

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

**7-OKSO-3-(4-İRİDİL) KUMARİN SÜBSTİTÜENTLERİ
İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

ELİF DURMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa BULUT

İKİNCİ DANIŞMAN

Doç. Dr. Fatma KARACA

İSTANBUL 2009

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

7-OKSO-3-(4-İRİDİL) KUMARİN SÜBSTİTÜENTLERİ
İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

ELİF DURMAZ
(141102620070192)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT
İKİNCİ DANIŞMAN
Doç. Dr. Fatma KARACA

İSTANBUL 2009

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Elif DURMAZ' ın **7-Okso-3-(4-piridil) Kumarin Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~14.03.2009~~ tarih ve ~~2009/16-67~~ sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : (Prof. Dr. Mustafa BULUT) (Marmara Üniversitesi)
1. Üye : (Doç. Dr. Ümit SALAN) (Marmara Üniversitesi)
2. Üye : (Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ) (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü)

Tezin Savunulduğu Tarih : ~~24.07.2009~~

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~29/07/2009~~ tarih ve ~~17-02~~ sayılı kararı ile Elif DURMAZ'ın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

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

Yapmış olduğum deneysel çalışmalar ve incelemeler şimdiye kadar üzerinde çalışılmamış, 7-Okso-3-(4-piridil)kumarin sübstitüentleri içeren ftalosiyanınlerin sentezini ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Çalışmalarım boyunca, benden her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, deneylerimin her aşamasında bulunarak çalışma azmimi artıran çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarımda, zamanını esirgemeyen, bilgisinden ve tecrübesinden yararlandığım, değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Fatma KARACA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen, kıymetli hocalarım; Doç. Dr. Ümit SALAN' a, Dr. Zafer ODABAŞ' a, Araş. Gör. Selçuk ALTUN' a, sevgili laboratuvar arkadaşlarım Eyüp DUR ve Aydın ALEMDAR' a, ayrıca tüm laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans' a başladığım andan itibaren, benden dostluğunu ve yardımlarını esirgemeyen, her durumda arkamda olan sevgili dostum Ayşe ERDOĞAN' a teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan her şeyim, aileme sonsuz teşekkürler. İyi ki varsınız...

Temmuz, 2009

Elif DURMAZ

İÇİNDEKİLER

| | SAYFA |
|--|-------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| ÖZET..... | vi |
| ABSTRACT..... | vii |
| YENİLİK BEYANI..... | viii |
| SEMBOLLER..... | ix |
| KISALTMALAR..... | x |
| ŞEKİLLER..... | xi |
| TABLolar | xvi |
| BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ..... | 1 |
| BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| II.1. KUMARİNLERİN BİTKİLERDE BULUNUŞU..... | 3 |
| II.2. KUMARİNLERİN ADLANDIRILMASI | 3 |
| II.3. KUMARİNLERİN KİMYASAL YAPISI | 4 |
| II.4. KUMARİNLERİN İZOLASYONU | 5 |
| II.5. KUMARİNLERİN ORTAYA ÇIKIŞI | 5 |
| II.6. KUMARİN TÜREVLERİNİN SINIFLANDIRILMASI | 7 |
| II.6.1. Süstitüte Olmamış Kumarinler..... | 7 |
| II.6.2. Hidroksi, Metoksi (alkoksi), Metilendihidroksikumarin ve Onların Glikositleri | 8 |
| II.6.2.1. Benzen Halkasında Hidroksi ve Alkoksi Grupları Olan Kumarinler..... | 8 |
| II.6.2.2. Piron Halkasında Hidroksi ve Alkoksi Grupları Olan Kumarinler..... | 8 |
| II.6.3. Furokumarinler..... | 8 |
| II.6.3.1. Psoralen Türevleri..... | 9 |
| II.6.3.2. Angelicin Türevleri..... | 9 |

| | |
|---|-----------|
| II.6.4. Piranokumarinler..... | 9 |
| II.6.5. 3,4-Benzokumarinler..... | 9 |
| II.6.6. Kumestanlar (kumestrol)..... | 10 |
| II.6.7. Dikumarinler..... | 10 |
| II.6.8. Azakumarinler..... | 11 |
| II.6.9. Piridil kumarinler..... | 12 |
| II.7. KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN METOTLAR..... | 13 |
| II.7.1. Perkin Reaksiyonu..... | 13 |
| II.7.2. Pechmann Reaksiyonu..... | 13 |
| II.7.2.1. Pechmann Reaksiyonu Kullanılarak Ultrasonik Işınlama (Ultrasound Irradiation) ile Kumarinlerin Sentezi..... | 15 |
| II.7.2.2. Dipiridin Bakır Klorit Katalizi Kullanılarak Pechmann Reaksiyonu ile Kumarilerin Mikrodalga (MW) ve Termal Yollarla Sentezlenip Karşılaştırılması..... | 15 |
| II.7.3. Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonu..... | 16 |
| II.7.3.1. 3-karboksilik Asit Kumarinlerin Knoevenagel Kondenzasyon ile Katı Fazlı Sentezi | 17 |
| II.7.3.2. L-Proline Katalizi Kullanılarak Çözücüsüz Ortamda 3-sübstitüe Kumarinlerin Knoevenagel Kondenzasyonu ile Sentezlenmesi | 18 |
| II.7.4. Wittig Reaksiyonu..... | 18 |
| II.7.5. Palladyum-Katalizli Terminal Alkinlerden 3-sübstitüe Kumarinlerin Sentezi..... | 19 |
| II.7.6. Tek Basamak (One-pot) Yöntemi ile Kumarin Sentezi..... | 19 |
| II.8. KUMARİNLERİN ANALİZİ..... | 20 |
| II.8.1. Kumarinlerin Analizi ve Tarihsel Gelişimi..... | 20 |
| II.8.2. Kumarinlerin Kromotografik Analizleri..... | 21 |
| II.8.2.1. İnce-tabaka kromatografisi..... | 21 |
| II.8.2.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC)..... | 21 |
| II.8.2.3. Gaz Kromatografisi (GC)..... | 21 |
| II.8.3. Kumarinlerin Spektroskopik Analizleri..... | 21 |

| | |
|--|-----------|
| II.8.3.1. UV spektroskopisi..... | 21 |
| II.8.3.2. Floresans Spektroskopisi..... | 23 |
| II.8.3.3. İnfrared (IR) Spektroskopisi..... | 24 |
| II.8.3.4. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi | 24 |
| II.8.3.5. Kütle Spektroskopisi..... | 24 |
| II.9. KUMARİNLERİN ETKİLERİ VE KULLANIM ALANLARI..... | 24 |
| II.9.1. Kumarinlerin Fizyolojik Etkileri..... | 24 |
| II.9.2. Kumarinlerin Biyolojik Etkileri..... | 25 |
| II.9.3. Kumarinlerin Kimyasal Analizlerde Kullanılması..... | 28 |
| II.9.3.1. pH İndikatörü (Ayıraç)..... | 28 |
| II.9.3.2. Metal Tayinleri..... | 29 |
| II.9.4. Kumarinlerin Diğer Kullanım Alanları..... | 29 |
| II.10. FTALOSİYANİNLER..... | 30 |
| II.10.1. Ftalosiyanınların Tarihsel Gelişimi..... | 30 |
| II.10.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması..... | 32 |
| II.10.3. Ftalosiyanınların Yapısı ve Özellikleri..... | 33 |
| II.10.4. Ftalosiyanın Benzeri Bileşikler..... | 39 |
| II.10.4.1. Tetraazaporfirinler..... | 39 |
| II.10.4.2. Naftalosiyanınların..... | 39 |
| II.10.4.3. Anthrasiyaninler..... | 40 |
| II.10.4.4. Tetrapirazinoporfirazinler..... | 41 |
| II.10.4.5. Tetrapiridoporfirazinler..... | 42 |
| II.10.4.6. Quinone Üniteleri ile Türevleri..... | 42 |
| II.10.4.7. Tetrabenzoporfirinler..... | 43 |
| II.10.4.8. Tetraanthraporfirinler..... | 43 |
| II.10.4.9. Tetra-naftaloporfirinler..... | 44 |
| II.10.4.10. Süperftalosiyanınların..... | 45 |
| II.10.4.11. Subftalosiyanınların..... | 46 |
| II.10.5. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri | 46 |
| II.10.6. Son Zamanlarda Sentezlenen Bazı İlginç Sübstitüentli Ftalosiyanınların | 50 |
| II.10.7. Ftalosiyanınların Spektroskopik Özellikleri | 59 |
| II.10.7.1. UV Spektroskopisi | 59 |

| | |
|--|--------------|
| II.10.7.2. NMR Spektroskopisi | 61 |
| II.10.7.3. İnfrared (IR) Spektroskopisi | 62 |
| II.10.7.4. Kütle Spektroskopisi | 63 |
| II.10.8. Ftalosiyanınların Saflaştırılması | 64 |
| II.10.9. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları | 65 |
| BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 73 |
| III.1. DENEYSEL BÖLÜM | 73 |
| III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER | 74 |
| III.2.1. 4-Nitroftalonitril Sentezi | 74 |
| III.2.2. 3-Nitroftalimid Sentezi | 74 |
| III.2.3. 3-Nitroftalamid Sentezi | 75 |
| III.2.4. 3-Nitroftalonitril Sentezi | 76 |
| III.2.5. 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (3) | 77 |
| III.2.6. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (4) | 78 |
| III.2.7. 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (5) | 80 |
| III.2.8. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3(4-piridil)kumarin] çinko Ftalosiyanın Sentezi (6)..... | 84 |
| III.2.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3(4-piridil)kumarin] kobalt Ftalosiyanın Sentezi (7) | 87 |
| III.2.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin] çinko Ftalosiyanın Sentezi (8) | 89 |
| III.2.11. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin] kobalt Ftalosiyanın Sentezi (9) | 94 |
| BÖLÜM IV. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME..... | 97 |
| KAYNAKLAR | 104 |
| EKLER..... | 115 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

ÖZET

7-OKSO-3-(4-PIRİDİL) KUMARİN SÜBSTİTÜENTLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

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

Sübstitüe olmuş kumarinlerin sentezleri, reaksiyonları ve biyolojik özellikleri modern heterosiklik kimyanın önemli bir parçası olmuştur. Kumarin bileşikleri antimikrobiyal, antimantar, antitümör, fotokemoterapi, antikanser, antikoagulant, anti-HIV gibi geniş bir spektrumda biyolojik aktivite göstermektedirler. Buna ilaveten, kumarinler yiyecek ve kozmetikte katkı maddesi olarak, optik parlatici ajanlar, lazer boyalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Deneysel çalışma sırasında önce 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril sentezlenmiştir. Daha sonra Knoevenagel kondenzasyonu ile 7-hidroksi-3-(4-piridil) kumarin sentezlenmiştir. Bu sentezlenen kumarin sırasıyla 4 ve 3-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak, 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşikler üzerinden çinko (II) ve kobalt (II) metalli ftalosiyanimler sentezlendi. Sentezlenen kumarin türevi ftalosiyanimler çözünürlük farkından yararlanılarak, değişik çözücülerde ekstraksiyon işlemleri sonucu saflaştırıldılar.

Sentezlemiş olduğumuz yeni 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin, 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3(4-piridil)kumarin ve kumarin türevli ftalosiyanimlerin yapıları UV-Visible, floresans, FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır.

Temmuz, 2009

Elif DURMAZ

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES CONTAINING 7-OXO-3-(4-PYRIDYL) COUMARIN SUBSTITUENTS

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

The synthesis, reactions and biological properties of substituted coumarins constitute a significant part of modern heterocyclic chemistry. Coumarin compounds display a broad spectrum of biological activities such as antimicrobial, antifungal, antitumor, photochemotherapy, anticancer, anticoagulant, anti-HIV. In addition, coumarins are widely used as additives in food and cosmetics, optically brightening agents and laser dyes.

In experimental study, at first 4-nitrophthalonitrile and 3-nitrophthalonitrile were synthesized. Then 7-hydroxy-3-(4-pyridyl)coumarin was synthesized by Knoevenagel condensation reaction. Then these compound were treated with 4- and 3-nitrophthalonitrile respectively. 7-(3,4-dicyanophenoxy)-3-(4-pyridyl)coumarin and 7-(2,3-dicyanophenoxy)-3-(4-pyridyl)coumarin were obtained.

Then, zinc (II) and cobalt (II) metallo phthalocyanines were synthesized from their precursor. The purification of these phthalocyanines with coumarin moieties were made by extraction with various solvent.

The structure of new 7-(3,4-dicyanophenoxy)-3-(4-pyridyl)coumarin, 7-(2,3-dicyanophenoxy)-3-(4-pyridyl)coumarin and phthalocyanines with coumarin moieties were determined based on the results of spectroscopic methods such as UV-Visible, fluorescent, FT-IR, ¹H-NMR.

July, 2009

Elif DURMAZ

YENİLİK BEYANI

7-OKSO-3-(4-PIRIDİL) KUMARİN SÜBSTİTÜENTLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**4**), 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**5**) ve bu bileşiklerden yola çıkılarak hazırlanan kumarin türevi olan 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın (**6**), 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın (**7**), 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın (**8**), 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın (**9**) sentezleri şimdiye kadar ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olup 7-Okso-3-(4-piridil)kumarin türevi, ftalosiyanın sınıfına ait orijinal bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yapıları UV-Visible, FT-IR, Fluorimetri ve ¹H-NMR spektral analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Temmuz, 2009

Danışman Prof. Dr. Mustafa BULUT

Elif DURMAZ

İkinci Danışman Doç. Dr. Fatma KARACA

SEMBOLLER

| | |
|------------------------|-----------------------|
| °A | Angström |
| °C | Santigrat derece |
| C | Karbon |
| Co | Kobalt |
| dk. | Dakika |
| eV | Elekrovolt |
| gr. | Gram |
| H₂Pc | Metalsiz ftalosiyenin |
| M | Metal |
| Mg | Magnezyum |
| ml. | Mililitre |
| MPc | Metalli ftalosiyenin |
| nm | Nanometre |
| Pc | Ftalosiyenin |
| Pt | Platin |
| s. | Saat |
| Sb | Antimon |
| Zn | Çinko |
| π | Pi sayısı |
| Δ | Isı |

KISALTMALAR

| | |
|------------------------------------|---|
| DMF | Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetilsülfoksit |
| E.N | Erime Noktası |
| FT-IR | Kızılötesi Spektroskopisi |
| GC | Gas Chromatography |
| HCl | Hidrojen klorür |
| HIV | Human Immunodeficiency Virus |
| HNO₃ | Nitrik asit |
| ¹H-NMR | ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography |
| H₂SO₄ | Sülfirik asit |
| KBr | Potasyum bromür |
| KMnO₄ | Potasyum manganat |
| LB | Langmuir – Blodgett |
| LCAO-MO | Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| MW | Microwave (Mikrodalga) |
| NaOH | Sodyum hidroksit |
| PDT | Fotodinamik Terapi |
| SubPc | Subftalosiyenin |
| THF | Tetrahidrofur |
| TLC(İTK) | İnce Tabaka Kromatografisi |
| UV | Ultraviyole |
| UV-Vis | Ultraviyole / Görünür Bölge Spektroskopisi |

ŞEKİLLER

| | <u>SAYFA NO</u> |
|---|-----------------|
| Şekil II.1 Çeşitli kumarin türevi ihtiva eden bitkiler..... | 3 |
| Şekil II.2 α -piron ve γ -piron bileşikleri..... | 4 |
| Şekil II.3 Ana kumarin bileşiği..... | 4 |
| Şekil II.4 Novobiocin ve Chartreusin bileşiklerinin kimyasal yapıları..... | 5 |
| Şekil II.5 Aflatoksin B ₁ bileşiğinin yapısı..... | 6 |
| Şekil II.6 3,6,7- trihidroksikumarin bileşiğinin yapısı..... | 6 |
| Şekil II.7 Desertorin A bileşiğinin yapısı..... | 6 |
| Şekil II.8 Necatorin bileşiğinin yapısı..... | 7 |
| Şekil II.9 Substitüe olmamış kumarin..... | 7 |
| Şekil II.10 Benzen halkasında sübstitüe olmuş kumarinler..... | 8 |
| Şekil II.11 Warfarin ve Fenprokumon bileşiklerinin kimyasal yapısı..... | 8 |
| Şekil II.12 Psoralen kumarinler..... | 9 |
| Şekil II.13 Angelicin..... | 9 |
| Şekil II.14 Piranokumarinler..... | 9 |
| Şekil II.15 3,4-benzokumarinler..... | 9 |
| Şekil II.16 Kumestan, Kumestrol ve Aeterniyol bileşiklerinin kimyasal yapıları.... | 10 |
| Şekil II.17 Çeşitli dikumarin türevli bileşikler..... | 10 |
| Şekil II.18 Knoevenagel reaksiyonu ile azakumarinlerin sentezi..... | 11 |
| Şekil II.19 Perkin reaksiyonu ile azakumarinlerin sentezi..... | 12 |
| Şekil II.20 Piridil kumarinlerin sentezi..... | 12 |
| Şekil II.21 3-(2-piridil) kumarinlerin olası konformasyonları..... | 13 |
| Şekil II.22 Perkin Reaksiyonu ile ilk kumarin sentezi..... | 13 |
| Şekil II.23 Pechmann Reaksiyon Mekanizması..... | 14 |
| Şekil II.24 Rezorsinol ve etil asetoasetat arasındaki Pechmann reaksiyonundan Hymecromone (7-hidroksi-4-metilkumarin) nin sentezi..... | 15 |
| Şekil II.25 Dipiridin bakır klorit katalizli Pechmann reaksiyonu..... | 16 |
| Şekil II.26 Watson ve Christiansen tarafından yapılan katı fazlı kumarin sentezi... | 17 |
| Şekil II.27 3-sübtitüe kumarinlerin sentez şeması..... | 18 |
| Şekil II.28 Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi..... | 19 |

| | |
|--|-----------|
| Şekil II.29 Terminal alkinlerden kumarin sentezi..... | 19 |
| Şekil II.30 One-pot yöntemi ile kumarin sentezi..... | 19 |
| Şekil II.31 Şiddetli floresans gösteren kumarin türevi..... | 23 |
| Şekil II.32 Kanser önleyici etkisi bulunan kumarinlerin kimyasal yapıları..... | 25 |
| Şekil II.33 Bazı dihalofenil süstitüentli izokumarinler..... | 26 |
| Şekil II.34 Anti-bakteriyel ve Anti-mantar etkisi olan kumarin türevleri..... | 26 |
| Şekil II.35 Anti-HIV ve Anti-tümör etkisi olan kumarinler..... | 27 |
| Şekil II.36 Anti-HIV ajanı olarak kullanılan doğal 4-fenilkumarinler..... | 27 |
| Şekil II.37 Kanser hücrelerini inhibe edici ajanlar..... | 28 |
| Şekil II.38 Kumarin-500 bileşiğinin kimyasal yapısı..... | 29 |
| Şekil II.39 Ftalosiyanın sentezi..... | 30 |
| Şekil II.40 De Diesbach ve Von der Weid tarafından yapılan Pc sentezi..... | 31 |
| Şekil II.41 Ftalosiyanın halkasında numaralandırılma sisteminin gösterilmesi..... | 33 |
| Şekil II.42 Pirol ve porfirin bileşiklerinin kimyasal yapısı..... | 33 |
| Şekil II.43 Porfirazin bileşiğinin kimyasal yapısı..... | 34 |
| Şekil II.44 Klorofil a bileşiğinin kimyasal yapısı..... | 34 |
| Şekil II.45 Hem bileşiğinin kimyasal yapısı..... | 35 |
| Şekil II.46 Tetrasikloheksano(a) ve oktametil tetraaza(b) porfirin yapıları..... | 35 |
| Şekil II.47 İzindol yapısı..... | 36 |
| Şekil II.48 Metalli ftalosiyanınin enerji diyagramı..... | 37 |
| Şekil II.49 Tetraazaporfirin kimyasal yapısı..... | 39 |
| Şekil II.50 Naftalosiyanın kimyasal yapısı..... | 39 |
| Şekil II.51 Anthrasiyanin kimyasal yapısı..... | 40 |
| Şekil II.52 Tetrapirazinoporfirazin kimyasal yapısı..... | 41 |
| Şekil II.53 Tetrapiridoporfirazin kimyasal yapısı..... | 42 |
| Şekil II.54 Quinone üniteli türevlerinin kimyasal yapısı..... | 42 |
| Şekil II.55 Tetrabenzoporfirin kimyasal yapısı..... | 43 |
| Şekil II.56 Tetraanthraporfirin kimyasal yapısı..... | 43 |
| Şekil II.57 Tetraaftaloporfirin kimyasal yapısı..... | 44 |
| Şekil II.58 Süperftalosiyanın kimyasal yapısı..... | 45 |
| Şekil II.59 Subftalosiyanın kimyasal yapısı..... | 46 |
| Şekil II.60 Metalli ve metalsiz ftalosiyanınin yapısı..... | 47 |
| Şekil II.61 İlk ftalosiyanın sentezi..... | 47 |
| Şekil II.62 Ftalonitriden ftalosiyanın sentezi..... | 48 |

| | |
|---|-----------|
| Şekil II.63 Sübstitüe olmuş ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi..... | 48 |
| Şekil II.64 1,3-diiminoizoidol'den ftalosiyanın sentezi..... | 49 |
| Şekil II.65 Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi..... | 49 |
| Şekil II.66 Düşük sıcaklıklarda ftalosiyanın sentezi..... | 50 |
| Şekil II.67 Çift çekirdekli sandwich tipli Pc lerin sentezi..... | 51 |
| Şekil II.68 C-C bağlı Pc homodimerler..... | 52 |
| Şekil II.69 İlk dentrik ve suda çözülebilen ftalosiyanın..... | 53 |
| Şekil II.70 Güneş pillerinde foto-aktif materyaller olarak kullanılan bileşiklerin yapısı..... | 54 |
| Şekil II.71 Asimetrik ve simetrik Pc sentezi..... | 55 |
| Şekil II.72 Polimerik ftalosiyanın sentezi..... | 56 |
| Şekil II.73 Etin köprülü porfirin-ftalonitril(2) bileşiğinin sentezi..... | 58 |
| Şekil II.74 Yıldız şeklinde multi porfirin-ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi..... | 58 |
| Şekil II.75 Suda çözünebilen ftalosiyanın..... | 59 |
| Şekil II.76 UV spektrumu ve bileşiklerin kimyasal yapıları..... | 61 |
| Şekil II.77 ¹ H NMR spektrumu..... | 62 |
| Şekil II.78 Ftalosiyanın bileşiği ve örnek kütle spektroskopisi..... | 63 |
| Şekil II.79 Bakır ftalosiyanın pigmentleri..... | 65 |
| Şekil II.80 Langmuir-Blodgett film..... | 66 |
| Şekil II.81 Langmuir-Blodgett ince film olarak kullanılan ftalosiyanınlar..... | 67 |
| Şekil II.82 Bazı fotohissedici bileşikler..... | 69 |
| Şekil II.83 NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanın..... | 70 |
| Şekil II.84 Güneş pili olarak kullanılan ftalosiyanınlar..... | 71 |
| Şekil III.1 4-nitroftalonitril Sentezi..... | 74 |
| Şekil III.2 3-nitroftalimid Sentezi..... | 75 |
| Şekil III.3 3-nitroftalamid Sentezi..... | 75 |
| Şekil III.4 3-nitroftalonitril Sentezi..... | 76 |
| Şekil III.5 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin sentezi..... | 77 |
| Şekil.III.6 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin sentezi..... | 78 |
| Şekil.III.7 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin UV spektrumu..... | 78 |
| Şekil.III.8 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin IR spektrumu..... | 79 |
| Şekil.III.9 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisindeki floresans spektrumu..... | 79 |
| Şekil.III.10 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin sentezi..... | 80 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Şekil.III.11 | 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin UV spektrumu..... | 81 |
| Şekil.III.12 | 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin IR spektrumu..... | 81 |
| Şekil.III.13 | 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisindeki floresans spektrumu..... | 82 |
| Şekil.III.14 | 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin ¹ H-NMR spektrumu..... | 83 |
| Şekil.III.15 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın sentezi..... | 84 |
| Şekil.III.16 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc bileşiğinin DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UVspektrumu..... | 85 |
| Şekil.III.17 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu..... | 85 |
| Şekil.III.18 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içindeki floresans spektrumu..... | 86 |
| Şekil.III.19 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın sentezi..... | 87 |
| Şekil.III.20 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu..... | 88 |
| Şekil.III.21 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu..... | 88 |
| Şekil.III.22 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın sentezi..... | 90 |
| Şekil.III.23 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu..... | 91 |
| Şekil.III.24 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMAA içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu..... | 91 |
| Şekil.III.25 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMSO içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu..... | 92 |
| Şekil.III.26 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu..... | 92 |
| Şekil.III.27 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın DMF içerisindeki floresans spektrumu..... | 93 |
| Şekil.III.28 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın sentezi..... | 94 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Şekil.III.29 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu..... | 95 |
| Şekil.III.30 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt Ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumu..... | 95 |

TABLolar

SAYFA NO

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Tablo II.1 | Dipiridin bakır katalizli sentezlenen kumarinlerin reflux ve MW yönteminin karşılaştırılması..... | 16 |
| Tablo II.2 | Piridil ve quarterlenmiş 7-hidroksikumarinlerin karşılaştırılması..... | 22 |
| Tablo II.3 | pH indikatörü olarak kullanılan kumarinler..... | 28 |
| Tablo III.1 | 3-nitroftalimid bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 75 |
| Tablo III.2 | 3-nitroftalamid bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 76 |
| Tablo III.3 | 3-nitroftalonitril bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 77 |
| Tablo.III.4 | 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 77 |
| Tablo.III.5 | 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel Sonuçları..... | 80 |
| Tablo.III.6 | 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel Sonuçları..... | 82 |
| Tablo.III.7 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 86 |
| Tablo.III.8 | 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 89 |
| Tablo.III.9 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 93 |
| Tablo.III.10 | 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları..... | 96 |

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Benzo α -piron türevi olan kumarinler *Orchidaceae*, *Leguminaceae*, *Rutaceae*, *Umbelliferae* ve *Labiatae* gibi yüksek yapılı bitkilerde sentezlenmektedirler. Tonka fasülyesi, akasya, lavanta, sarıyonca, kayısı, çilek, kiraz ve tarçını kapsayan pek çok bitkinin kök, meyve, kabuk, gövde, yaprak ve dallarında, yeşil çayda bulunan doğal bir üründür [1].

Kumarinlerin ilk kimyasal sentezi 1868 yılında Perkin Reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [2].

Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Kumarin ve türevleri gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç alanlarında, böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, flüoresans yayımında, lazer boyaarı gibi geniş bir spektrumda kullanılmaktadırlar [3,4].

Ftalosiyanimler (Pc) ilk kez 1907 yılında, *o*-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuşlardır. Ftalosiyanimin sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanimin ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [5].

Doğada bulunmayan ftalosiyanimler, tamamen sentetik ürünlerdir. Laboratuarda başlangıç maddesi olarak ftalonitril, ftalimit, ftalik anhidrit, diiminoisindolin ve ftalik asit türevleri kullanılarak sentezlenirler. Ftalosiyanimin molekülünün merkezinde iki bağlı hidrojen atomu veya bir metal atomu yer almaktadır. Ftalosiyanimin makro halkasındaki dört benzen halkası üzerinde bulunan onaltı hidrojen atomundan her biri uygun bir süstitüent ile yer değiştirebilir. Bugüne kadar ftalosiyanimlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanimin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir [6].

Yüksek lisans tez çalışmamızda yeni 7-Okso-3-(4-piridil)kumarin türevli metalli ftalosiyanimlerin sentezlenmesi planlandı.

İlk etapta, ticari olarak satın alınan 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 4-piridilasetonitril hidroklorit (%98) kullanılarak Knoevenagel kondenzasyon reaksiyon şartlarında 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin sentezlenmiştir. Bu bileşik ilgili literatüre göre sentezlenmiştir [7]. Önceden ilgili literatürlere göre sentezlemiş olduğumuz 4-nitroftalonitril [8] ve 3-nitroftalonitril [9] ile sırasıyla reaksiyona sokularak, 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlardan yola çıkılarak Çinko (II) ve Kobalt(II) metal katyonlu ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanimin türevleri çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldılar.

Sentezlemiş olduğumuz 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin, 7-(2,3disiyanofenoksi)-3(4-piridil)kumarin ve kumarin türevi ftalosiyanimlerin yapıları UV-Visible, floresans, FT-IR, ¹H-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1 KUMARİNLERİN BİTKİLERDE BULUNUŞU

Kumarinler çift çenekliler ailesinden Apiacea (*Amni majus*), Asteraceae (*Trilisa odoratissima*), Fabiaceae (*Melilotus officinalis*), Rosaceae (*Prunus mahaleb*), Rubiaceae (*Asperula odorata*), Rutaceae (*Ruta graveolens*), Solanaceae (*Atropa belladonna*) gibi birçok bitkide serbest halde bulunmaktadır. Bir çeneklilerin çoğu özellikle Buğdaygiller ve Orkidegiller kumarinleri geniş miktarlarda içermektedirler. Bileşikler bitkilerin gövde, sap, çiçek, meyve, yapraklar gibi çeşitli bölgelerinde bulunmaktadır ve uygun çözücüler ile ekstraksiyon yöntemi ile izole edilebilirler [10]. Şekil II.1’ de kumarin türevi içeren bazı bitkiler gösterilmiştir [11].



Trilisa odoratissima



Atropa belladonna



Asperula odorata

Şekil II.1 Çeşitli kumarin türevi ihtiva eden bitkiler

II.2 KUMARİNLERİN ADLANDIRILMASI

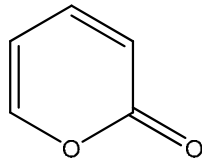
Kumarin bileşiklerinin adlandırılması sıklıkla tartışmaya açıktır. Ana bileşik olan kumarin iskeleti;

- 2-oxo-1,2-benzo-piron
- 5,6-benzo- α -piron
- 5,6-benzo-2-piron
- 1,2-benzopiron
- 2*H*-benzo[b]piran-2-one
- Kumarinik anhidrit
- 2*H*-kromen-2-one olarak adlandırılabilir.

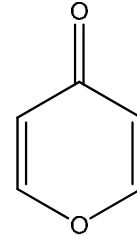
Kumarinlerin birçoğu bitkinin yetiştiği yere göre, konuşma diline özgü ya da Latince'den türetilmiş isimlerle adlandırılmışlardır. Sonuç olarak aynı bileşik birçok farklı isme sahiptir. Sıklıkla, bu değişik isimler bileşiğin yapısı hakkında hiçbir bilgi vermez. Örneğin, 7-hidroksikumarin Umbelliferon olarak bilinmektedir çünkü *Umbelliferae* bitkisinden elde edilmiştir [12].

II.3 KUMARİNLERİN KİMYASAL YAPISI

Kumarinler bilinen benzopiran bileşiklerinin bir grubuna aittirler. Kumarin bir pirona (bir oksijen atomu ve 5 sp^2 hibrit yapmış karbon atomu içeren 6 üyeli heterosiklik yapı) bir benzen halkasının katılmasıyla oluşmaktadır. Mevcut olan γ ve α - pironları oksijen atomunun pozisyonuna göre örnek almaktadır [12]. α ve γ pironları yapıları aşağıda gösterilmiştir;



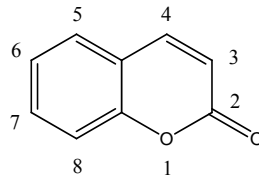
α -piron



γ -piron

Şekil II.2 α -piron ve γ -piron bileşikleri

Kumarin (Şekil II.3) ve kumarin ailesinin diğer üyeleri benzo- α -pironlardır, grubun diğer ana üyeleri – flavonoidler – ise γ -piron grubu içerirler.



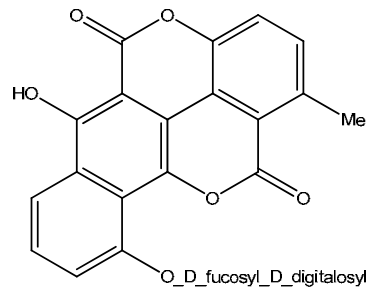
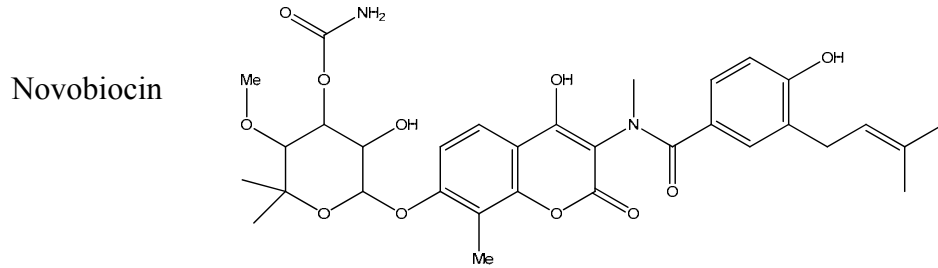
Şekil II.3 Ana kumarin bileşiği

II.4 KUMARİNLERİN İZOLASYONU

Kumarinler genellikle bitkilerden etanol, metanol, benzen, kloroform, dietil ve petrol eterleri gibi çözücülerle ekstraksiyon işlemi ile izole edilebilmektedirler [13]. Kumarinlerin en kapsamlı ekstraksiyonu soğuk ya da sıcak etanol ve sulu çözeltileri ile yapılmaktadır. Toplam özüt, çözücünün uçurulmasından sonra elde edilir. Petrol eteri ile ekstraksiyon furokumarinler için iyi verim sağlamaktadır ve kristalize şekilde izole edilebilmektedir [14]. Örneğin, 7-hidroksikumarinler *Helianthus annuus* bitkisinin kökünden izole edilmiştir. Aseton ve aseton-metanol (1:1) karışımıyla ekstrakte edilip, bunu takiben hekzan-eter (6:4) karışımıyla ayırma hunisinde pigmentlerin ayrılması beklenir [15].

II.5 KUMARİNLERİN ORTAYA ÇIKIŞI

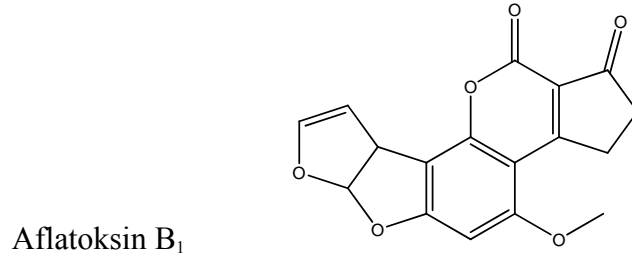
Varoluştaki doğal kumarinlerin birçoğu yüksek yapılı bitkilerden izole edilebilirler. Ailenin bazı üyelerinin mikroorganizma ve hayvan kaynaklı olduğu keşfedilmiştir. Bu türden olan *Streptomyce*' ler çok sayıda ve çeşitte türden oluşan geniş bir cinstir. Bu grubun en dikkat çekici özelliği antibiyotik üretme özelliğidir [16]. Bunlardan bazıları novobiocin, chartreusin ve coumermycin A₁ dir:



Chartreusin

Şekil II.4 Novobiocin ve Chartreusin bileşiklerinin kimyasal yapıları

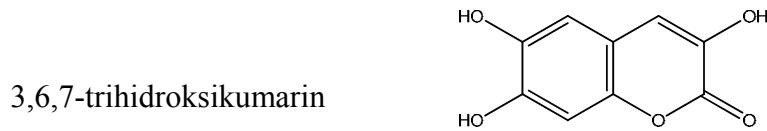
Aflatoksinler *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* tarafından üretilen toksik ve karsinojenik maddelerdir. Aflatoksinler 1960 yılında keşfedilmiş ve 1962 yılında da güçlü bir “hepatotoksik” ve “hepatokarsinojen” etkisi olduğu anlaşılmıştır. Bu grubun en çok bilinen üyesi Aflatoksin B₁ (AFB₁) dir.



Şekil II.5 Aflatoksin B₁ bileşiğinin yapısı

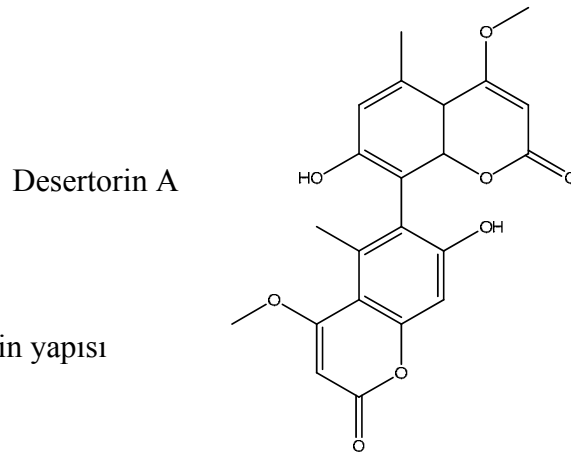
Aflatoksinler içerisinde en yüksek toksisiteyi Aflatoksin B₁ göstermektedir. Aflatoksinler yüksek dozlarda akut, sub-letal dozlarda ise kronik toksisite göstermektedir. Düşük dozlarda sürekli alınımı, birçok hayvan denemesinde karsinojen etki ile sonuçlanmıştır [17].

Dasycladus vermicularis –*Dasycladaceae* yeşil alg ailesinin bir üyesi – 3,6,7-trihidroksi kumarin olarak gösterilmektedir [18].



Şekil II.6 3,6,7- trihidroksikumarin bileşiğinin yapısı

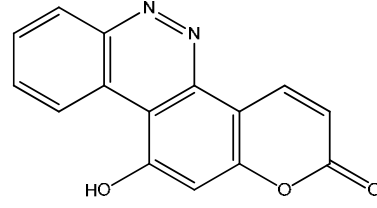
Desertorin A, B ve C bir küf olan *Emericella desertorum*'den üretilmiştir [19].



Şekil II.7 Desertorin A bileşiğinin yapısı

Necatorin yabancı mantar olan *Lactarius necator*'dan ekstrakte edilmiştir [20].

Necatorin

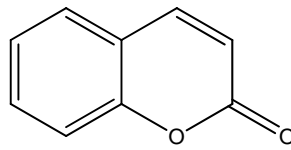


Şekil II.8 Necatorin bileşiğinin yapısı

Kumarinlerin birçoğu yüksek bitkilerde meydana gelmekle birlikte en zengin kaynak *Rutaceae* ve *Umbelliferae*'dir. Bu bitkilerin tüm bölümlerinin kumarin içerdiği keşfedilmiştir. Kumarinler bitki metabolizmasının ikincil ürünü olarak bilinen bir gruba aittir ve bitki fizyolojisindeki kesin rolü tam olarak bilinmemektedir. Bitki bölümlerindeki kumarin bulunma dağılımında ise en çok bitkinin meyvesinde olduğu gözlenmektedir. Bunu takiben kök, gövde ve yapraklar gelmektedir. Buna ek olarak mevsimsel değişiklikler ve çevresel şartlar bitkinin çeşitli bölgelerinde kumarin oluşmasına yol açabilir [12].

