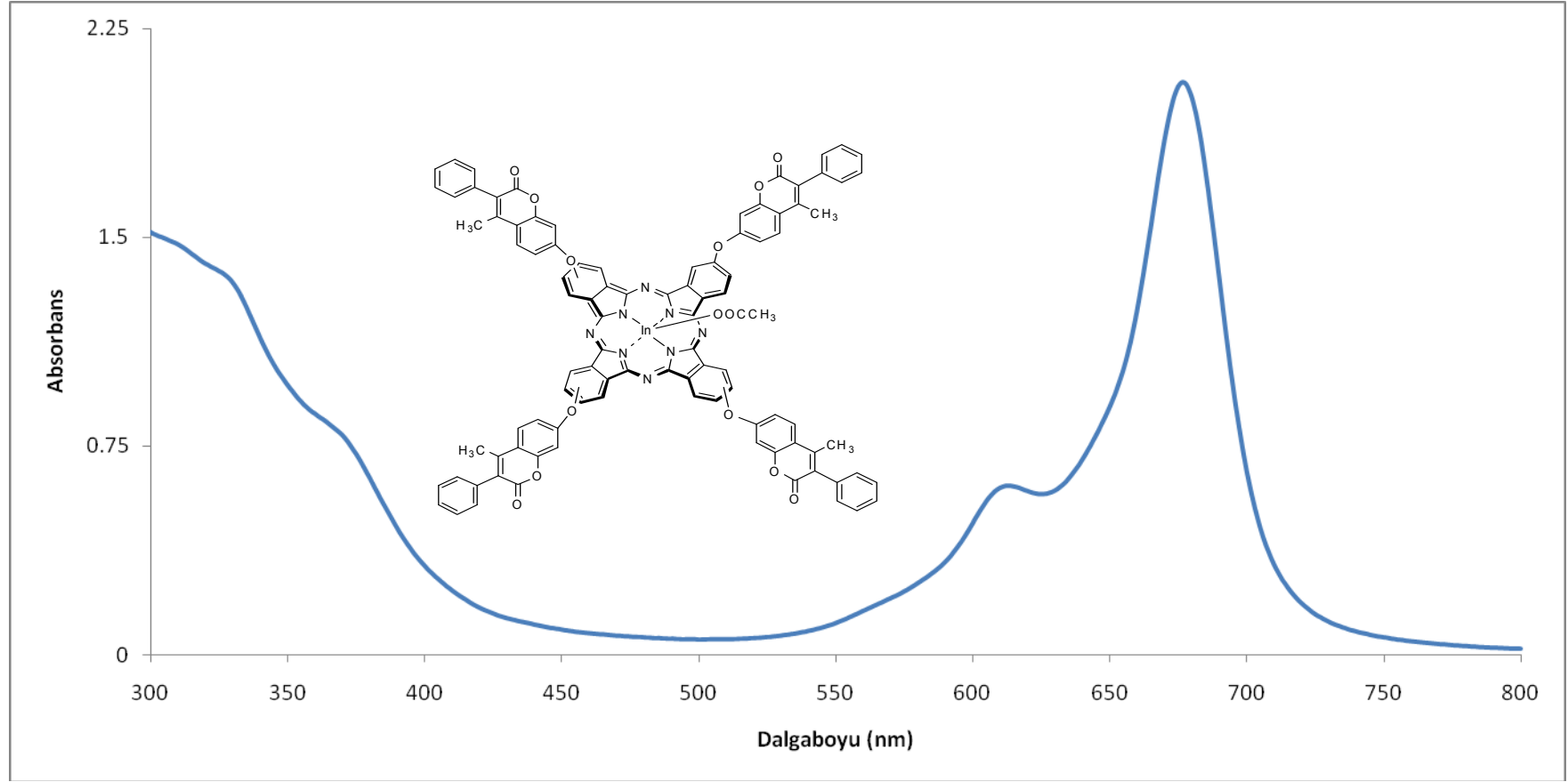
Ek IV-Şekil 87 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



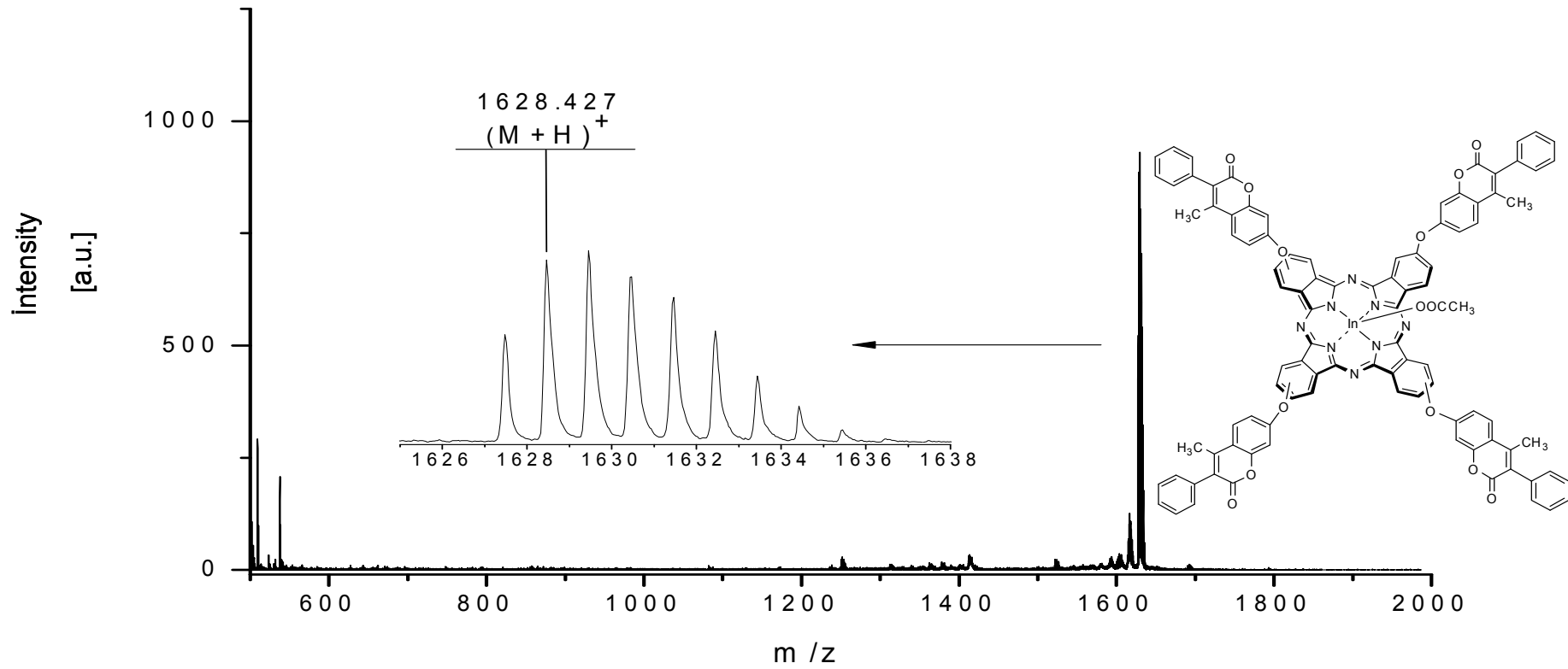
Ek IV-Şekil 88 4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu



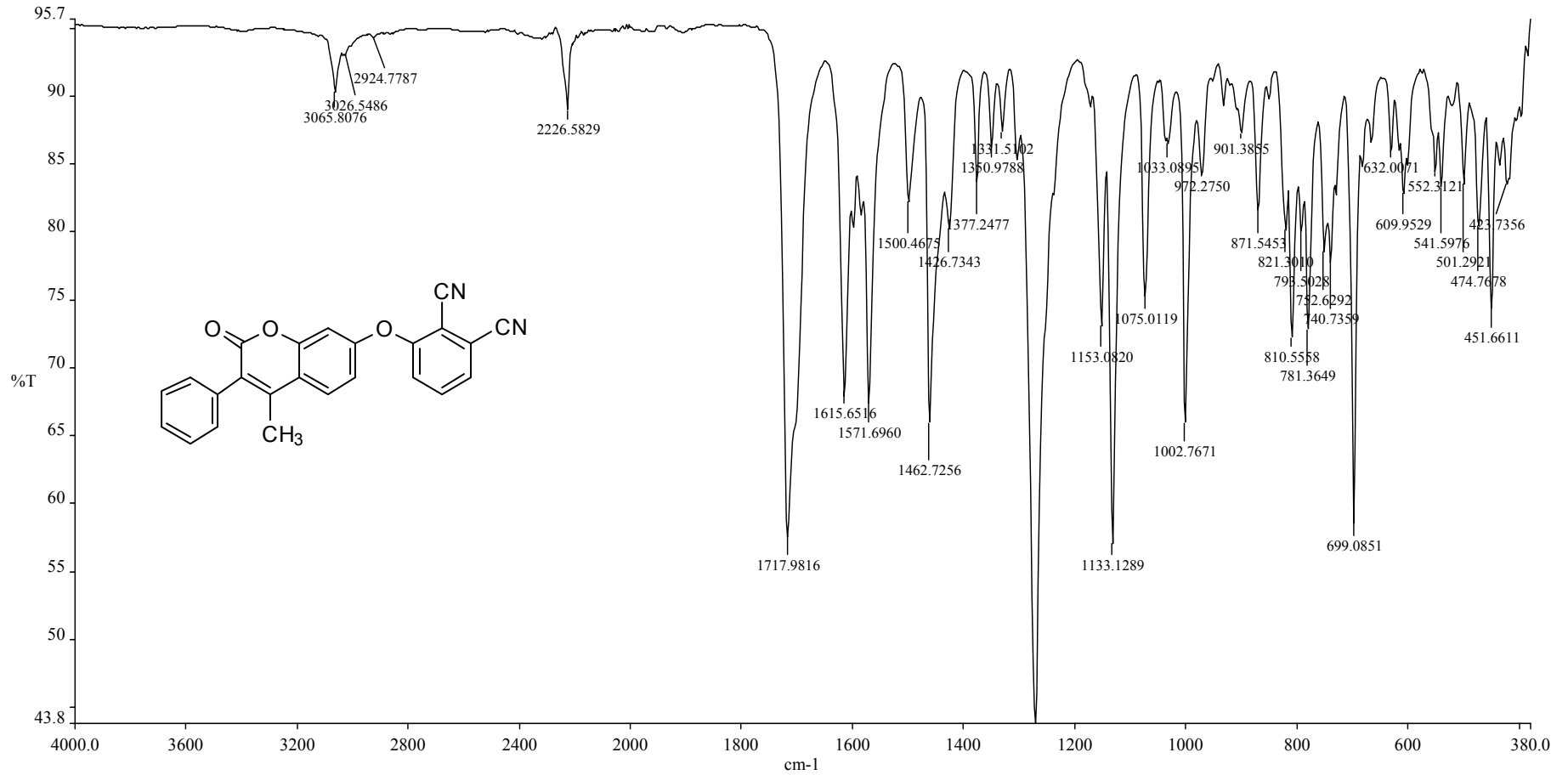
Ek IV-Şekil 89 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin FT-IR Spektrumu



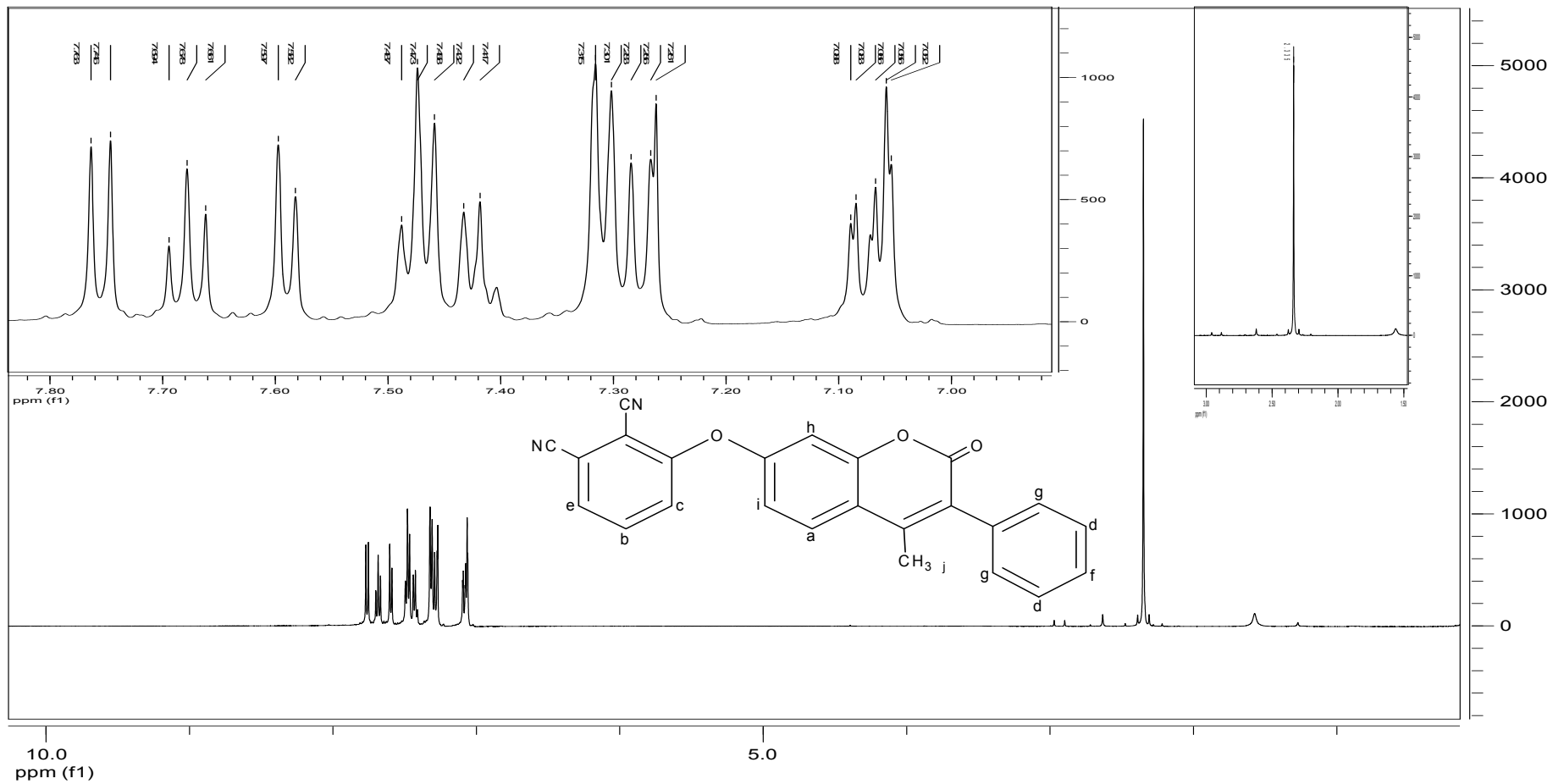
Ek IV-Şekil 90 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin UV-VİS Spektrumu



Ek IV-Şekil 91 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[4-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)]indiyum asetat Ftalosiyenin Kütle Spektrumu



Ek IV-Şekil 92 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril FT-IR Spektrumu



Ek IV-Şekil 93 3-(4-metil-2-okso-3-fenil-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu

**EK-2- Tez Çalışması Kapsamında Yayınlanmış
Makaleler**



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties of 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium phthalocyanines

Mehmet Pişkin^a, Mahmut Durmuş^b, Mustafa Bulut^{a,*}^a Marmara University, Faculty of Art and Science, Department of Chemistry, 34722 Kadiköy, Istanbul, Turkey^b Gebze Institute of Technology, Department of Chemistry, P.O. Box 141, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2010

Received in revised form 18 March 2011

Accepted 28 March 2011

Available online 3 April 2011

Keywords:

Coumarin (2H-chromen-2-one)

Fluorescence

Phthalocyanine

Quantum yield

Singlet oxygen

Indium

ABSTRACT

The synthesis of tetra- and octa-(7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin)-substituted indium(III) phthalocyanine complexes obtained from 3-nitrophthalonitrile, 4-nitrophthalonitrile and 4,5-dichlorophthalonitrile substituted with 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin are described for the first time in this study. The new compounds have been characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR, electronic spectroscopy and mass spectra. The photophysical and photochemical properties of the compounds are also studied in dimethylformamide (DMF). The effects of the number of the substitution and the position on the photophysical and photochemical parameters of the substituted indium(III) phthalocyanine complexes are also reported. Photophysical and photochemical properties of phthalocyanine complexes are very useful for photodynamic therapy (PDT) of cancer applications. In particular, high singlet-oxygen quantum yields are very important for Type II mechanisms. These complexes have good singlet-oxygen quantum yields and show potential as Type II photosensitizers.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Coumarin and its derivatives have been found to show a wide range of bioactivities such as anticoagulant, estrogenic, dermal photosensitizing, vasodilator, molluscicidal, anthelmintic, sedative, hypnotic, analgesic, hypothermic [1], antimicrobial [2], anti-inflammatory [3], antifungal [4] and antiulcer [5]. 7-Hydroxycoumarin, also known as umbelliferone is a major biotransformed product of coumarin (1,2-benzopyrone), which is a widely distributed natural product [6]. Coumarins and 7-hydroxycoumarins have been also found to exhibit cytotoxic effects against the lung adenocarcinoma cell lines KB [4], A549 [7], SK-LU-1, 1.3.15, 3A5A and A-427 [8].

Phthalocyanines are used in a number of applications due to their increased stability, architectural flexibility, diverse coordination properties and improved spectroscopic characteristics. Metallaphthalocyanines (MPcs), a family of aromatic macrocycles based on an extensive delocalized 18 π electron system, are known not only as classical dyes in practical use but also as modern functional materials in scientific research. Some technological applications in fields, such as chemical sensors [9], liquid crystals [10], semiconductors [9b], non-linear optics [11], as photosensitizers in photodynamic therapy (PDT) [12], have shown the increased importance of these macrocycles. The MPcs can be modulated in

a plethora of ways by changing the peripherally or non-peripherally substitution, tetra or octa-substituents on the Pc ring in addition to changing the central metal and the axial ligands. Their physicochemical properties can be fine-tuned by changing the metal and/or nature of substituents [13].