II.6 KUMARİN TÜREVLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

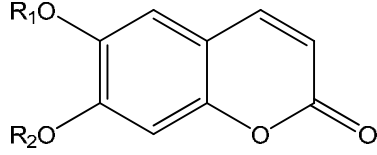
II.6.1 Substitüe olmamış kumarinler



Şekil II.9 Substitüe olmamış kumarin

II.6.2 Hidroksi, metoksi (alkoksi), metilendihidroksikumarin ve onların glikositleri

II.6.2.1 Benzen halkasında hidroksi ve alkoksi grupları olan kumarinler



Umbelliferon: R₁=H, R₂=OH;

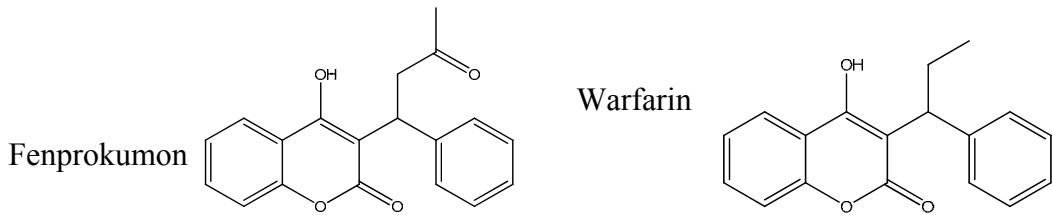
Esculetin : R₁=R₂=OH;

Scopoletin : R₁=OCH₃, R₂=OH.

Şekil II.10 Benzen halkasında süstitüte olmuş kumarinler

II.6.2.2 Piron halkasında hidroksi ve alkoksi grupları olan kumarinler

Piron halkasının üç veya dört pozisyonuna yada her iki pozisyonuna hidroksi, alifatik veya aromatik grupların bağlanmasıyla oluşan kumarinlerin sınıfıdır. Bu grubun örnekleri 4-hidroksi kumarindir. 4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık olarak rastlanmaktadır. Sentetik bileşik olan Warfarin 4-hidroksi grubu içerir. Warfarin kan sulandırıcı olarak insanlarda düşük dozlarda kullanılır. 4-hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin Fenprokumon' un antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e neden olan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteaza engel olduğu bulunmuştur [12].

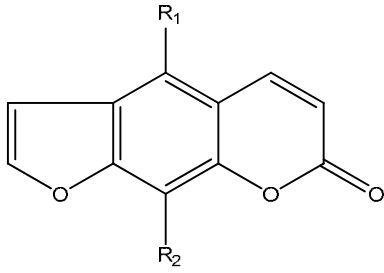


Şekil II.11 Warfarin ve Fenprokumon bileşiklerinin kimyasal yapısı

II.6.3 Furokumarinler

Bu bileşikler kumarine beş üyeli furan halkasının bağlanmasıyla oluşur. Bu grubun üyeleri lineer furanokumarin olan psoralen veya onun daha kararlı açılal izomeri anjelinin'dir [12].

II.6.3.1 Psoralen türevleri



Psoralen: $R_1=H$, $R_2=H$;

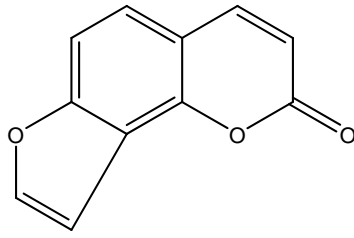
Xanthotoksin: $R_1=H$, $R_2=OCH_3$;

Bergapten: $R_1=OCH_3$, $R_2=H$;

Isopimpinellin: $R_1=OCH_3$, $R_2=OCH_3$.

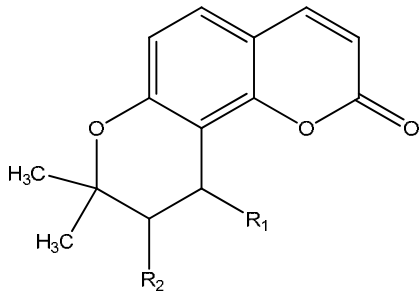
Şekil II.12 Psoralen kumarinler

II.6.3.2 Angelicin türevleri



Şekil II.13 Angelicin

II.6.4 Piranokumarinler



$R_1= CH_3O_2$, $R_2= C_5H_9O_2$

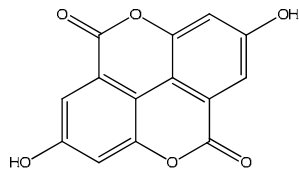
dihidrosamidin

$R_1= CH_3O_2$, $R_2= C_5H_9O_3$

Visnadin

Şekil II.14 Piranokumarinler

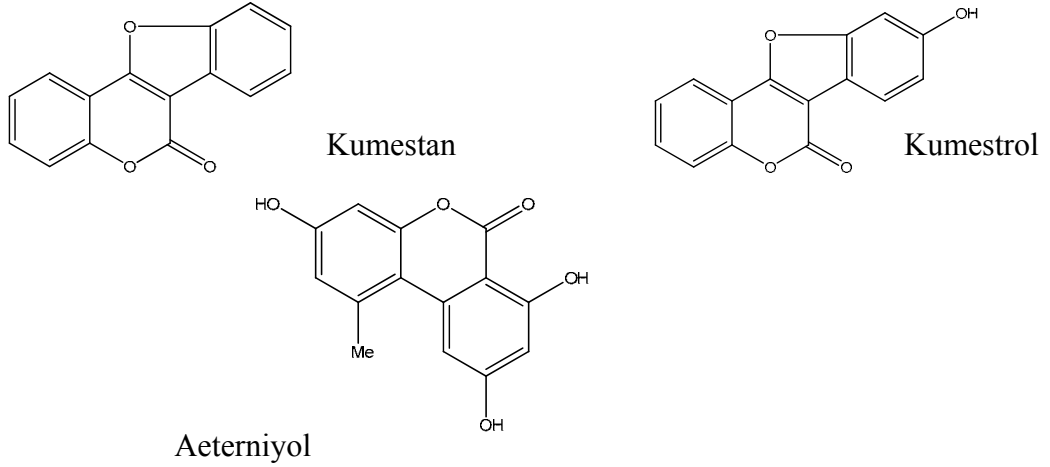
II.6.5 3,4-Benzokumarinler



Şekil II.15 3,4-benzokumarinler

II.6.6 Kumestanlar (kumestrol)

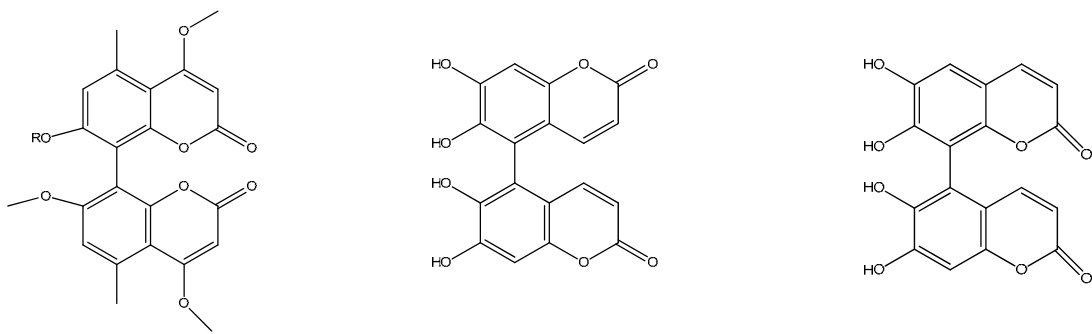
Kumestanlar alfalfa ve ladino yoncasında doğal olarak bulunurlar. Bu grubun en önemli bir üyesi olan kumestrol östrojenik aktivite gösterirler [21].



Şekil II.16 Kumestan, Kumestrol ve Aeterniyol bileşiklerinin kimyasal yapıları

II.6.7 Dikumarinler

Doğal bileşiklerin bir grubu olan dikumarinler, iki kumarin biriminin birbirine bağlanmasıyla meydana gelmiştir. İlk doğal dikumarin olan cotanine (1) ve onun demetilcotanine türevi (2) *Aspergillus glaucus*'un metabolik ürününden izole edilmiştir ve mycotoxinler gibi olduğu tayin edilmiştir. Euphorbetin (3) ve isoeuphorbetin (4) *Euphorbia lathyrisin* tohumundan izole edilmiştir. Doğal dikumarinler kumarin parçalarının bağlanma çeşitlerine bağlı olarak meydana gelirler. Örneğin, toddasiatin (5), ipomopsin (6), ve kumarin (7) sırasıyla *Toddila asiatica*, *Ipomopsis aggregata*, ve *Impatiens balsamina*'dan izole edilmişlerdir [22].

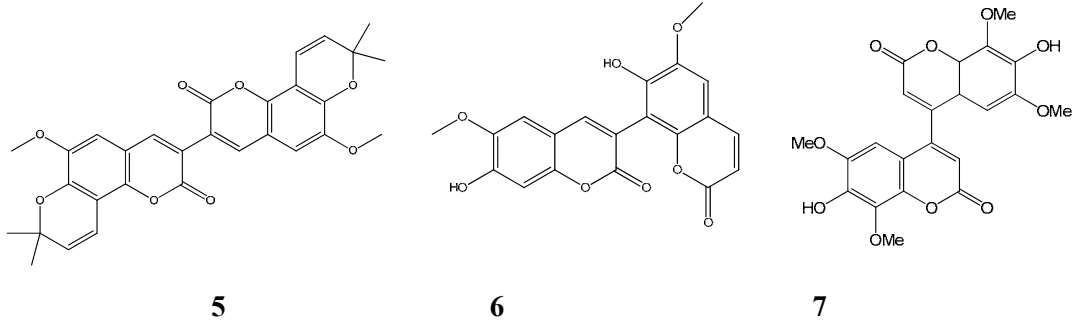


1: R = Me; 2: R = H

3

4

Şekil II.17 Çeşitli dikumarin türevli bileşikler

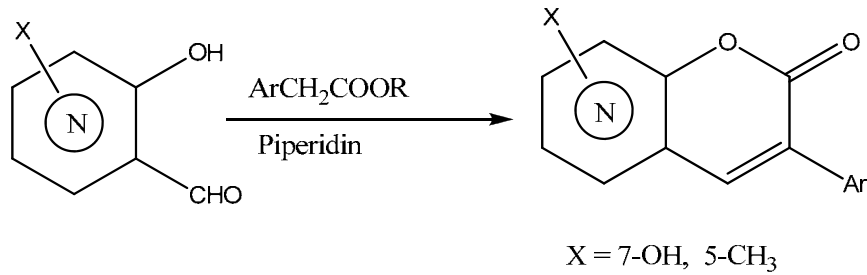


Şekil II.17 “Devam” Çeşitli dikumarin türevli bileşikler

Dikumarindeki kumarin halkalarının bağlanmasındaki çeşitli metotlardan bazıları, süstitüte bifenillere kumarin sisteminin kaynaşması (füzyonu) [23], Ulman kondenzasyonu ya da ferrosiyamid oksidasyonu [24] kullanarak kumarin halkalarının bağlanmasıdır. Dikumarinlerdeki kumarin halkalarının bağlanması için en uygun ve etkili metot süstitüte salisilaldehitin kumarin-4-asetik asit türevlerinin kondenzasyonuna dayanmaktadır [22].

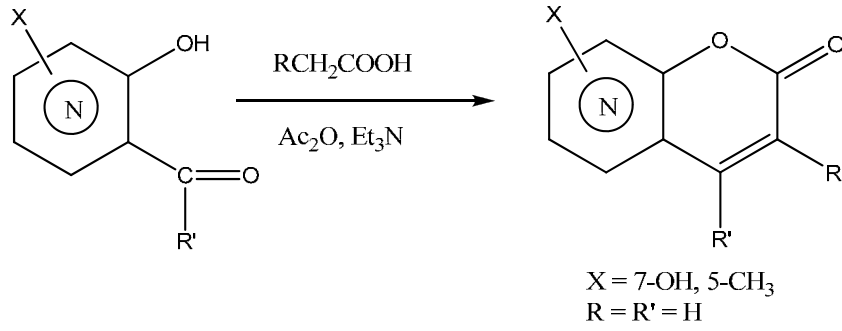
II.6.8 Azakumarinler

Kumarinlerdeki CH grubunun bir azot ile yer değiştirmesiyle azakumarinler elde edilir. Genelde Pechmann reaksiyonu monohidroksipiridin çalışmalarında kullanılmaz çünkü güçlü asit kullanıldığı zaman piridin halkası protonlanabilir. Bu yüzden Perkin ya da Knoevenagel reaksiyonu azakumarinlerin sentezinde kullanılmıştır. Arilasetik ester ve piperidin piridol aldehit ile Knoevenagel reaksiyonu ile azakumarinleri vermektedir [25].



Şekil II.18 Knoevenagel reaksiyonu ile azakumarinlerin sentezi

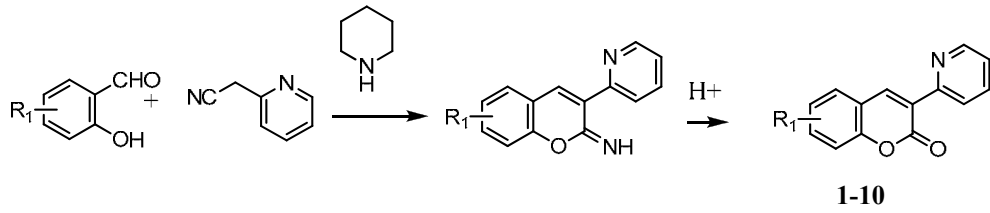
Knoevenagel reaksiyonu piridol ketonlar için uygulanamaz. Bu yüzden Perkin reaksiyonu kullanılmaktadır.



Şekil II.19 Perkin reaksiyonu ile azakumarinlerin sentezi

II.6.9 Piridil kumarinler

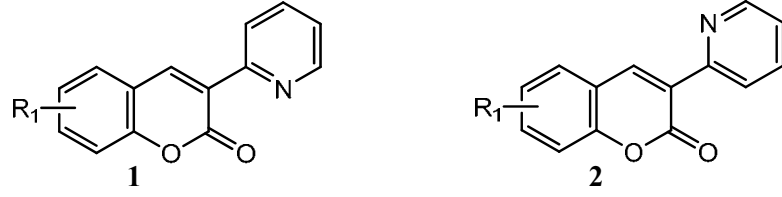
Çeşitli 3- ve 4-piridil kumarinler *von* Pechmann, Knoevenagel ve Perkin reaksiyonları ile elde edilirler. Bu kumarinlerin farelerin merkezi sinir sistemi üzerindeki etkileri çalışılmıştır [26]. Yapılan bir çalışmada sübstitüe salisilaldehitin 2-piridilasetonitril ile Knoevenagel reaksiyonuyla piridil kumarinler sentezlenmiştir [27]. Sonuç olarak oluşan 2-iminokumarinin hidroliz edilmesiyle 1-10 arasındaki kumarinlere çevrilmektedirler.



1: R₁= H; **2:** R₁=7-OH; **3:** R₁=8-OH; **4:** R₁=7,8-(OH)₂; **5:** R₁=8-OMe; **6:** R₁=8-OEt; **7:** R₁=6-NO₂;
8: R₁=6-Cl; **9:** R₁=6,8-Cl₂; **10:** R₁=6-Br

Şekil II.20 Piridil kumarinlerin sentezi

3-(2-piridil) kumarinler için olası iki düzlemsel konformasyon vardır. Burada piridin ve kumarin sistemleri konjügedir. Konformasyon **1** de elektronca zengin iki atomun (karbonil oksijeni ve piridin azotu) karşılıklı birbirini itmesi nedeniyle **2**'den daha az tercih edilirler [27].

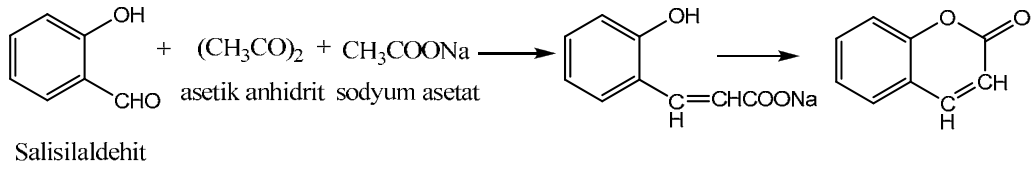


Şekil II.21 3-(2-piridil) kumarinlerin olası konformasyonları

II.7 KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN METOTLAR

II.7.1 Perkin Reaksiyonu

Perkin Reaksiyonu [2] ilk kez asetik anhidrit ve susuz sodyum asetatın ısıtılması ile salisilaldehitten kumarin sentezlenmesidir:



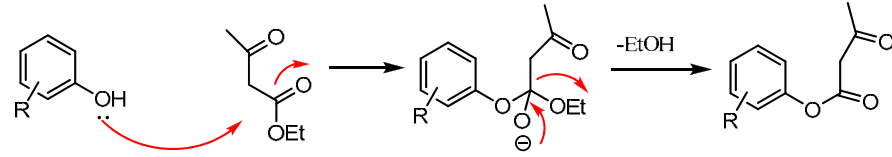
Şekil II.22 Perkin Reaksiyonu ile ilk kumarin sentezi

Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldığında kendiliğinden lakton halkasına dönüşen bir ara ürün olan orto-hidroksisinnamik asit türevinin oluşumuyla gerçekleşir. Verimin düşük olmasına rağmen Perkin reaksiyonu, metoksi veya hidroksil gruplu basit kumarinlerin sentezinde hala kullanılmaktadır. Substitüent içeren fenollerin birçoğunda *o*-hidroksialdehitleri elde etmek son derece zordur. Bunun yanı sıra çoğu zaman ürün verimi düşüktür. Reaksiyonda iyot gibi katalizörler kullanıldığı zaman verimin arttığı gözlenmiştir [12].

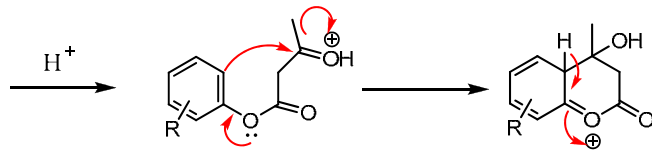
II. 7.2 Pechmann Reaksiyonu

Pechmann reaksiyonu kumarin hazırlamadaki en basit metottur. Bu reaksiyon üç basamaktan oluşmaktadır: hidrosialkilleme, transesterleşme ve dehidrasyondur. Klasik olarak, reaksiyon sülfürik asit gibi bir kataliz kullanılarak β -ketoesterlerle fenollerin kondenzasyonundan meydana gelmektedir [28]. Diğer asit katalizleri, FeCl_3 , P_2O_5 , AlCl_3 , HCl , trifloroasetik asit (TFA) Pechmann reaksiyonunda kullanılabilir [29]. Homojen katalizler yan ürünlerin oluşmasına ve uzun

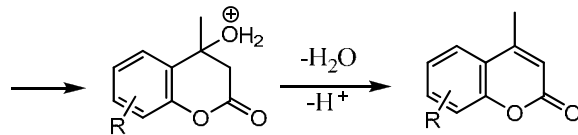
reaksiyon sürelerinde korozyon problemine sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı alternatif yöntemler araştırılmış ve bunun sonucunda kumarinlerin sentezi için yeniden kullanılabilir, ucuz ve basit katalizler bulunup kullanılmıştır [30]. Çeşitli heterojen katı asitlerden bazıları, Zeolite Beta, Nafion-H, Amberlyst, Zr-TMS, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sülfatlanmış $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ve heteropoliasitlerdir [31-36]. Şekil II.23’de Pechmann reaksiyonunun mekanizması görülmektedir.



Asit katalizli transesterifikasyon



Protonlanmış keton karbonil tarafından benzen halkasına yapılan elektrofilik atakla kumarin iskeleti oluşur.



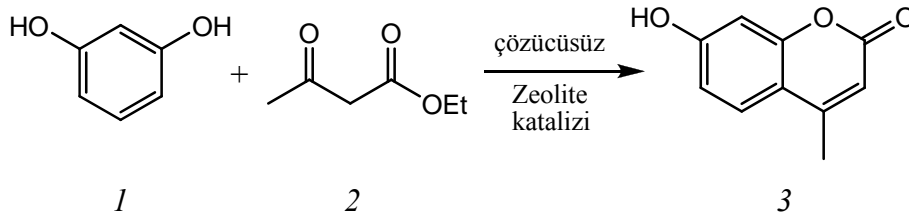
Suyun ortamdan ayrılmasıyla ürün meydana gelmiştir.

Şekil II.23 Pechmann Reaksiyon Mekanizması

II.7.2.1 Pechmann Reaksiyonu kullanılarak Ultrasonik Işınlama (Ultrasound Irradiation) ile kumarinlerin sentezi

Ultrasonik ışınlama kimyasal reaksiyonların verimini arttırmak için enerji kaynağı gibi kullanılmaktadır. Ultrasonik ışınlamada fazlardan biri katı olduğu zaman birçok ek etkisi vardır ki buda katalitik reaksiyonlar için elverişlidir [37].

Bu çalışmada, rezorsinol (1) ve etil asetoasetat (2) arasında Pechmann kondenzasyonu yolu ile 7-hidroksi-4-metilkumarinin (Hymecromone) (3) sentezlenmesi için çözücüsüz ortamda alternatif bir metot olan ultrasonik ışınlama ve asit zeolite katalizi kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda % 100' e yakın verimle kumarin sentezlenir. Reaksiyon sonrasında zeolite katalizi reaksiyon karışımından ayrılır, bir gece 333 K de kurutulur ve daha sonra 10K / dk olmak üzere 773 K sıcaklıkta hava akımında iki saat ısıtılarak re-aktivite edilir. Ultrasonik ve termal aktivasyonları karşılaştırıldığı zaman sono-aktiviteli Pechmann reaksiyonun termal aktivasyonundan daha verimli ve avantajlı olduğu kanıtlanmıştır [38].

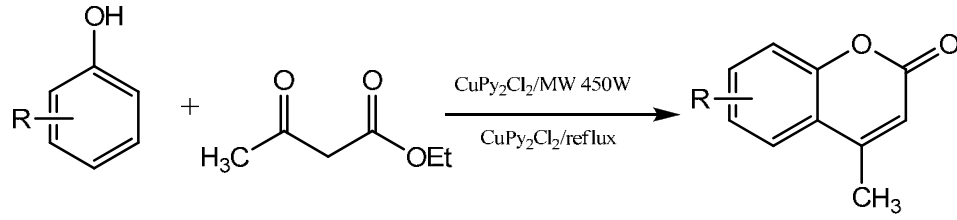


Şekil II.24 Rezorsinol ve etil asetoasetat arasındaki Pechmann reaksiyonundan Hymecromone (7-hidroksi-4-metilkumarin) nin sentezi

II.7.2.2 Dipiridin bakır klorit katalizi kullanılarak Pechmann Reaksiyonu ile kumarilerin mikrodalga (MW) ve termal yollarla sentezlenip karşılaştırılması

Katalitik yöntemlere olan güvenden dolayı 4-sübstitüe kumarinlerin oluşması için doğru ve yararlı katalizlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Benzer kondenzasyon reaksiyonlarında CuPy_2Cl_2 (dipiridin bakır klorit) kullanılarak nötral ve ılıman şartlar altında uygun bir performans göstermektedir [39]. Yapıdaki iki piridin halkasından dolayı, azottaki elektron yoğunluğu artmaktadır bu yüzden Lewis asidi gibi davranmaktadır. Uygun şartlar altında rahatlıkla von Pechmann reaksiyonlarında kullanılabilir. Farklı fenoller ve etil asetoasetat ile dipiridin bakır klorit katalizi

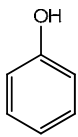
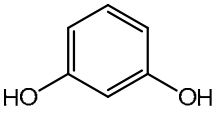
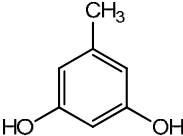
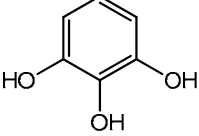
kullanılıp reflux ve mikrodalgada reaksiyon gerçekleştirilip reaksiyon süreleri ve verimleri karşılaştırılmıştır [40].



Şekil II.25 Dipiridin bakır klorit katalizli Pechmann reaksiyonu

Karşılaştırma sonucunda MW yöntemi ile daha kısa sürede yüksek verimlerde kumarinler sentezlenmiştir.

Tablo II.1 Dipiridin bakır katalizli sentezlenen kumarinlerin reflux ve MW yönteminin karşılaştırılması

| <i>Fenol türevleri</i> | <i>Reflux yöntemi</i> | | <i>MW yöntemi</i> | |
|---|-----------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | <i>Zaman(dk)</i> | <i>Verim(%)</i> | <i>Zaman(dk)</i> | <i>Verim(%)</i> |
|  | 135 | 55 | 12 | 65 |
|  | 30 | 96 | 10 | 93 |
|  | 30 | 93 | 10 | 86 |
|  | 30 | 89 | 10 | 85 |

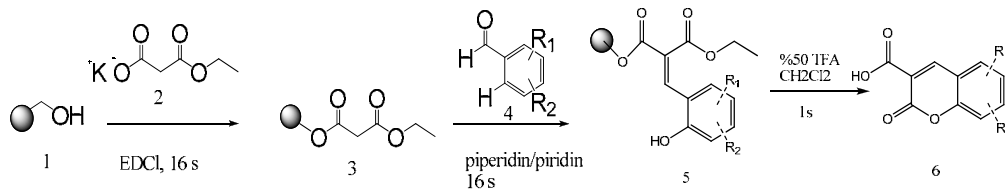
II.7.3 Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonu

Knoevenagel reaksiyonu, kumarin türevlerinin sentezi için *o*-hidroksialdehitlerden piperidin, piridin ve diğer organik bazlar içerisinde etil

malonat, etil aseto asetat, etil siyano asetat ile kondenzasyonla geliştirilen bir metottur [41]. Knoevenagel reaksiyonu doymamış α,β -dikarbonil bileşiklerine önemli bir yol göstermektedir. Reaksiyonda izlenen yol aslında reaktan ve katalizlerin özelliklerine dayanmaktadır. Knoevenagel reaksiyonu genellikle zayıf bir bazla ya da karboksilik ve aminlerin kararlı kombinasyonu ya da homojen şartlar altında, titanyum tetraklorit [42], çinko klorit [43] gibi Lewis asitleriyle katalizlenirler. Kumarinlerin olağanüstü biyolojik önemi onların sentez yöntemlerinin geliştirilmesine sebep olmuştur. Geliştirilen metotlardan bazıları, geçiş metal katalizleri, heterojen katalizler, katı faz sentezleri, iyonik likit yaklaşımı çözücü olmadan mikrodalga ışınlanması ve öğütme teknikleridir [44-48]. Katı katalizlerin polar çözücülere ihtiyacı yoktur ve reaksiyon heterojen şartlar altında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Knoevenagel reaksiyonu için aminler, karboksilik ya da Lewis asitleri homojen şartlar altında ve aliminyum oksit, katyonik değişimli zeolitler, alkali MCM-41 [49], montmorillonite ya da bentonit killeri [50] katı faz altında sentezlenebilirler.

II.7.3.1 3-karboksilik asit kumarinlerin Knoevenagel Kondenzasyon ile katı fazlı sentezi

Kumarinlerin katı bir fazla sentezi 1998 yılında Watson ve Christiansen tarafından yayınlanmıştır [51]. Knoevenagel kondenzasyonu kullanılarak 3-karboksilik asit kumarinlerin sentezi mümkündür. Şekil II.26 da görüldüğü gibi, etil potasyum malonat (2) Wang reçinesine (1) bağlanır ve (3) reçinesini verir. Daha sonra süstitüte salisilaldehit piperidin ve piridin içerisinde muamele ettirilir. Oluşan 5 bileşiğinin TFA ile muamelesiyle reçinenin ayrılması sağlanır ve süstitüte 3-karboksilik asit kumarinler (6) yüksek saflıkta (% 68-98) ve düşük verimlerde (% 16-40) elde edilmiş olur [52].

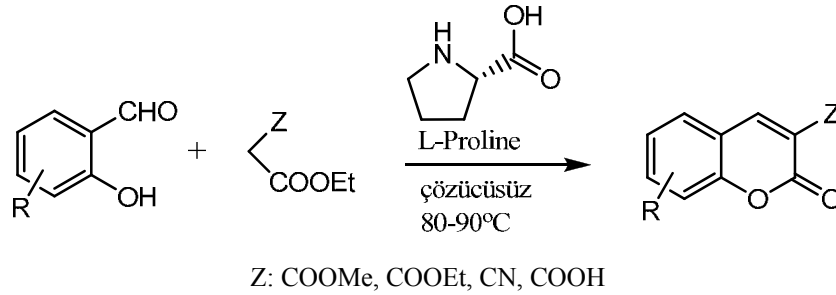


Şekil II.26 Watson ve Christiansen tarafından yapılan katı fazlı kumarin sentezi

II.7.3.2 L-Proline katalizi kullanılarak çözücüsüz ortamda 3-sübstitüte kumarinlerin Knoevenagel kondenzasyonu ile sentezlenmesi

3-sübstitüte kumarinlerin sentezi 2-hidroksibenzaldehit ve aktif metilen bileşiğinin homojen reaksiyon şartlar altında zayıf bir bazla katalizlenmesiyle Knoevenagel kondenzasyonu ile elde edilir [41]. Son zamanlarda çözücüsüz reaksiyon şartlarının kullanılması artmıştır. Çünkü çözücüler genellikle pahalı, tehlikeli, kaynama noktası çok yüksek olanların çözelti ortamından uzaklaştırma zorluğu ve doğaya zararlı olması gibi sebeplerden dolayı çözücüsüz sentezlere rağbet artmıştır.

Proline bi-fonksiyonel kiral verimli bir organo-katalizdir. Ayrıca ucuz ve her iki enantiyomer şekli kullanılabilir. Bu iki fonksiyonel şekil bir asit ya da baz gibi hareket edebilir ve bu da kimyasal geçişlerde kolaylık sağlamaktadır, enzimatik katalizlere benzer bir şekilde. Bu çalışmada, L-proline'nin bazik tarafı karbon-karbon çifte bağına Knoevenagel kondenzasyonu yapmasını imkan verir. Aynı molekülün asidik tarafı ise molekül için transesterleşme ile α -piron halkasının oluşmasını sağlar. Sonuç olarak 3-sübstitüte kumarinlerin uygun ve temiz bir metotla organo kataliz olan L-proline ile Knoevenagel kondenzasyonu ile çözücüsüz ortamda sentezlenmiş olur [53].



Şekil II.27 3-sübstitüte kumarinlerin sentez şeması

II.7.4 Wittig Reaksiyonu

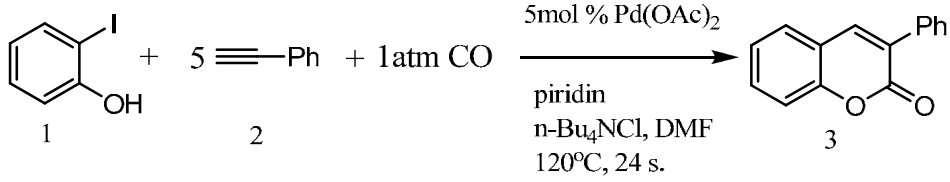
Fosforus ylidelar sübitüte salisilaldehitlerle N,N-dietilanilin bazı varlığında kondenzasyon olmasıyla iyi verimlerde yeni kumarinler sentezlenmiştir [54].



Şekil II.28 Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi

II.7.5 Palladyum-katalizli terminal alkinlerden 3-sübstitüte kumarinlerin sentezi

Kadkinov ve grubu, *o*-iyodofenollerin (1) fenilasetilenle (2) 1atm. CO altında piridin ve katalitik miktarda Pd (OAc)₂ ile reaksiyonundan 3-fenil kumarini (3) %23 verimle elde etmişlerdir [55]. Bu yöntemin dezavantajı karbon monoksit kullanılması ve paladyum katalizinin pahalı olmasıdır.

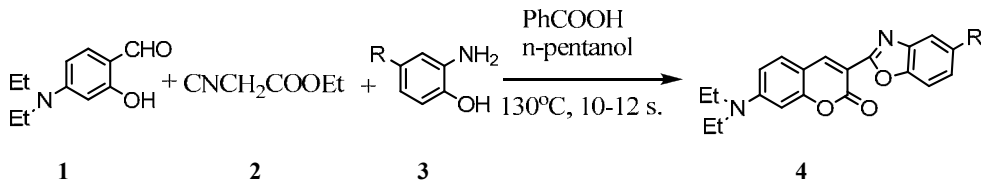


Şekil II.29 Terminal alkinlerden kumarin sentezi

II.7.6 Tek basamak (One-pot) yöntemi ile kumarin sentezi

Pechmann, Knoevenagel, Perkin, Wittig gibi klasik metotlar çoğu zaman pahalı katalizler, çok basamakta sentez, uzun reaksiyon süreleri, yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerektirdiği için problem yaratmaktadırlar. Bu sebepten dolayı kumarin sentezleri tek basamakta (One-pot) yapılmaya başlanılmıştır. 2008'de yapılan bir çalışmada 3-(5-sübstitüte-2-benzoksazol)-7-dietilamino kumarin (4) One-pot yöntemi ile sentezlenmiştir.

3 bileşenden, 4-dietilaminosalisilaldehit (1) etilsiyanoasetat (2) ve 4-sübstitüte-2-aminofenol (3) arasında one-pot siklokondenzasyonu ile 4 bileşiği elde edilir [56].



Şekil II.30 One-pot yöntemi ile kumarin sentezi

Sonuç olarak, alışlagelmiş metotlarla karşılaştırsak one-pot yöntemi kumarinlerin hızlı bir şekilde hazırlanmasını sağlamaktadır. Kısa reaksiyon süresi, iyi verim ve basit çalışma prensibi yöntemin avantajlarından birkaçıdır.

II.8 KUMARİNLERİN ANALİZİ

II.8.1 Kumarinlerin Analizi ve Tarihsel Gelişimi

Doğada bulunan kumarinlerin ve birçok türevlerinin endüstride, ilaç sektöründe ve çevresinde kullanılıyor olması araştırmacılara bu kumarinlerin ve türevlerinin analizleri için metotlar aramaya sevk etmiştir [57]. Geleneksel metotlardan bazıları kağıt kromatografisi ya da kalorimetrik analizlerdir. Şimdilerde ise genel tekniklerle analizler yapılabilmektedir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), kapiler elektrotaşımaya gibi teknikler örnek olarak verilebilir. Kumarin ve türevlerinin analizleri onların klinik yararlarını, gıda maddelerindeki etkisi ve endüstride kullanımları hakkında bilgi vermektedir.

Bitki özütlerinde ve tatlandırıcı bileşenlerde kumarinlerin bulunması kumarin analizlerini çok öncelerden ilginç kılmıştır. Bu analizlerde kağıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi (TLC), kalorimetrik analizler ve polarografi gibi teknikler kullanılmıştır.

Bu geleneksel analitik metotların birçoğu çikolata, tatlı yonca yaprağı, tatlandırıcılar ve bitki özütlerinin analizlerinde kullanılmıştır. Bu teknikler esasında kumarin ve türevlerinin nitel analizleri için kullanılmaktadır. Kumarinlerin konsantrasyonları kalorimetrik analizler ya da ultraviolet (UV) absorpsiyon spektrasi kullanılarak saptanmıştır [12].

Kağıt kromatografisi kumarinlerin ayrılması için kullanılmıştır. Butanol: aseton: su, asetik asit: butilen glikol: su, ya da amonyak: butanol: su gibi bazı mobil faz örnekleri kullanılarak kumarinleri organik tatlandırıcılar ya da bitkilerden ayrılması sağlanmıştır.

Günümüzde HPLC, gaz kromatografisi, kapiler elektrotaşımaya ve biosensörler kumarinlerin analizlerinde kullanılmaktadır. Bu tekniklerin bilgi işlenmesi ve uygulanabilirliği bilgisayar kontrollü sistemlerin geliştirilmesiyle daha anlaşılır ve güvenilir hala gelmiştir.

II.8.2 Kumarinlerin Kromotografik Analizleri

II.8.2.1 İnce-tabaka kromatografisi

TLC' nin prensibi, sıvı taşıyıcı fazla birlikte katı kaplı yüzey üzerindeki bileşiğin ayrılmasına dayanmaktadır. Genellikle, silika kaplanmış sabit faz bir organik mobil fazla birlikte kullanılır. Bileşik katı yüzeye tatbik edilir ve taşıyıcı fazla etkileşerek bileşenler katı yüzey boyunca ilerlerler ve ayrılma sağlanır. Ayrım sonucu elde edilen lekeler UV ışığı altında incelenmektedir [58]. TLC genellikle nitel analiz olarak kullanılır fakat nicel analizlerde de TLC'nin kullanılması mümkündür.

II.8.2.2 Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC moleküllerin fiziksel ya da kimyasal farklılıkları kullanılarak ayrılmasına dayanan bir tekniktir. HPLC ile ayrılma, genellikle analitin polaritesi ya da hidrofobiklik derecesiyle ve iki faz arasındaki ayrılmasıyla sağlanır. Analit mobil faz içerisinde bulunmaktadır ve sabit fazla etkileşmesine izin verilir. Etkileşimin derecesi her bileşik için farklıdır [12]. HPLC tatlandırılarda, bitki özütlerinde vivo ve vitro metabolik çalışmalarda kumarinlerin analizlerinde uygulanabilir [15]. Kumarin türevlerinin analizlerinin HPLC kullanılarak analizleri 1983 ve 1990 yılları arasında Shkarenda ve çalışanları tarafından derleme şeklinde yayınlanmıştır [59].

II.8.2.3 Gaz Kromatografisi (GC)

GC termal kararlılığı ve uçucu organik/inorganik bileşiklerin ayrılmasında kullanılan bir tekniktir. Ayrılmalarda erimiş silika kapillerleri üzerinde Helyum taşıyıcı gazı kullanılır. GC verileri kumarin türevlerinin yapı tayinleri ve retention (alıkoyma) zamanının saptanması için kullanılan başarılı bir tekniktir [60].