Although metallaphthalocyanine complexes have been extensively studied, their properties cannot be fully exploited as they have low solubility in most organic solvents and they aggregate. Depending on the polarity of the substituents, Pcs become more soluble in polar or non-polar solvents. Pcs soluble in polar solvents have strong influence on bioavailability whereas Pcs soluble in non-polar solvents have a higher tumor affinity [14]. The solubility can be increased, however, by introducing alkyl or alkoxy groups into the peripheral and non-peripheral positions of the phthalocyanine framework [15]. Tetra-substituted phthalocyanines are usually more soluble than the corresponding octa-substituted phthalocyanines due to the formation of constitutional isomers and the high dipole moment that results from the unsymmetrical arrangement of the substituents at the periphery [15,16]. According to their substituent positions, two types of tetra-substituted macrocycles, which show significant differences in their chemical and physical behaviors can be distinguished. Substitution at the more sterically crowded non-peripheral position causes reduced aggregation tendencies more than substitution at peripheral position [17].

Metallaphthalocyanine complexes have proved to be highly promising as photosensitizers for photodynamic therapy (PDT), due to their intense absorption in the red region of the visible light.

* Corresponding author. Tel.: +90 216 3479641/1370; fax: +90 216 3478783.

E-mail addresses: mbulut@marmara.edu.tr, mustafabulut50@gmail.com (M. Bulut).

High triplet state quantum yields and long triplet lifetimes are required for an efficient sensitization. The photophysical properties of the phthalocyanine dyes are strongly influenced by the presence and nature of the central metal ion. Complexation of phthalocyanine with transition metals gives dyes short triplet lifetimes. Closed shell, diamagnetic ions, such as Zn^{2+} , Al^{3+} and In^{3+} , give phthalocyanine complexes both high triplet yields and singlet oxygen generation [18]. Heavy metals, especially diamagnetic metals, play a major role in photosensitizing and optical limiting mechanisms because they enhance intersystem crossing through spin-orbit coupling. This is desirable because it improves the chances of getting a large population in the triplet state. Axial ligands in MPCs are useful in preventing or minimizing intermolecular interactions which result in aggregation in solution. Aggregation can result in the fast decay of the excited states. Indium is a useful central metal in MPC complexes since it is diamagnetic and able to host axial ligands. Indium phthalocyanines have been reported to have good photosensitizing and optical limiting properties [19].

To our knowledge, coumarin tetra-substitution and octa-substitution on indium acetate based phthalocyanines has not been reported before. The rarity of these phthalocyanines has thus prompted us to synthesize coumarin substituted indium phthalocyanines (9–12) because the development and elucidation of photophysical and photochemical properties of new phthalocyanine complexes are of fundamental importance. Specific phthalocyanines can thus be tailored such that they have certain properties, which are required for various applications, since the possibility of combining an unlimited number and type of substituents with a great number of central metals is infinite.

The aim of our ongoing research is to synthesize indium phthalocyanines as potential PDT agents. Photophysical and photochemical properties of InPcs are very useful in applications involving PDT, non-linear optics and optical limiters as these indium macrocycles are known to have remarkable properties [20]. Herein, we report the synthesis, spectroscopic, photophysical and photochemical properties of InPc tetra-substituted at the non-peripheral (9), peripheral (10) and octa-substituted (11 and 12) at the peripheral positions with 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (Scheme 1).

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and characterization

Tetra- and octa-substituted indium(III) phthalocyanine complexes (9–12) are prepared by cyclotetramerization of 7-hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted phthalonitriles (5–8). In both cases, a mixture of four possible structural isomers is obtained. The four probable isomers can be designed by their molecular symmetry as C_{4h} , C_{2v} , C_s and D_{2h} . In this study, synthesized tetra-(7-oxy-3-methyl-4-phenyl)coumarin-substituted indium(III) Pcs are obtained as isomer mixtures as expected. No attempt was made to separate the isomers of complexes 9 and 10.

The preparation of substituted phthalonitriles from 3-nitrophthalonitrile (2), 4-nitrophthalonitrile (3) and 4,5-dichlorophthalonitrile (4) were recently used to prepare 3-monosubstituted, 4-monosubstituted and 4,5-disubstituted phthalonitrile derivatives, respectively, through base catalyzed nucleophilic aromatic displacement [21]. The same route was applied to prepare 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted phthalonitriles from 7-hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (1) and 3-nitrophthalonitrile (2), 4-nitrophthalonitrile (3) or 4,5-dichlorophthalonitrile (4) (Scheme 1). The reactions were carried out in dimethylformamide (DMF) at room temperature and gave yields of about 80–90%.

The preparation of phthalocyanine derivatives from the aromatic 1,2-dinitriles occurs under different reaction conditions.

The syntheses of indium(III) Pcs (9–12) were achieved by treatment of 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted phthalonitriles (5–8) with anhydrous indium(III) acetate in *N,N*-dimethylaminoethanol (DMAE) (Scheme 1). Column chromatography with silica gel was employed to obtain the pure products from the reaction mixtures. Generally, phthalocyanine complexes are insoluble in most organic solvents; however introduction of substituents on the ring increases the solubility. All phthalocyanine complexes (9–12) exhibited excellent solubility in organic solvents such as dichloromethane, chloroform, THF, DMF and DMSO. The new compounds were characterized by UV–Vis, FT-IR and NMR spectroscopies, MALDI-TOF mass spectra and elemental analysis. The analyses are consistent with the predicted structures as shown in Section 3.

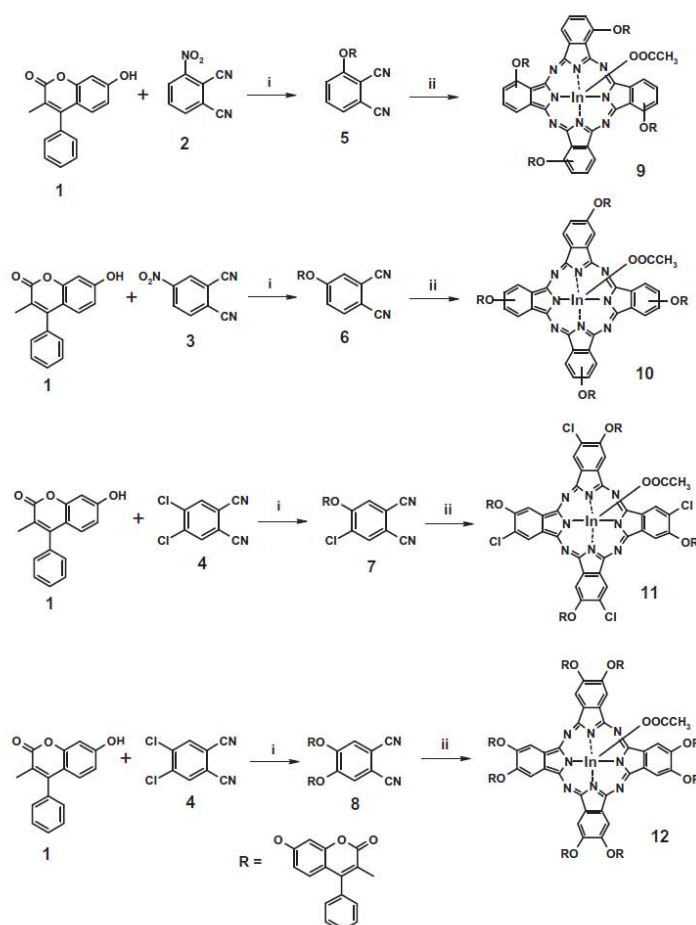
Comparison of the IR spectra at each step gave some insights on the nature of the products. The –OH stretching band of 7-hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin group at 3141 cm^{-1} disappeared for all the dinitrile compounds in the IR spectra. The IR spectra of the all dinitrile compounds showed a sharp peak at around $2230\text{--}2245\text{ cm}^{-1}$ for $C\equiv N$ stretching. These peaks disappeared and the color changed to green after conversion, indicative of phthalocyanines formation.

The ^1H NMR spectra of substituted dinitrile compounds (5–8) were recorded in CDCl_3 . We were able to obtain good aromatic and methyl protons signals for ^1H NMR spectroscopy. In the ^1H NMR spectra of substituted dinitrile compounds (5–8), the aromatic protons were observed at between 7.65 and 6.87 ppm for compound 5, 7.78–6.84 ppm for compound 6, 7.92–6.82 ppm for compound 7 and 7.55–6.80 ppm for compound 8 integrating totally 11 protons for compounds 5 and 6, 10 protons for compounds 7 and 18 protons for compound 8. The aliphatic methyl protons were observed at ~ 2 ppm for all dinitrile compounds integrating 3 protons for each compound.

In the mass spectra of phthalonitriles obtained by the MALDI-TOF technique, the molecular ion peaks were observed at m/z : 378.1 $[M]^+$ for 5, 378.7 $[M]^+$ for 6, 412.0 $[M]^+$ for 7 and 628.9 $[M]^+$ for 8.