II.8.3 Kumarinlerin Spektroskopik Analizleri

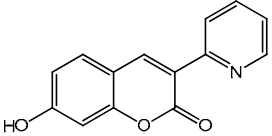
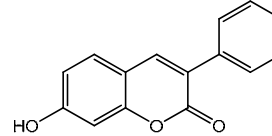
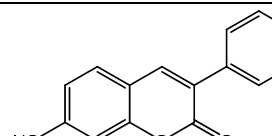
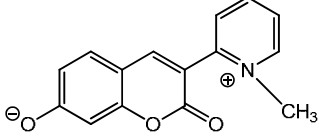
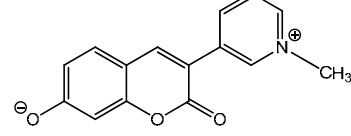
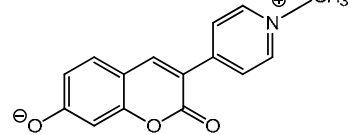
II.8.3.1 UV spektroskopisi

Kumarinlerin ana absorpsiyon bandınının saptanması, bileşikteki bağ yapmış molekül orbitalinden bağ yapmamış molekül orbitaline π elektronlarının geçişi ile ilgilidir. Analitik prosedürü oldukça basittir ve bileşenlerin absorpsiyon farklılıklarından dolayı tayinleri kolaylıkla yapılır. Bu metot, asıl bileşiğin daha doğru saptanması için referans bir örnek gerektirmektedir. Kumarinler, UV

spektroskopisinde 270 ve 310 nm de maksimum gösterirler. Ancak, kumarin üzerindeki farklı süstitüentler farklı absorpsiyon maksimumları verirler [58].

Piridil süstitüentli metoksi ve hidrosikumarinler 340–355 nm arasında gözlemlenirler. Tablo II.2’de üç değişik pozisyonda piridil kumarinlerin ve quarterlenmiş türevlerinin metanol içerisindeki absorpsiyonları karşılaştırılmıştır.

Tablo II.2 Piridil ve quarterlenmiş 7-hidroksikumarinlerin karşılaştırılması

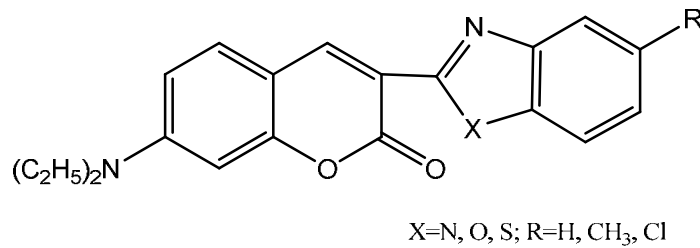
| Bileşik | Absorpsiyon max. (nm) | ϵ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
|---|-----------------------|---|
|  7-hidroksi-3-(2-piridil)kumarin | 353 | 22300 |
|  7-hidroksi-3-(3-piridil)kumarin | 345 | 22200 |
|  7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin | 351 | 21800 |
|  2-(7-hidroksi-kumarin-3-yl)-1 metilpiridinyumiyonu | 365 | 27700 |
|  3-(7-hidroksi-kumarin-3-yl)-1 metilpiridinyumiyonu | 365 | 24600 |
|  4-(7-hidroksi-kumarin-3-yl)-1 metilpiridinyumiyonu | 390 | 32000 |

Piridin azot atomunun değişik pozisyonları (2, 3 ve 4-piridil) 7-hidroksi-piridil kumarinlerin spektrumlarını hemen hemen hiç etkilemez. Bu da bize, kumarin ve piridin kromoforları arasındaki güçsüz konjugasyonu göstermektedir. Piridin azot atomunun quaternizasyonu ile 4-piridil kumarinlerin spektralleri belirgin bir şekilde batokromik etki göstermektedir. Diğer izomerler daha az bir etki göstermektedir ki, bunun da sebebi 2-piridil izomerinin sterik engelden dolayı düzlemsel π -elektron sisteminin oluşmasını engellemesinden kaynaklanabilir. 3-piridil izomeri içinde mezomerik rezonans beklenmez [7].

II.8.3.2 Floresans spektroskopisi

Floresans ölçümleri kumarin ve furokumarinlerin saptanmasında kullanılmaktadır. Çünkü, bu bileşiklerin çoğu UV uyarılmayla konsantre sülfürik asit, bazik çözelti, nötral alkol çözeltisinde UV spektral ve visible bölgesinde karakteristik (sarı, yeşil, mavi ya da mor) floresans özelliği göstermektedirler. Asit ortamında floresans daha az belirgindir. Floresans piki ve Stoke kayması kullanılarak fotokimyasal özelliklerde kumarinlerin yeri saptanabilir. Fedorin kumarin ve furokumarinlerin floresans özelliklerini ölçmüştür, sonuçta da pikin şiddetiyle konsantrasyonun doğrusal bir bağlantısı olduğunu ispatlamıştır [61].

Kumarin türevlerinin floresansları hidrojen iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Bu sebepten, değişik sübstitüentlerle kumarinler için belirli pH larda floresansın şiddeti ve rengindeki değişikliklerin bilinmesi florimetrik tekniklerin güvenilir olarak kullanılması için gereklidir [58].



Şekil II.31 Şiddetli floresans gösteren kumarin türevi

Bu tip bir kumarin sarı renkli floresans göstermektedir. Eęer bu kumarin siyanürlenirse kırmızı renkli floresans özellik verir [62]. 7-hidroksi-3-piridil kumarinlerin floresans absorpsiyon maksimumları 424–429 nm arasındadır [7].

II.8.3.3 İnfıred (IR) Spektroskopisi

Spektrumlarında pırondaki karbonil gerilmesine ait 1700–1750 cm^{-1} 'de görülen band kumarinler için karakteristiktir. Kumarinlerde C–H gerilme frekansları 3000 cm^{-1} bölgesinin solunda çıkar. C=C iskelet titreşimleri ise, 1600-1660 cm^{-1} bölgesinde üç güçlü absorpsiyon bandı olarak kendini gösterir [63].

II.8.3.4 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Doğal kumarinlerin önemli bir kısmında C–3 ya da C-4'de bir süstitüent bulunur. C-4'de bir metil grubunun bulunması durumunda H–3 ~6.15 ppm'de rezonans olur. C-4'de bir aril grubu bulunması durumunda ~6.0 ppm'de, bir metoksi grubu bulunması durumunda ise ~5.5 ppm'de rezonans olur. C-3'de bir alkil grubu varsa ve C–5 süstitüe değilse H–4 ~7.65 ppm'de görünür. Fakat C-5'de bir oksijen süstitüe grup varsa ~7.95 ppm'de görünür. C-3'de bir aril grubu varsa ve C–5 süstitüe değilse H–4 ~7.5 ppm'de görünür. Doğal kumarinlerin pek çoğu C–7 de oksijen atomu bulundurur. Bu ise elektron delokalizasyonu ile C-3'deki H atomunun elektron yoğunluğunu artırır. Böylece C-3'e bağlı hidrojen protonunun rezonansı ~0.17 ppm daha yüksek bir alana kayar [64].

II.8.3.5 Kütle Spektroskopisi

Atomik kütle spektrometri, madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Kütle spektrumlarında, önce pıron halkasındaki karbonil kopması ile oluşan parçalanma ürünleri ve bunlara ait sinyallerin *m/e* değerlerinden ve moleküler iyonlardan hareketle kumarinlerin yapıları belirlenmektedir [65].

II.9 KUMARİNLERİN ETKİLERİ VE KULLANIM ALANLARI

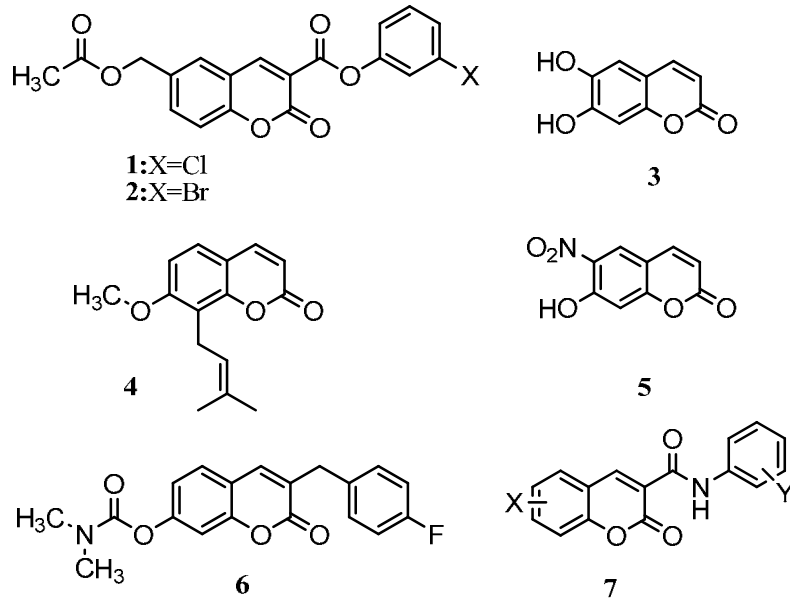
II.9.1 Kumarinlerin Fizyolojik Etkileri

Kumarinlerin insanlarda olduğu kadar hayvanlar içinde fizyolojik etkileri olduğu bulunmuştur. Levaditti, Ellinger, Bergstrom, Rai ve Trendenburg bu alanda çalışma yapmışlardır [66]. Kumarinlerin tavşan, kurbağa ve toprak solucanında uyuşturucu etkisi olduğu gözlenmiştir. 5 gr kadar kumarin koyunlar için öldürücü bir doz olduğu halde, atlarda bu miktar 40 gr civarındadır.

Kumarin, 3-klorokumarin ve angelicin balıklarda güçlü uyuşturucu etkisi göstermektedir. En az etkisi olan hidrosikumarinlerde metilasyon işleminden sonra toksisitesinin arttığı görülmüştür. İnsanlar için önemsiz bir toksik etkisi vardır. Dihidrosikumarin, o-hidroksi fenilpropil alkol ve kromon uyuşturucu etkisine sahiptir. Werder 100'ün üzerinde 3-karboksilik kumarin türevi sentezlemiştir. Bu bileşiklerin ilaç endüstrisinde kullanım alanlarını araştırmıştır. Kumarin türevi bu bileşikler küçük dozlarda alındığında sakinleştirici, daha büyük dozlarda alındığı takdirde uyuşturucu ve uyutucu etkileri bulunmaktadır. Bu asit türevleri arasında dietilamidler genel sinir hastalıklarında iyi bir ilaç olarak kullanılabilirliği ispat edilmiştir [66].

II.9.2 Kumarinlerin Biyolojik Etkileri

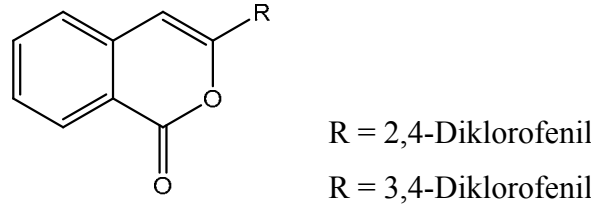
Birçok kumarin türevlerinin anti-HIV, anti-tümör, lipoksijenaz ve siklojenaz inhibitörü olarak kullanılırlar [67,68]. Son zamanlarda ise kumarin türevlerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir ve onların antihemorrahagic, mantar önleyici, kanser önleyici, antialerjik, kanın pıhtılaşmasını önleyici özellikleri test edilmiştir [69]. Kanser önleyici etkisi olan bazı kumarinlerin yapıları şekilde gösterilmiştir [70].



Şekil II.32 Kanser önleyici etkisi bulunan kumarinlerin kimyasal yapıları

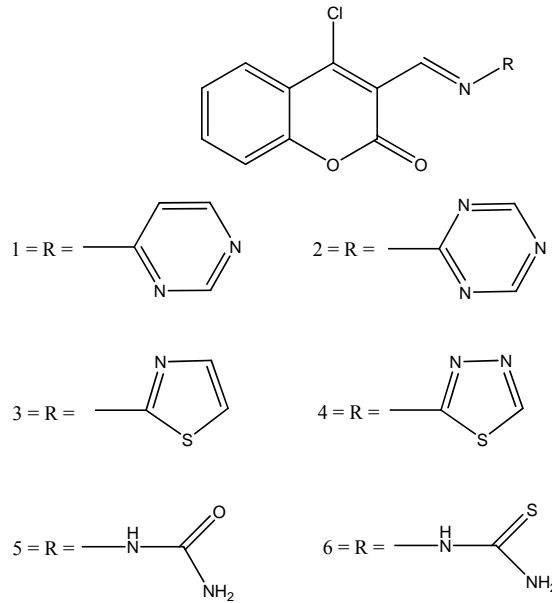
Dikumarol, warfarin gibi 4-hidrosikumarin türevi olan bir bileşiktir ve kanın pıhtılaşmasını önleyici etkisi bulunmaktadır. Halojen süstitüte izokumarinlerden

özellikle klorosüstitüte ve dihidroizokumarinler çeşitli biyolojik uygulamalar için kullanılmaktadırlar. 3-floro-5,8-dimetoksi-3,4-dihidroksiizokumarinin iltihap önleyici etkisi olduğu yayınlanmıştır. 4-kloro-3-[(4-florofenil)metoksi]izokumarin insan vücudunda Q31 granzim A için önleyici etkisi vardır. 6-(2-kloro-4-triflorometilfenoksi)-3,4-dihidroizokumarinin yabancı otları öldürücü etkisi bulunmaktadır ve *Schinochloa crusgalli*, *Sinapis alba* gibi otların kontrollü bir şekilde yetiştirilmesinde kullanılır [71].



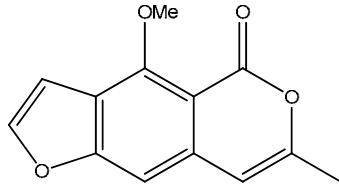
Şekil II.33 Bazı dihalofenil süstitüentli izokumarinler

Bakterilere ve mantarlara karşı etkisi olan kumarin türevleri sentezlenip etkileri yayınlanmıştır [72].

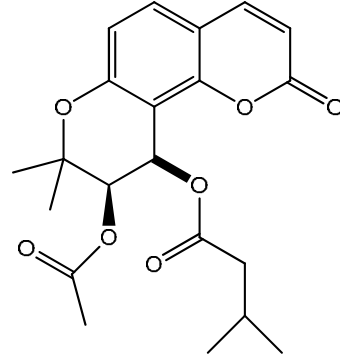


Şekil II.34 Anti-bakteriyel ve Anti-mantar etkisi olan kumarin türevleri

Anti-HIV ve anti tümör etkisi olan yeni kumarin türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin HIV virüsüne karşı etkisi incelenmiş ve tümörlü hücrelere karşı inhibe etkisi sergilemiştir [73].



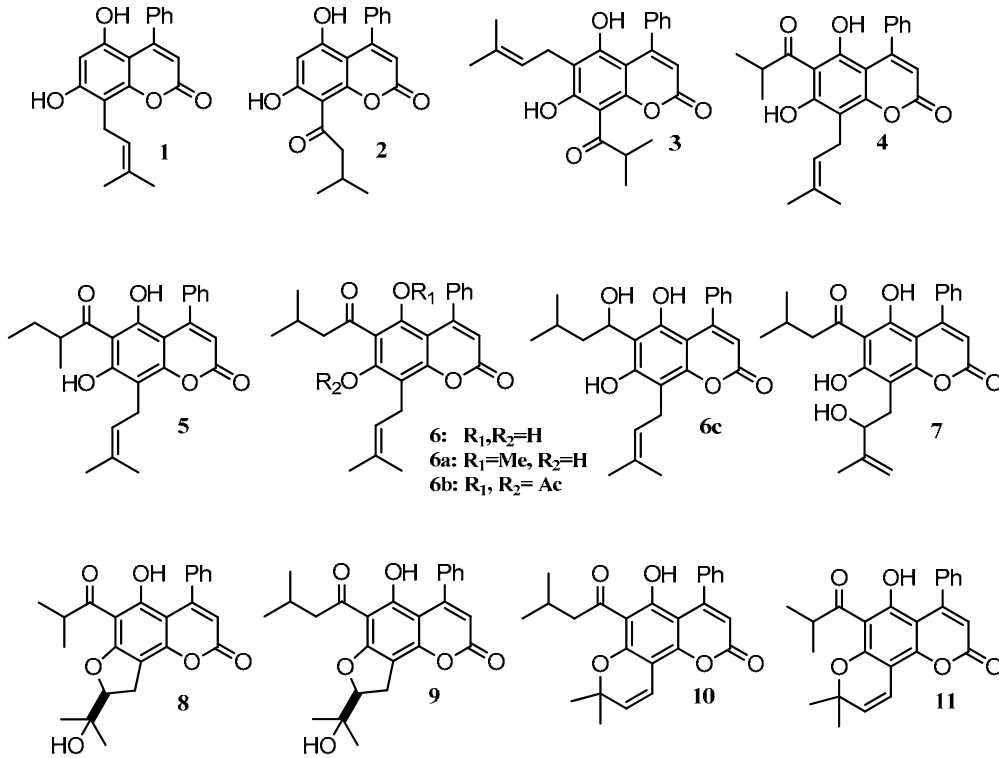
Coriandrin



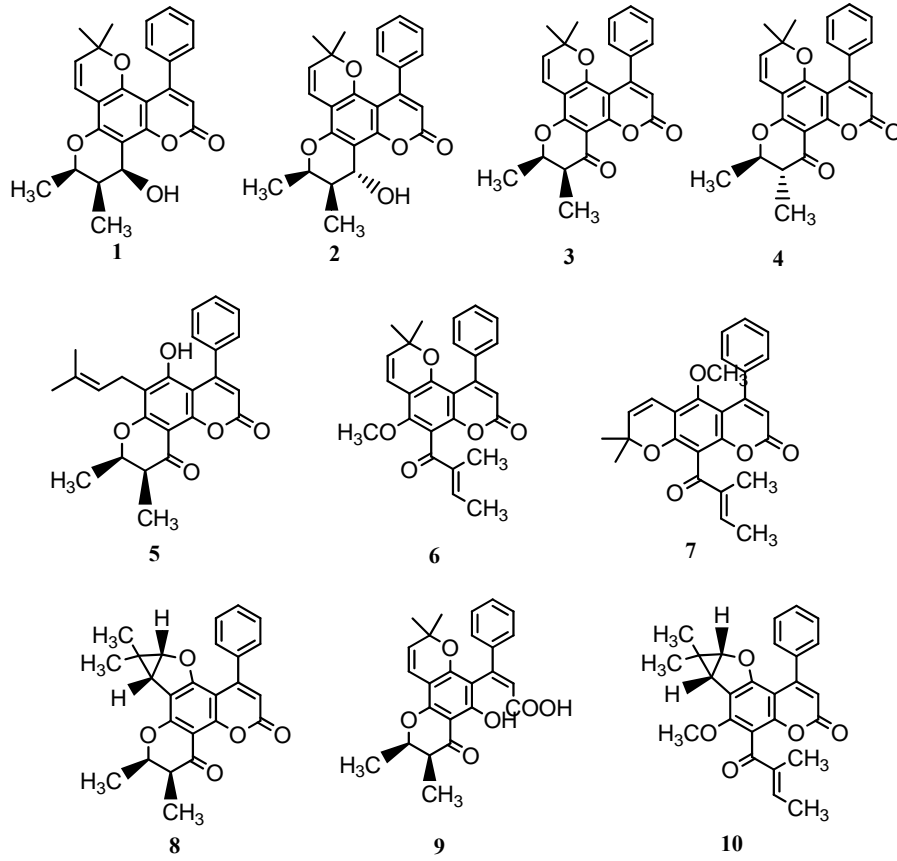
Suksdorfin

Şekil II.35 Anti-HIV ve Anti-tümör etkisi olan kumarinler

Marila pluricostata bitkisinden izole edilen 4-fenilkumarinler anti-HIV transkripsiyon inhibitörü olarak kullanılırlar [74]. Ayrıca *Calophyllum inophyllum* bitkisinden izole edilen doğal 4-fenilkumarinler potansiyel kanser önleyici ajan olarak kullanılabilirliği yayınlanmıştır [75].



Şekil II.36 Anti-HIV ajanı olarak kullanılan doğal 4-fenilkumarinler



Şekil II.37 Kanser hücrelerini inhibe edici ajanlar

II.9.3 Kumarinlerin Kimyasal Analizlerde Kullanılması

II.9.3.1 pH İndikatörü (ayıraç)

Floresans boyaların absorpsiyon, emisyon spektrumları pH daki değişikliklere karşı hassastırlar. Genellikle bu hassasiyet boyadaki fenolik parçanın iyonlaşmasının bir sonucudur ve protonlanmaya karşılık olarak absorpsiyon spektrumunda daha kısa dalga boyuna kaymaya sebep olur. Kumarin bileşikleri pH indikatörü olarak kullanılırlar. Aşağıdaki tabloda pH indikatörü olarak kullanılan kumarinler ve pH aralıkları gösterilmiştir [76].

Tablo II.3 pH indikatörü olarak kullanılan kumarinler

| İndikatör | - pH' dan | - pH' a |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>Esculin</i> | 1.5(rengsiz) | 2.0(mavi fluor.) |
| <i>β-metilesculetin</i> | 4.0(rengsiz) | 6.2(mavi fluor.) |
| <i>β-metilumbelliferon</i> | 7.0(rengsiz) | 7.5(mavi fluor.) |
| <i>Umbelliferon</i> | 6.5(rengsiz) | 7.6(mavi fluor.) |
| <i>Kumarin</i> | 9.8(koyu yeşil fluor.) | 12.0(açık yeşil fluor.) |

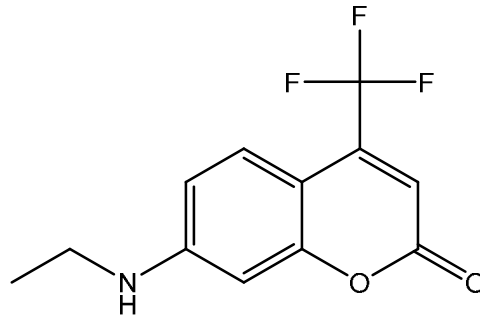
II.9.3.2 Metal Tayinleri

Kumarin bileşikleri metallerin belirlenmesinde analitik ayıraçlar gibi kullanılırlar. Ce, Th, Ti, U ve Zr un gravimetrik analizleri 3-asetil-4-hidroksikumarin ile yapılır. 6,7-dihidroksi-4-fenilkumarin ya da 7,8-dihidroksikumarin ve çeşitli kumarinler (örneğin, 6,7-dihidroksikumarin, 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin) Fe(III), Ti(IV), U(VI), Mo(VI), V(VI) ve Co 'ın tayinleri için kullanılmaktadırlar [77,78].

Bazı kumarinler metal-iyon titrasyonlarında indikatör olarak kullanılırlar. En iyi bilinen örneği Calcein Blue (4-metilumbelliferon-6-metileniminodiasetik asit) dur. Bu bileşik Ba, Ca, Co, Cu, Fe(III), Ni ve Sr 'un titrimetrik tayinlerinde metalkromik floresans indikatörü olarak kullanılır [79].

II.9.4 Kumarinlerin Diğer Kullanım Alanları

Kumarinler yiyecek ve parfüm sanayinde katkı maddesi olarak, kozmetikte, optikçe parlatici ajanlar olarak, böcek ilacı, hassaslaştırıcı (sensitizer) ve dağılabilen floresans ve lazer boyalarda kullanılmaktadırlar [3,4]. Lazer kumarin boyalar 460 ve 540 nm arasında kullanılırlar ve çözeltileri kuantum optik cihazların aktif ortamını bütünler. Çevre ortamının polaritesine kumarin boyalarının hassasiyeti, elektron verici amino gruplardan elektron alıcı karbonil gruplarına molekül içi yük transferinden kaynaklanmaktadır [80]. $C_{12}H_{10}F_3NO_2$ bileşiği kumarin-500 olarak bilinir ve lazer boya olarak kullanılır.



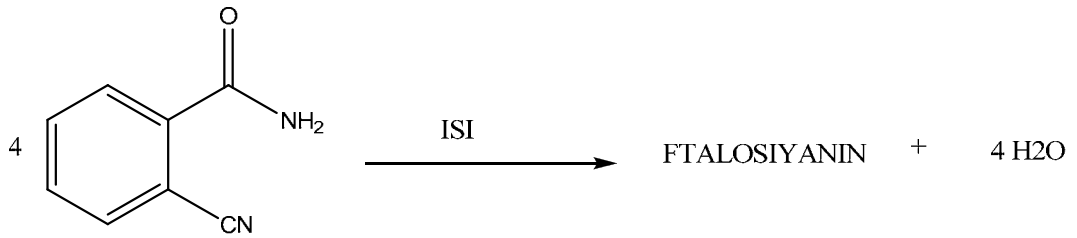
Şekil II.38 Kumarin-500 bileşiğinin kimyasal yapısı

II.10 FTALOSİYANİNLER

II.10.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Gelişimi

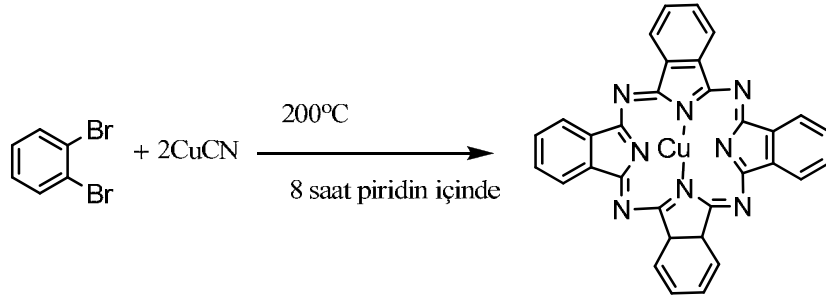
Ftalosiyanın kelimesi yunan terimleri olan *naphtha* (kaya yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) den türetilmişlerdir. Naphtha kelimesinin çok eski yunan literatüründe bahsi geçmektedir. Ftalosiyanın; ftalosiyanınların metal türevlerinden oluşan bileşiklerin sınıfıdır. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablonun her grubundan metaller ile yer değiştirerek bildiğimiz metalli ftalosiyanınları oluşturmaktadır. Ayrıca Pc'nin benzen halkasındaki 1'den 16'ya kadar olan kenar hidrojen atomları, halojenlerle ve çok sayıda organik veya inorganik gruplarla yer değiştirebilmektedirler. Bütün Pc bileşikleri visible spektrumunda mavi- yeşil alanın her iki tarafında da ışığı absorplar. Bu yüzden, Pc sınıfının bütün üyeleri için "ftalosiyanın" terimi uygun bir adlandırmadır [81].

Ftalosiyanın bir kaza sırasında keşfedilmiştir. 1907'de, Braun ve Tcherniac Londradaki " South Metropolitan Gas Company " de, ftalamid ve asetik anhidritin yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan meydana gelen *o*-siyanobenzamidin özelliklerinin incelenmesi sırasında *o*-siyanobenzamidi ısıtıp soğutup alkol içerisinde çözüp süzdükten sonra mavi renkli bir miktar madde buldular [82]. Bu şüphesiz ki "*Ftalosiyanindir*" ;



Şekil II.39 Ftalosiyanın sentezi

1927 yılında Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid *o*-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya kalkışmışlardır:



Şekil II.40 De Diesbach ve Von der Weid tarafından yapılan Pc sentezi

Fakat nitrillerin gözleneceği yerde % 23 verimle mavi bir ürün elde etmişlerdir. Analizler $C_{26}H_{18}N_6Cu$ formülünü vermiştir. Ürün kesin olarak CuPc'dir. De Diesbach ve Von der Weid ürünün bazlara, konsantre sülfürik asite ve ısıya karşı olan direncinin dikkate değer olduğunu açıklamışlardır [83].

1928'de, Scottish Dyes Ltd.'nin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak cam kaplı demir bir kazan içerisinde amonyak ve ftalik anhidritten ftalamitin hazırlanması sırasında reaksiyon kütesinde mavi renkli bir safsızlık gözlenmiştir. Bu safsızlık, demir ftalosiyandır; kazanın cam astarında yapılan bir hatadan dolayı demir kaplamanın ftamid ile reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Dunworth ve Drescher demir bileşiğinin ilk incelemelerini yapıp onun kristalize şekli, kararlılığı üzerine yorum yapmışlardır [81].

1929'da ilk patenti Scottish Dyes Ltd. tarafından alınıp piyasaya sürülmüştür. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonat bileşiğidir [84].

1929'un başlarında, bu mavi renkli bileşiğin gözlenmemiş yapılarının araştırılmasına karar verilmiştir. Prof. Linstead ve öğrencileri, Londra'daki üniversitede "Imperial Chemical Industries" den ödenek desteği alarak çalışmalara başlamışlardır. 1933 ve 1934'te değişik metal ftalosiyaninler ve yapıları tespit edilip yayınlamıştır [5].

Organik bileşiklerin yeni sınıfı sadece ftalosiyaninler değildir fakat boyar maddeler için yeni bir sınıf oluşturmuşlardır. 1935'te "Imperial Chemical Industries" bakır ftalosiyanın üretimine başlamıştır. New York Times haberi "Yüzyılın ilk mavi boyası keşfedildi" şeklinde duyurmuştur (Londra, Kasım 25).

1936 yılında I.G.Farbenindustrie Ludwigshafen da bakır ftalosiyanın üretimine başlamıştır. 1930'un sonlarında New Jersey Deepwater Point de Du Pont şirketi de

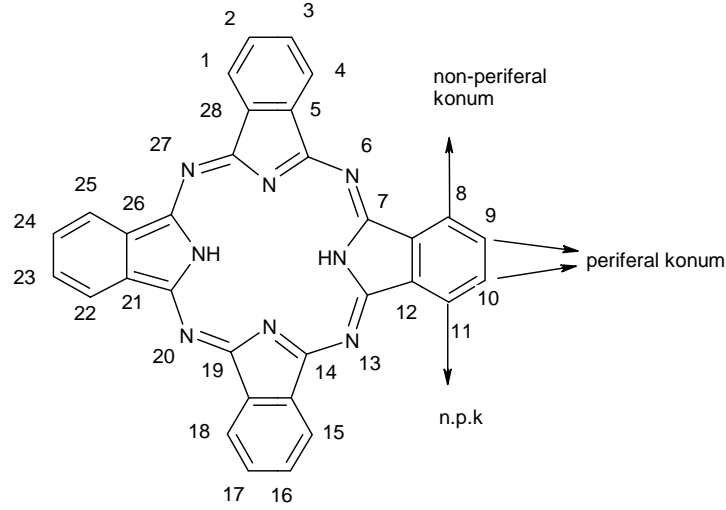
bakır ftalosiyanın üretimine başlamıştır. The Standart Ultramarine & Color şirketi bu maddenin üretimine 1949’da başlamıştır. Bugün Amerikada her yıl ftalosiyanın üretiminin altı milyon pounddan daha fazla olduğu bilinmektedir.

II.10.2 Ftalosiyanın Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanınlar (H_2Pc) “serbest baz ftalosiyanın”, “dihidrojen ftalosiyanın” ya da yalnız ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyanınlarda (MPc) katyon ftalosiyaininden önce yazılarak kısaltma yapılır (örneğin $ZnPc$). Şekil II.41’de Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik bileşikler için benzen üniteleri üzerinde onaltı uygun konum vardır. Ftalosiyanın bileşiklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumlarının çeşitli adları vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan non-periferal (np) konumlar olarak adlandırılırlar. Non-periferal konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır. Periferal konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmektedir.

t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitue bir Pc ’ yi ifade eder. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil Pc “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılmaktadır. Makro halkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferal ve periferal olmayan sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-sübstitüe ftalosiyaininlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4,8, 11, 15, 18, 22, 25-oktahekzilftalosiyaininatonikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılabilir ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin, $-C_6H_{13}$).

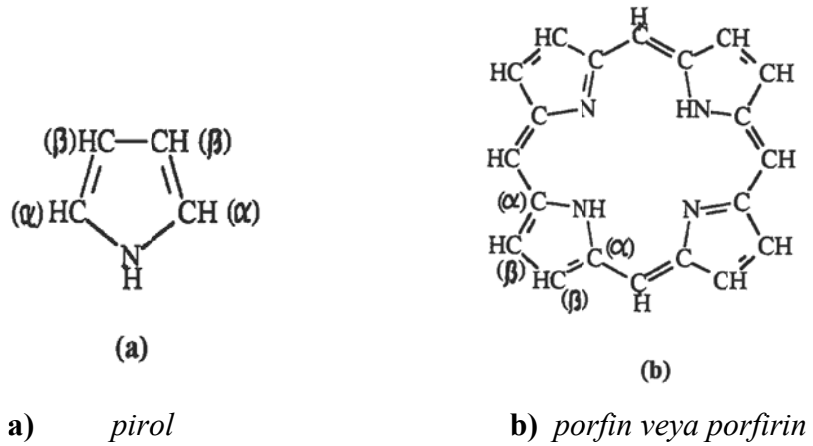


Şekil II.41 Ftalosiyanın halkasında numaralandırılma sisteminin gösterilmesi

II.10.3 Ftalosiyanın Yapısı ve Özellikleri

Ftalosiyanın dört pirol birimini içine alan makrosiklik bileşiklerdir ve bu durumları itibariyle pirol birimi içeren üç gruptan birini oluştururlar:

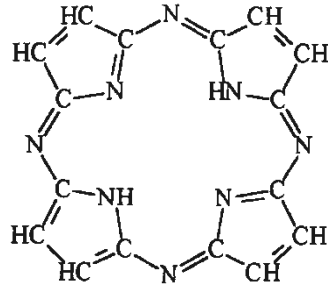
1. Porfinler ya da porfirinler
2. Tetraazaporfinler ya da porfirazinler
3. Porfinin metilen gruplarının yerinde bir, iki ya da üç aza atomu bulunduran porfirinlerdir.



Şekil II.42 Pirol ve porfirin bileşiklerinin kimyasal yapısı

Porfin serisindeki pirol çekirdeği α -karbonlarından metilen gruplarına (-CH=) bağlıdır. Porpirazin serisinde ise pirol çekirdeği α -karbonlarından dört aza (-N=) grubuna bağlıdır. Ftalosiyanın ve porfirinler arasında yakın bir bağlantı vardır;

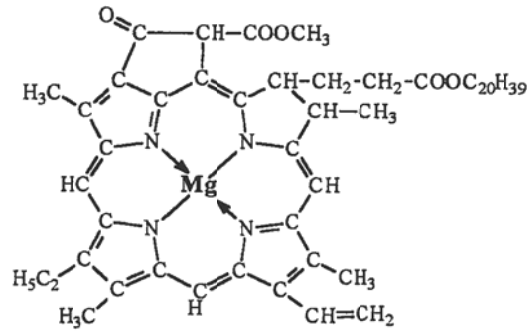
Her ikisinde bazlara ve asitlere kararlı, yüksek renkliliğe sahiptir ve metal bileşik kompleksi oluştururlar. Her ikisinde yükseltgenme ile dibazik asitlerin imidlerine dönüşebilirler. Porfirin ve ftalosiyanınin metal türevlerinin kararlılıkları benzerdir [81].



b) Tetraazaporfin veya porfirazin

Şekil II.43 Porfirazin bileşiğinin kimyasal yapısı

Ftalosiyanınlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır. Porfin doğada kendi kendine ortaya çıkmıştır ve sentezlenmiştir, porfirazin doğada yoktur. Porfirinin β -karbonlarına bağlı substitüentleri içeren porfirinlerin iki önemli sınıfı klorofil ve hemindir:

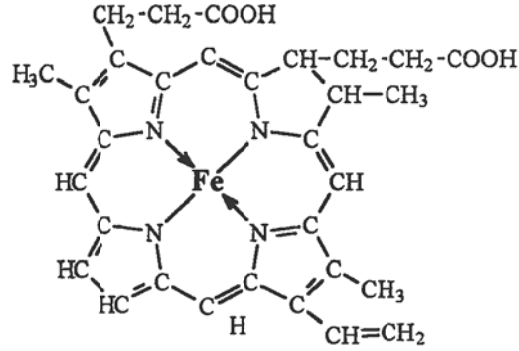


c) klorofil a

Şekil II.44 Klorofil a bileşiğinin kimyasal yapısı

Klorofil a, merkezinde magnezyum bulunan porfin sınıfı makrosiklik bileşiklerdir ve doğanın yeşil rengini oluşturan temel yapı taşıdır. Diğer bir tür olan

'hem' ise proteinlerle kombinasyon yaparak hemoglobini oluşturur ki, kana rengini veren madde budur. Hem merkezinde demir atomu içeren porfirin türevidir.

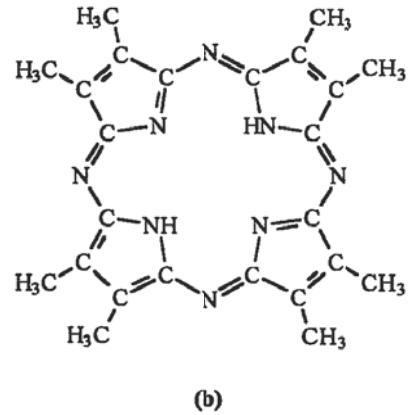
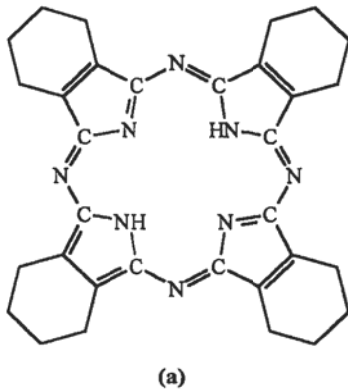


d) Hem

Şekil II.45 Hem bileşiğinin kimyasal yapısı

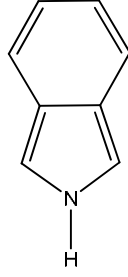
Simetrik substitute tetraazaporfirinlerin üç ana sınıfı vardır:

1. Ftalosiyaninler; her pirol ünitesindeki iki β -karbonu benzen halkasının parçasıdır.
2. Tetrasikloheksano (a) veya oktametil (b) tetraaza porfirinler; bu bileşiklerde β -karbonuna substitüte alkil grupları bağlıdır.
3. Magnezyum tetraaza porfirinler.



Şekil II.46 Tetrasikloheksano (a) ve oktametil tetraaza (b) porfirin yapıları

Ftalosiyaninin eş anlamlısı tetrabenzotetraaza porfirin ya da benzoporfirazindir. Ftalosiyaninler dört izoindol grubunun kondenzasyon ürünü olarakta söylenebilir.



İzoindol grup

Şekil II.47 İzoindol yapısı

Ftalosiyanimler dört iminoizoindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki moleküllerdir. Ftalosiyanim molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanimlerin oluşumunu sağlar. Metalli ftalosiyanimlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyanimlerin eldesinde ürün verimi metallsiz ftalosiyanimlere göre daha yüksek olmaktadır.