The $C\equiv N$ stretching peaks of the dinitrile compounds at around $2230\text{--}2245\text{ cm}^{-1}$ disappeared after formation of the phthalocyanine complexes. In the IR spectra for Pcs complexes (9–12), vibrations bands were observed at: $3038\text{--}3075\text{ cm}^{-1}$ for aromatic C–H stretching, $2840\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ for aliphatic C–H stretching, $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ for $C=O$ vibration of the ester groups, $1582\text{--}1678\text{ cm}^{-1}$ for aromatic $C=C$ stretching and $1237\text{--}1278\text{ cm}^{-1}$ for Ar–O–Ar stretching. The $C=O$ and $C=C$ bands for indium(III) phthalocyanine complexes (9–12) in IR spectra were broader and shorter than those of dinitrile compounds (5–8) because of the H-type aggregation of coumarin moiety.

The ^1H NMR spectra of Pcs (9–12) were recorded in CDCl_3 . The ^1H NMR spectra of tetra-substituted phthalocyanine complexes (9–12) have broad absorptions when compared with that of corresponding phthalonitrile derivatives (5–8). It is likely that broadness is due to both chemical exchange caused by aggregation-disaggregation equilibrium in CDCl_3 and the fact that the product obtained in this reaction is a mixture of four positional isomers (for tetra-substituted complexes) which are expected to show chemical shifts which slightly differ from each other. The 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pcs complexes were found to be pure by ^1H NMR with all the substituents and ring protons observed in their respective regions. In the ^1H NMR spectra of Pcs (9–12), the aromatic protons were observed at between 8.01 and 6.92 ppm for compound 9, 8.25–6.72 ppm for compound 10, 7.91–6.98 ppm for compound 11 and 7.98–6.76 ppm for compound 12 integrating totally 44, 44, 40, 72 protons for each Pcs, respectively. The aliphatic methyl protons were observed at 2.55, 2.81, 2.54, 2.59 ppm for all Pcs, respectively, integrating 12 protons



Scheme 1. Synthesis of tetra- and octa-(7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin)-substituted indium(III) phthalocyanine complexes (9–12). (i) DMF, K_2CO_3 , RT; (ii) DMAE, $In(OAc)_3$, reflux.

for each Pcs (9, 10 and 11) and 24 protons (12). The indium(III) acetate protons were observed at 2.51, 2.81, 2.60 and 2.12 ppm for all Pcs, respectively, integrating 3 protons for each Pcs (9, 10, 11 and 12).

In the mass spectra of phthalocyanines obtained by the MALDI-TOF technique, the molecular ion peaks were observed at m/z : 1627.5 for 9, 1627.4 for 10, 1766.1 for 11 and 2628.5 for 12 as without axially substituted acetate groups.

2.2. Ground state electronic absorption spectra

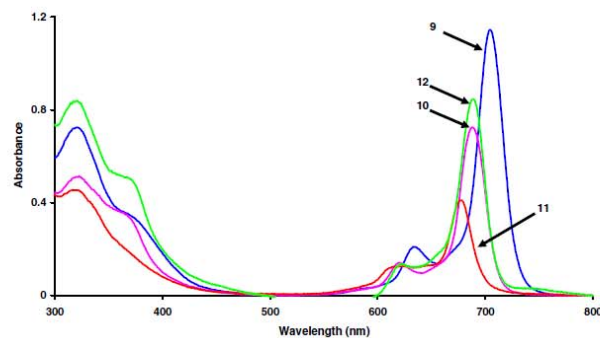
The electronic spectra of the 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes (9–12) showed characteristic absorption in the Q band region at around 677–705 nm in

DMF, Table 1. The B bands were observed at around 320 nm (Fig. 1). The spectra showed monomeric behavior evidenced by a single (narrow) Q band, typical of metallated phthalocyanine complexes in DMF [22]. In DMF, the Q bands were observed at: 705 nm for 9, 687 nm for 10, 677 nm for 11 and 683 nm for 12, Table 1. The red-shifts were observed for indium(III) Pc complexes following substitution. The Q band of the non-peripherally substituted complex (9) is red-shifted when compared to the corresponding peripherally tetra-(10) and octa-(11 and 12) substituted complexes in DMF (Fig. 1). The red-shifts are 18 nm between 9 and 10, 28 nm between 9 and 11 and 22 nm between 9 and 12. The observed red spectral shifts are typical of Pcs with substituents at the non-peripheral positions and have been explained in the literature [23], due to linear combination of the atomic orbitals (LCAO)

Table 1

Absorption, excitation and emission spectral data for unsubstituted (InPc) and substituted indium phthalocyanines (9–12) in DMF.

Compound	Q band λ_{max} (nm)	(log ϵ)	Excitation λ_{Ex} (nm)	Emission λ_{Em} (nm)	Stokes shift $\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ (nm)
InPc ^a	681	5.04	681	696	15
9	705	5.01	713	721	16
10	687	4.68	689	698	11
11	677	4.30	679	684	7
12	683	4.86	682	686	3

^a Data from Ref. [29].Fig. 1. Absorption spectra of substituted indium phthalocyanine complexes (**9**, **10**, **11** and **12**) in DMF. Concentration = 1×10^{-5} M.

coefficients at the non-peripheral positions of the highest occupied molecular orbital (HOMO) being greater than those at the peripheral positions. As a result, the HOMO level is more destabilized upon non-peripherally substitution than peripherally substitution. Essentially, the energy gap (ΔE) between the HOMO and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) becomes smaller, resulting in a ~ 20 nm bathochromic shift. The shoulder between 360 and 370 nm may be due to charge transfer from the electron-rich ring to the electron-poor metal. The B-bands are broad due to the superimposition of the B1 and B2 bands in the ~ 320 nm region.

2.3. Aggregation studies

Aggregation is usually depicted as a coplanar association of rings progressing from monomer to dimer and higher order complexes. It is dependent on the concentration, nature of the solvent, nature of the substituents, complexed metal ions and temperature [24]. In the aggregated state the electronic structure of the complexed phthalocyanine rings are perturbed resulting in alternation of the ground and excited state electronic structures [25]. In this study, the aggregation behavior of 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes (**9–12**) were investigated at different concentrations in DMF (Fig. 2, for complex **10** as an example). The Beer–Lambert law was obeyed for all of these compounds at concentrations ranging from 1.4×10^{-5} to 4×10^{-6} M. The 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes did not show aggregation at these concentration ranging in DMF.

2.4. Fluorescence spectra

Fig. 3 shows fluorescence emission, absorption and excitation spectra of 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes **10** (Fig. 3a) and **11** (Fig. 3b) in DMF as exam-

ples of the studied indium(III) Pc complexes. Fluorescence emission peaks were listed in Table 1. All indium(III) Pc complexes (**9–12**) showed similar fluorescence behavior in DMF (Fig. 3 as an example for complexes **10** and **11**). The excitation spectra were similar to absorption spectra and both were mirror images of the fluorescent spectra for all indium(III) Pc complexes in DMF. The proximity of the wavelength of each component of the Q-band absorption to the Q band maxima of the excitation spectra for all indium(III) Pc complexes suggest that the nuclear configurations of the ground and excited states are similar and not affected by excitation. The fluorescence emission of the chloro octa-substituted indium(III) Pc complex (**11**) is more intense than other studied indium(III) phthalocyanine complexes (**9**, **10** and **12**) in DMF, suggesting that heavy atom effect of the chlorine atoms on the Pc framework instead of H atoms.

2.5. Fluorescence quantum yields and lifetimes

The fluorescence quantum yields (Φ_F) of the studied indium Pc complexes are given in Table 2. The Φ_F values of indium(III) Pc complexes are lower than other MPc complexes because of the indium is very heavy metal, Table 2. The Φ_F values of the indium Pc complexes are similar and typical of other studied indium Pc complexes in DMF [26], except for chloro octa-substituted indium(III) Pc complex (**11**). This complex showed higher Φ_F value due to the heavy atom effect of the chlorine atom on the Pc framework (Table 2). The Φ_F values of the substituted indium Pc complexes (**9–12**) are higher compared to unsubstituted indium Pc complex (InPc) in DMF, which implies that the presence of the 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin substituents reduced the fluorescence quenching of the molecules. For comparison among the studied indium(III) Pc complexes, the Φ_F values of the octa-substituted indium(III) Pc complexes are higher than tetra-substituted indium(III) Pc complexes which suggesting that the increasing of

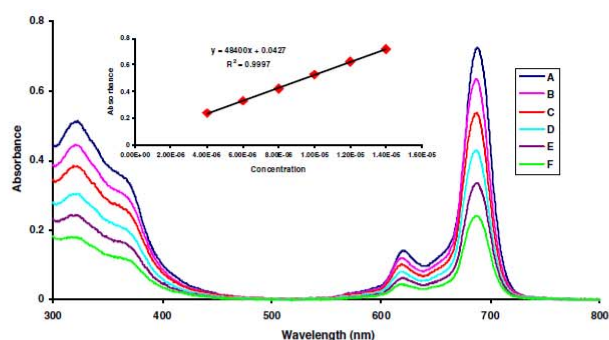


Fig. 2. Aggregation behavior of **10** in DMF at different concentrations; 14×10^{-6} (A), 12×10^{-6} (B), 10×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 6×10^{-6} (E) and 4×10^{-6} (F) M. (Inset: plot of absorbance vs. concentration.)

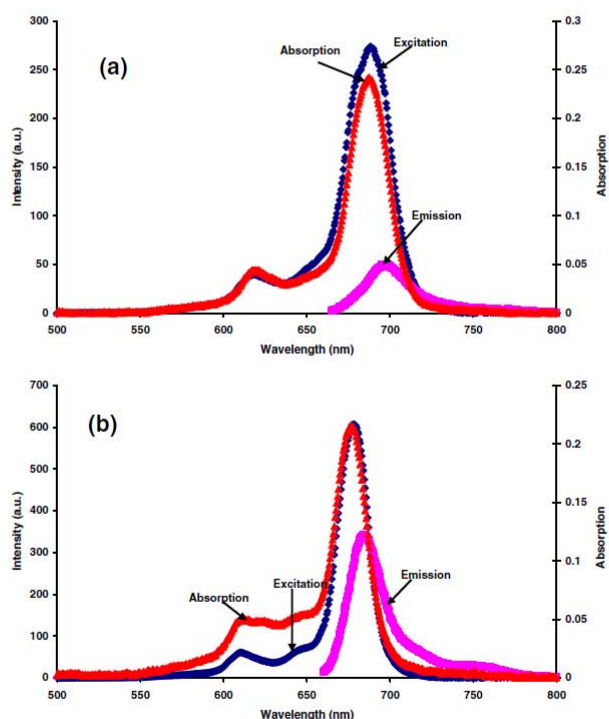


Fig. 3. Absorption, excitation and emission spectra of the compound **10** (a) and **11** (b) in DMF. Excitation wavelength = 655 nm for **10** and 650 nm for **11**.

the number of the substituents reduced fluorescence quenching of the Pc molecules.

Fluorescence lifetime (τ_f) refers to the average time a molecule stays in its excited state before fluorescing, and its value is directly related to that of Φ_f ; i.e. the longer the lifetime, the higher the quantum yield of fluorescence. Any factor that shortens the fluorescence

lifetime of a fluorophore indirectly reduces the value of Φ_f . Such factors include internal conversion and intersystem crossing. As a result, the nature and the environment of a fluorophore determine its fluorescence lifetime. τ_f values (Table 2) were calculated using the Strickler–Berg equation. The τ_f values of the substituted indium(III) Pc complexes are higher compared to unsubstituted

Table 2
Photophysical and photochemical data for unsubstituted (InPc) and substituted indium phthalocyanines (**9–12**) in DMF.

Compound	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_F^a (s^{-1}) ($\times 10^7$)	Φ_d ($\times 10^{-3}$)	Φ_A
InPc ^b	0.017	0.11	12.89	15.5	0.01	0.70
9	0.018	0.26	14.53	6.88	1.16	0.83
10	0.033	0.87	26.26	3.80	1.10	0.62
11	0.141	10.51	75.06	1.33	0.23	0.30
12	0.055	0.94	17.13	5.84	0.73	0.76

^a k_F is the rate constant for fluorescence. Values calculated using $k_F = \Phi_F/\tau_F$.

^b Data from Ref. [29].

indium(III) Pc complexes in DMF, suggesting less quenching by substitution. τ_F values are lower for tetra-substituted indium Pc complexes (**9** and **10**) when compared to octa-substituted indium Pc complexes (**11** and **12**), Table 2, suggesting more quenching by tetra-substitution compared to octa-substitution. However the τ_F values are typical for indium(III) Pc complexes [26], the τ_F value of chloro octa-substituted indium(III) Pc complex (**11**) is higher than other substituted indium(III) Pc complexes (**9**, **10** and **12**) because of the heavy atom effects of the chlorine atom, again.

The natural radiative lifetime (τ_0) and the rate constants for fluorescence (k_F) values are also given in Table 2. The τ_0 values of the substituted indium Pc complexes (**9–12**) are higher than unsubstituted indium Pc complex (InPc) in DMF. The chloro octa-substituted indium(III) Pc complex showed higher τ_0 value than other substituted indium(III) Pc complexes in DMF (Table 2). The rate constants for fluorescence (k_F) of substituted indium(III) Pc complexes (**9–12**) are lower when compared to unsubstituted indium(III) Pc (InPc) in DMF. The chloro octa-substituted complex (**11**) showed the lowest k_F value among the substituted indium(III) Pc complexes in DMF (Table 2).

2.6. Singlet oxygen quantum yields

An efficient photosensitizer must be generating singlet oxygen very effectively for application of photodynamic therapy treatment of cancer. Energy transfer between the triplet state of a photosensitizer molecule (such as phthalocyanines) and the ground state of molecular oxygen leads to its conversion into singlet oxygen. This transfer must be as much efficient as possible to generate large amounts of singlet oxygen. This is determined as the singlet oxygen quantum yield (Φ_A), a parameter giving an indication of the potential of molecules using as photosensitizers in applications where singlet oxygen is required (e.g., for Type II mechanism) [27]. The Φ_A values were determined in DMF using a chemical method and 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) as a quencher. The disappearance of DPBF absorbance at 417 nm was monitored using UV–Vis spectrophotometer (Fig. 4 for complex **10** as an example).

Many factors are responsible for the magnitude of the determined quantum yield of singlet oxygen including; triplet excited state energy, ability of substituents and solvents to quench the singlet oxygen, the triplet excited state lifetime and the efficiency of the energy transfer between the triplet excited state and the ground state of oxygen. It is believed that during photosensitization, the phthalocyanine molecule is first excited to the singlet state and through intersystem crossing forms the triplet state, and then transfers the energy to ground state oxygen, $O_2(^3\Sigma_g^-)$, generating excited singlet state oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$, the chief cytotoxic species, which subsequently oxidizes the substrate by Type II mechanism.

There was no change in the Q band intensity during the Φ_A determinations, confirming that complexes were not degraded during singlet oxygen studies (Fig. 4 as an example for complex **10**). The Φ_A values of the substituted indium(III) Pc complexes (**9**, **10**,

11 and **12**) are given in Table 2. The Φ_A values of the substituted indium(III) Pc complexes (**9**, **10** and **12**) are higher when compared to unsubstituted indium(III) Pc (InPc) complex, except for chloro octa-substituted complex (**11**) in DMF. The Φ_A value of chloro octa-substituted complex (**11**) is lower than other substituted indium(III) Pc complexes in DMF, because this complex contains heavy chlorine atoms and these chlorine atoms reduce intersystem crossing. The non-peripherally tetra-substituted indium(III) Pc complex (**9**) showed the highest Φ_A value among the studied indium(III) Pc complexes (Table 2) may be due to their absorption of light at longer wavelength than peripherally substitution.

2.7. Photodegradation studies

Degradation of the molecules under irradiation can be used to study their stability and this is especially important for those molecules intended for use as photocatalysts. The collapse of the absorption spectra without any distortion of the shape confirms clean photodegradation not associated with photochemical reaction into different forms of MPC absorbing in the visible region.

The spectral changes observed for all the substituted indium Pc (**9–12**) during irradiation are as shown in Fig. 5 (using complex **9** as an example in DMF) and hence confirm photodegradation occurred without phototransformation. All the complexes showed about the same stability with Φ_d of the order of 10^{-3} . The Φ_d values, found in this study, are higher than phthalocyanine derivatives having different metals and substituents on the phthalocyanine ring in the literature [28]. Stable zinc phthalocyanine molecules show Φ_d values as low as 10^{-6} and for unstable molecules, values of the order of 10^{-3} have been reported [28]. The Φ_d values of the substituted indium(III) Pc complexes (**9–12**) are also higher than unsubstituted indium(III) Pc complex in DMF [29]. It seems indium(III) metal and 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin groups increases the Φ_d values and decreases the stability of complexes.

3. Experimental

3.1. Materials

All reagents and solvents were of reagent grade quality and were obtained from commercial suppliers. 7-Hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (**1**), indium(III)acetate, K_2CO_3 and unsubstituted zinc phthalocyanine were purchased from the Aldrich Chemical Company. 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF) was purchased from Fluka. 3-Nitrophthalonitrile (**2**) [30], 4-nitrophthalonitrile (**3**) [31] and 4,5-dichlorophthalonitrile (**4**) [32] were synthesized and purified according to well known literature.