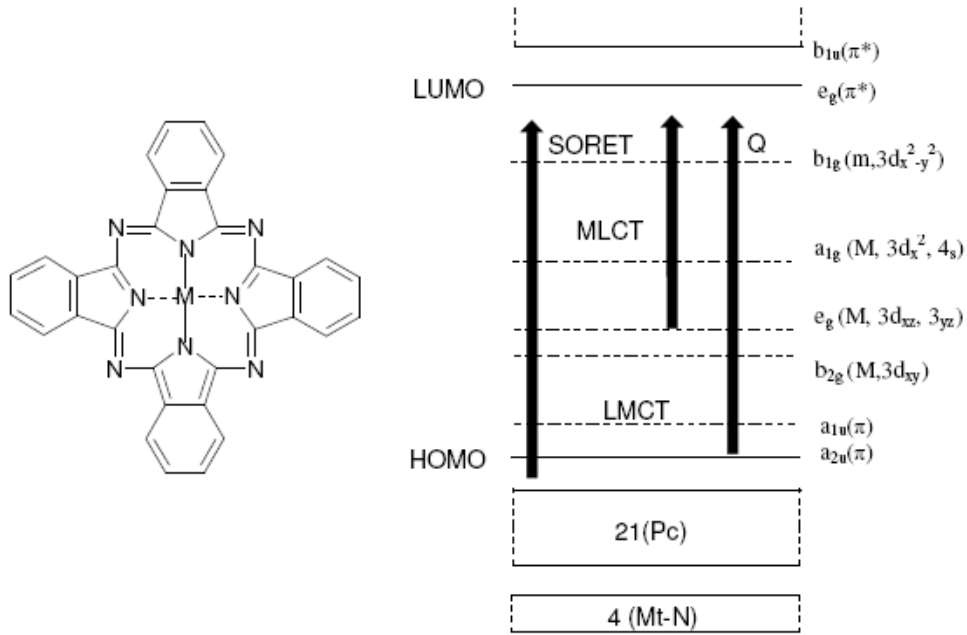
Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyanimlerden kolaylıkla ayrılır.

Ftalosiyanimlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu gibi metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl₂'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyanimlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanim kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyanimlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyanimler, örneğin Cu, Ni, Pt gibi düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle beş veya altı koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyanim molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Metal iyonunun toplam 9 adet orbitali (s-, p- ve d), merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makro halkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle hazırlanan enerji şemasına göre, metal atomu ile azot atomları arasında dört kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan beş orbital daha mevcuttur [85].



Şekil II.48 Metalli ftalosiyenin enerji diyagramı

Şekilde görüldüğü gibi ftalosiyenin Q ve Soret bantlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon gibi), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

Ftalosiyenler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur.

Ftalosiyenlerin bozunması, artan H₂SO₄ konsantrasyonu ile artar. Maksimum % 80 H₂SO₄ çözeltisinde ftalosiyenin yarılanma zamanı 0 °C'de 1.1 saat ve

50 °C’de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunması hızla azalır. Örneğin; % 98 H₂SO₄’de 50 °C’de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyanınların dissasiasyonunda stabilite şu sıraya göre artar:



Ftalosiyanınların birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyanınların farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır.

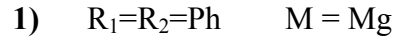
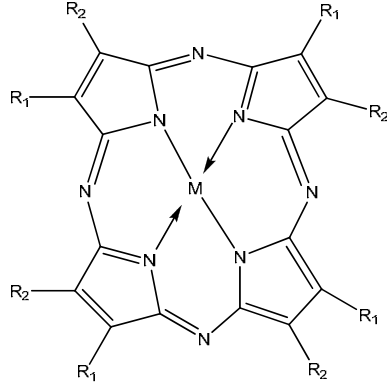
Ftalosiyanınlar kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyanınların kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyanınların nitro türevlerinin eldesinde en iyi yöntem, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

Nitroftalosiyanınların pigment olarak fazla önemleri yoktur, ancak aminoftalosiyanın eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanın asitli ortamda kalay (II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek aminoftalosiyanın elde edilir. Aminoftalosiyanınlar kuvvetli asitlerle kuarter tuzu oluştururlar. Halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanın rengi maviye döner [5].

II.10.4 Ftalosiyanın Benzeri Bileşikler

II.10.4.1 Tetraazaporfirinler

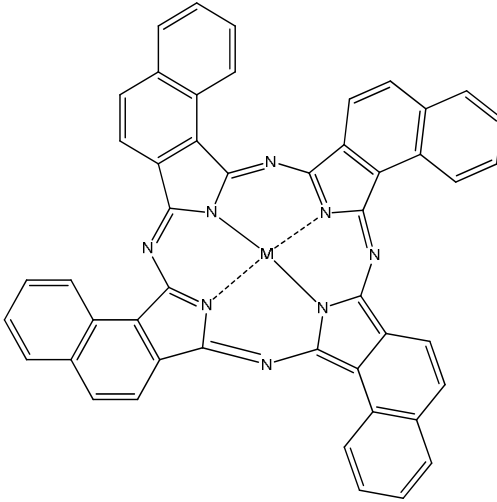
İlk tetraazaporfirinler (TAP) 1937'de sentezlenmiştir. Linstead ve Cook tarafından difenilmaleonitril ve magnezyum tozu 275° C'de 10 dk. reaksiyona sokulmuştur ve % 92 verimle **1** elde edilmiştir [86].



Şekil II.49 Tetraazaporfirin kimyasal yapısı

Berezin ve çalışma grubu sülfürik asit içindeki tetraazaporfirin makrosikliğinin kararlılığı Pc halkasından çok çok düşük olduğunu gözlemlemişlerdir.

II.10.4.2 Naftalosiyaninler



- 1) $M = Mg$
- 2) $M = H_2$

Şekil II.50 Naftalosiyanin kimyasal yapısı

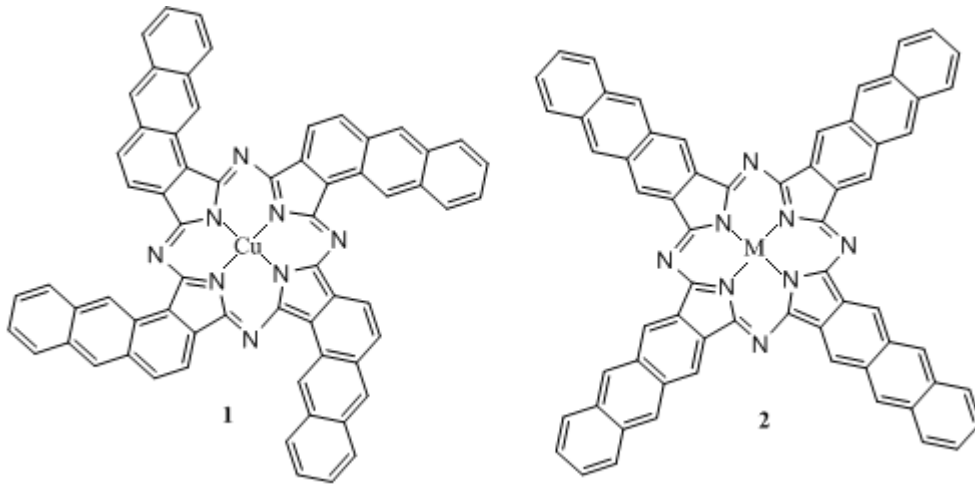
Şekildeki bileşik 1,2-naftalosiyaninler (1,2-Nc) olarak adlandırılırlar. 1,2-disiyanonafalen ya da 1,2-naftalik anhidritten sentezlenmişlerdir. Şekilde bir izomerin yapısı gösterildiği halde istatistikle 4 pozisyonlu izomerinin karışımıdır.

Linstead ve çalışma grubu 1,2-disiyanonaftalen ve dağlanmış magnezyum 80 dk 370° C de ısıtıyor ve 2,5:1 eter çözeltilisinde çözünen parlak yeşil α - form ve çözülmeyen koyu yeşil β -form **1** elde ediliyorlar. **1**'in α -formu etil alkol, aseton, etil asetat ve kloroform özellikler eterde harika bir çözünlüğü vardır. **1** in α ve β formu derişik sülfürik asitle muamele edildiğinde α - β formu **2**'yi vermektedir. 1,2-Nc, Pc'den sıcığa karşı dayanıklılığı daha mükemmeldir.

Q bandı Pc serilerindeki benzer bileşiklerden 80-100 nm kadar daha uzun dalga boylarında gözlenmektedirler. Bu gözlemler Nc'nin daha geniş aromatik sisteminden kaynaklanmaktadır.

Alüminyum ve sülfolanmış çinko Nc'nin bazı fotofiziksel, fotokimyasal ve sitotoksik özellikleri değişik yayınlarda yayınlanmıştır ve çoğunlukla kanser terapilerinde uygulanmışlardır. Tri ve di-sülfolanmış Nc suda çözüdüğü için önemlilik kazanmıştır [86].

II.10.4.3 Anthrasiyaninler



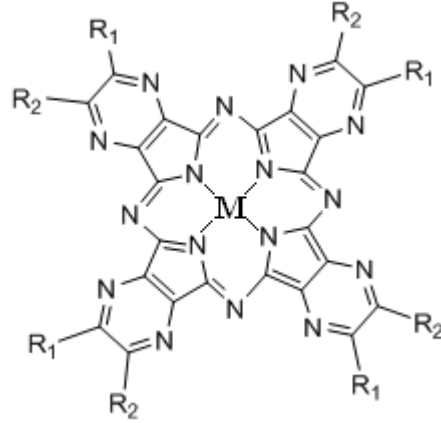
Şekil II.51 Anthrasiyanin kimyasal yapısı

1 bileşigi bilinen 1,2-anthrasiyanindir (1,2-Ac). IR absorpsiyonları 730, 830, 890, 950, 1230, 1330, 1410, 1610 ve 1670 cm^{-1} de belirlenmiştir.

Bu bileşikler yüksek verimlerde (% 40-84) anthrasen-2,3-dikarboksilik asit ya da onun anhidriti, metal tuzu, amonyum molybdate ve aşırı üre ile birlikte 230-260°C de değişen saat dilimlerinde 1-kloronaftalen içerisinde hazırlanmıştır.

2,3-Ac'nin Q bandı absorpsiyon maksimumları 830 ve 935 nm arasında gözlenmektedir. Sülfürik asit içerisinde ya da alüminyum tribromid gibi bir Lewis asidinde çözüldüğünde Q bandı ~310 – 370 nm daha uzun dalga boylarına kayar. Kaymanın büyüklüğü genellikle Pc'den daha geniştir fakat Nc'den daha küçüktür [86].

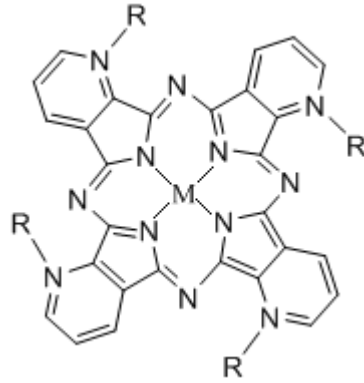
II.10.4.4 Tetrapirazinoporfirazinler



Şekil II.52 Tetrapirazinoporfirazin kimyasal yapısı

Tetrapirazinoporfirazin (PyZ) başlangıç metaryeli 2,3-disiyanopirazin ve onun sübstitüe metaryelleridir. Bunlar kolaylıkla diaminomaleonitril ve α -diketonlardan elde edilebilirler. 2,3-disiyanopirazin ve dağlanmış Mg 200°C de değişen saatlerde ısıtılmıştır. Daha sonrada MgPyZ güçlü bir asitle muamele edilmiştir. Fakat Mg tamamen ayrılmaz. Çözünürlükleri genel çözücülerde yüksek değildir. En uzun dalga boyu Q bandı 615–655 nm de görölür. Pc'lerden 10-50 nm daha kısadır. π konjugasyonun sisteme etkisi Pc'den daha küçüktür [86].

II.10.4.5 Tetrapiridoporfirazinler

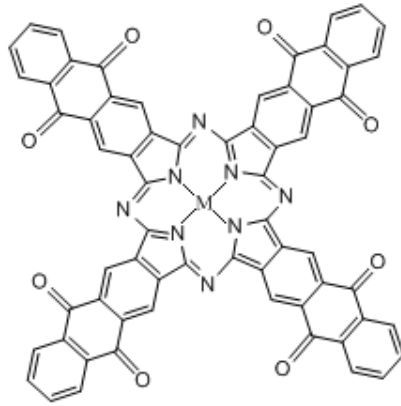


1

Şekil II.53 Tetrapiridoporfirazin kimyasal yapısı

İlk tetrapiridoporfirazinler (PyD) Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından 1937’de sentezlenmiştir [86]. PyD’nin hazırlanma metodu, kararlılığı, renkleri çok iyi tanımlanmıştır. Quinolinic sinamid ve dağlanmış magnezyum 270-280° C de 10 dk. ısıtılarak **1** elde ediliyor. Bu bileşikten sülfirik asit muamelesiyle Mg ayrılarak metalsiz elde edilmektedir.

II.10.4.6 Quinone üniteleri ile türevleri

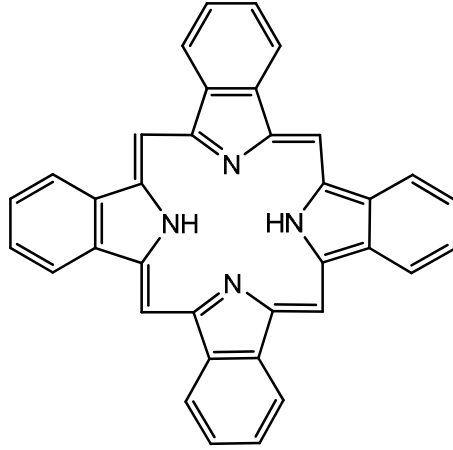


1) M = VO 2) M = Fe

Şekil II.54 Quinone üniteli türevlerinin kimyasal yapısı

Bu grubun benzerlerinin sınıflandırılmasında sadece **1** ve **2** bilinen antraquinosiyeninler yayınlanmıştır. Freyer 2,3-disiyanoantraquinone, vanadyum triklorid, kuru üre ve amonyum molybdate 260 °C de 4 saat içerisinde **1**’i % 30 verimle elde etmiştir. Q bandı 1-kloronaftalen içerisinde 758 nm’de göstermektedir [86].

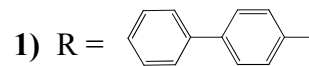
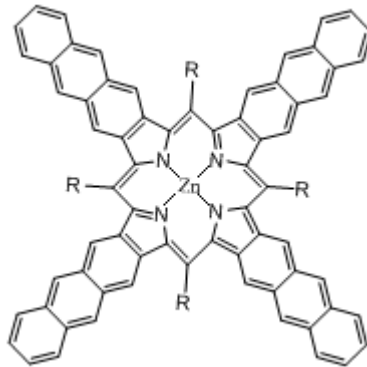
II.10.4.7 Tetrabenzoporfirinler



Şekil II.55 Tetrabenzoporfirin kimyasal yapısı

Tetrabenzoporfirinler (TBP) ilk önce 1938 yılında Helberger ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Daha sonraları Linstead ve arkadaşları tarafından 1940-1950'lerde sentezlenmiştir [86]. Bu bileşiğin sentezi için birçok yöntem bulunmuştur, o zamanlar için en iyi yöntem çinko asetat ve 3-karboksimetilftalamidin üstü kapalı azot gazı altında 340-345°C de değişen saatlerde elde edilmesiydi. Bu bileşiği kromatografik yöntemlerle tamamen saflaştırmak mümkün olmadı ve sonuç olarak süblimleştirme yöntemi ile en iyi 450 °C de saflaştırıldı.

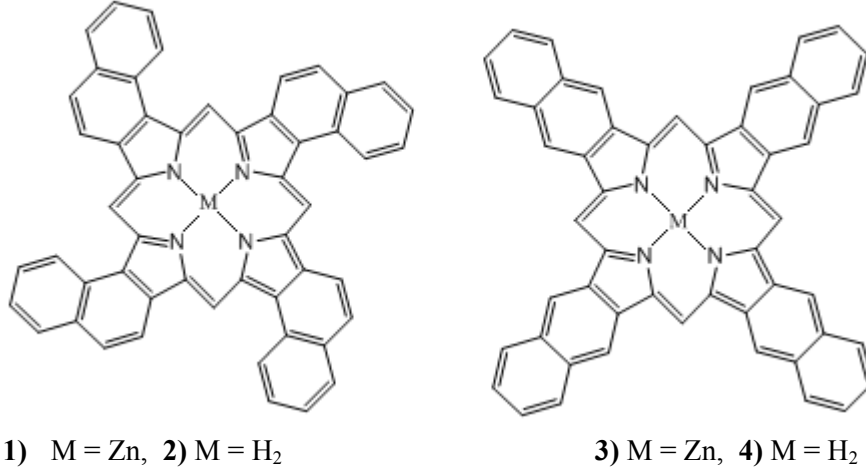
II.10.4.8 Tetraanthraporfirinler



Şekil II.56 Tetraanthraporfirin kimyasal yapısı

Çinko tetraanthraporfirin (ZnTAntP) **1** 2,3-anthrasendikarboksimid, sodyum *p*-bifenil asetat ve çinko asetatın 350-360 °C de ısıtılmasıyla elde edilirler. Q ve Soret bandları dioksan içerisinde sırasıyla 772 ve 465 nmde gözlemlenirler [86].

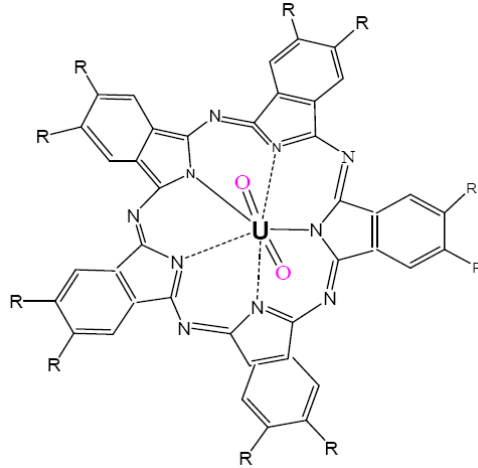
II.10.4.9 Tetra-naftaloporfirinler



Şekil II.57 Tetra-naftaloporfirin kimyasal yapısı

1 ve **2** bileşikleri tetra-1,2-naftaloporfirinler (1,2-TNP) diye adlandırılırlar. Zn-1,2-TNP **1** % 25 verimle potasyum 1,2-naftalendikarboksimid, sodyum asetat ve çinko asetatın 390-400 °C arasında ısıtılmasıyla hazırlanmaktadır ve DMF içerisinde HCl gazı ile **1**'in muamelesiyle **2** % 25 verimle elde edilir. Zn-2,3-TNP **3** %12 verimle 3-(karboksimetil)-5,6-benzofaltoimid ve çinko asetatın 340-360 °C de muamelesiyle hazırlanır. **3**'ün kloroform-derişik hidroklorid asit karışımında ya da triflorometan sülfürik asit içinde inert atmosferde oda şartlarında 15 dakika demetallenmesiyle % 80 verimle **4** elde edilir [86].

II.10.4.10 Süperftalosiyeninler

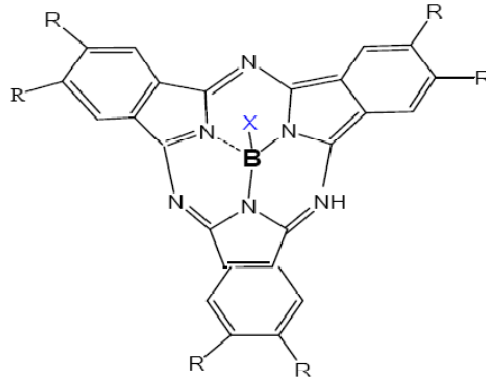


Şekil II.58 Süperftalosiyenin kimyasal yapısı

Süperftalosiyeninler (SPc) 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. SPc ler 1964'ün başlarında sentezlenmişlerdir ve yapıları 1975'te X-ray kristallografi ile aydınlatılmıştır. Ftalonitril ve mutlak susuz uranil klorit DMF içinde 170°C de 30-80 dakika arasında ısıtılmıştır. Reaksiyon karışımından SPc % 24 verimle izole edilmiştir. Diğer uranil tuzlarının kullanımı ve nemin varlığında verim önemli bir şekilde azalmaktadır.

SPc'lerin Q ve Soret band pikleri 1-kloronaftalen içerisinde 910-940 ve 415-425 nm de gözlenir. Süperftalosiyeninlerin asitlerle, metalliftalosiyeninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyeninden (beş tane iminoizoindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyeninden uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirmesinde benzer yapılı dört alt birimli metalliftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Süperftalosiyeninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyeninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir [86].

II.10.4.11 Subftalosiyaninler



X = F, Cl, Br, OH, OR, Pr

SubPc

Şekil II.59 Subftalosiyanin kimyasal yapısı

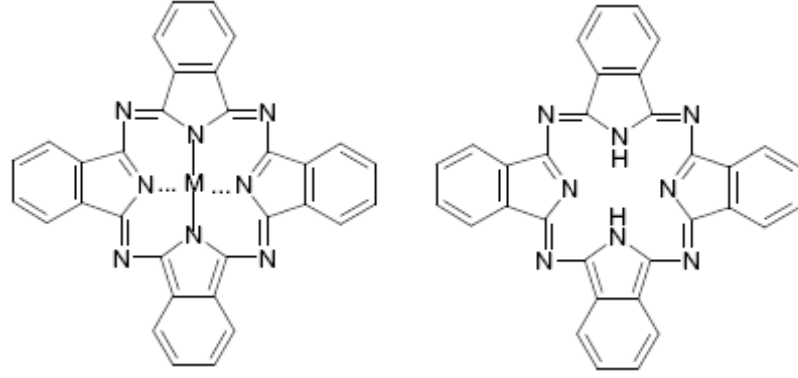
Bu bileşik subftalosiyanin olarak adlandırılır (SubPc). Superftalosiyaninlere karşılık olarak beş izoindol halkası içerirler. Meller ve Ossko ftalonitril ve fenildifloroboranın karışımı ya da fenildikloroboran 1-kloronaftalen içerisinde 260°C de 10 dk. ısıtılıp elde edilmiştir [86].

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vıs spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır. Q bandı ve soret bandının absorpsiyon katsayısı Pc'lerden daha küçüktür. SubPc'ler kırmızimsı mor bir renge sahiptir ve Pc'lerin bilinen yeşil renginden farklıdır.

Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kase” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumundaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [87].

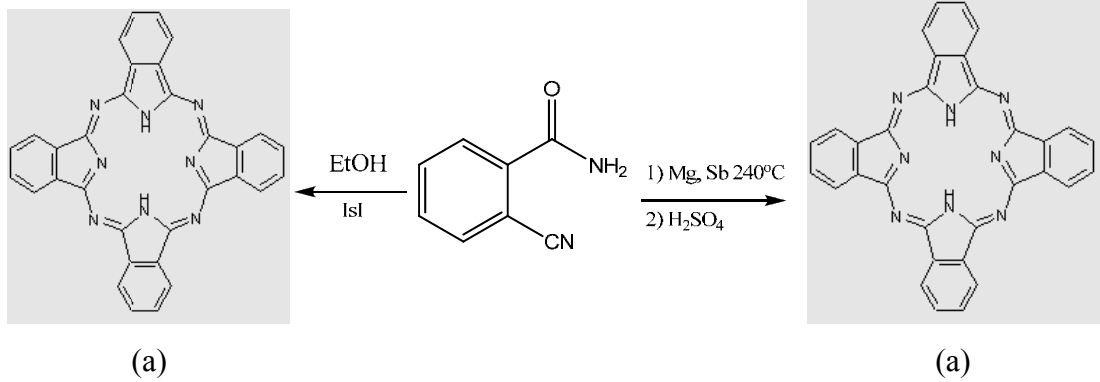
II.10.5 Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin ilk sentezi 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından *o*-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıklarda ısıtılması ile gerçekleşmiştir [82]. Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyaninlerin yapısı Linstead'in kapsamlı çalışmaları ve Robertson'un X-ray kırınım analizleri ile çeyrek yüzyıl sonra aydınlatılmıştır.



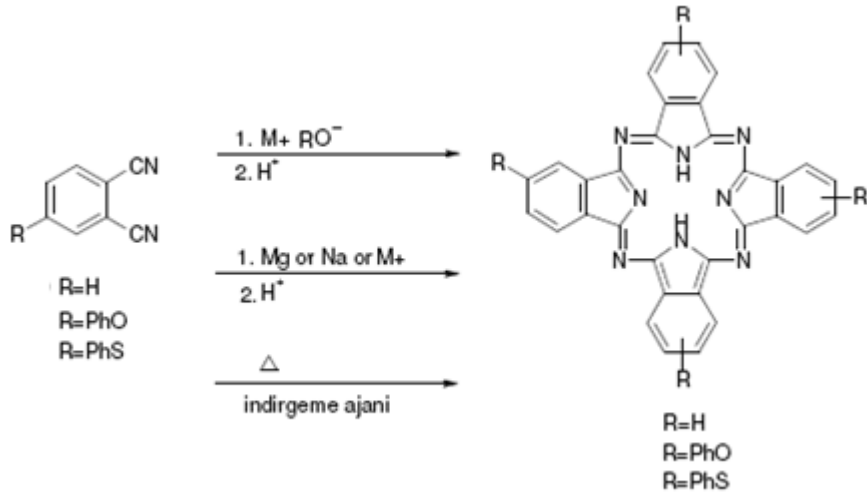
Şekil II.60 Metalli ve metallsiz ftalosiyanın yapıları

Pc'lerin ilk sentezinde *o*-siyanobenzamidin etanol içerisinde reflux edilmesiyle elde edilen metallsiz yapı (a) düşük verimlerde olduğu kaydedilmiştir. Linstead ve grubu bu sonucu doğrulamışlardır fakat *o*-siyanobenzamidi magnezyum ya da antimon metali ya da magnezyum tuzu ve karbonatı ile 230°C nin üstünde ısıtılarak karıştırılarak daha sonrada soğuk konsantre H₂SO₄ ile demetalleme yaparak % 40'dan daha yüksek verimlerde elde edilebileceğini göstermişlerdir [88].



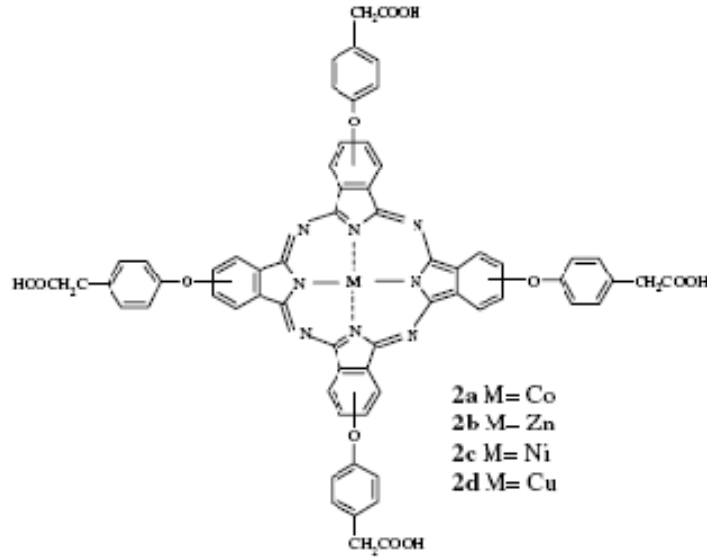
Şekil II.61 İlk ftalosiyanın sentezi

Ftalonitril sodyum ya da lityum n-pentoksit, pentanol veya diğer alkoller içerisinde 135-140 °C deki reaksiyonundan disodyum ftalosiyanın verir ve metalli Pc derişik H₂SO₄ ile muamele ettirilerek metallsiz ftalosiyanın sentezlenir [88]. Başka bir yöntemde, ftalonitrili 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde yüksek sıcaklıklarda % 90 verimde asitle demetalleme yapılmaksızın metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Ftalonitril süstitüte edilerek bu metotla çeşitli süstitüte ftalosiyanınlar sentezlenmesi mümkündür.



Şekil II.62 Ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi

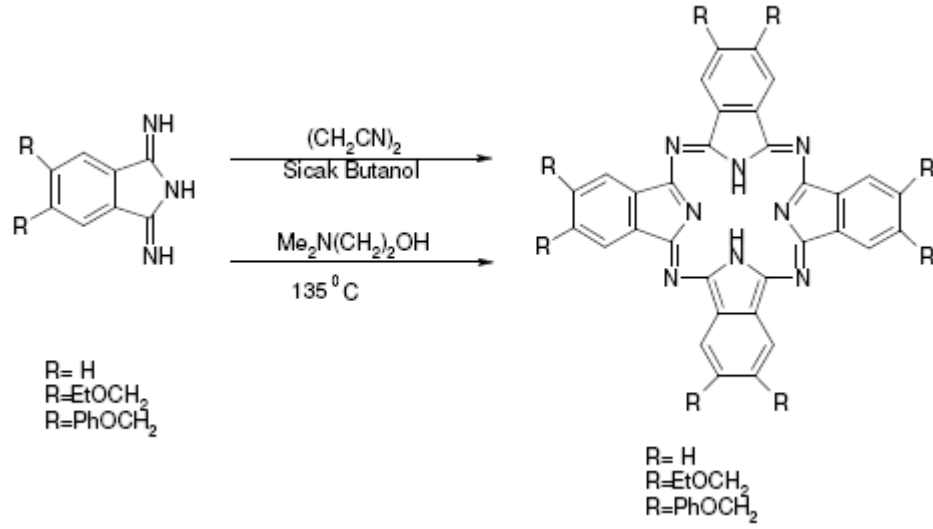
Ftalonitrilin substitüe türevlerinden metalli ftalosiyeninler de elde etmek mümkündür. Örneğin, p-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asitten yola çıkılarak Li metali pentan-1-ol içinde ya da metal tuzlarıyla DMF içerisinde reaksiyona sokularak yeni süstitüentli metalsız ve metalli Pc ler hazırlanmıştır [89].



Şekil II.63 Süstitüe olmuş ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi

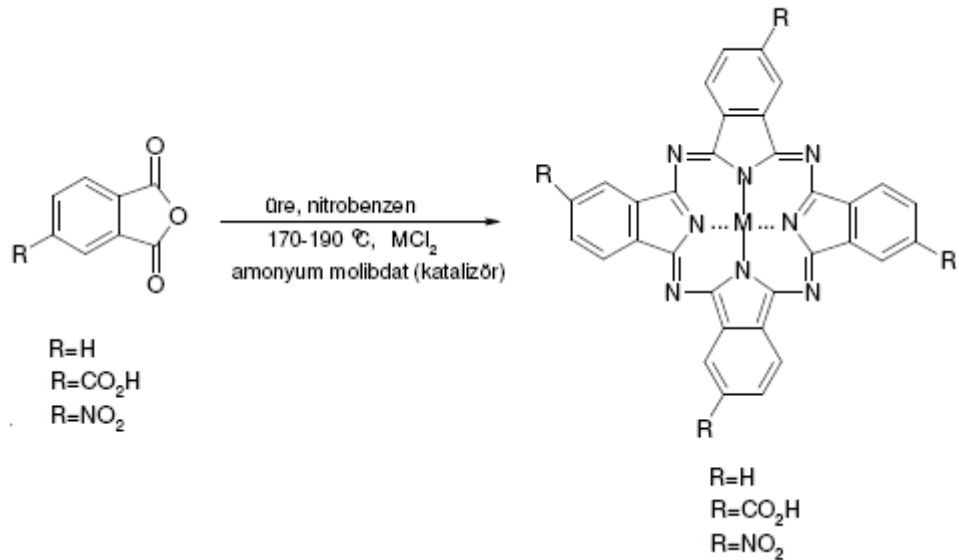
Ftalonitril, oda sıcaklığında metanolde sodyum metoksit içerisinde azot gazı geçirilerek 1,3-diiminoizoidol'e çevrilebilir.

Elvidge ve Linstead *1,3-diiminoizoidoli* sıcak formamid içerisinde NiCl_2 ilavesiyle nikel ftalosiyanın % 96 verimle sentezlenmiştir [88].



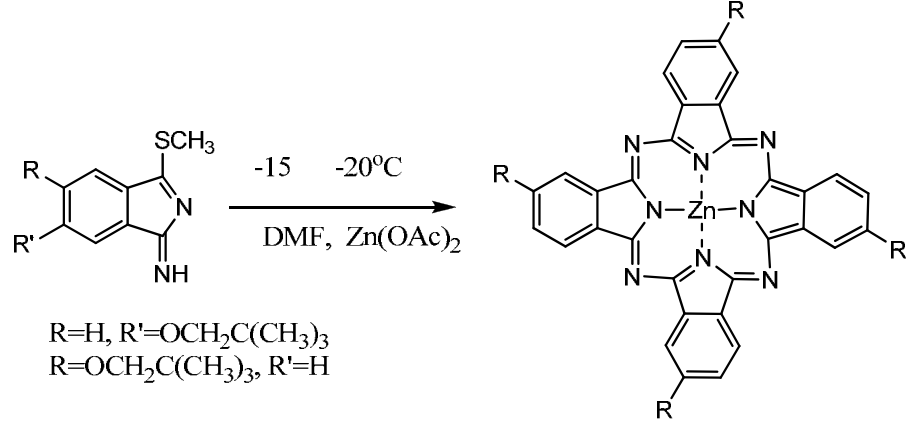
Şekil II.64 1,3-diiminoizoidol'den ftalosiyanın sentezi

Nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücü içinde üre kullanılarak *Ftalikanhidrit*, *Ftalamid* veya *Ftalikasit* ile çeşitli metal tuzlarıyla metali veya metalsiz süstitüte ftalosiyanınlar sentezlenebilir. Metalin cinsine bağlı olarak derişik H_2SO_4 'le muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [88].



Şekil II.65 Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi

1-imino-3-metiltio-6-neopentoksiizoindolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde oda sıcaklığında reaksiyona sokulduğunda izomer karışımı olarak tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi %5-18 verimle gerçekleşmiştir. Ayrıca aynı reaksiyon ortamına -20°C’ de çinko ilave edildiğinde çinko ftalosiyanın elde edilmiştir [88].

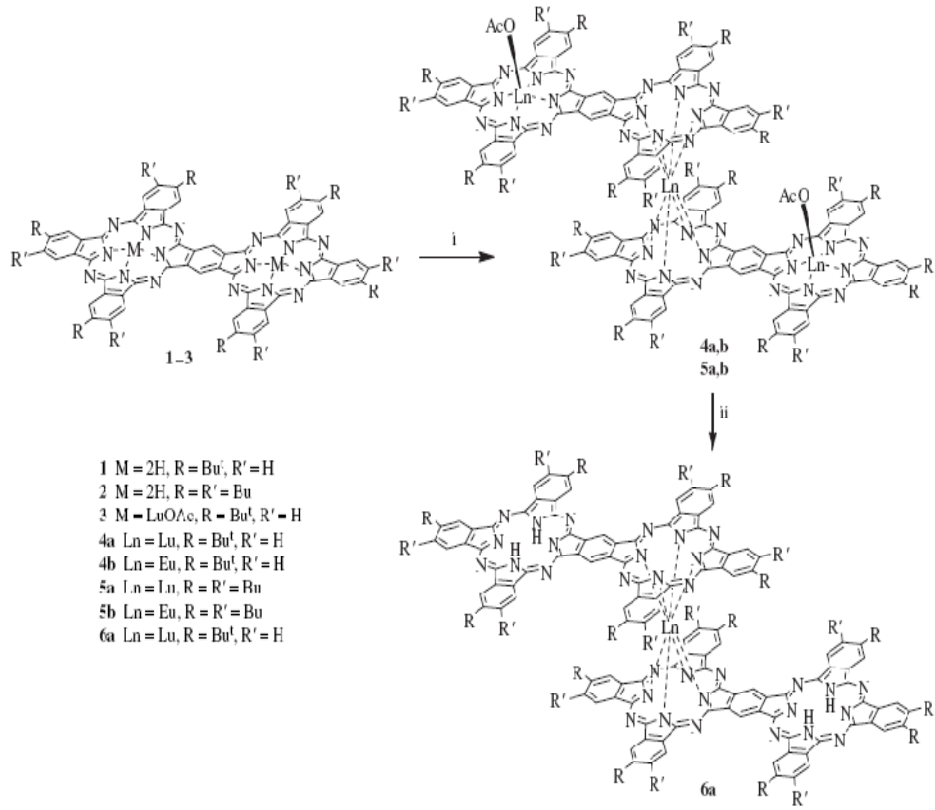


Şekil II.66 Düşük sıcaklıklarda ftalosiyanın sentezi

II.10.6 Son Zamanlarda Sentezlenen Bazı İlginç Sübstitüentli Ftalosiyaninler

- **Çift çekirdekli (Binuclear) Sandwich Tipli Ftalosiyaninler**

Ortak bir benzen halkasını paylaşan çift çekirdekli Pc ler genişlemiş olan π -elektron sistemi sayesinde geniş karakteristik özelliklere sahiptirler [90]. Diğer taraftan da nadir toprak elementleri ile sandwich tipi Pc ler, π -orbital ligandlarının üst üste çakışmasıyla benzersiz özellikler göstermektedirler [91]. Yayımlanan bir çalışmada çift çekirdekli Pc ler kullanılarak sandwich tipi Pc ler sentezlenmiştir [92].



Kullanılan bileşikler ve şartlar: i, Ln(OAc)₃·nH₂O (1, 2 için), katalizör MeOLi, TCB-*n*-hexadecanol (50:1), reflux, 1s; *ii*, H₂SO₄, sonra H₂O (buz).

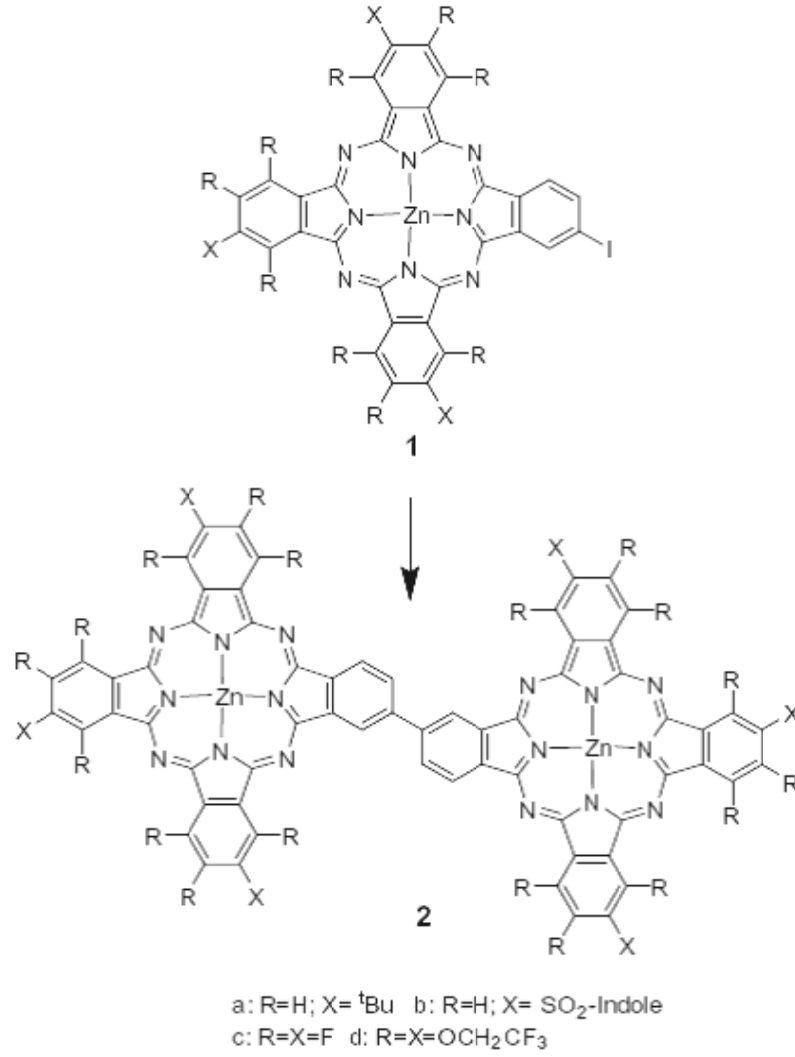
Şekil II.67 Çift çekirdekli sandwich tipli Pc lerin sentezi

Bu sentezlenen bileşikler nano büyüklükte parçalar olmaya eğilimlidirler ki buda Lutesyum komplekslerinin (4a, 5a) bir karakteristiğidir.

• Karbon-Karbon Kovalent Bağlı Homodimer Ftalosiyanimler

Direkt benzen halkaları arasındaki C-C kovalent bağlı ftalosiyanim homodimerlerin sentezi, Palladyum katalizi kullanılarak monoyodo ftalosiyanimin homo-coupled (bağlanma) yöntemi ile elde edilmektedirler.

Lemaine birleşme metodu [93] kullanılarak, monoyodotri-*t*-bütil çinko ftalosiyanim Pd(OAc)₂ ve n-Bu₄NH₄Br DMF / H₂O / K₂CO₃ / izopropanol içerisinde 90°Cde iki saat karıştırılır. Böylelikle Pc-Pc homodimerler (orto-meta) sentezlenmiş oldu [94].



Şekil II.68 C-C bağlı Pc homodimerler

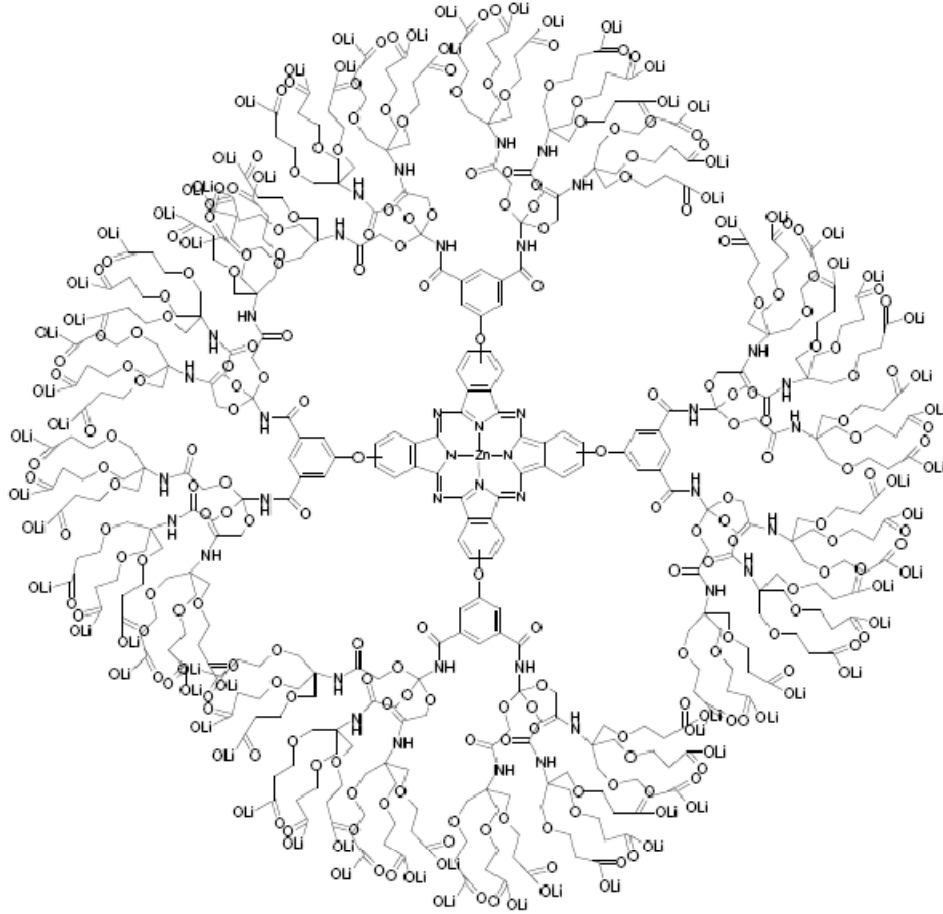
- **Dendritik Ftalosiyeninler**

Dendrimerler, bir merkez içeren, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir. Ftalosiyanın içeren dendrimerler şeffaf, sağlam ve camsı katılar oluşturma kabiliyetine de sahiptirler. Katı fazdaki moleküler dizilim, ftalosiyanın halkasına bağlı dendritik uçların büyüklüğü, sayısı ve pozisyonuyla kontrol edilir.

Sentezlenen ilk dendritik ftalosiyanın Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmişti. İlk olarak [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanın içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su

karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize uğrattıldı. Bu reaksiyonun tekrar edilmesi ile ikinci jenerasyon dendrimer elde edildi. İkinci jenerasyon dendrimerin hidroliz edilmesi ile, ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyanın elde edildi [95].

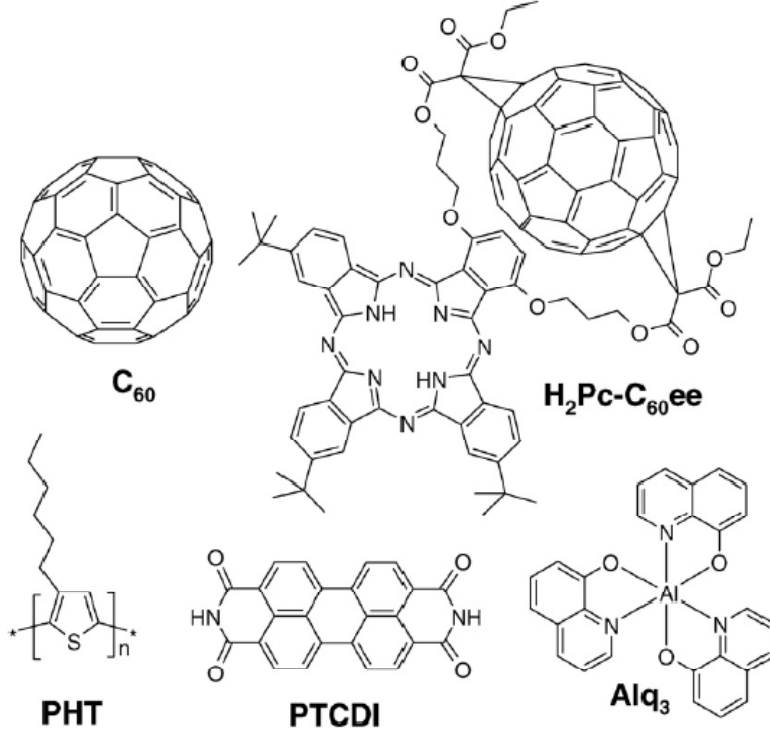
İkinci dendritik ftalosiyanın örneği silikon ftalosiyanıdır. Bu bileşik yukarıdaki dendritik ftalosiyandan farklıdır. Burada dendritik süstitüentler direkt olarak ve aksiyal pozisyonlarda merkez atoma bağlanmışlardır [96].



Şekil II.69 İlk dendritik ve suda çözülebilen ftalosiyanın

- **Fulleren Süstitüentli Yeni Ftalosiyanın**

Ftalosiyanınlar ve Fulleren birimleri sırasıyla harika ve çok iyi bilinen donör ve akseptör karakteristiği göstermektedirler. Son zamanlarda yayınlanan bir makalede çift köprülü Pc-fulleren çiftleri ($H_2Pc-C_{60}ee$) katmanlı organik güneş pillerinde fotoaktif molekül içi donör-akseptör sistemi gibi kullanılırlar [97].

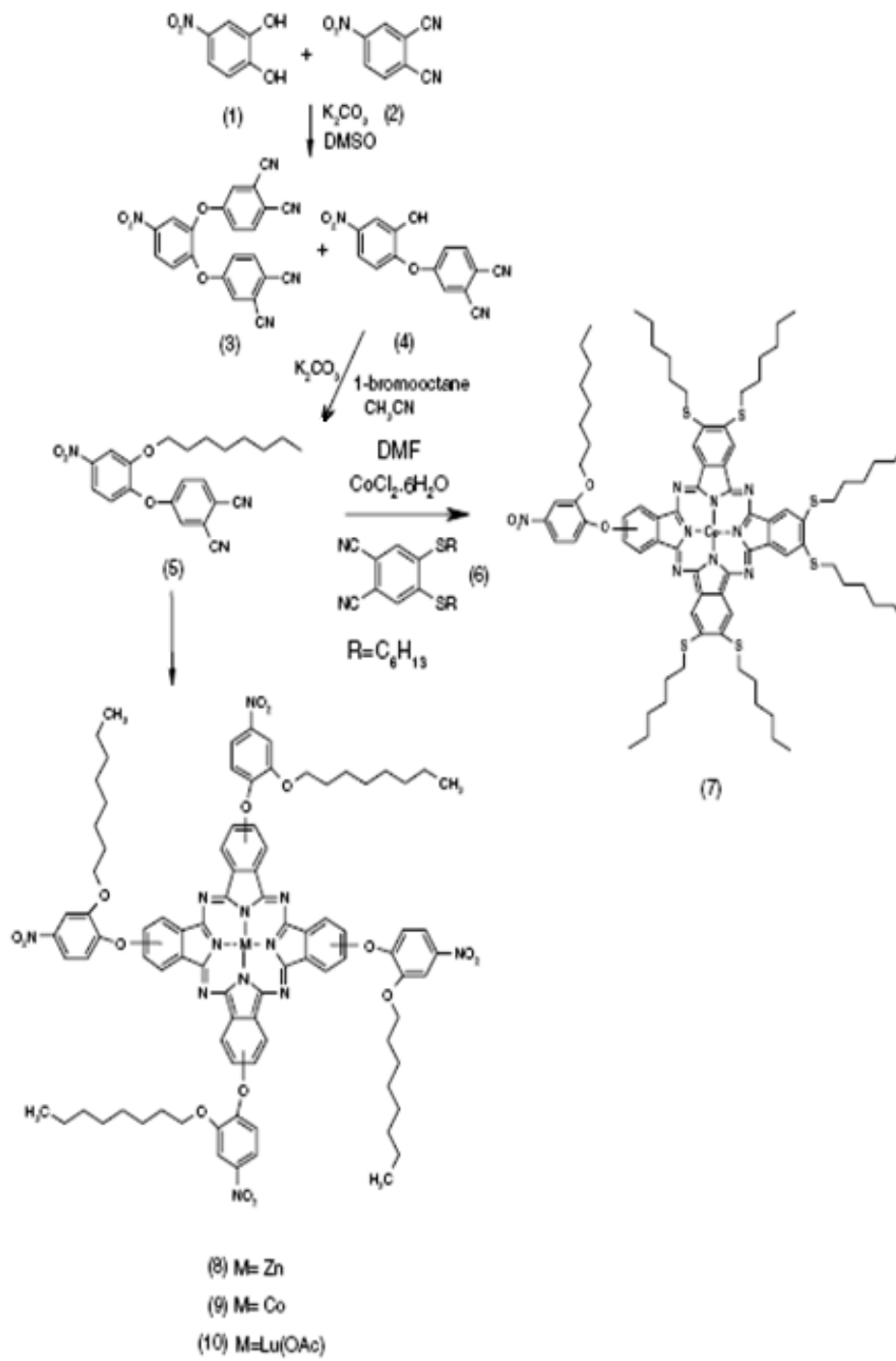


Şekil II.70 Güneş pillerinde foto-aktif materyaller olarak kullanılan bileşiklerin yapısı

- **Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanimler**

Asimetrik süstitüte ftalosiyanimler ilginç non-linear özellik göstermektedirler. Ayrıca Langmuir-Blodgett filmleri ve kanserde fotodinamik terapide önemli bir yer tutmaktadırlar. Yayınlanan bir makalede, 4-nitro-2-oktiloksifenoksi süstitüte simetrik ve asimetrik MPc ler sentezlenmiştir [98].

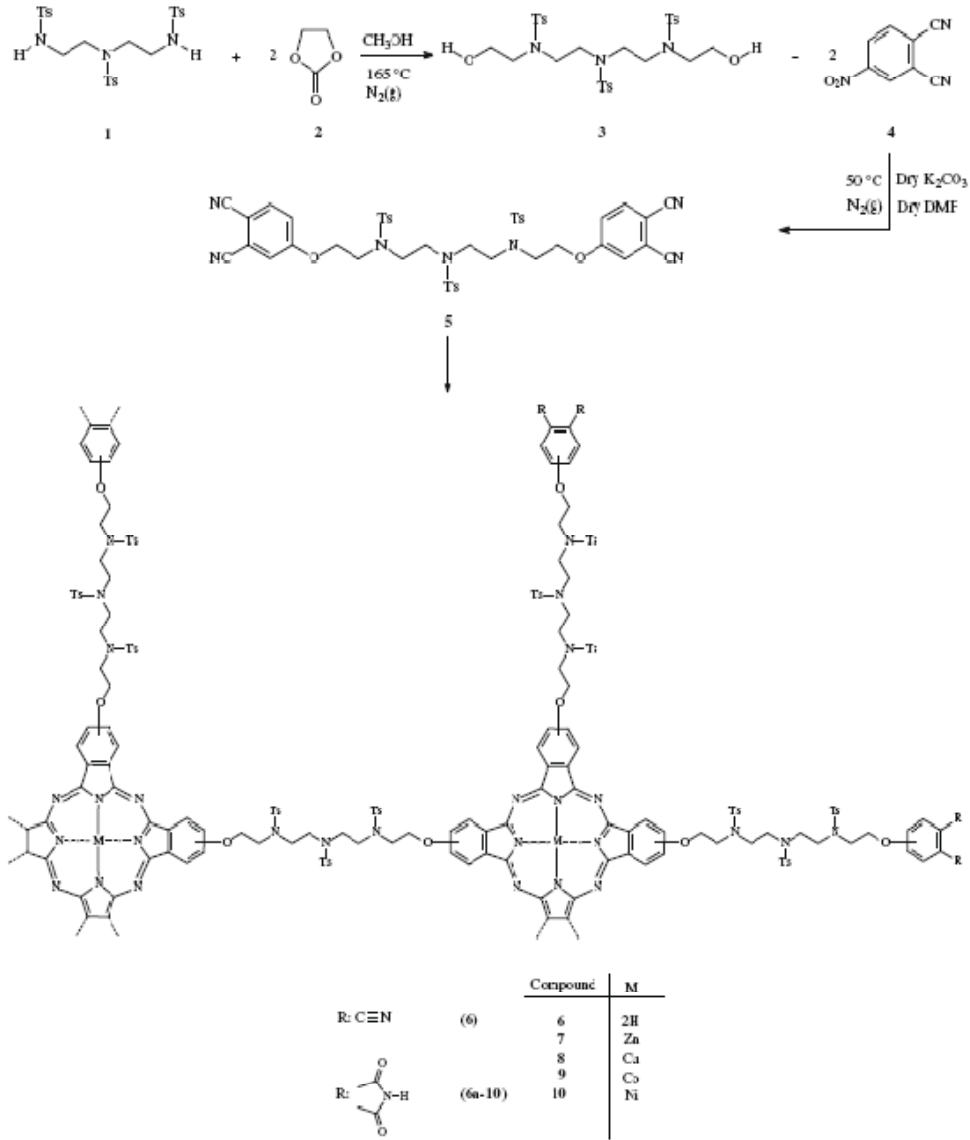
4 bileşiğinden ve bromooktandan başlanarak alkilasyon reaksiyonu ile 5 bileşiği oluşur. Zn(II) **8**, Co(II) **9**, Lu(III) **10** kompleksleri 5 bileşiğinin metal tuzlarıyla tetramerizasyonu ile sentezlenmektedirler. Bileşik 7, 5 ve 4,5-bis(hekziltio) ftalonitrilin istatikselsel kondenzasyonu ile CoCl₂.6H₂O kuru dimetilformamid içerisinde hazırlanır.



Şekil II.71 Asimetrik ve simetrik Pc sentezi

- **Polimerik Ftalosiyaninler**

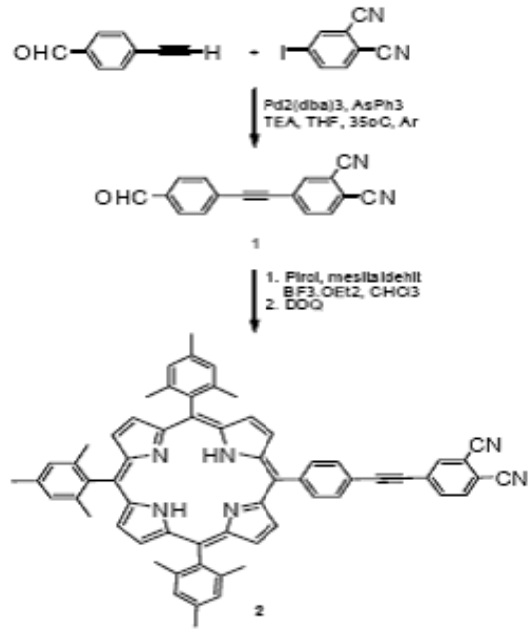
İlk ftalosiyanin-polimer kombinasyonu ile ilgili bazı sonuçlar 1983 yılında yayınlanmıştır. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda her geçen gün yayın sayısı artmaktadır. Son zamanlarda yayınlanan bir çalışmada, yeni polimerik metallsiz ftalosiyaninler ve metal kompleksleri (Zn, Co, Cu, Ni), 3,6,9-Tris(p-tolylsulfonyl)-1,11bis(3,4-dicyanophenoxy)-3,6,9 triazaundecane **5** bileşiğinin gerekli metaryeller ile tetramerizasyonu ile sentezlenmiştir [99].



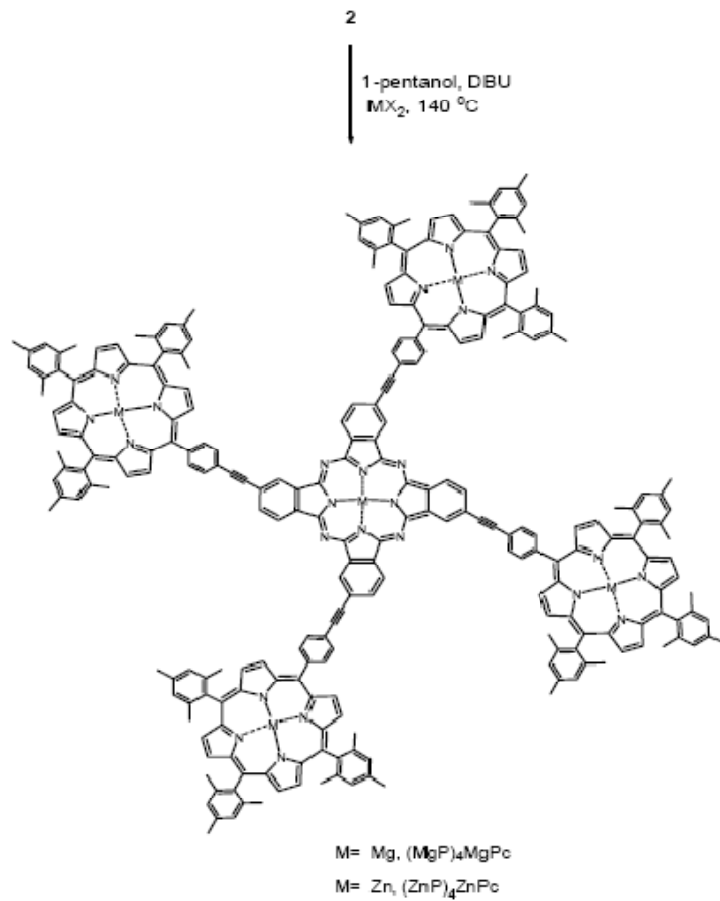
Şekil II.72 Polimerik ftalosiyanin sentezi

- **Yıldız Şeklindeki Multiporfirin-Ftalosiyeninler**

Tetraporfirin-ftalosiyenin pendantları ile ilgili çalışmalar çok fazla değildir. Etin köprülü porfirin-ftalosiyenin yapıları iki farklı yöntem ile sentezlenebilir. Bu yöntemlerden birincisi, porfirin, ftalosiyenin bloklarının paladyum varlığındaki kenetlenme reaksiyonu ile birbirlerine bağlanmalarıdır. Ancak bu yöntemde, tamamlanmamış reaksiyon ürünleri ve yan reaksiyonlar sonucunda oluşan türler ortamda fazla miktarda bulunabilmekte ve tüm bu safsızlıklar saflaştırmayı zorlaştırmaktadır. Diğer yöntem ise porfirin-ftalonitrilin sikloteramerizasyonu ile istenilen yapının sentezidir. Bu yöntemde ftalosiyenin oluşumunu kolaylaştırmak için metalin template etkisinden faydalanılmaktadır, ayrıca paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu ilk yönteme göre daha küçük moleküllerin hazırlanmasında kullanıldığı için saflaştırma daha kolay yapılabilmektedir. Lindsey ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada ikinci yöntem tercih edilmiştir. 4-iyodoftalonitrilden yola çıkılarak ilk olarak etin köprülü porfirin ftalonitril bileşiği hazırlanmış (2) ardından 1-pentanol içerisinde uygun metal tuzları ile reaksiyonundan magnezyum ve çinko multiporfirin-ftalosiyenin yapılarına geçilmiştir. Magnezyum porfirinler aside ve silika jele (kromotografide kullanılan) karşı inert değildir ve metalsiz türevine dönüşürler. Magnezyum ftalosiyeninlerde aside karşı inert değildir ancak silika jel ile çok uzun süre karıştırılırsa bile metalsiz türevine dönüşmezler. Dolayısıyla $(MgP)_4MgPc$ bileşiğinin silika jel ile CH_2Cl_2 içerisinde karıştırılması sonucunda $(H_2P)_4MgPc$ bileşiğine geçilmiştir. Bu maddenin ise $CHCl_3$ içinde oda sıcaklığında çinko asetat ile reaksiyonu $(ZnP)_4MgPc$ bileşiğini vermiştir. $(MgP)_4MgPc$ (ve $(ZnP)_4MgPc$) bileşiğinin TFA ile muamele edilmesi sonucunda tamamı metalsiz $(H_2P)_4H_2Pc$ yapısına geçilmiştir [100].



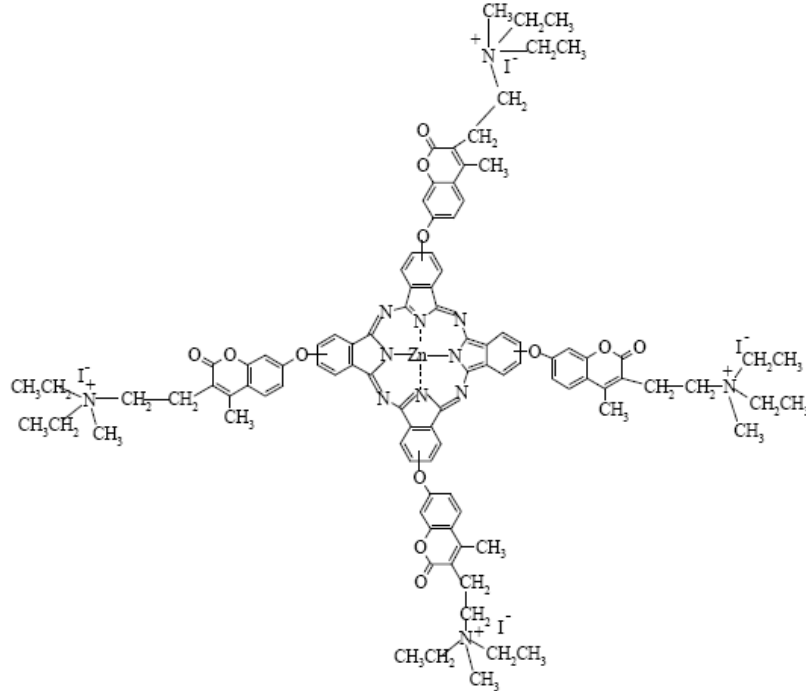
Şekil II.73 Etin köprülü porfirin-ftalonitril (2) bileşiğinin sentezi



Şekil II.74 Yıldız şeklinde multi porfirin-ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi

• Çözünebilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferel süstitüentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir. Yapılan bir çalışmada, 3-[(2-Dietilamino)etil]-7-okso-4-metilkumarin türevi çinko ftalosiyaninin üzerine CH_3I ve DMSO bir ftalosiyanin tüpü içerisinde karıştırılarak inert ortamda reaksiyon 48 saat oda sıcaklığında devam ettirilir. 48 saat sonunda ürün etil asetat içine dökülür, ürün santrifüj yöntemi ile ayrılır [101].



Şekil II.75 Suda çözünebilen ftalosiyanin

II.10.7 Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

II.10.7.1 UV Spektroskopisi

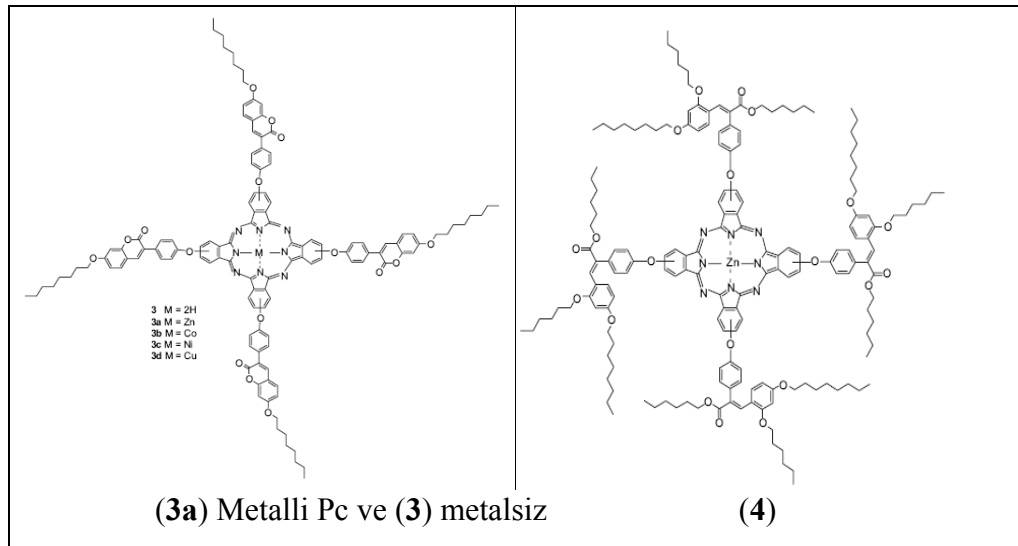
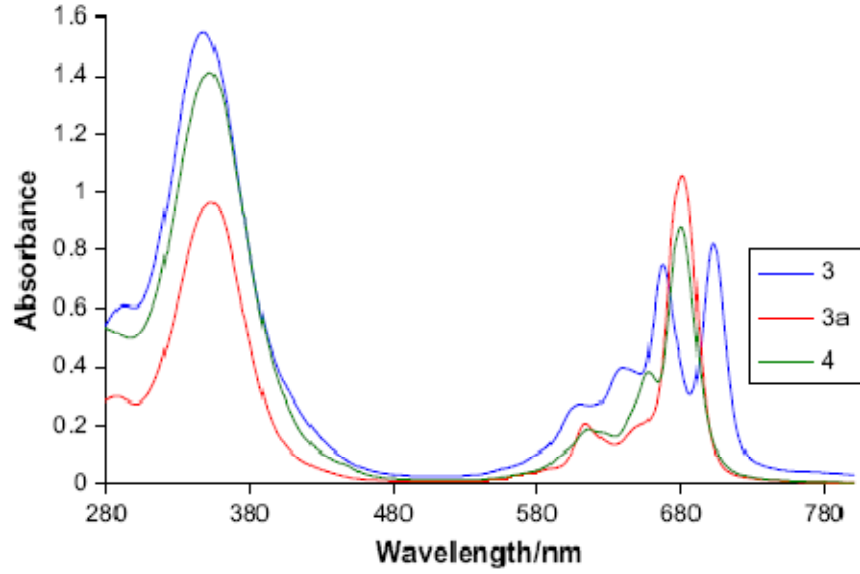
Porfirinler ve ftalosiyaninler, π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik yapılardır. Molar absorptivite katsayıları çoğu kez 10^5 lt/mol-cm yi geçen bu maddeler, görünür bölgenin sonu olan uzak kızıl bölgede 670 nm civarında absorpsiyon yaparlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bantları denir ve ftalosiyaninler için karakteristiktir. Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan

340 nm civarında gözlenirler. B bantları olarak isimlendirilen bu pikler de ftalosiyanın için karakteristiktir ve Q bandından daha az keskindir. Metalsiz ftalosiyanınlar 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyanınlar ise şiddetli tek bir band verirler [5].

Metallo ftalosiyanınların spektrumdaki şiddetli Q bandı, $A_{1g}(a_{1u}^2)$ temel hal ile $E_u(a_{1u}^1e_g^1)$ simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır.

Metalsiz ftalosiyanın durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [5].

Birçok süstitüsyonun Q bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak süstitüentlerin benzen halkalarıyla π - yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanınların Q bandları 90 nm, antrosiyanınkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferol olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [102]. Buna karşılık birçok periferol süstitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir. Şekil II.76 da yapılan bir çalışmadaki sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu gösterilmektedir [103].



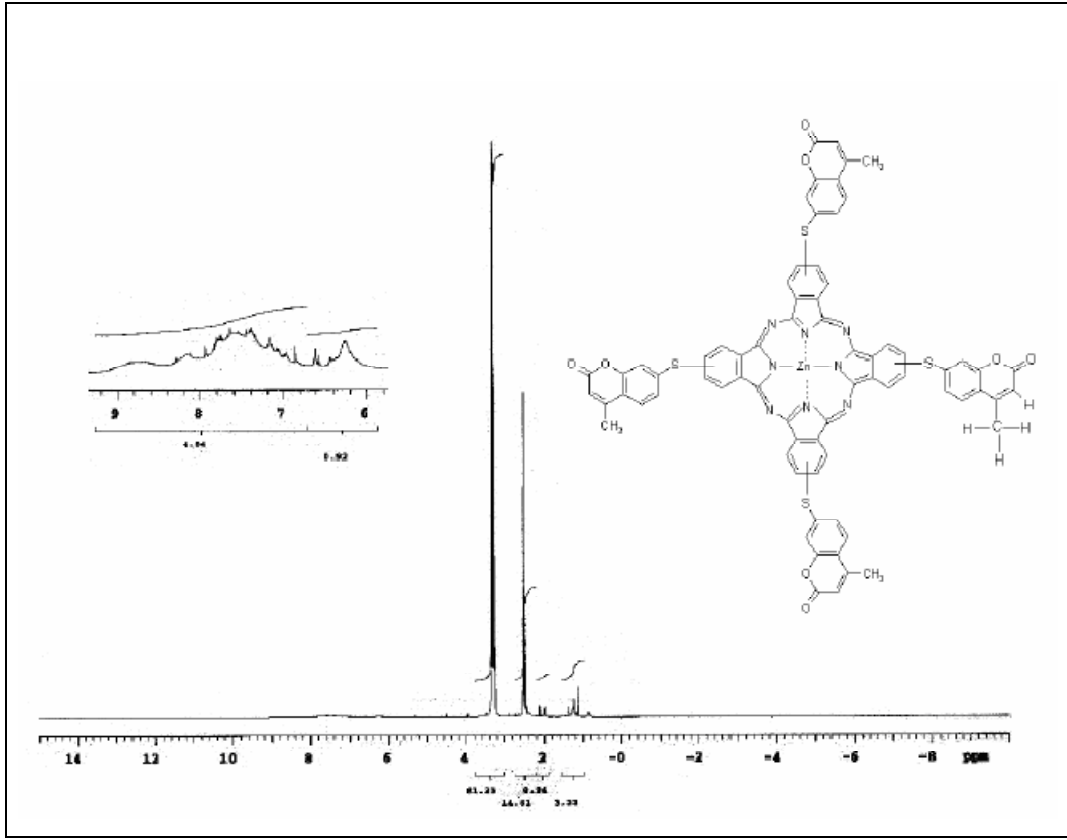
Şekil II.76 UV spektrumu ve bileşiklerin kimyasal yapıları

II.10.7.2 NMR Spektroskopisi

Ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır.

Metallsiz ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır. Ayrıca çözücü konsantrasyonu ve agregasyona bağlı olarak

ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır. Şekil II.77’de bir tezde sentezlenmiş olan Pc’nin ^1H NMR’ı gösterilmektedir [104].



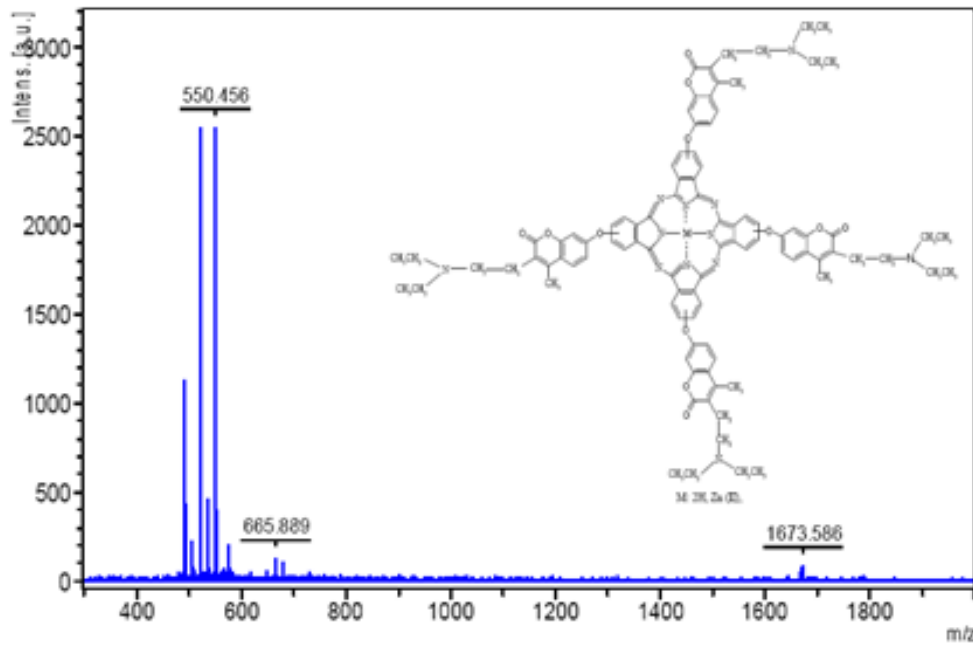
Şekil II.77 ^1H NMR spektrumu

II.10.7.3 İnfrared (IR) Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} ’de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır. Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR’de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [5].

II.10.7.4 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyaniinlerin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallerin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak $M=Mn(II)$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[M=Al(III), Mn(III)]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada sentezlenen Pc'nin kütle spektroskopisi görülmektedir [101].



Şekil II.78 Ftalosiyaniin bileşiği ve örnek kütle spektroskopisi

II.10.8 Ftalosiyenin Saflaştırılması

Süstitüe olmamış ftalosiyenin ve onun metalli türevlerinde, süblimasyonla ve derişik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında (5000°C'nin üstü) gösterdikleri kararlığa bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromotografik yöntemlerin kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve sülfirik asitte çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik solventlerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir [5].

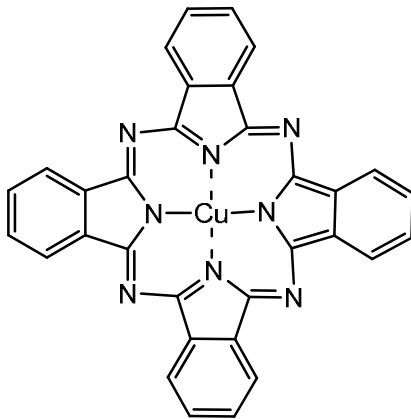
Süstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır;

- Derişik sülfirik asit tekniği,
- Amino süstitüe ftalosiyeninler için asitlendirme tekniği,
- Alimüna üzerinden kolon kromotografisi,
- Normal, flaş ya da vakum metotları kullanarak silikajel kolon kromotografisi,
- Jel geçiren kromotografisi (GPC),
- Safsızlıkları uzaklaştırma metodu,
- Süblimasyon yöntemleri,
- HPLC metodu

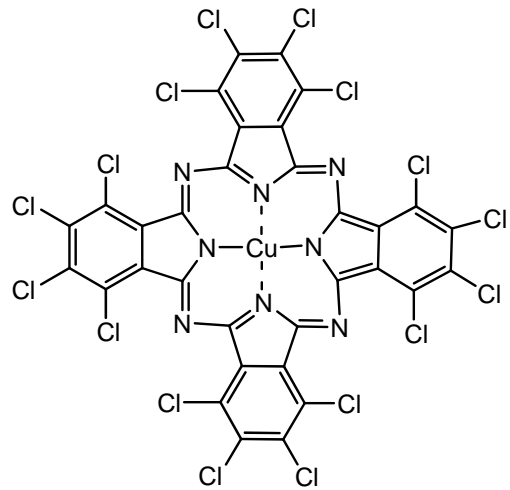
II.10.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

- **Boya**

Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin 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 ftalosiyaninin çözünürlüğünü artırıcı bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir [105]. Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu gün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.