3.2. Equipment

Absorption spectra in the UV–Vis region were recorded with a Shimadzu 2001 UV spectrophotometer. Fluorescence excitation and emission spectra were recorded on a Varian Eclipse spectrofluorometer using 1 cm pathlength cuvettes at room temperature. IR spectra (KBr pellets) were recorded on a Bio-Rad FTS 175C FT-IR spectrometer. Elemental analyses carried out using a LECO CHN 932 was performed by the Instrumental Analysis Laboratory of TUBITAK Ankara Test and Analysis Laboratory. Mass spectra were performed on a Bruker Autoflex III MALDI-TOF spectrometer. A 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB, 20 mg/mL in THF) was used as matrix. MALDI samples were prepared by mixing the complex (2 mg/mL in THF) with the matrix solution (1:10 v/v) in a 0.5 mL Eppendorf micro tube. Finally, 1 μ L of this mixture was deposited on the sample plate, dried at room temperature and then analyzed. 1H NMR spectra

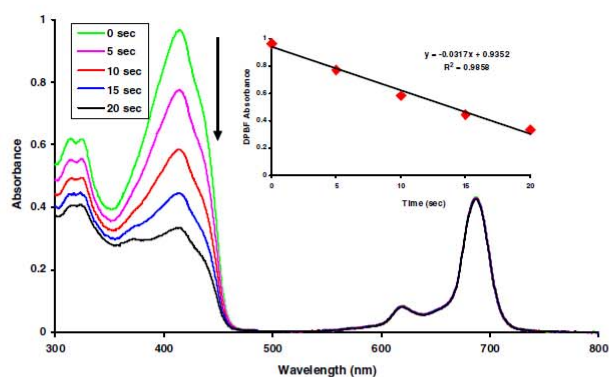


Fig. 4. A typical spectrum for the determination of singlet oxygen quantum yield. This determination was for compound 10 in DMF at a concentration of 1×10^{-5} M. (Inset: plot of DPBF absorbance vs. time.)

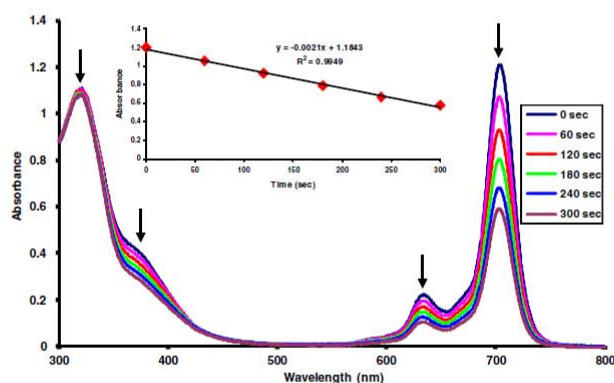


Fig. 5. The photodegradation of compound 9 in DMF showing the disappearance of the Q-band at 1 min intervals. (Inset: plot of absorbance vs. time.)

were recorded in CDCl_3 for phthalonitriles (5–8) and phthalocyanine complexes (9–12) on a Varian 500 MHz spectrometer.

Photo-irradiations were done using a General Electric quartz line lamp (300 W). A 600 nm glass cut off filter (Schott) and a water filter were used to filter off ultraviolet and infrared radiations, respectively. An interference filter (Intor, 670 nm with a band width of 40 nm) was additionally placed in the light path before the sample. Light intensities were measured with a POWER MAX5100 (Molelectron detector incorporated) power meter.

3.3. Photophysical parameters

3.3.1. Fluorescence quantum yields and lifetimes

Fluorescence quantum yields (Φ_F) were determined by the comparative method using Eq. (1) [33].

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

where F and F_{Std} are the areas under the fluorescence emission curves of the samples (9–12) and the standard, respectively. A

and A_{Std} are the respective absorbances of the samples and standard at the excitation wavelengths, respectively. n^2 and n_{Std}^2 are the refractive indices of solvents used for the sample and standard, respectively. Unsubstituted ZnPc (in DMSO) ($\Phi_F = 0.20$) [34] was employed as the standard. The absorbance of the solutions at the excitation wavelength ranged between 0.04 and 0.05.

Natural radiative (τ_0) lifetimes were determined using PhotochemCAD program which uses the Strickler–Berg equation [35]. The fluorescence lifetimes (τ_F) were evaluated using Eq. (2).

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2)$$

3.4. Photochemical parameters

3.4.1. Singlet oxygen quantum yields

Singlet oxygen (Φ_{Δ}) quantum yield determinations were carried out using the experimental set-up described in the literature [36], in DMF. Typically, a 3 mL portion of the respective substituted indium(III) phthalocyanine (9–12) solutions (absorbance ~ 1 at the irradiation wavelength) containing the singlet oxygen quencher

was irradiated in the Q band region with the photo-irradiation set-up described in references [36]. Singlet oxygen quantum yields (Φ_{Δ}) were determined in air using the relative method with unsubstituted ZnPc (in DMF) as reference. DPBF was used as chemical quenchers for singlet oxygen in DMF. Eq. (3) was employed for the calculations:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (3)$$

where $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ is the singlet oxygen quantum yields for the standard ZnPc ($\Phi_{\Delta}^{\text{Std}} = 0.56$ in DMF) [34]. R and R^{Std} are the DPBF photobleaching rates in the presence of the respective samples (9–12) and standards, respectively. I_{abs} and $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ are the rates of light absorption by the samples (9–12) and standards, respectively. To avoid chain reactions induced by DPBF in the presence of singlet oxygen [37], the concentration of quenchers was lowered to $\sim 3 \times 10^{-5}$ M. Solutions of sensitizer (1×10^{-5} M) containing DPBF was prepared in the dark and irradiated in the Q band region using the set-up described above. DPBF degradation at 417 nm was monitored. The light intensity 6.72×10^{15} photons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ was used for Φ_{Δ} determinations.

3.4.2. Photodegradation quantum yields

Photodegradation quantum yield (Φ_d) determinations were carried out using the experimental set-up described in the literature [36]. Photodegradation quantum yields were determined using Eq. (4),

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{\text{abs}} \cdot S \cdot t} \quad (4)$$

where C_0 and C_t are the samples (9–12) concentrations before and after irradiation, respectively, V is the reaction volume, N_A is the Avogadro's constant, S is the irradiated cell area, t is the irradiation time and I_{abs} is the overlap integral of the radiation source light intensity and the absorption of the samples (9–12). A light intensity of 2.25×10^{16} photons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ was employed for Φ_d determinations.

3.5. Synthesis

3.5.1. 3-(3-Methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile (5, Scheme 1)

7-Hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (1) (0.5 g, 1.98 mmol) and 3-nitrophthalonitrile (2) (0.34 g, 1.98 mmol) were dissolved in dry DMF (9 mL) under argon atmosphere. After stirring for 15 min, finely ground anhydrous K_2CO_3 (0.54 g, 3.91 mmol) was added portionwise over 2 h and the ensuing mixture was stirred vigorously at room temperature for a further 48 h. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and the precipitate was filtered off and washed with water to the white product. The compound 5 is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.59 g (79%). Mp 126 °C. FT-IR [(KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3056 (Ar–CH), 2960 (CH), 2229 (C=N), 1724 (C=O lactone), 1460 (C=C), 1265 (Ar–O–Ar). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ , ppm: aromatic protons, 7.65 (t, 1H), 7.57 (d, 7.33 Hz, 1H), 7.55 (d, 7.57 Hz, 1H), 7.54 (d, 8.79 Hz, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.25 (d, 8.05 Hz, 2H), 7.23 (d, 8.79 Hz, 1H), 7.06 (d, 2.19 Hz, 1H), 6.87 (dd, 8.79 Hz, 2.44 Hz, 1H), 2.00 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (378.38): C, 76.18; H, 3.73; N, 7.40. Found: C, 76.14; H, 3.77; N, 7.36%. MS (MALDI-TOF) m/z : 378.10 [M] $^+$.

3.5.2. 4-(3-Methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile (6, Scheme 1)

7-Hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (1) (0.5 g, 1.98 mmol) and 4-nitrophthalonitrile (3) (0.34 g, 1.98 mmol) were dissolved

in dry DMF (9 mL) under argon atmosphere. After stirring for 15 min, finely ground anhydrous K_2CO_3 (0.54 g, 3.91 mmol) was added portionwise over 2 h and the ensuing mixture was stirred vigorously at room temperature for a further 48 h. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and the precipitate was filtered off and washed with water to the white product. The compound 6 is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.60 g (80%). Mp 115 °C. FT-IR [(KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3065 (Ar–CH), 2957–2804 (CH), 2239 (C=N), 1704 (C=O lactone), 1576 and 1470 (C=C), 1254 (Ar–O–Ar). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ , ppm: aromatic protons, 7.78 (d, 8.30 Hz, 1H), 7.58 (d, 2.44 Hz, 1H), 7.57 (d, 7.81 Hz, 1H), 7.53 (t, 1H), 7.33 (d, 8.54 Hz, 2H), 7.26 (d, 8.05 Hz, 2H), 7.10 (d, 8.54 Hz, 1H), 7.09 (d, 2.20 Hz, 1H), 6.84 (dd, 8.79 Hz, 2.44 Hz, 1H), 2.02 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (378.38): C, 76.18; H, 3.73; N, 7.40. Found: C, 76.15; H, 3.76; N, 7.37%. MS (MALDI-TOF) m/z : 378.79 [M] $^+$.