Ftalosiyanin Mavisi



Ftalosiyanin Yeşili

Şekil II.79 Bakır ftalosiyanin pigmentleri

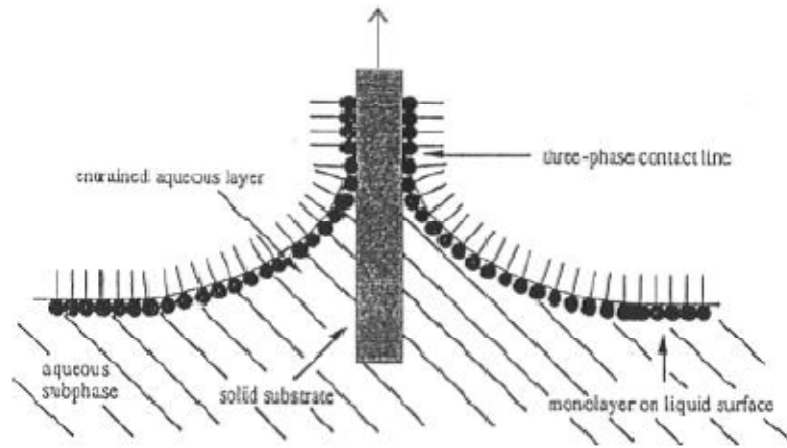
- **İnce Filmler**

İnce filmler yaklaşık 1 μ m kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, soljel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilir.

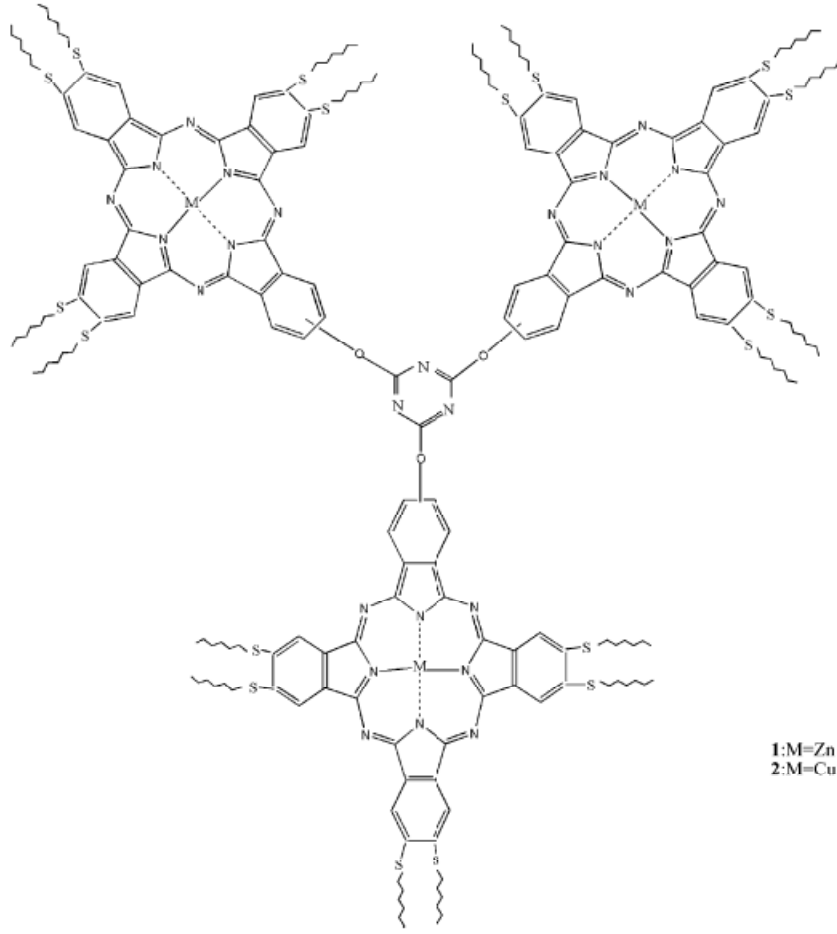
Kimyasal buhar deposition (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde substrat,

istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultrayüksek vakumda yapılabilmektedir [106].

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanın ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.



Şekil II.80 Langmuir-Blodgett film



Şekil II.81 Langmuir-Blodgett ince film olarak kullanılan ftalosiyeninler

Sentezlenen bu bileşiklerden yüksek nitelikli ve değişmez LB filmler hazırlanabilmektedir. Her iki Zn ve CuPc LB ince filmleri bütün organik uçuculara karşı bir tepki göstermiştir. Özellikle kloroform ve benzene karşı diğer uçuculardan daha hassasiyet göstermesinden dolayı, ileriki zamanlarda oda sıcaklığında organik uçuculara duyarlı cihazların geliştirilmesinde potansiyel olarak kullanılabilirler [107].

- **Sensör Yapımı**

Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en çok

çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyanınların en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [108]. Ftalosiyanınların ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [109]. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanınların sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanın ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanınlar, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar 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 [110].

- **Sıvı Kristal**

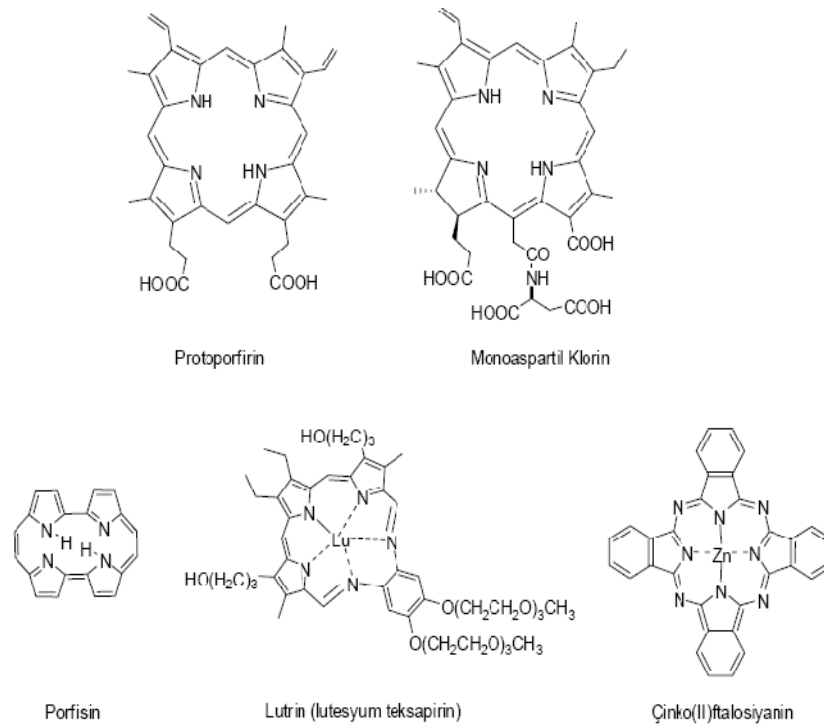
Ftalosiyanınların periferal pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanınlara olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyanının sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [111].

- **Fotodinamik Terapi**

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir.

Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyanimler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır [5]. Ftalosiyanimlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyanimlere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir. Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir.

Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik süstitüe ftalosiyanimler sentezlenmektedir



Şekil II.82 Bazı fotohissedici bileşikler

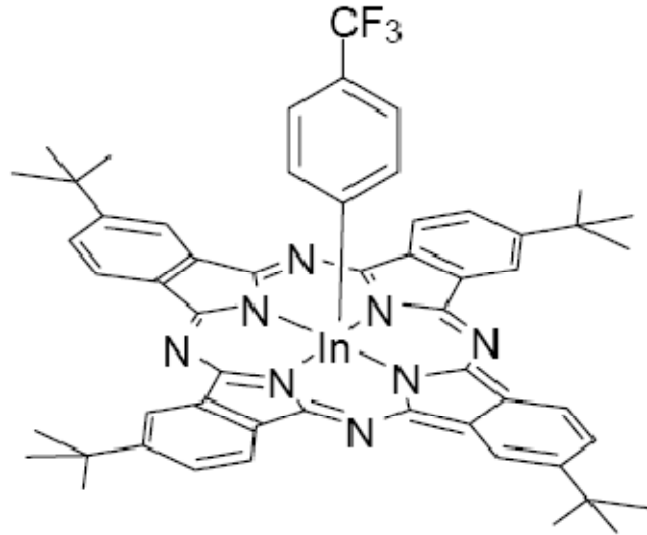
- **Katalizör**

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 koloidal tanecikler

kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [112].

- **Ftalosiyanimlerin Optik Uygulamaları**

NLO (doğrusal olmayan optik) 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, ftalosiyanimler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir [113,114].



Şekil II.83 NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanim

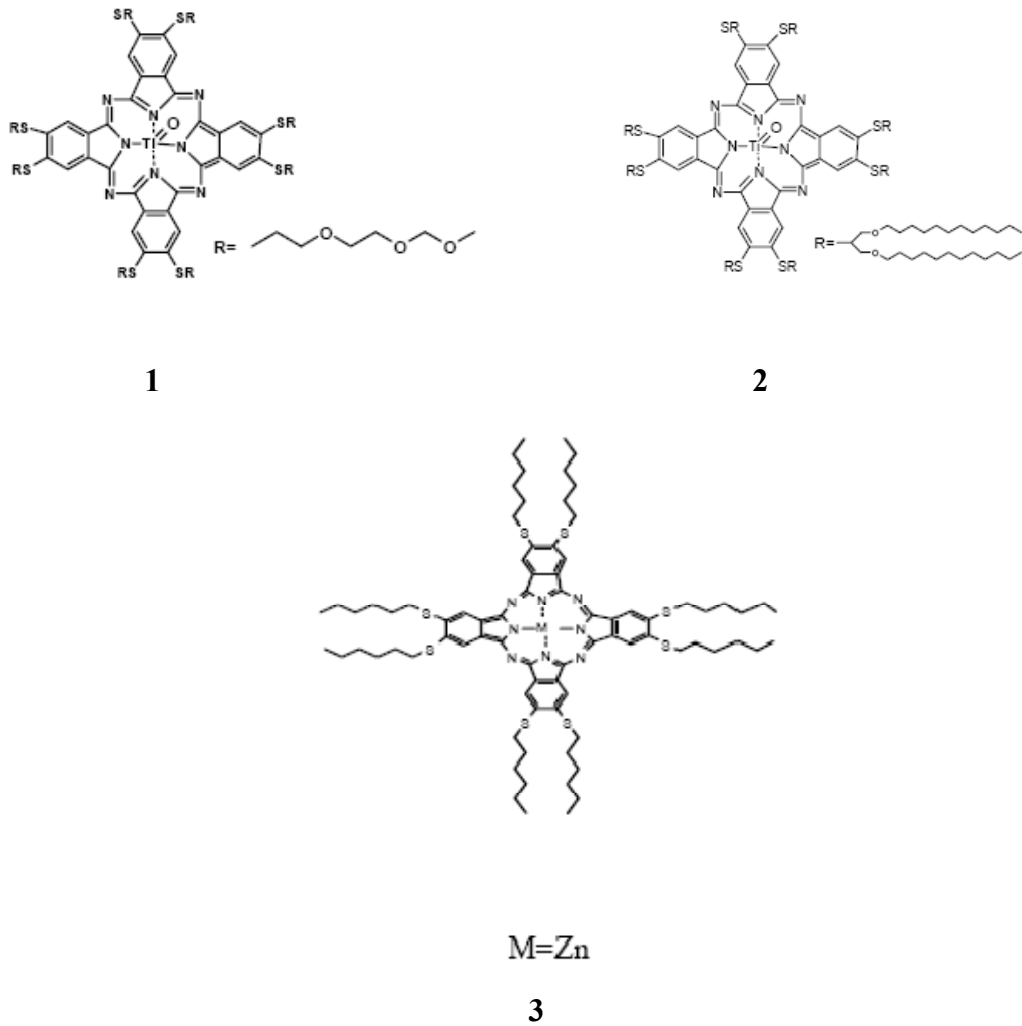
- **Optik Veri Depolama**

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 getirilebilen 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 [112].

- **Ftalosiyaninlerin Güneş Pili Olarak Kullanılması**

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca organik moleküller ve organik polimerler temelli güneş pilleri yapımına büyük çaba harcanmıştır. Hafif kütleleri, potansiyel olarak düşük maliyette olmaları, elektronik bant yapılarının kimyasal sentez yoluyla ayarlanabilir olması ve basit fabrikasyon teknikleri bu çabaların sebeplerinden birkaçıdır. Yapılan bir tez çalışmasında Tetrakis (4,17,10-trioksa undekan-1-sülfanil)oksotitanyum (IV) ftalosiyanin (1), Oktakis (13,17-dioksa-nanokasen-15-sülfanil)oksotitanyum (IV) ftalosiyanin (2) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis (hexylthia)çinko (III) ftalosiyanin (3), ZnPc nin fotoiletkenlik ve güneş pili olarak kullanılması araştırılmıştır [115].



Şekil II.84 Güneş pili olarak kullanılan ftalosiyaninler

Örneklerin tümü fotoiletkenlik özelliğe sahiptir, organik molekül temelli güneş pili yapımında kullanılabilirler.

BÖLÜM III

III.1. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan MPM-H1 erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM RX I FT-IR SYSTEM cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır. UV-Visible Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

Bileşiklerin floresans spektrumları; HITACHI F-7000 FLUORESCENCE SPECTROPHOTOMETER cihazı kullanılarak alınmıştır.

¹H-NMR spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde bulunan VARIAN UNITY INOVA 500 MHz NMR spektroskopisi aracılığı ile DMSO-d₆ çözeltisi içerisinde alınmıştır.

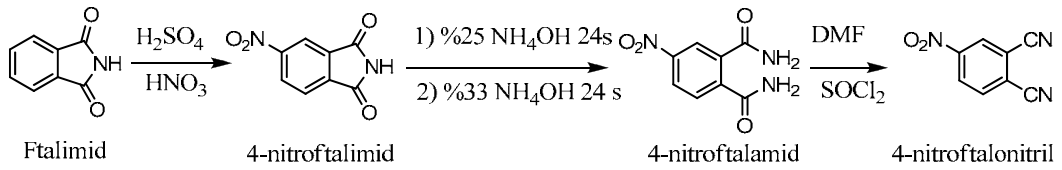
Ftalosiyenin sentezi için gerekli olan 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin bileşiği Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. Bu bileşikler üzerinden sentezlenen tüm ftalosiyaninler çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Bileşiklerin saflıkları ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi ve yapıları UV-Visible, FT-IR, floresans spektrumları ile aydınlatıldı.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 4-Nitroftalonitril Sentezi (1)

300 mL H₂SO₄ ve 75 mL dumanlı HNO₃ karışımı buz banyosunda soğutulur. 60 gr (0.4082 mol) ftalamid azar azar iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde içine katılır ve karıştırılır. Karıştırma sonrasında iç sıcaklık 35°C'ye yükseltilir (su banyosu içerisinde). Bu sırada sarı renkli tanecikler çözülür ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırma sürdürülür.

Karışım buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur ve 1 kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken sarı renkli ürün vakum altında süzülür ve asitliği gidip nötral olana kadar buzlu su ile yıkanır. 70-80°C'de etüvde kurutulur. Ürün suda çözündüğü için yıkama işlemi soğuk su ile yapılır. Elde edilen 4-nitroftalimid 800 ml %25'lik NH₄OH içinde 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda 265 ml %33'lük NH₄OH eklenir ve 24 saat daha karıştırılır. Oluşan çökelti vakum altında filtrelenir, saf suyla nötralleşene kadar yıkanır ve 60 °C'de etüvde kurutulur. 243 ml kuru DMF üç boyunlu bir balonda Argon gazı altında tuz buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. 25 ml SOCl₂ iç sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklenir. Argon gazı kesilerek balonun tepesine CaCl borusu takılır. Bu esnada renk sararır. 34,66 g 4-nitroftalamid azar azar 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Tuz buz banyosunda karıştırma 1 saat daha sürdürülür. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında filtrelenir ve önce saf suyla sonra 37 ml %1'lik NaHCO₃ çözeltisiyle, son olarakta yine saf suyla yıkanır ve kurutulur.

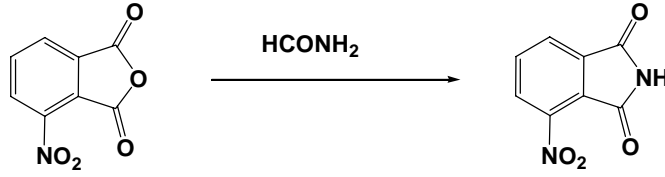


Şekil III.1 4-nitroftalonitril Sentezi

III.2.2. 3-Nitroftalimid Sentezi

22.2g (0.125 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. Elde

edilen 3-nitroftalimid saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Vakum etüvünde kurutulur.



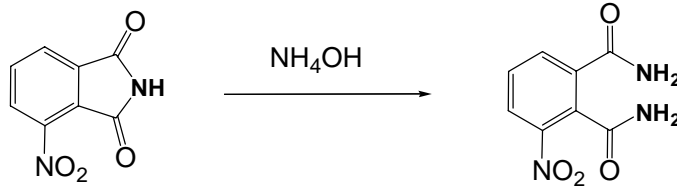
Şekil III.2 3-nitroftalimid Sentezi

Tablo III.1 3-nitroftalimid bileşiğinin deneysel sonuçları

| | |
|------------------------|---|
| Molekül Formülü | C ₈ H ₄ O ₄ N ₂ |
| Mol Ağırlığı | 176,02 gr |
| Ürün | 20,24 gr |
| Verim | % 92 |
| Erime Noktası | 213 °C |

III.2.3. 3-Nitroftalamid Sentezi

20,0 g (0.113 mol) 3-nitroftalimid 60 ml % 25'lik NH₄OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45°C ye ısıtılır ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülür ve katı madde soğuk su ile yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Vakum etüvünde kurutulur.



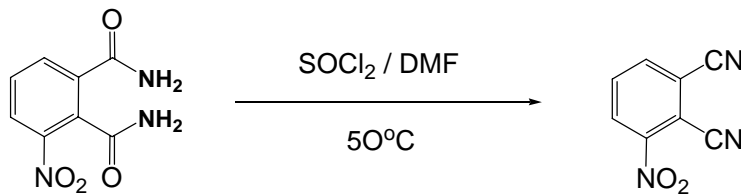
Şekil III.3 3-nitroftalamid Sentezi

Tablo III.2 3-nitroftalamid bileşiminin deneysel sonuçları

| | |
|------------------------|---|
| Molekül Formülü | C ₈ H ₇ O ₄ N ₃ |
| Mol Ağırlığı | 209,4 g |
| Ürün | 18,08g |
| Verim | % 76 |
| Erime Noktası | 223 °C |

III.2.4 3-Nitroftalonitril Sentezi (2)

250 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7.01g (0.033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzülür. Ele geçen katı madde önce % 5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Vakum etüvünde kurutulur.



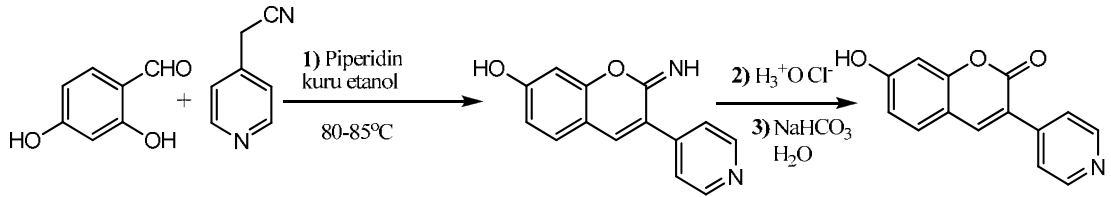
Şekil III.4 3-nitroftalonitril Sentezi

Tablo III.3 3-nitroftalonitril bileşiğinin deneysel sonuçları

| | |
|------------------------|---|
| Molekül Formülü | C ₈ H ₃ O ₂ N ₃ |
| Mol Ağırlığı | 173,02 g |
| Ürün | 4,17 g |
| Verim | % 72 |
| Erime Noktası | 165°C |

III.2.5. 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (3)

1.00 gr (7.25mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit ile 1.12 gr (7.25mmol) 4-piridilasetonitril hidroklorit (% 98) 0.1 ml piperidin ve 10 ml kuru etanol içerisinde vakum altında 80-85°C sıcaklıkta kum banyosunda iki gün karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı buza dökülüp % 10' luk HCl çöktürülür. Çökmenin ardından önce su ile daha sonra % 1' lik NaHCO₃ ile nötr oluncaya dek yıkayıp vakum ile süzme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemler sonrasında 1.474 g 7-hidroksi-3-(4-piridil) kumarin (3) elde edilir.



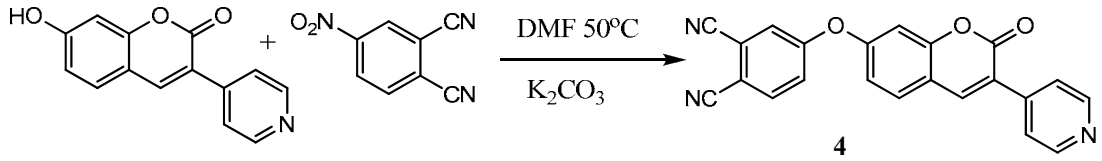
Şekil III.5 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin sentezi

Tablo.III.4 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel sonuçları

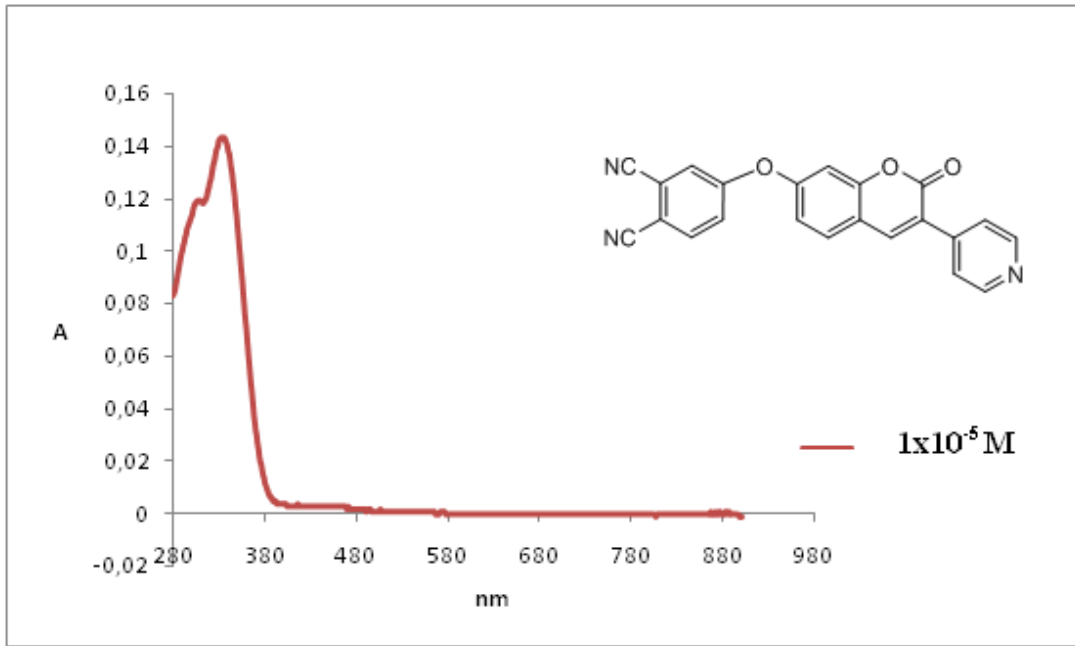
| | |
|----------------------|--|
| Formül | C ₁₄ H ₉ NO ₃ |
| Mol Kütle | 239.23 g/mol |
| Verim | % 85 |
| Erime Noktası | 265 ° C |

III.2.6. 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (4)

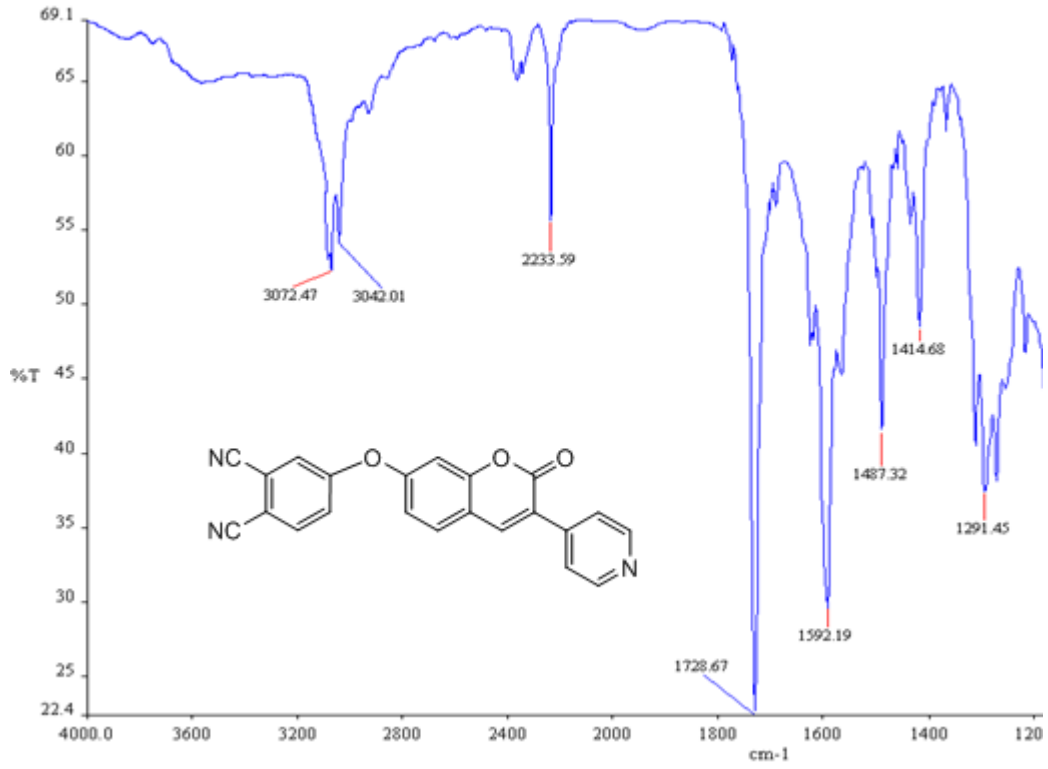
1.00 g (4.18 mmol) 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin (3), 0.723 g (4.18 mmol) 4-nitroftalonitril, 0.865 g (6.27 mmol) K_2CO_3 ve 50 ml DMF 100 ml' lik bir balon içerisine konulur. Vakum yapılarak, $50^\circ C$ ' de 2 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan ürün, buzlu su içerisine dökülür, seyreltik HCl çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlanır. Çöken ürün, asitliği gidene kadar su ile yıkanır ve vakum altında süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. 1.01 g 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (4) elde edilir.



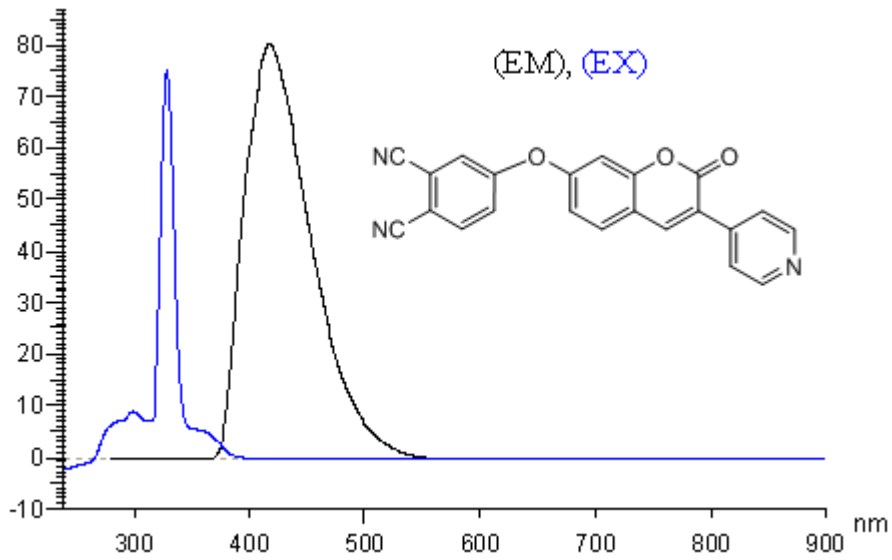
Şekil.III.6 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin sentezi



Şekil.III.7 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisinde UV spektrumu



Şekil.III.8 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin IR spektrumu



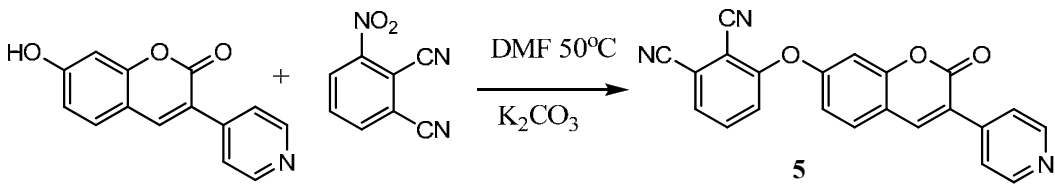
Şekil.III.9 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisindeki floresans spektrumu

Tablo.III.5 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel sonuçları

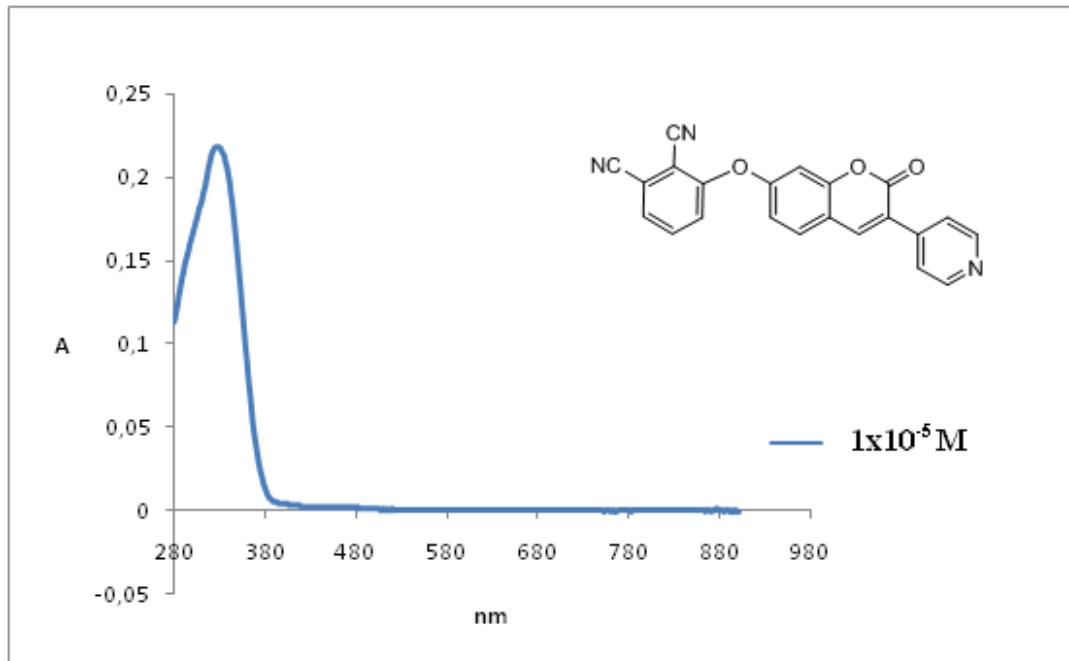
| | |
|--|--|
| Formül | C ₂₂ H ₁₁ N ₃ O ₃ |
| Mol Kütlesi | 365.34 g/mol |
| Verim | % 72 |
| Erime Noktası | 280 °C |
| UV-Visible [λ_{\max} (nm), ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] 1x10⁻⁵ M (DMF) | λ_1 330 (14200) |
| IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$, KBr Tablet) | 1487 (Ar-O-), 1592 (C=C), 1728 (C=O), 2233 (C≡N), 3042,3072 (Ar - CH). |
| Floresans [$\lambda_{\max-\text{Ex}}$ (nm), $\lambda_{\max-\text{Em}}$ (nm),] 1x10⁻⁵ M (DMF) | λ_{Ex} 328.4, λ_{Em} 417.8 |

III.2.7. 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin Sentezi (5)

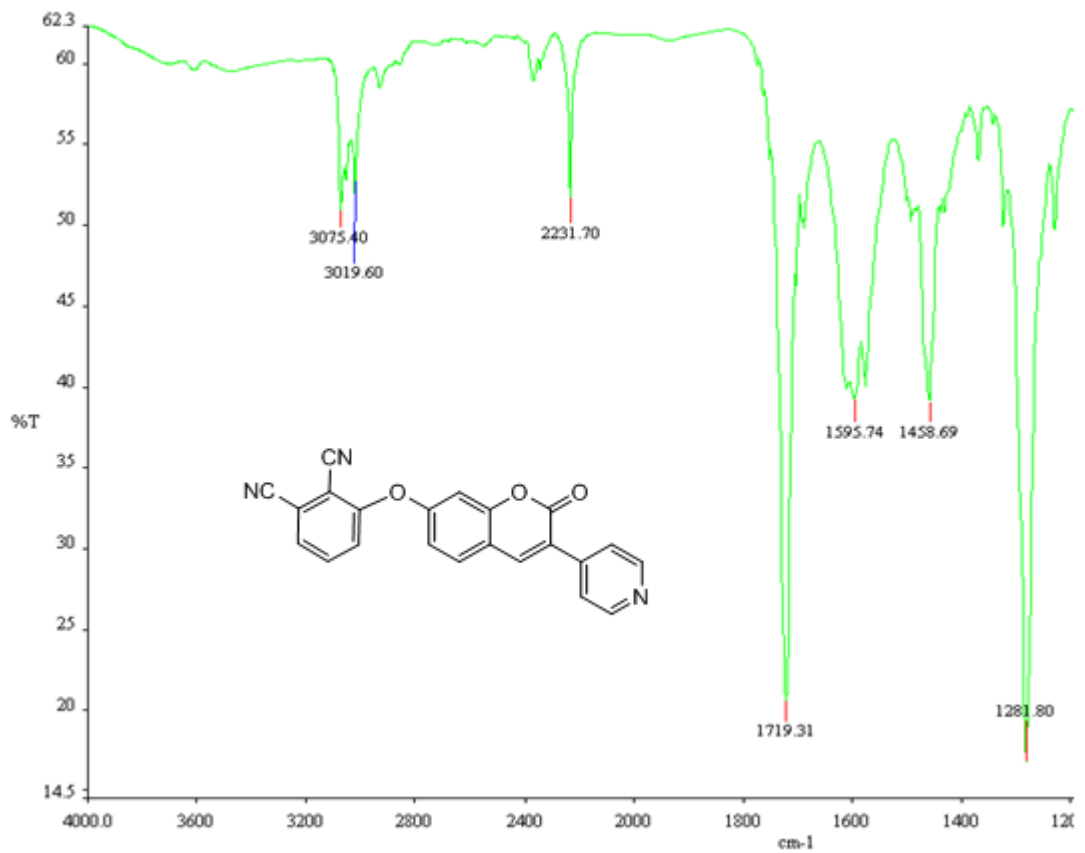
0.5 g (2.09 mmol) 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin (**3**), 0.362 g (2.09 mmol) 3-nitroftalonitril, 0.4326 g (3.135 mmol) K₂CO₃ ve 50 ml DMF 100 ml' lik bir balon içerisine konulur. Vakum yapılarak, 50°C' de 2 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan ürün, buzlu su içerisine dökülür, seyreltik HCl çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlanır. Çöken ürün asitliği gidene kadar su ile yıkanır ve vakum altında süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. 0.549 g 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**5**) elde edilir.



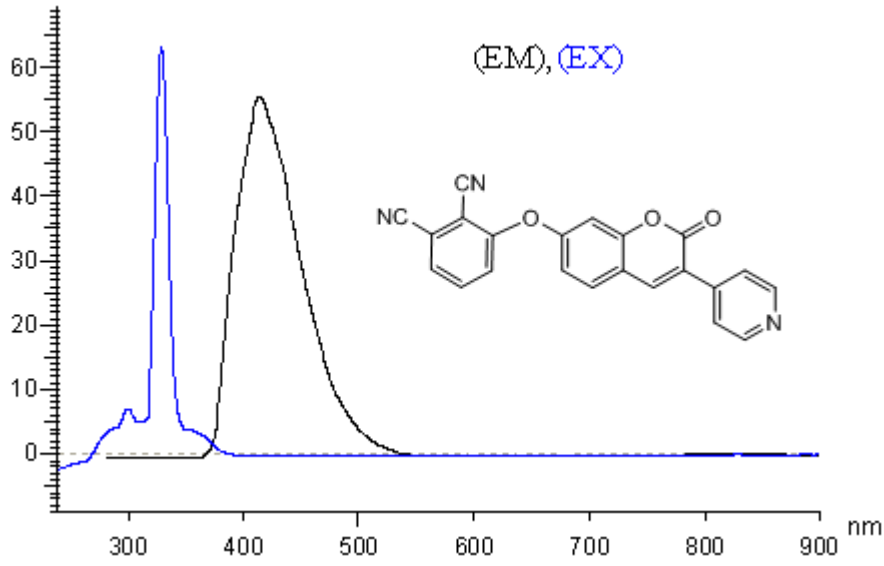
Şekil.III.10 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin sentezi



Şekil.III.11 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisinde UV spektrumu



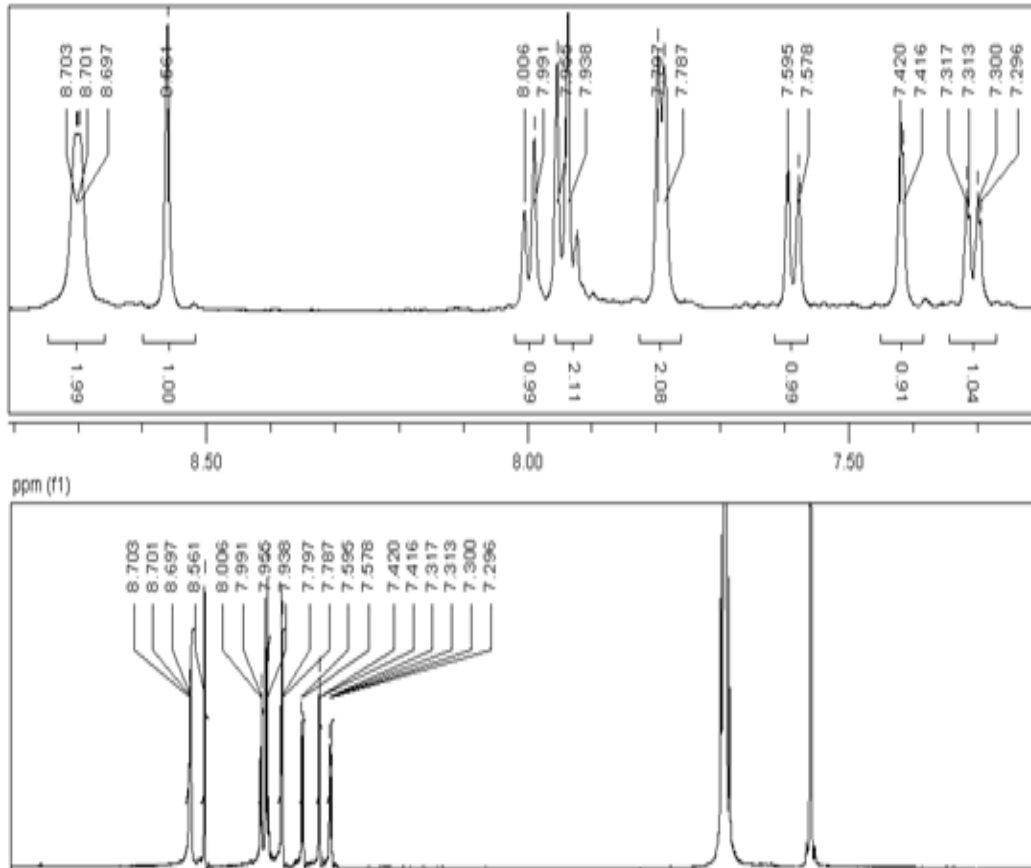
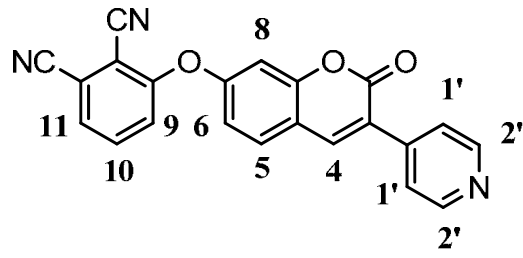
Şekil.III.12 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin IR spektrumu



Şekil.III.13 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMF içerisindeki floresans spektrumu

Tablo.III.6 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin deneysel sonuçları

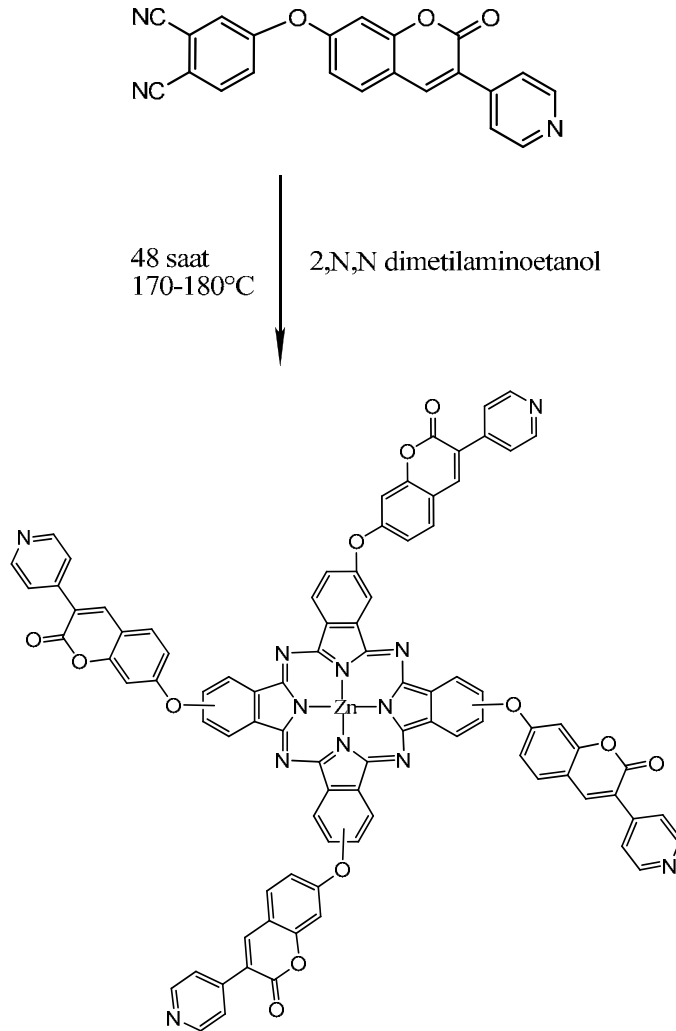
| | |
|--|--|
| Formül | $C_{22}H_{11}N_3O_3$ |
| Mol Kütlesi | 365.34 g/mol |
| Verim | % 71.8 |
| Erime Noktası | 290 °C |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_1 321 (21300) |
| IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$, KBr Tablet) | 1458 (Ar-O-), 1595 (C=C), 1719 (C=O), 2231 (C≡N), 3019, 3075 (Ar-CH). |
| Floresans [λ_{max-Ex} (nm), λ_{max-Em} (nm),] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_{Ex} 328.8, λ_{Em} 414.2 |
| 1H-NMR (500 MHz/DMSO) δ | 7.306 (dd, $J = 8.5$ ve 2 Hz, 1H), 7.418 (br s, 1H), 7.568 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.792 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 7.946 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.989 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.561 (br s, 1H), 8.701 (br d, $J = 4$ Hz, 2H). |



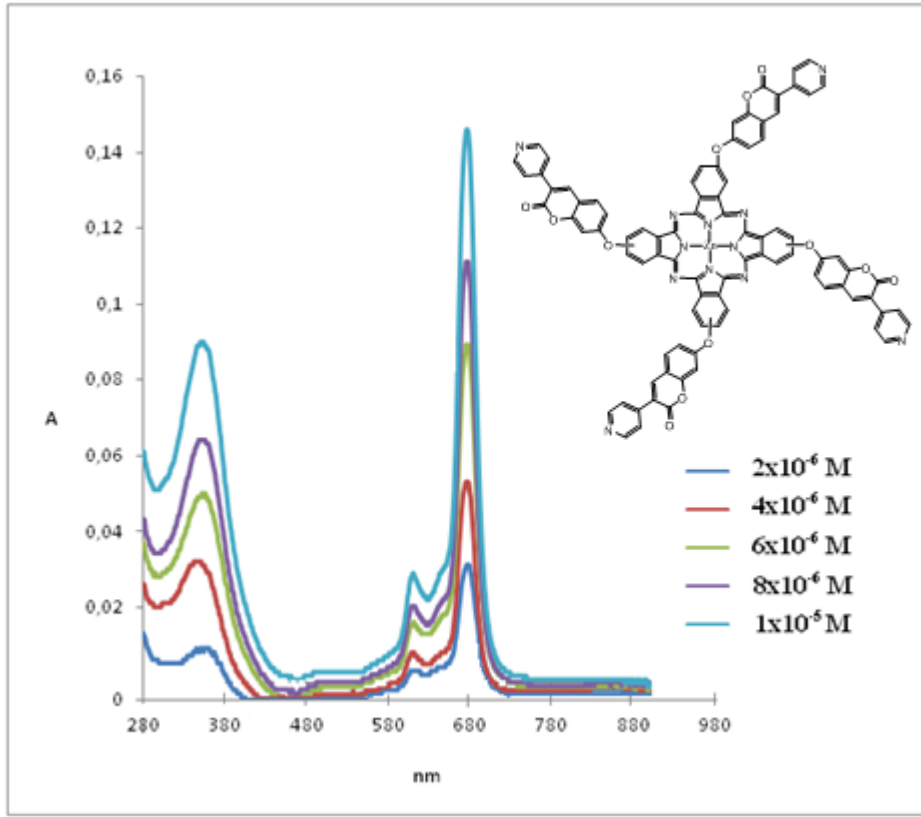
Şekil.III.14 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin DMSO içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

III.2.8. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin Sentezi (6)

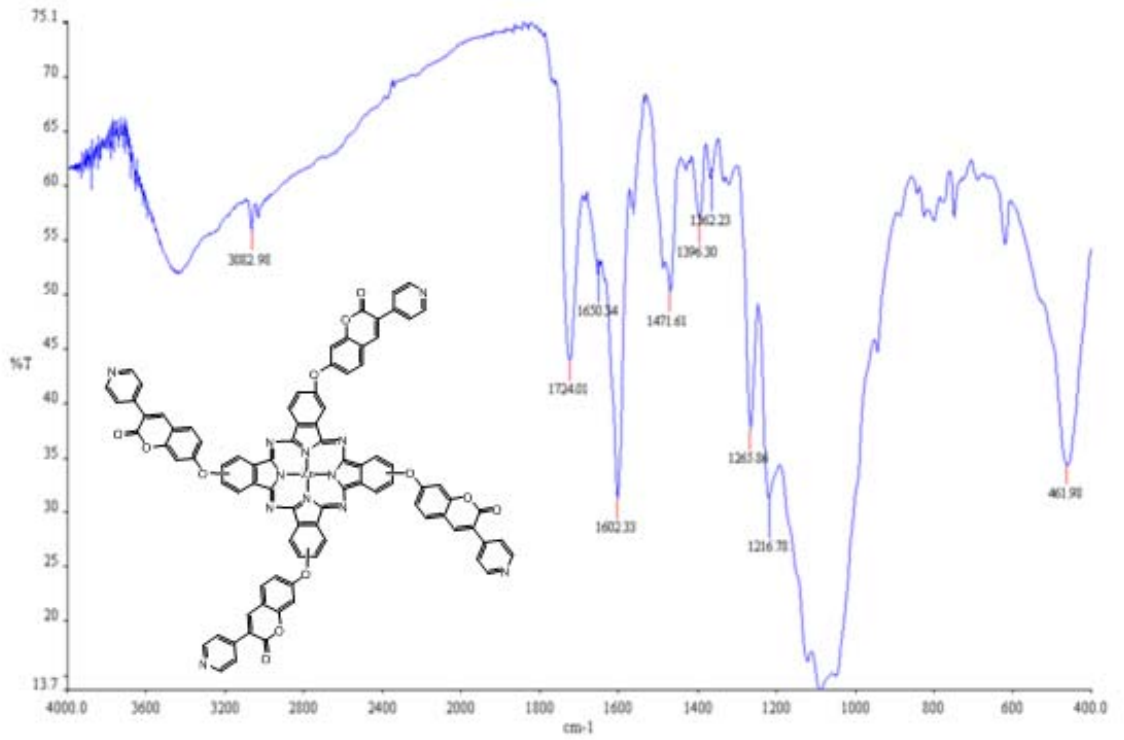
0.10 g (0.2737 mmol) 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**4**), 0.015g (0.068 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, 1 ml 2-N,N-dimetilaminoetanol vakum altında 160-170°C'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli çökeltinin içerisine metanol ilave edilir ve santrifüjle çöktürülür. Reaksiyon karışımından organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol, su, aseton, eter, etilasetat, metanol ile ayrı ayrı yıkanır. Oluşan ZnPc DMF içerisinde kaynatılıp etanol ile çöktürme yapıp santrifüj işlemi ile saflaştırılmaya devam edilir. Ürün vakum etüvünde kurutulur.



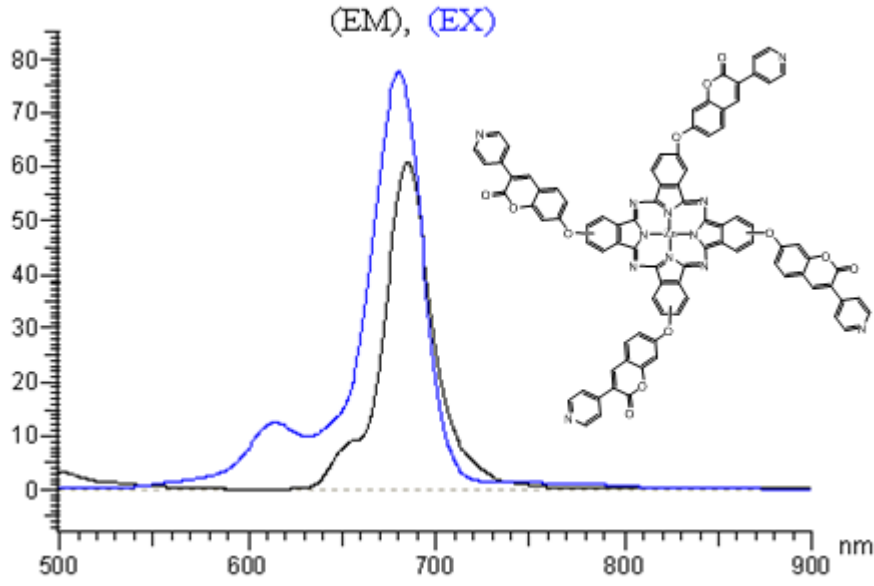
Şekil.III.15 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin sentezi



Şekil.III.16 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc bileşiğinin DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UVspektrumu



Şekil.III.17 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumu



Şekil.III.18 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içindeki floresans spektrumu

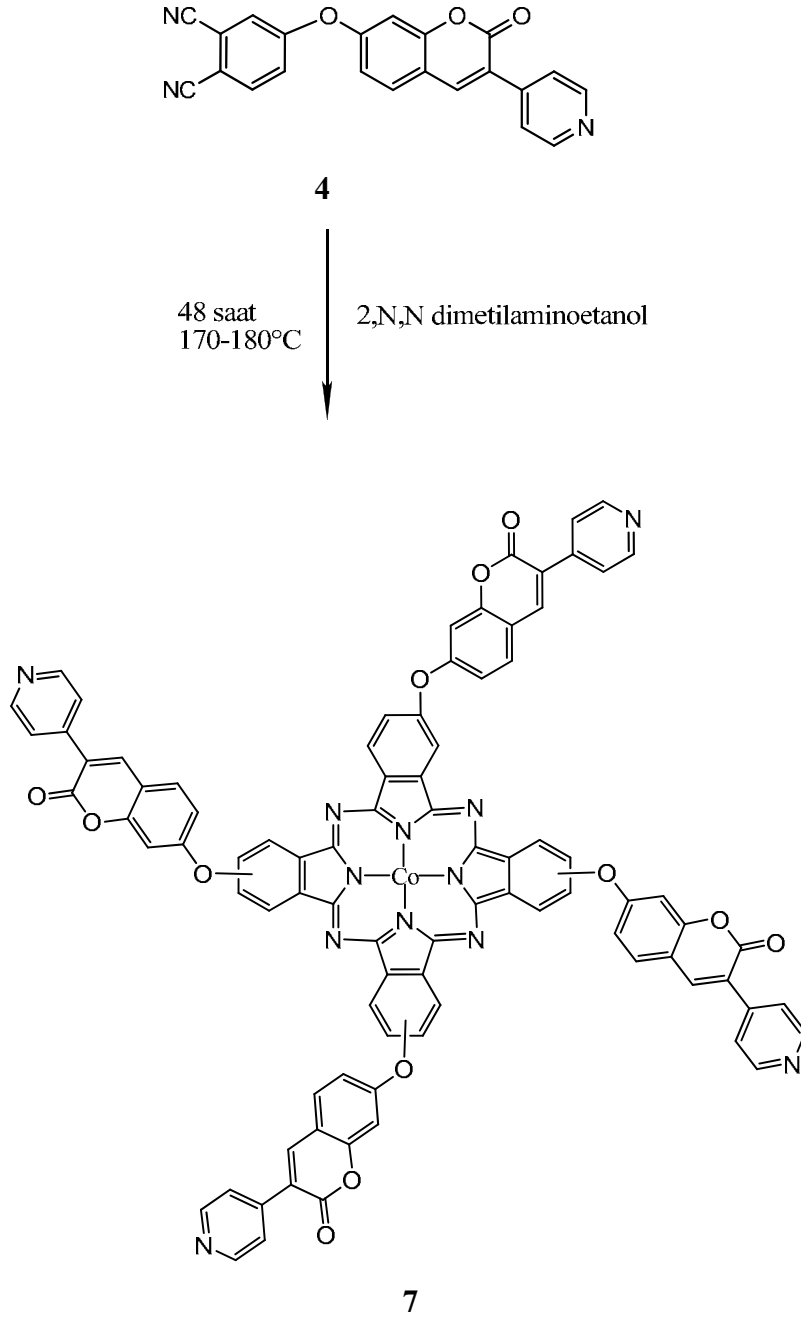
Tablo.III.7 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları

| | |
|--|--|
| Formül | $C_{88}H_{44}O_{12}N_{12}Zn$ |
| Mol Kütlesi | 1525 g/mol |
| Verim | % 60 |
| Erime Noktası | >300°C |
| IR ($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet) | 1265 (Ar–O–Ar), 1471 (Ar–O–), 1602 (C=C), 1724 (C=O), 3082 (Ar–CH). |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_1 675 (14500), λ_2 607 (2700), λ_3 344 (38100). |
| Floresans [λ_{max-Ex} (nm), λ_{max-Em} (nm),] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_{Ex} 680.6, λ_{Em} 684.8 |

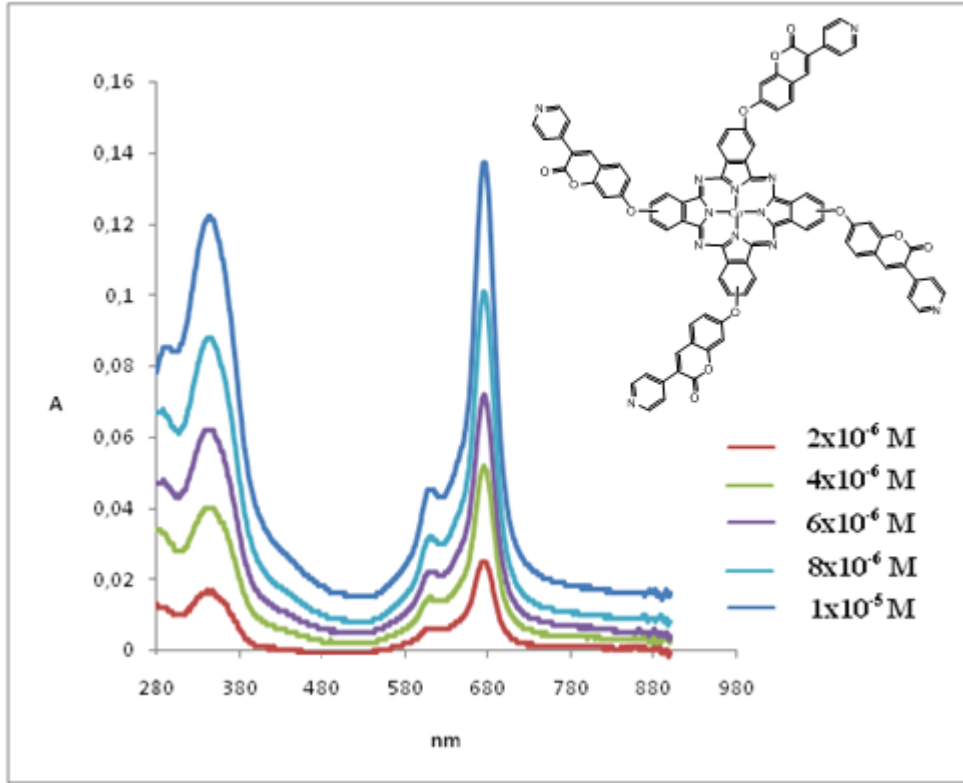
III.2.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın Sentezi (7)

0.10 g (0.2737 mmol) 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**4**), 0.017g (0.06 mmol) $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, 1 ml 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde ftalosiyanın tüpünde (slenk tüpü) vakum altında 160-170°C'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına getirilen karışımın içerisine metanol ilave edilir ve santrifüjle çöktürülür.

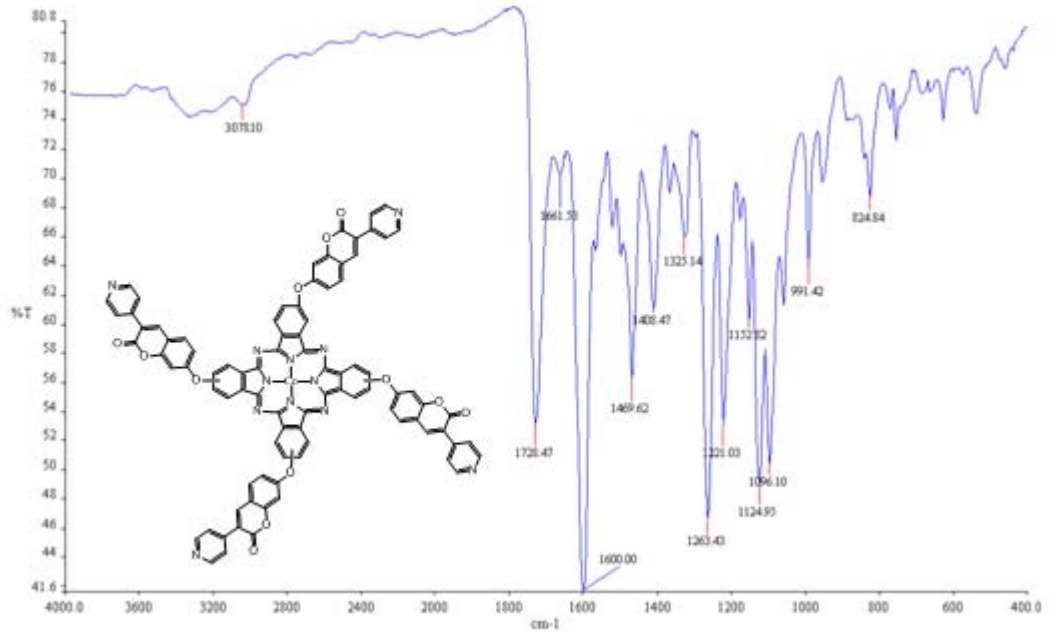
Reaksiyon karışımından organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol, su, aseton, eter, etilasetat, metanol ile ayrı ayrı yıkanır. Oluşan CoPc DMF içerisinde kaynatılıp etanol ile çöktürme yapıp santrifüj işlemi gerçekleştirilir. Ürün vakum etüvünde kurutulur.



Şekil.III.19 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın Sentezi



Şekil.III.20 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu



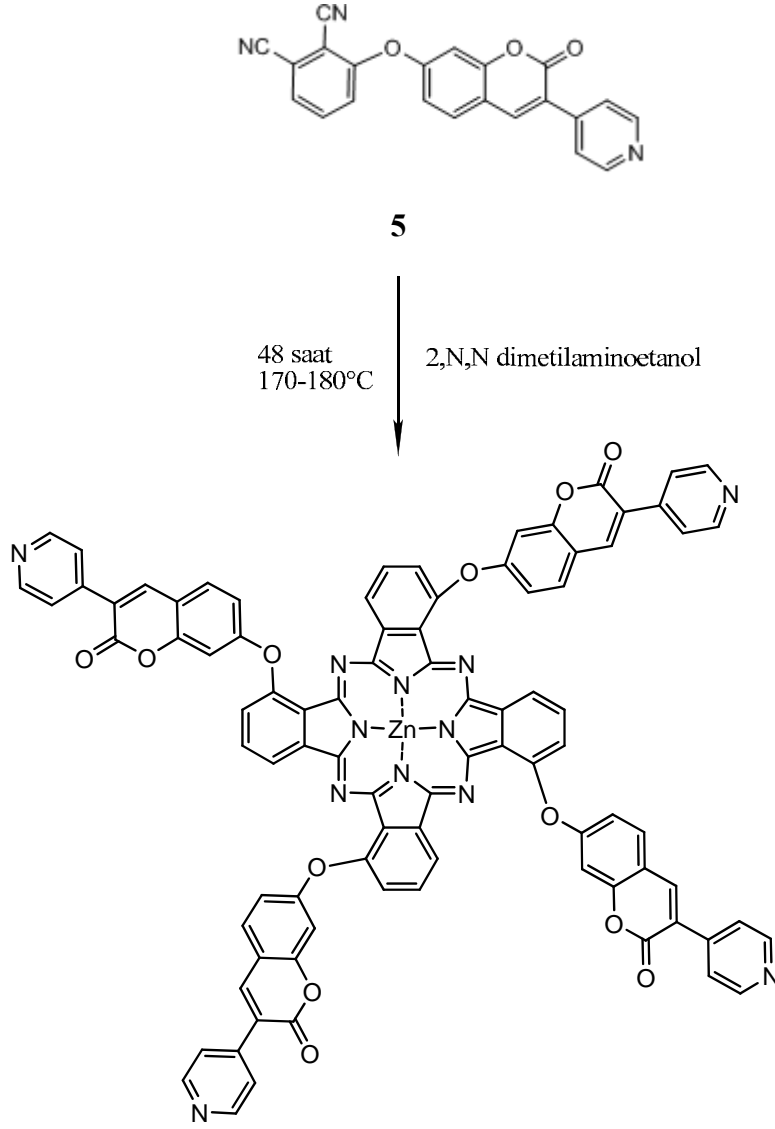
Şekil.III.21 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumu

Tablo.III.8 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin bileşiminin deneysel sonuçları

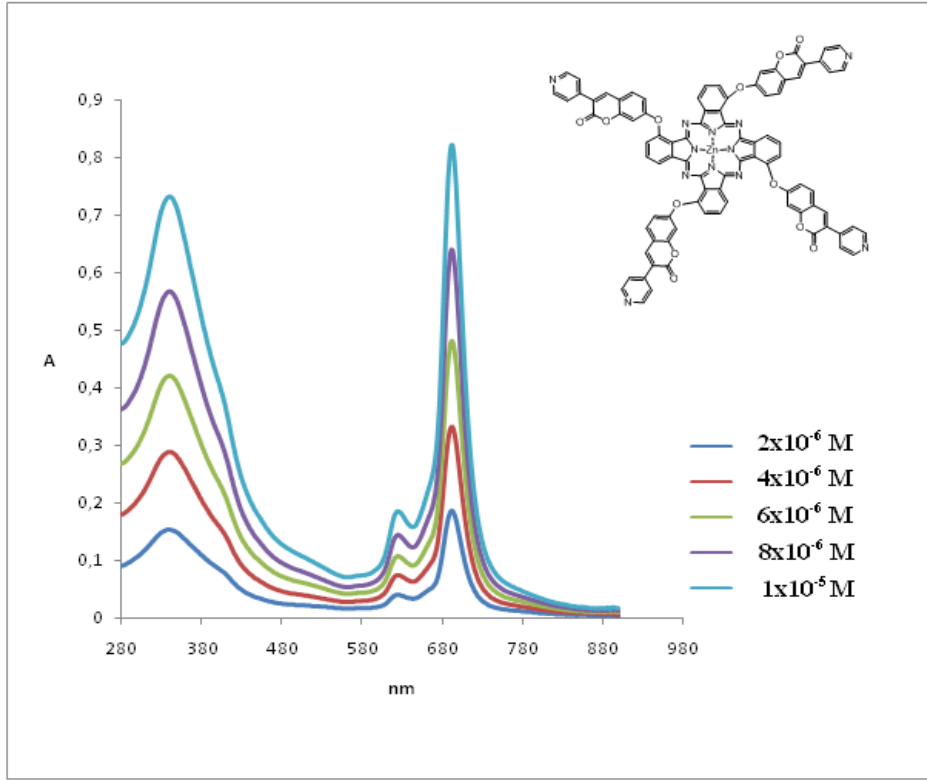
| | |
|--|---|
| Formül | $C_{88}H_{44}O_{12}N_{12}Co$ |
| Mol Kütlesi | 1519 g/mol |
| Verim | % 55 |
| Erime Noktası | >300°C |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_1 673 (13500), λ_2 605 (4300), λ_3 337 (11900) |
| IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$, KBr Tablet) | 1263 (Ar–O–Ar), 1469 (Ar–O–), 1600 (C=C), 1728 (C=O), 3078 (Ar–CH). |

III.2.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin Sentezi (8)

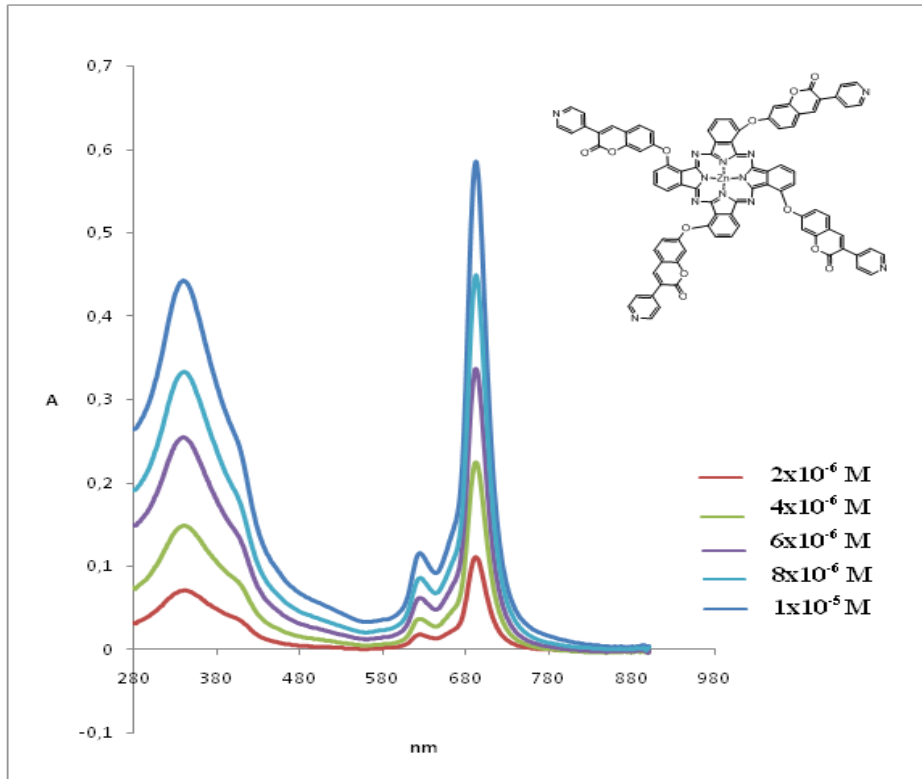
0.10 g (0.2737 mmol) 7-(2,3-disiyano-fenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**5**), 0.015g (0.068 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, 1 ml 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde ftalosiyenin tüpünde (slenk tüpü) vakum altında 160-170°C'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına getirilen karışımın içerisine metanol ilave edilir ve santrifüjle çöktürülür. Reaksiyon karışımından organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol, su, aseton, eter, etilasetat, metanol, ile ayrı ayrı yıkanır. Oluşan ZnPc DMF içerisinde kaynatılıp etanol ile çöktürme yapıp santrifüj işlemi gerçekleştirilir. Ürün vakum etüvünde kurutulur.



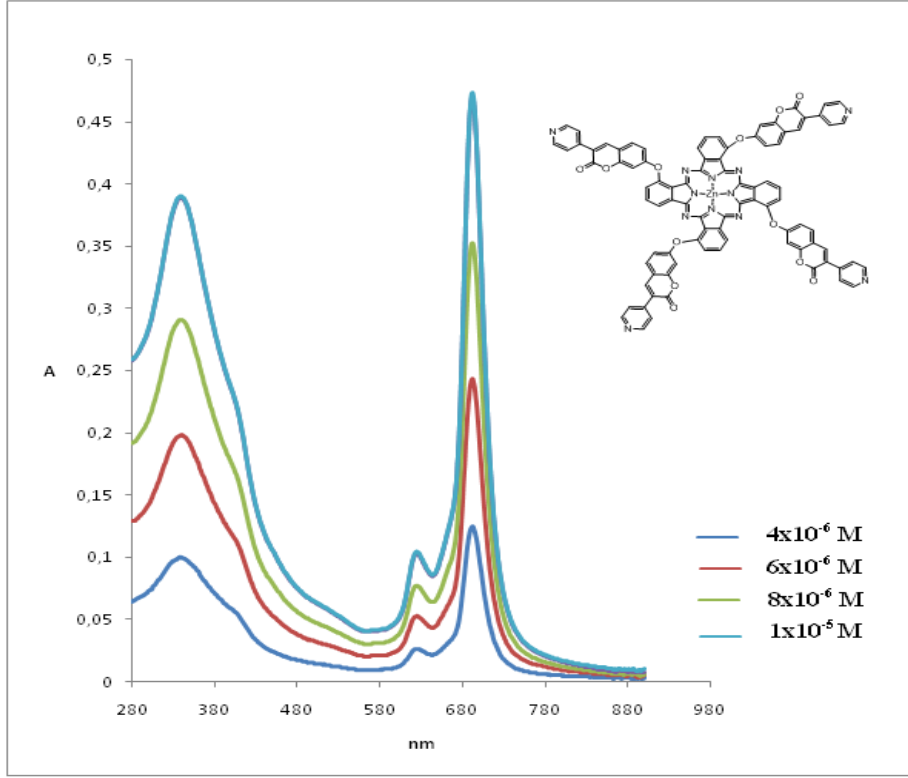
Şekil.III.22 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın Sentezi



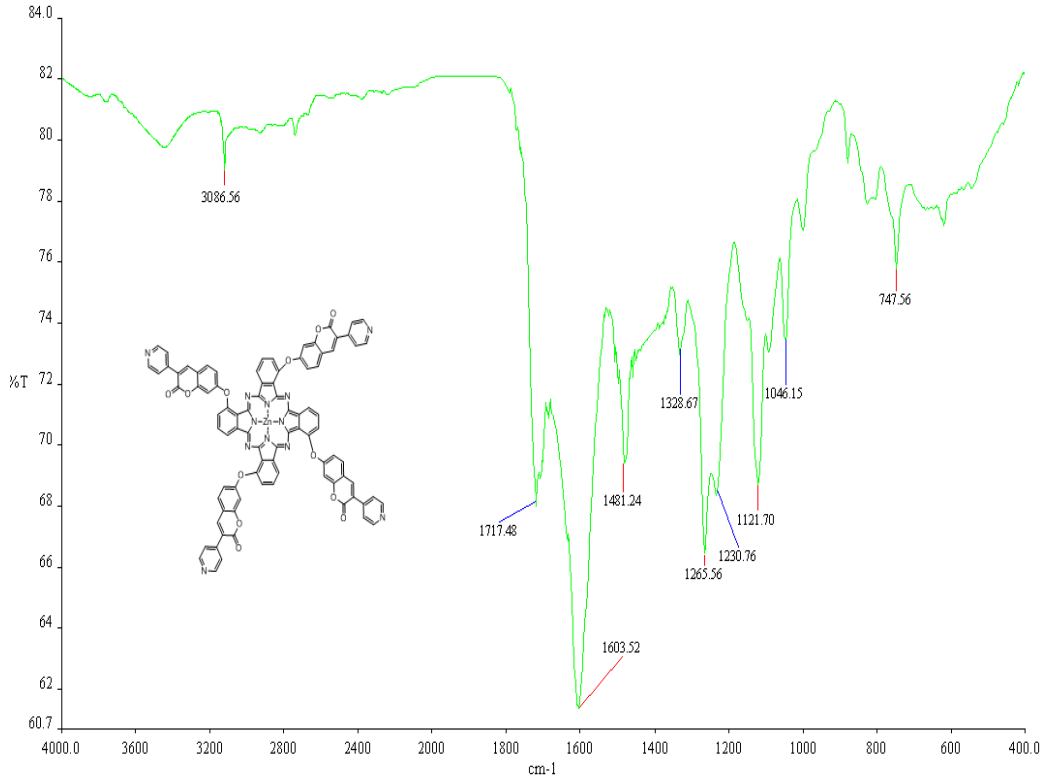
Şekil.III.23 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu



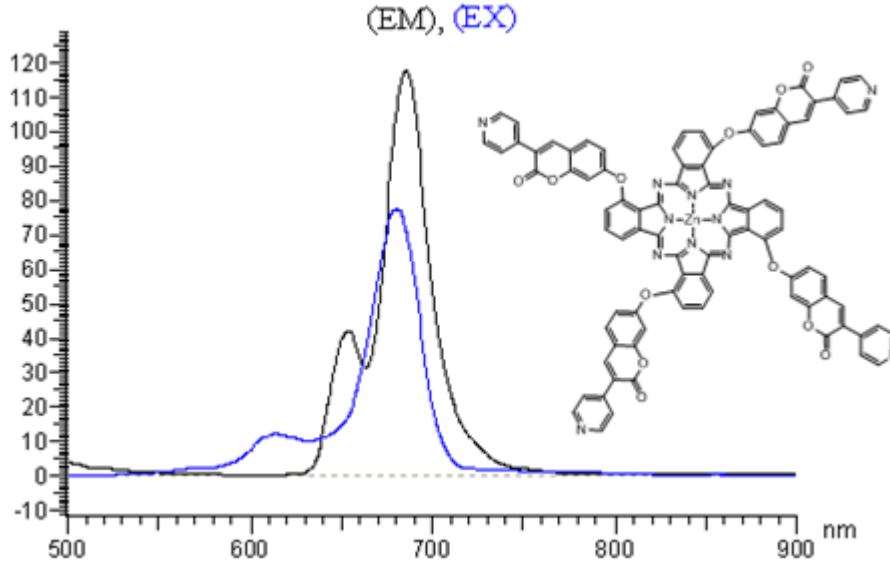
Şekil.III.24 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMAA içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu



Şekil.III.25 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko Pc DMSO içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu



Şekil.III.26 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu



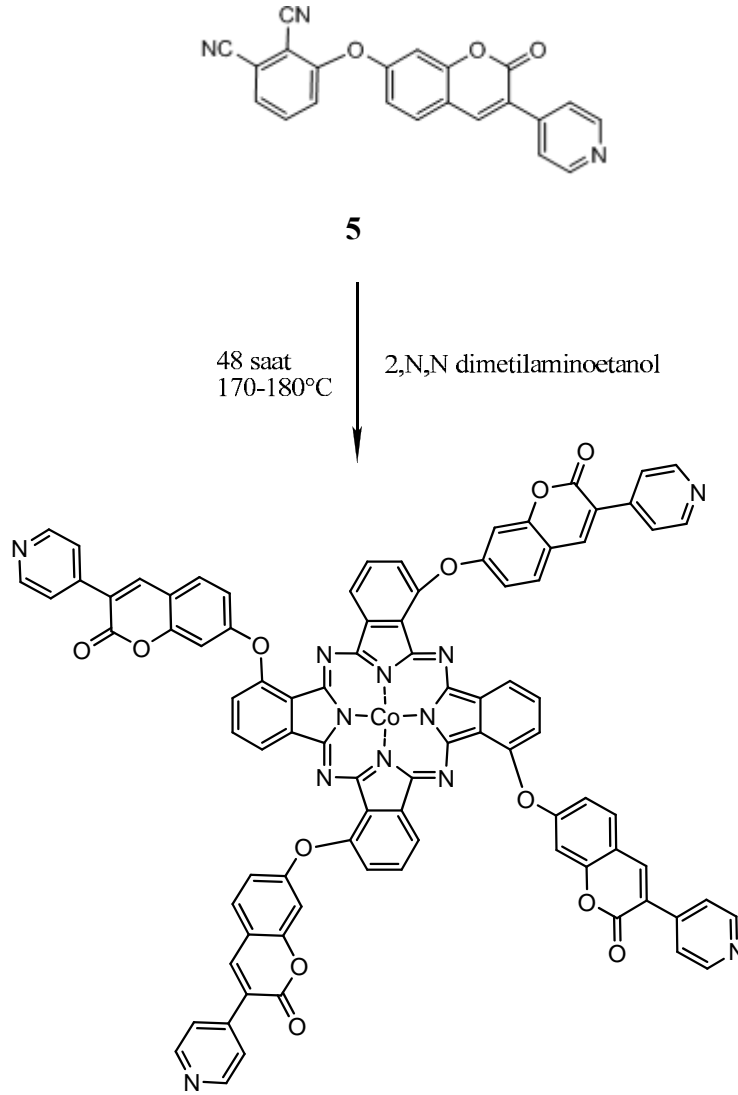
Şekil.III.27 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın DMF içerisindeki floresans spektrumu