3.5.3. 4-Chloro-5-(3-methyl-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile (7, Scheme 1)

7-Hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (1) (0.5 g, 1.98 mmol) and 4,5-dichlorophthalonitrile (4) (0.39 g, 1.98 mmol) were dissolved in dry DMF (9 mL) under argon atmosphere. After stirring for 10 min; finely ground anhydrous K_2CO_3 (0.54 g, 3.96 mmol) was added with stirring. The reaction mixture was stirred at room temperature for 48 h under argon atmosphere. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and the precipitate was filtered off and washed with water to the white product. The compound 7 is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.65 g (79%). Mp 103 °C. FT-IR [(KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3062 (Ar–CH), 2920 (CH), 2245 (C=N), 1730 (C=O lactone), 1580 (C=C), 1252 (Ar–O–Ar). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ , ppm: aromatic protons: 7.92 (s, 1H), 7.58 (d, 8.30 Hz, 2H), 7.54 (d, 8.55 Hz, 2H), 7.52 (t, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.12 (d, 8.79 Hz, 1H), 7.08 (d, 1.46 Hz, 1H), 6.82 (dd, 8.79 Hz, 1.46 Hz, 1H), 2.02 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_3$ (412.82): C, 69.83; H, 3.17; N, 6.79. Found: C, 69.73; H, 3.19; N, 6.6%. MS (MALDI-TOF) m/z : 412.06 [M] $^+$.

3.5.4. 4,5-Bis(3-methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile (8, Scheme 1)

7-Hydroxy-3-methyl-4-phenylcoumarin (1) (0.6 g, 2.38 mmol) and 4,5-dichlorophthalonitrile (4) (0.19 g, 1.19 mmol) were dissolved in dry DMF (12 mL) under argon atmosphere. After stirring for 10 min; finely ground anhydrous K_2CO_3 (1.09 g, 9.52 mmol) was added with stirring. The reaction mixture was stirred at room temperature for 72 h under argon atmosphere. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and the precipitate was filtered off and washed with water to the white product. The compound 8 is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.58 g (77%). Mp 121 °C. FT-IR [(KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3040 (Ar–CH), 2880–2946 (CH), 2240 (C=N), 1720 (C=O lactone), 1480 (C=C), 1254 (Ar–O–Ar). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ , ppm: aromatic protons, 7.55 (d, 7.57 Hz, 4H), 7.51 (t, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.26 (d, 8.06 Hz, 4H), 7.07 (d, 8.79, 2H), 7.01 (d, 2.20 Hz, 2H), 6.80 (dd, 8.79 Hz, 2.20 Hz, 2H), 2.00 (s, 6H, CH_3). Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (628.63): C, 76.42; H, 3.85; N, 4.46. Found: C, 75.90; H, 3.92; N, 4.38%. MS (MALDI-TOF) m/z : 628.98 [M] $^+$.

3.5.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(3-methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalocyaninato indium(III) acetate (9, Scheme 1)

The compound 5 (0.5 g, 1.32 mmol), anhydrous indium(III)acetate (0.19 g, 0.65 mmol) and dried N,N -dimethylamino ethanol (2 mL) were refluxed with stirring under argon atmosphere for

24 h. After cooling to room temperature, the solution was dropped in the hot methanol and then filtered off. The green solid product was precipitated and collected by filtration and washed with several times with hot methanol, ethanol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, diethyl ether and dried. The green product was purified by passing through a silica gel column using chloroform as the eluting solvent. The compound **9** is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.17 g (31%). Mp > 300 °C. UV–Vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (DMF): 320 (4.81), 632 (4.27), 705 (5.01). FT-IR [(KBr) ν_{max} /cm⁻¹]: 3038 (Ar–H), 2923–2840 (CH), 1710 (C=O, lactone), 1607 (C=C), 1582 (C=C), 1274 (Ar–O–Ar). ¹H NMR (CDCl₃): δ , ppm: aromatic protons, at 8.01–6.92 (m, 44H), In-OCOCH₃ at 2.55 (s, 12H) and alkyl protons on the coumarin group at 2.51 (s, 3H). *Anal. Calc.* for C₉₈H₅₉InN₈O₁₄ (1687.38): C, 69.76; H, 3.52; N, 6.64. Found: C, 70.68; H, 3.57; N, 6.80%. MS (MALDI-TOF) m/z : 1627.46 [M-acetate]⁺.

3.5.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalocyaninato indium(III) acetate (**10**, Scheme 1)

The compound **6** (0.5 g, 1.32 mmol), anhydrous indium(III)acetate (0.19 g, 0.65 mmol) and dried *N,N*-dimethylaminoethanol (2 mL) were refluxed with stirring under argon atmosphere for 24 h. After cooling to room temperature, the solution was dropped in the hot methanol and then filtered off. The green solid product was precipitated and collected by filtration and washed with several times with hot methanol, ethanol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, diethyl ether and dried. The green product was purified by passing through a silica gel column using chloroform as the eluting solvent. The compound **10** is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.16 g (29%). Mp >300 °C. UV–Vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (DMF): 320 (4.52), 618 (3.98), 687 (4.68). FT-IR [(KBr) ν_{max} /cm⁻¹]: 3059 (Ar–CH), 2922–2852 (CH), 1714 (C=O, lactone), 1656 (C=C), 1601 (C=C), 1237 (Ar–O–Ar). ¹H NMR (CDCl₃): δ , ppm: aromatic protons, at 8.25–6.72 (m, 44H), In-OCOCH₃ (s, 3H) at 2.81 and alkyl protons on the coumarin group at 2.51 (s, 12H). *Anal. Calc.* for C₉₈H₅₉InN₈O₁₄ (1687.38): C, 69.76; H, 3.52; N, 6.64. Found: C, 70.67; H, 3.55; N, 6.79%. MS (MALDI-TOF) m/z : 1627.50 [M-acetate]⁺.

3.5.7. Octakis[[2,9,16,23-(3-methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)3,10,17,24-chloro]]phthalocyaninato indium(III) acetate (**11**, Scheme 1)

The compound **7** (0.5 g, 1.21 mmol), anhydrous indium(III)acetate (0.19 g, 0.65 mmol) and dried *N,N*-dimethylaminoethanol (2 mL) were refluxed with stirring under argon atmosphere for 24 h. After cooling to room temperature, the solution was dropped in the hot methanol and then filtered off. The green solid product was precipitated and collected by filtration and washed several times with hot methanol, ethanol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, diethyl ether and dried. The green product was purified by passing through a silica gel column, using chloroform as the eluting solvent. The compound **11** is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.15 g (27%). Mp >300 °C. UV–Vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (DMF): 317 (4.38), 615 (3.86), 677 (4.30). FT-IR [(KBr) ν_{max} /cm⁻¹]: 3075 (Ar–CH), 2919–2850 (CH), 1717 (C=O, lactone), 1602 (C=C), 1433 (C=C), 1273 (Ar–O–Ar). ¹H NMR (CDCl₃): δ , ppm: aromatic protons, at 7.91–6.98 (m, 40H), In-OCOCH₃ at 2.60 (s, 3H) and alkyl protons at 2.54 (s, 12H). *Anal. Calc.* for C₉₈H₅₉Cl₄InN₈O₁₄ (1825.16): C, 64.49; H, 3.04; N, 6.29. Found: C, 65.13; H, 2.98; N, 6.43%. MS (MALDI-TOF) m/z : 1766.15 [M-acetate]⁺.

3.5.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-methyl-2-oxo-4-phenyl-2H-chromen-7-yloxy)phthalocyaninato indium(III) acetate (**12**, Scheme 1)

The compound **8** (0.5 g, 0.79 mmol), anhydrous indium(III)acetate (0.19 g, 0.65 mmol) and dried *N,N*-dimethylaminoethanol (2 mL) were refluxed with stirring under argon atmosphere for 24 h. After cooling to room temperature, the solution was dropped in the hot methanol and then filtered off. The green solid product was precipitated and collected by filtration and washed several times with hot methanol, ethanol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, diethyl ether and dried. The green product was purified by passing through a silica gel column, using chloroform as the eluting solvent. The compound **12** is soluble in chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Yield: 0.14 g (26%). Mp >300 °C. UV–Vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (DMF): 317 (4.86), 620 (4.04), 683 (4.86). FT-IR [(KBr) ν_{max} /cm⁻¹]: 3063 (Ar–CH), 2920–2851 (CH), 1713 (C=O, lactone), 1678–1600 (C=C), 1278 (Ar–O–Ar). ¹H NMR (CDCl₃): δ , ppm: aromatic protons, at 7.98–6.76 (m, 72H), In-OCOCH₃ at 2.59 (s, 24H) and alkyl protons on the coumarin group at 2.12 (s, 3H). *Anal. Calc.* for C₁₆₂H₉₉InN₈O₂₆ (2688.38): C, 73.09; H, 3.68; N, 4.26. Found: C, 72.95; H, 3.74; N, 4.41%. MS (MALDI-TOF) m/z : 2628.55 [M-acetate]⁺.

4. Conclusions

In the presented work, the syntheses of new non-peripherally tetra-(**9**), peripherally tetra-(**10**), peripherally chloro octa-(**11**) and peripherally octa-(**12**) 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) phthalocyanine complexes were described and new compounds were characterized by standard methods (elemental analysis, ¹H NMR, MALDI-TOF, IR, UV–Vis and fluorescence spectral data). The photophysical and photochemical properties of these indium(III) Pc complexes were also described in DMF for comparison of the effects of the number of the substituents and their position on the phthalocyanine framework. All the studied indium(III) Pc complexes are soluble in general organic solvents (such as chloroform, dichloromethane, THF, DMF and DMSO). In solution, the absorption spectra of the studied indium(III) complexes showed monomeric behavior evidenced by a single (narrow) Q band, typical of metallated phthalocyanine complexes in DMF. All indium(III) Pc complexes (**9**–**12**) showed similar fluorescence behavior in DMF. The excitation spectra of these complexes were similar to absorption spectra and both were mirror images of the fluorescent spectra. Although, the fluorescence quantum yield of the complexes **9**, **10** and **11** are typical for indium(III) Pc complexes, the fluorescence quantum yield of the chloro octa-substituted complex (**11**) is higher than indium(III) Pc complexes due to due to the heavy atom effect of the chlorine atom. The 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes (**9**–**12**) have good singlet oxygen quantum yields (Φ_{Δ}), especially non-peripherally tetra-substituted complex (**9**) results in the highest value. Heavy chlorine atom on the Pc ring decreased the Φ_{Δ} value for complex **11** in DMF. The value of Φ_{Δ} ranged from 0.30 to 0.83 gives an indication of the potential of the compounds as photosensitizers in applications where singlet oxygen is required such as Type II mechanism. The studied 7-oxy-3-methyl-4-phenylcoumarin-substituted indium(III) Pc complexes (**9**–**12**) show similar Φ_{Δ} values and stabilities to the indium(III) Pc complexes applicable in PDT.

Acknowledgements

We are thankful to the Research Foundation of Marmara University, Commission of Scientific Research Project (BAPKO) [FEN-C-DRP-110908-0232 and FEN-A-090909-0302].

References

- [1] T.O. Soine, *J. Pharm. Sci.* 53 (1964) 231.
- [2] L. Jurd, A.D. King, K. Mihara, *Phytochemistry* 10 (1971) 2965.
- [3] M. Mazzei, R. Dondero, E. Sottofattori, E. Melloni, R. Minafra, *Eur. J. Med. Chem.* 36 (2001) 851.
- [4] S. Sardari, Y. Mori, K. Horita, R.G. Micetich, S. Nishibe, M. Daneshalab, *Bioorg. Med. Chem.* 7 (1999) 1933.
- [5] V.R.R. Kasinadhuni, G. Rajashekhar, R. Rajagopalan, V.M. Sharma, C.V. Krishna, P. Sairam, G.S. Prasad, S. Sadhukhan, G.G. Rao, *Fitoterapia* 70 (1999) 93.
- [6] J. Gary, R. O'Kennedy, K. O'Kennedy, in: R. O'Kennedy, R.D. Thornes (Eds.), *Coumarin Biology, Applications and Mode of Action*, Wiley, New York, 1997, pp. 23–66.
- [7] M.E. Marshall, K. Kerwin, C. Benefield, A. Umerani, S. Albainy-Jenei, Q. Zhao, M.B. Khazaali, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 120 (1994) 3.
- [8] F.A. Jimenez-Orozco, J.S. Lopez-Gonzalez, A. Nieto-Rodriguez, M.A. Velasco-Velazquez, J.A. Molina-Guarneros, N. Mendoza-Patino, M.J. Garcia-Mondragon, P. Elizalde-Galvan, F. Leon-Cedeno, J.J. Mandoki, *Lung Cancer* 34 (2) (2001) 185.
- [9] (a) G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Coord. Chem. Rev.* 1433 (1998) 178; (b) C.G. Classens, W.J. Blau, M. Cook, M. Hanack, R.J.M. Nolte, T. Torres, D. Wöhrle, *Monatsh. Chem.* 132 (2001) 3; (c) R.A. Collings, K.A. Mohammed, *J. Phys. D* 21 (1988) 154.
- [10] (a) N.B. McKeown, *Chem. Ind.* (1992) 92; (b) J.A. Duro, G. De la Torre, J. Barberá, J.L. Serrano, T. Torres, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1061; (c) G.J. Clarkson, N.B. McKeown, K.E. Treacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1995) 1817.
- [11] (a) G. De la Torre, T. Torres, F.A. Lopez, *Adv. Mater.* 9 (1997) 265; (b) G. De la Torre, P. Vasquez, F.A. Lopez, T. Torres, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1671.
- [12] J.E. van Lier, in: D. Kessel (Ed.), *Photodynamic Therapy of Neoplastic Diseases*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, pp. 279–290.
- [13] (a) C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1–4, VCH, New York, 1989–1996; (b) S. Huang, L. Dai, A.W.H. Mau, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4223; (c) M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* 6 (1994) 819; (d) P. Matlaba, T. Nyokong, *Polyhedron* 21 (2002) 2463.
- [14] A.C. Tedesco, J.C.G. Rotta, C.N. Lunardi, *Curr. Org. Chem.* 7 (2003) 187.
- [15] A. Beck, K.M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* 124 (1991) 2315.
- [16] (a) W. Eberhardt, M. Hanack, *Synthesis* (1997) 95; (b) C.C. Leznoff, S.M. Marcuccio, S. Greenberg, A.B.P. Lever, K.B. Tomer, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 623.
- [17] (a) J.V. Bakboord, M.J. Cook, E. Hamuryudan, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4 (2000) 510; (b) R.D. George, A.W. Snow, J.S. Shirk, W.R.J. Barger, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2 (1998) 1; (c) M.J. Cook, J. McMurdo, D.A. Miles, R.H. Poynter, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1205.
- [18] H. Ali, J.E. van Lier, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2379.
- [19] (a) D. Dini, M. Hanack, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, vol. 17, Academic Press, USA, 2003, p. 22; (b) Y. Chen, M. Hanack, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 517; (c) H. Bartagnolli, W.J. Blau, Y. Chen, D. Dini, S.M. O'Flaherty, M. Hanack, V. Kishnan, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 683; (d) M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J.S. Shirk, S.R. Flom, R.G.S. Pong, *Coord. Chem. Rev.* 219–221 (2001) 235; (e) D. Dini, M. Barthe, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* 20 (2001) 3759; (f) M. Calvete, G.Y. Yang, M. Hanack, *Synth. Met.* 141 (2004) 231.
- [20] (a) Z.Z. Ho, C.Y. Ju, V.M. Hetherington III, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 716; (b) S.M. O'Flaherty, S.V. Hold, M.J. Cook, T. Torres, Y. Chen, M. Hanack, W.J. Blau, *Adv. Mater.* 15 (2003) 19; (c) Y. Chen, M. Fujitsuka, S.M. O'Flaherty, M. Hanack, O. Ito, W.J. Blau, *Adv. Mater.* 15 (2003) 899; (d) Y. Chen, L.R. Subramanian, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2002) 1032; (e) Y. Chen, S.M. O'Flaherty, M. Hanack, W.J. Blau, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2405; (f) Y. Chen, L.R. Subramanian, M. Fujitsuka, O. Ito, S.M. O'Flaherty, W.J. Blau, T. Schneider, D. Dini, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 4248.
- [21] (a) D. Atilla, M. Durmuş, A.G. Gürek, V. Ahsen, T. Nyokong, *Dalton Trans.* 12 (2007) 1235; (b) İ. Gürol, M. Durmuş, V. Ahsen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2010) 1220.
- [22] M.J. Stillman, T. Nyokong, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1, VCH Publishers, New York, 1989 (Chapter 3).
- [23] (a) A.B. Anderson, T.L. Gorden, M.E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 192; (b) M. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 605.
- [24] H. Enkelkamp, R.J.M. Nolte, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4 (2000) 454.
- [25] D.D. Dominquez, A.W. Snow, J.S. Shirk, R.G.S. Pong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 5 (2001) 582.
- [26] (a) M. Durmuş, T. Nyokong, *Tetrahedron* 63 (2007) 1385; (b) M. Durmuş, T. Nyokong, *Polyhedron* 26 (2007) 3323; (c) M. Durmuş, V. Ahsen, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 297.
- [27] R.W. Redmond, in: M.R. Hamblin, P. Mroze (Eds.), *Advances in Photodynamic Therapy: Basic, Translational, and Clinical*, Artech House, Boston and London, 2008, pp. 41–58.
- [28] T. Nyokong, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1707.
- [29] V. Chauke, M. Durmuş, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A* 192 (2007) 179.
- [30] R.D. George, A.W. Snow, *J. Heterocycl. Chem.* 32 (1995) 495.
- [31] J.C. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2155.
- [32] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis* 2 (1993) 194.
- [33] (a) S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* 76 (1999) 1260; (b) D. Maree, T. Nyokong, K. Suhling, D. Phillips, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6 (2002) 373.
- [34] A. Ogunsipe, J.-Y. Chen, T. Nyokong, *New J. Chem.* 28 (2004) 822.
- [35] H. Du, R.A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J.S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* 68 (1998) 141.
- [36] (a) A. Ogunsipe, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A* 173 (2005) 211; (b) I. Seotsanyana-Mkhosi, N. Kuznetsova, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 215.
- [37] W. Spiller, H. Kliesch, D. Wöhrle, S. Hackbarth, B. Roder, G. Schnurpfeil, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2 (1998) 145.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı -Soyadı: Mehmet PİŞKİN

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi : 07/04/1974

Medeni Hali : Evli

E-mail : mehmetpiskin@marun.edu.tr

Öğrenim ve Eğitim Bilgileri

Ortaöğretim: Haydarpaşa Lisesi (1992).

Lisans: Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi , ELAZIĞ (1993-1997).

Yüksek Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, KOCAELİ (1999-2002).

Doktora: Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL (2004-).