Tablo.III.9 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın bileşiğinin deneysel sonuçları

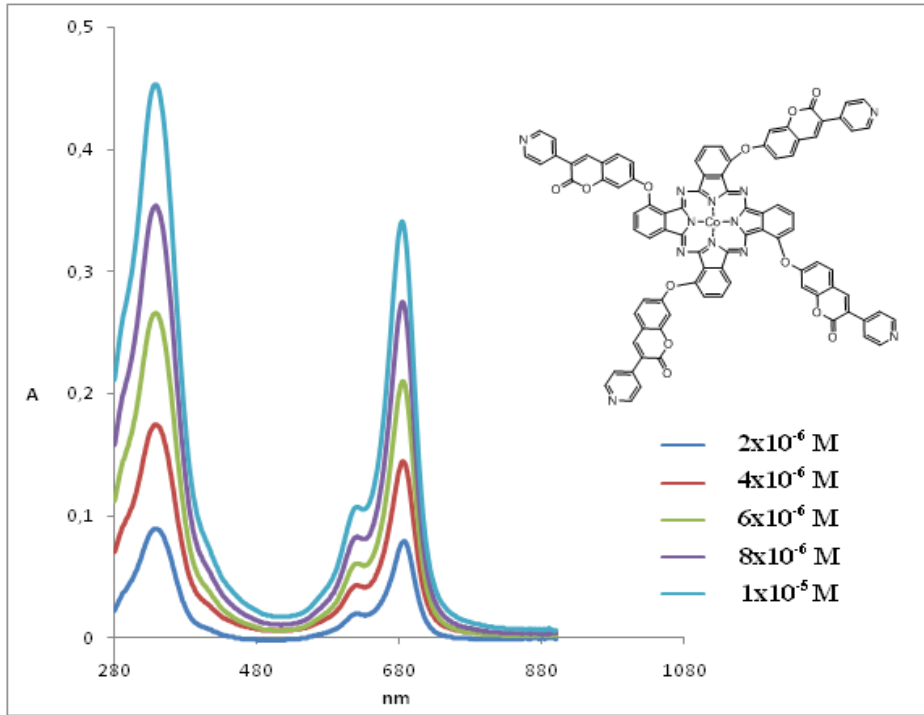
| | |
|---|---|
| Formül | $C_{88}H_{44}O_{12}N_{12}Zn$ |
| Mol Kütlesi | 1525 g/mol |
| Verim | % 75 |
| Erime Noktası | >300°C |
| IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$, KBr Tablet) | 1265 (Ar-O-Ar), 1481 (Ar-O-), 1603 (C=C), 1717 (C=O), 3086 (Ar-CH). |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_1 690 (80500), λ_2 620 (17400), λ_3 333 (71800). |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMAA) | λ_1 690 (57800), λ_2 619 (10400), λ_3 331 (42900). |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMSO) | λ_1 690 (46700), λ_2 620 (9900), λ_3 331 (38100). |
| Floresans [λ_{max-Ex} (nm), λ_{max-Em} (nm),] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_{Ex} 681.4, λ_{Em} 699. |

III.2.11. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanin Sentezi (9)

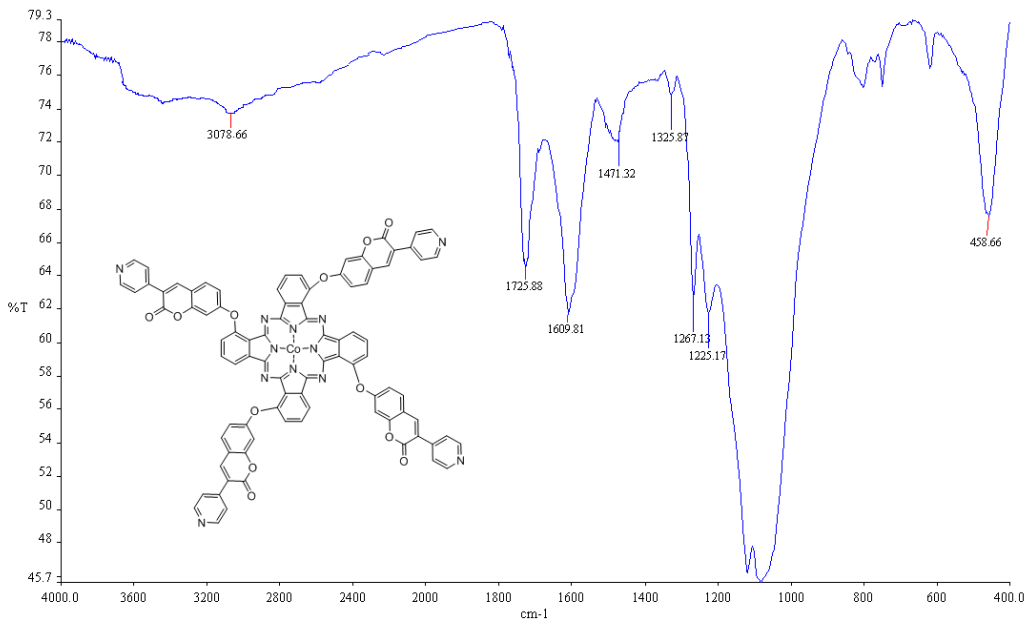
0.10 g (0.2737 mmol) 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**5**), 0.01g (0.0604 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1 ml 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde ftalosiyanin tüpünde (slenk tüpü) vakum altında $160\text{-}170^\circ\text{C}$ 'de 1 gün karıştırılır. Oda sıcaklığına getirilen karışımın içerisine metanol ilave edilir ve santrifüjle çöktürülür. Reaksiyon karışımından organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol, su, aseton, eter, etilasetat, metanol, ile ayrı ayrı yıkanır. Oluşan CoPc DMF içerisinde kaynatılıp etanol ile çöktürme yapıлып santrifüj işlemi gerçekleştirilir. Ürün vakum etüvünde kurutulur.



Şekil.III.28 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanin sentezi



Şekil.III.29 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt Pc DMF içinde değişik konsantrasyonlardaki UV spektrumu



Şekil.III.30 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın bileşiminin IR spektrumu

Tablo.III.10 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin bileşiminin deneysel sonuçları

| | |
|--|---|
| Formül | $C_{88}H_{44}O_{12}N_{12}Co$ |
| Mol Kütlesi | 1526.77 g/mol |
| Verim | %80.0 |
| Erime Noktası | >300°C |
| UV-Visible [λ_{max} (nm), ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)] 1×10^{-5} M (DMF) | λ_1 680 (33300), λ_2 613 (10100), λ_3 333 (44800). |
| IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$, KBr Tablet) | 1267 (Ar-O-Ar), 1471 (Ar-O-), 1609 (C=C), 1725 (C=O), 3078 (Ar-CH). |

BÖLÜM IV

IV.1 TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Çalışmamızda, başlangıç bileşiklerinden olan 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril organik kimya araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir. Diğer bir başlangıç maddemiz olan 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin ticari olarak satın alınan 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 4-piridilasetonitril hidroklorit (%98) ile Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin ile sırasıyla 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril ile ayrı ayrı reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucunda 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin ve 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin ligandları elde edilmiştir. Bu bileşikler üzerinden kaynama noktası yüksek çözücüler ve metal tuzları kullanımı ile kumarin türevi metalli [M=Zn(II) ve Co(II)] ftalosiyanınlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

4-Nitroftalonitril, ticari olarak bulunan ftalimidden başlanarak sentezi üç adımda gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit ve dumanlı nitrik asit ile 4-nitroftalimid sentezlenmiş, ardından 4-nitroftalimid, tetrahidrofuran (THF) ve amonyak (NH₃) kullanılarak 4-nitroftalamid'e geçilerek, tiyoniklorür (SOCl₂) ve DMF kullanılarak 4-nitroftalonitril sentezlenmiştir. Bu işlemler ilgili literatüre göre sentezlenmiş ve sonuçların literatüre uygun olduğu görülmüştür [8].

3-Nitroftalonitril, ticari olarak bulunan 3-nitroftalik anhidritten başlanarak sentezi üç adımda gerçekleştirilmiştir. Formamid ile reaksiyonundan 3-nitroftalimid sentezlenmiş, ardından 3-nitroftalimid %25'lik NH₄OH çözeltisi kullanılarak 3-nitroftalamid'e geçilerek, tiyoniklorür (SOCl₂) ve DMF kullanılarak 3-nitroftalonitril sentezlenmiştir. Alınan sonuçların literatüre uygun olduğu bulunmuştur [9].

7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin, ticari olarak bulunan 2,4-dihidroksibenzaldehit ile 4-piridilasetonitril hidroklorit (%98) piperidin ve kuru etanol içerisinde vakum altında 80-85°C sıcaklıktaki reaksiyonundan sentezlenerek, seyreltik HCl ile çöktürülüp, asitliği gidene kadar NaHCO₃ ve suyla yıkanarak kurutulmuştur.

Sentezlenen 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarinin **(3)** TLC sonucunda saf olduğu görülmüştür. Alınan sonuçlar literatüre uygundur [7].

7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin inert ortamda kuru DMF içerisinde, 50°C sıcaklıkta 4-Nitroftalonitril ve susuz K₂CO₃ ile reaksiyonundan sentezlenerek saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Sentezlenen 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil) kumarin **(4)** TLC sonunda saf olduğu görülmüştür. Bileşik DMF, DMSO gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

(4) Bileşiğinin UV spektroskopisinde kumarinlerin ana absorpsiyon bandının saptanması, bileşikteki bağ yapmış molekül orbitalinden bağ yapmamış molekül orbitaline π elektronlarının geçişi ile ilgilidir. 7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin **(3)** ilgili literatürde metanol içerisinde 351 nmde tek bir absorpsiyon bandı vermektedir. DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan **(4)** bileşiğinin üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda 330 (λ_1) nm dalga boyunda, 14200 (A₁) absorpsiyon şiddetinde tek bir bant gözlenmiştir. 4-nitroftalonitrilin bağlanması 21 nm lik hipsokromik (mavi) bir kaymaya sebep olmuştur (**Şekil III.7**).

(4) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1487cm⁻¹ (Ar-O-), 1592 cm⁻¹ aromatik C=C bağları, 1728 cm⁻¹ kumarinin lakton halkasının C=O grubu, 2233 cm⁻¹ karakteristik keskin C≡N nitril bağının görülmesi, 3042,3072 cm⁻¹ aromatik C-H bağları bileşiğimizin oluştuğunu göstermektedir (**Şekil III.8**).

(4) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek ile alınan floresans spektrumunda excitation (uyarılma) bantı 328.4 (λ_{Ex}) nm, emisyon bantı ise 417.8 (λ_{Em}) nm de gözlenmiştir (**Şekil III.9**).

7-hidroksi-3-(4-piridil)kumarin inert ortamda kuru DMF içerisinde, 50°C sıcaklıkta 3-Nitroftalonitril ve susuz K₂CO₃ ile reaksiyonundan sentezlenerek saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Sentezlenen 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil) kumarinin **(5)** TLC sonunda saf olduğu görülmüştür. Ürün (5) DMF, DMSO gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

(5) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-Visible spektrumunda 321 (λ_1) nm dalga boyunda 21300 (A₁) absorpsiyon şiddetinde tek bir bant gözlenmiştir. **(4)** bileşiğinin absorpsiyonu ile karşılaştırırsak 9 nm lik hipsokromik bir kayma gözlenmiştir (**Şekil III.11**).

(5) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1458 cm^{-1} (Ar–O–), 1595 cm^{-1} de aromatik C=C bağları, 1719 cm^{-1} de kumarinin lakton halkasındaki C=O grubunun titreşimi, 2231 cm^{-1} de keskin ve şiddetli nitril (C≡N) bağı, 3019,3075 cm^{-1} de aromatik C–H bağı pikleri görülmüştür (Şekil III.12). Kumarindeki OH grubunun ve 3-nitroftalonitrildeki NO₂ grubunun gerilme titreşimlerinin kaybolup, yerine 2231 cm^{-1} de yeni ve keskin bir bant gözlenmesi, nitril grubunun bağlandığını ve bileşiğimizin oluştuğunu göstermektedir. (4) bileşiği ile karşılaştırdığımız zaman, grupların titreşim frekanslarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

(5) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek ile alınan Floresans spektrumunda excitation (uyarılma) bantı 328.8 (λ_{ex}) nm, emisyon bantı ise 414.2 (λ_{em}) nm de gözlenmiştir (Şekil III.13).

(5) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin bileşiğinin karakteristik vinilik H-4 protonu δ 8.561 ppm de singlet vermektedir. Düşük alanda çıkmasının sebebi piridin halkasına konjuge olmasından kaynaklanabilir. H-5 ve H-6 protonları ise sırasıyla, δ 7.568 ppm de ($J = 8.5$ Hz) H-6 protonuna orto bölünme yaptığı için dublet vermektedir, H-6 protonu ise δ 7.306 ppm'de ($J = 8.5$ ve 2Hz) H-5 protonuna orto bölünme, H-8 protonuna ise meta bölünme yaparak double dublet vermiştir. H-8 protonu ise 7.418 ppm de (brs) beklenen eşleşme sabitlerinde gözlenmiştir. H-9 ve H-11 protonları δ 7.946 ppm de H-10 protonuna orto bölünme yaparak, dublet ($J = 8.5$ Hz) olarak tek bir yerde gözlenmişlerdir. H-10 protonu δ 7.989 ppm 'de H-9 ve H-11 protonlarına orta bölünerek ($J = 7.5$ Hz) triplet vermiştir. Kumarinin lakton halkasının 3 pozisyonundaki 4-piridil halkasının protonları ise, H-1' ve H-2' protonları aynı kimyasal çevreye sahip olduklarından dolayı aynı yerde pik verirler. Dört proton için 2 tane pik gözlemlenmemiz gerekmektedir. H-1' özdeş protonları δ 7.792 ppm de H-2' protonuna orto yarıma yaptığı için ($J = 4$ Hz) dublet vermektedir. H-2' özdeş protonları ise, daha düşük alanda δ 8.701 ppm de, H-1' protonuna orto bölünme yaparak ($J = 4$ Hz) br dublet vermektedir. Protonların özdeş olduklarını spektrumdaki integrasyon değerlerinden anlayabiliriz (Şekil III.14).

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (4), Zn(OAc)₂.2H₂O metal tuzu ile 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında 160-170°C sıcaklıkta 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın (6) sentezlenmiştir. Oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli çökelti, içerisinde çözünmeyen

çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ürün (6) DMF, DMSO gibi aprotik çözücülerde çözünmektedir.

(6) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. Bu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözeltisindeki Q bandı maksimumu 675 (λ_1) nm 14500 (A_1) de gözlemlenir, bu da monomerik Pc kompleksleri için geneldir. Bileşiğin Soret bantı (B) ise 344 (λ_3) nm 38100 (A_3) absorpsiyon şiddetinde görülür. Q ve B bantlarının her ikisi de $\pi - \pi^*$ geçişlerinden meydana gelmektedir. Bileşiğin Q bantının az da olsa genişlemesi periferal pozisyondaki sübstitüentlerin sterik engelinden kaynaklanabilir ki, bu da Pc iskeletinin düzlemsellikten önemsiz derecede sapmasıyla sonuçlanır. Sübstitüe olmamış ZnPc bileşiği 673 nm de Q bandı vermektedir. Sübstitüe olmuş ZnPc (6) bileşiğinin DMF içerisinde Q bandı pozisyonu 2 nm lik batokromik (kırmızı) bir kayma göstermektedir. Bunun sebebi de, ftalosiyanın üzerindeki sübstitüentin azot atomundaki ortaklanmamış elektron çifti halka içerisinde delokalize olmasıyla, HOMO enerjisini artırır ve sonuçta kırmızı alana kaymasına yol açar. B bandı Q bandından daha şiddetlidir. Çünkü Pc deki periferal sübstitüe kumarin türevlerinin absorpsiyon katkısından dolayıdır. 607 nm (2700) de görülen omuz piki ise ftalosiyanın agregasyon yeteneğinden ileri gelmektedir. Konsantrasyon azaldıkça omuz piki doğrusal olarak azalmaktadır (**Şekil III.16**).

(6) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1265 cm^{-1} (Ar-O-Ar), 1471 cm^{-1} (Ar-O-), 1602 cm^{-1} (C=C), 1724 cm^{-1} (C=O), 3082 cm^{-1} Aromatik-CH pikleri görülmüştür. (5) bileşiğinde 2233 cm^{-1} de görülen nitril bağının, bu bileşiğin spektrumunda gözlenmemesi hem başlangıç maddesinin bittiğini hem de (6) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (**Şekil III.17**).

(6) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek ile alınan Floresans spektrumunda excitation (uyarılma) bantı 680.6 (λ_{Ex}) nm, emisyon bantı ise 684.8 (λ_{Em}) nm de gözlenmiştir (**Şekil III.18**).

7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (4), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında 160-170°C sıcaklıkta 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyanın (7) sentezlenmiştir. Oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli çökelti, içerisinde çözünmeyen

çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ürün (7) DMF, DMSO gibi aprotik çözücülerde çözünmektedir.

(7) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözelti, 673 (λ_1) nm dalga boyunda 13500 (A_1) absorpsiyon şiddetinde Q bandı, 337 (λ_3) nm dalga boyunda 11900 (A_3) absorpsiyon şiddetinde Soret (B) bantı vermiştir. Q bandının absorpsiyonu konsantrasyon ile doğru orantılı olarak değişmekte ve Lambert-Beer yasasına uymaktadır. Aynı süstitüentli Zn ftalosiyanın (6) türevine göre, 2 nm lik hipsokromik (mavi) bir kayma gözlenmektedir. 605 nm (4300) absorpsiyon şiddetinde gözlemlenen omuz piki aggregasyon pikidir. Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça aggregasyona eğilim artar, bu da Q bandının pozisyonunda gözlemlenir. Daha kısa dalga boylarına kaydırır ve molar absorpsiyon katsayısında azalma olur (Şekil III.20).

(7) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1263 cm^{-1} (Ar-O-Ar), 1469 cm^{-1} (Ar-O-), 1600 cm^{-1} de aromatik C=C bağ gerilmesi, 1728 cm^{-1} (C=O), 3078 cm^{-1} de Aromatik C-H pikleri görülmüştür. 2233 cm^{-1} de görülen nitril pikinin kaybolması bize ftalosiyanın yapısının oluştuğunu göstermektedir (Şekil III.21).

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (5), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında $160\text{-}170^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyanın (8) sentezlenmiştir. Oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli çökelti, içerisinde çözünmeyen çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ürün (8) DMF, DMSO gibi aprotik çözücülerde çözünmektedir.

(8) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. Metal ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu birbirlerine eşdeğer olduklarından dolayı D_{4h} simetrisine sahiptir ve tek bir absorpsiyon piki verirler. 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözelti, 690 (λ_1) nm dalga boyunda 80500 (A_1) absorpsiyon şiddetinde Q bandı, 333 (λ_3) nm dalga boyunda 71800 (A_3) absorpsiyon şiddetinde Soret (B) bantı vermiştir. 620 nm (17400) de gözlemlenen aggregasyon pikidir (Şekil III.23).

(8) Bileşiğinin DMAA çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözelti, 690 (λ_1) nm dalga boyunda 57800 (A_1) absorpsiyon şiddetinde Q bandı, 331 (λ_3) nm dalga boyunda 42900 (A_3) absorpsiyon şiddetinde Soret (B) bantı vermiştir. 619 nm (10400) deki omuz piki ftalosiyaninin aggregasyon yaptığını göstermektedir (**Şekil III.24**).

(8) Bileşiğinin DMSO çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözelti, 690 (λ_1) nm dalga boyunda 46700 (A_1) absorpsiyon şiddetinde Q bandı, 331 (λ_3) nm dalga boyunda 38100 (A_3) absorpsiyon şiddetinde Soret (B) bantı vermiştir. 620 nm (9900) deki omuz piki aggregasyondan kaynaklanmaktadır (**Şekil III.25**).

(8) Bileşiğinin üç değişik polar çözücüde farklı konsantrasyonlarda UV spektrumları alınmıştır. Çözücünün polaritesi arttıkça hipsokromik (mavi) kayma ya da negatif solvatokromik artmaktadır. Bunun sebebi ise, Pc ve çözücü molekülü arasındaki basit dipol–dipol etkileşimi ile açıklanabilir. Üç farklı çözücüdeki, (8) bileşiğinin Q bandı absorpsiyonu aynı dalga boyunda (690 nm) gözlenmektedir. Fakat absorpsiyon şiddeti DMF (80500) > DMAA (57800) > DMSO (46700) sırasında, polarite arttıkça azalmaktadır. Aynı şekilde spektrumlarda üç çözücünün aggregasyon omuz piki aynı yerde (620 nm) gözlemlenir. Fakat absorpsiyon şiddeti artan polarite ile ters orantılı olarak azalmaktadır. Konsantrasyon azaldıkça omuz pikinin kaybolduğunu spektrumlardan gözlemleyebiliriz.

(8) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1265 cm^{-1} (Ar–O–Ar), 1481 cm^{-1} (Ar–O–), 1603 cm^{-1} de aromatik C=C bağı gerilmesi, 1717 cm^{-1} (C=O), 3086 cm^{-1} de Aromatik C–H pikleri görülmüştür (**Şekil III.26**).

(8) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek ile alınan Floresans spektrumunda excitation(uyarılma) bantı $681.4 (\lambda_{\text{Ex}})$ nm, emisyon bantı ise $699 (\lambda_{\text{Em}})$ nm de gözlenmiştir (**Şekil III.27**).

7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (**5**), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde, vakum altında 160-170°C sıcaklıkta 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin (**9**) sentezlenmiştir. Oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli çökelti, içerisinde çözünmeyen çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ürün (**9**) DMF, DMSO gibi aprotik çözücülerde çözünmektedir.

(**9**) Bileşiğinin DMF çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden seyrelterek, 8×10^{-6} M, 6×10^{-6} M, 4×10^{-6} M, 2×10^{-6} M olarak hazırlanan çözeltilerinin UV-Visible spektrumları alınmıştır. 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözelti, 680 (λ_1) nm dalga boyunda 33300 (A_1) absorpsiyon şiddetinde Q bandı, 333 (λ_3) nm dalga boyunda 44800 (A_3) absorpsiyon şiddetinde Soret (B) bantı vermiştir. (**7**) bileşiği ile karşılaştırma yaparsak, Q bandı absorpsiyonunda 7 nm lik batokromik (kırmızı) bir kayma gözlenir. Aynı sübstitüentli olan Zn ftalosiyenin türevine (**8**) göre ise, 10 nm lik hipsokromik (mavi) bir kayma gözlenir. 613 nm (10100) absorpsiyon şiddetinde gözlemlenen omuz piki agregasyon varlığını göstermektedir (**Şekil III.29**).

(**9**) Bileşiğinin KBr ile hazırlanan tablet ile bakılan FT-IR spektrumunda, 1267cm^{-1} (Ar–O–Ar), 1471cm^{-1} (Ar–O–), 1609cm^{-1} de aromatik C=C bağ gerilmesi, 1725cm^{-1} de kumarinin lakton halkasındaki C=O grubu, 3078cm^{-1} de Aromatik C–H pikleri görülmüştür. Ayrıca (**5**) ligandında 2231cm^{-1} de görülen nitril pikinin kaybolması bileşiğimizin oluştuğunu göstermektedir (**Şekil III.30**).

UV-vis ölçümleri bakımından iki farklı konumda sübstitüe olmuş ftalosiyenin bileşikleri kıyaslandığında, non-periferel sübstitüe olmuş bileşikler (**8,9**) periferel sübstitüe olmuş bileşiklerden (**6,7**) yaklaşık 15 nm daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları bulunmuştur.

UV-vis spektrumlarında, agregasyon varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kaymasına ve absorpsiyon şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bütün Pc bileşiklerinin değişik konsantrasyonlarda absorbanslarını almamızın sebebi, agregasyonun konsantre ile değişen orantısını görmek içindir. Ölçüm sonuçlarına dayanarak, konsantrasyon azaldıkça agregasyon omuz piki absorpsiyonunda azalma ve hipsokromik kayma gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan periferel (**6,7**) veya non-periferel (**8,9**) sübstitüe olmuş ftalosiyenin bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri sübstitüent pozisyonuna göre değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Abyshev, A. Z.; Gindin, V. A.; Semenov, E. V.; Agaev E. M.; Abdulla-zade, A.A.; Guseinov, A. B.: "Structure and Biological properties of 2H-1-Benzopyran-2-one(coumarin) derivatives", *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 40 (11), (2006), 27.
- [2] Perkin, W. H.: "On the artificial production of coumarin and formation of its homologues", *J. Chem. Soc.*, 21, (1868), 53.
- [3] Sun, W. C.; Gee, K. R.; Haugland, R. P.: "Synthesis of novel fluorinated coumarins: excellent UV-light excitable fluorescent dyes", *Bioorg. Med. Chem.Lett.* 8 (22), (1998), 3107.
- [4] Guilford, J.; Mohammad, A. R.: "Fluorescence Properties of Coumarin Laser Dyes in Aqueous Polymer Media. Chromophore Isolation in Poly(methacrylicacid) Hypercoils", *J. Phys. Chem.*, 98 (49), (1994), 13028.
- [5] Leznoff, C.C.; Lever, A. B. P.: "Phthalocyanines Properties and Application", VCH, Weinheim, Vol.I. (1989).
- [6] Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review", *Applied Organometalic Chemistry*, 10, (1996), 605.
- [7] Wolfbeis O. S.; Marhold H.: "Syntheses, Absorption and Fluorescence Spectra of 7-Hydroxy-3-pyridylcoumarins, their Esters, Ethers, and Quaternized Derivative", *Chem. Ber.* 118, (1985), 3664.
- [8] Young, J.G.; Onyebugu, W.: "Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines", *J.Org.Chem.*, 55, (1990), 2155.
- [9] George, R.D.; Snow, A.W.: "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines", *J.Heterocycl.Chem.*, 32 (2), (1995), 495.
- [10] Steinegger E.; Hansel R.: "Pharmakognosie", Berlin: Julius Springer, (1992), 376.
- [11] www.duke.edu/~jspippen/plants/carphephorus.htm, (Erişim Tarihi: Mayıs 2009), astroromp.com/skyla/master_list.htm, (Erişim Tarihi: Mayıs 2009), http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Asperula_odorata_a1.jpg, (Erişim Tarihi: Mayıs 2009).

- [12] O' Kennedy, R.; Thornes, R. D.: "Biology, Applications and Mode of Action", John Wiley & Sons Ltd. England (1997).
- [13] Stanic, G.; Jurisic B.; Brkic, D.: "HPLC Analysis of Esculin and Fraxin in Horse-Chestnut Bark(*Aesculus hippocastanum L.*)", *Chem. Acta*, 72 (4), (1999), 827.
- [14] Kuznetsova, G. A.: "Natural Coumarins and Furocoumarins" [in Russian], Nauka, Leningrad (1967).
- [15] Serghini, K.; Perez de Luque, M.; Castejon-Munoz, et al.: "Sunflower (*Helianthus annuus L.*) response to broomrape (*Orobanche cernua* Loefl.) parasitism: induced synthesis and excretion of 7-hydroxylated simple coumarins", *J. Exp. Bot.*, 52 (364), (2001), 2227.
- [16] Freil Meyers, CL.; Oberthür, M.; Xu, H.; Heide, L.; Kahne, D.; Walsh, CT.: "Characterization of NovP and NovN: completion of novobiocin biosynthesis by sequential tailoring of the noviosyl ring". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 43(1), (2004), 67.
- [17] De Iongh, H.; Vles, RO.; Pelt, JG.: "Milk of mammals fed an aflatoxin containing diet", *Nature*, 202, (1964), 466.
- [18] Menzel, D.; Kazlauskas, R.; Reichelt, J.: "Coumarins in the siphonlean green algal family Dasycladaceae kuetzing", *Bot. Mar.*, 26, (1983), 23.
- [19] Nozawa, K.; Seyea, H.; Nakajima, S.; Udagama, S.; Kawai, K.: "Studies on fungal product 10. Isolation and structures of novel bicoumarins, desertorin A, desertorin B and desertorin C, from *Emericella desertorum*", *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 8, (1987), 1735.
- [20] Suortti, T.; von Wright, A.: "Isolation of a mutagenic fraction from aqueous extracts of the wild edible mushroom *Lactarius necator*", *J. Chromatogr.* 255, (1983), 529.
- [21] Evans, W. Ch.: "Trease and Evans", *Pharmacognosy (14th Edition)*, Saunders, London – Philadelphia, (1996), 455.
- [22] Dubovik, I. P.; Garazd, M. M.; Khilya, V. P.: "Modified Coumarins. 14. Synthesis of 7-Hydroxy-[4,3'] dichromenyl-2,2' -dione derivatives", *Chemistry of Natural Compounds*, 40 (5), (2004), 434.
- [23] Rizzacasa, M. A.; Sargent, M. V.: "The synthesis of desertorin C, a bicoumarin from the fungus *Emericella desertorum*", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1988), 2425.

- [24] Dutta, P. K.; Majumder, P. C.; Dutta, N. L.: "Synthetic approaches towards bicoumarins: Synthesis of euphorbetin and isoeuphorbetin", *Tetrahedron*, 31 (9), (1975), 1167.
- [25] Robert Bruce M.: "Azacoumarins", *J. Org. Chem.*, 35 (11), (1970).
- [26] Robert Bruce M.: "Central Nervous System Depressants. VII. Pyridyl Coumarins", *J. Med. Chem.*, 7 (4), (1964), 446.
- [27] Khilya, O. V.; Shablykina, O. V.; Frasinuk, M. S.; Ishchenko, V. V.; Khillya V. P.: "3-(2-pyridyl)coumarins", *Chemistry of Natural Compounds*, 41 (5), (2005).
- [28] Michael, S. H.; David, C. R.: "The Pechmann Reaction", *J. Chem. Educ.* 75 (12), (1998), 1631.
- [29] Laufer, MC.; Hausmann, H.; Hölderich WF.: "Synthesis of 7-Hydroxy coumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silicananocomposites as catalysts", *J. Catal.*, 218 (2), (2003), 315.
- [30] Reddy, B. M.; Reddy, V. R.; Giridar, D.: "Synthesis of coumarins catalyzed by eco-friendly W/ZrO₂ solid acid catalyst", *Synth. Commun.* 31 (23), (2001), 3603.
- [31] Gu, Y.; Zhang, J.; Duan, Z.; Deng, Y.: "Pechmann Reaction in Non Chloroaluminate Acidic Ionic Liquids under Solvent-Free Conditions", *Adv. Synth. Catal.*, 347 (4), (2005), 512.
- [32] Selvakumar, S.; Chidambaram, M.; Singh, AP.: "Benzylsulfonic acid functionalized mesoporous Zr-TMS catalysts: An efficient and recyclable catalyst for the preparation of coumarin derivatives by Pechman condensation reaction", *Catal. Commun.*, 8 (5), (2007), 777.
- [33] Bahekar, S. S.; Shinde, D. B.: "Samarium(III) catalyzed one-pot construction of coumarins", *Tetrahedron Lett.*, 45 (43), (2004), 7999.
- [34] Alexander, V. M.; Bhat, R. P.; Samant, S. D.: "Bismuth(III) nitrate pentahydrate—a mild and inexpensive reagent for synthesis of coumarins under mild conditions", *Tetrahedron Lett.*, 46 (40), (2005), 6957.
- [35] Reddy, B. M.; Patil, M. K.; Lakshmanan, P.: "Sulfated Ce_xZr_{1-x}O₂ solid acid catalyst for solvent free synthesis of coumarins", *J. Mol Catal. A. Chem.*, 256 (1-2), (2006), 290.

- [36] Romanelli, GP.; Bennardi, D.; Ruiz, DM.; Baronetti, G.; Thomas, HJ.; Autino, JC.: "A solvent-free synthesis of coumarins using a Wells–Dawson heteropolyacid as catalyst", *Tetrahedron Lett.*, 45 (43), (2004), 8935.
- [37] Gholap, A. P.; Venkatesan, K.; Daniel, T.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V.: "Ultrasound promoted acetylation of alcohols in room temperature ionic liquid under ambient conditions", *Green Chem.*, 5 (6), (2003), 693.
- [38] Gutierrez-Sanchez, C.; Calvino-Casilda, V.; Perez-Mayoral, E.; Martin Aranda, R. M.; Lopez-Peinado, A. J.; Bejblova, M.; Cejka, J.: "Coumarins Preparation by Pechmann Reaction Under Ultrasound Irradiation. Synthesis of Hymecromone as Insecticide Intermediate", *Catal.Lett.*, 128, (2009), 318.
- [39] (a) Khandekar, A.C.; Khadilkar, B.M.: "Pechmann Reaction in Chloroaluminate Ionic Liquid", *Synlett*, (2002), 152. (b) Potdar, M. K.; Mohile, S. S.; Salunkhe, M. M.: "Coumarin syntheses via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid", *Tetrahedron Lett.*, 42 (52), (2001), 9285.
- [40] Rajithaa, B.; Naveen Kumara, V.; Someshwara, P.; Venu Madhava, J.; Narsimha Reddy, P.; Thirupathi Reddy, Y.: "Dipyridine copper chloride catalyzed coumarin synthesis via Pechmann condensation under conventional heating and microwave irradiation", (2006), 23.
- [41] Knoevenagel, E.: *Chem.Ber.*, 29, (1896), 172.
- [42] Lehnert, W.: "Knoevenagel kondensationen mit $TiCl_4$ /base-IV : Umsetzungen von aldehyden und ketonen mit phosphonoessigester und methylen diphosphonsäureestern", *Tetrahedron*, 30 (2), (1974), 301.
- [43] Wilk, B. K.: "The Knoevenagel condensation of O,S- and S,S-diethyl malonates and ethyl pyruvate", *Tetrahedron*, 53 (21), (1997), 7097.
- [44] Valizadeh, H.; Shockravi, A.: "An efficient procedure for the synthesis of coumarin derivatives using $TiCl_4$ as catalyst under solvent-free conditions", *Tetrahedron Lett.*, 46 (20), (2005), 3501.
- [45] Bigi, F.; Chesini, L.; Magg, R.; Swctori, G.: "Montmorillonite KSF as an Inorganic, Water Stable, and Reusable Catalyst for the Knoevenagel Synthesis of Coumarin-3-carboxylic Acids", *J. Org. Chem.* 64 (3), (1999), 1033.

- [46] Angelescu, E.; Pavel, O.D.; Birjega, R.; Zavoianu, R.; Costentin, G.; Che, M.: "Solid base catalysts obtained from hydrotalcite precursors, for Knoevenagel synthesis of cinamic acid and coumarin derivatives", *Applied Catalysis A: General*, 1308, (2006), 13.
- [47] Hargani, J. R.; Nara, S. J.; Salunkhe, M. M.: "Lewis acidic ionic liquids for the synthesis of electrophilic alkenes via the Knoevenagel condensation", *Tetrahedron Lett.*, 43 (6), (2002), 1127.
- [48] Song, A.; Wang, X.; Lam, K. S.: "A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acids via Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with *ortho*-hydroxyaryl aldehydes or ketones", *Tetrahedron Lett.*, 44 (9), (2003), 1755.
- [49] Kloestra, K. R.; van Bekkum, H.: "Base and acid catalysis by the alkali-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 10, (1995), 1005.
- [50] Younes, M.; Ridha Ben S.: "Catalyzed Knoevenagel reactions on inorganic solid supports: Application to the synthesis of coumarine compounds" *C. R. Chimie*, 10, (2007), 1162.
- [51] Watson, B. T.; Christiansen, G. E.: "Solid phase synthesis of substituted coumarin-3-carboxylic acids via the Knoevenagel condensation", *Tetrahedron Lett.*, 39, (1998), 6087.
- [52] Robert E. Z.; Jakob T.; Kerstin K.; Stefan B.: "The Recent Impact of Solid Phase Synthesis on Medicinally Relevant Benzoannelated Oxygen Heterocycles", *Journal of Combinatorial Chemistry*, 7 (2), (2005), 161.
- [53] Karade, N. N.; Gampawar, S. V.; Shinde, S. V.; Jadhav, W. N.: "L-Proline Catalyzed Solvent-Free Knoevenagel Condensation for the Synthesis of 3-Substituted Coumarins", *Chinese Journal of Chemistry*, 25, (2007), 1686.
- [54] Harayama, T. *et. al. Chem. Express*, 8, (1993), 245.
- [55] Dmitry, V. K.; Richard, C. L.: "Palladium-catalyzed carbonylative annulation of terminal alkynes: synthesis of coumarins and 2-quinolones", *J. Organ. Chem.*, 687, (2003), 425.
- [56] Fang-Fang, Y.; Jian-Rong, G.; Wei-Jian, S.; Jian-Hong, J.: "One-pot synthesis of coumarin derivatives", *Dyes and Pigments*, 77, (2008), 556.

- [57] Egan, D.; O’Kennedy, R.; Moran, E.; Cox, D.; Prosser, E.; Thernes, RD.: “The pharmacology, metabolism, analysis and applications of coumarin and coumarin-related compounds”, *Drug Metabolism Reviews*, 22 (5), (1990), 503.
- [58] Lozhkin, A. V.; Sakanyan, E. I.: “Structure of Chemical Compounds, Methods of Analysis and Process Control”, *J. Pharm. Chem.*, 40 (6), (2006), 337.
- [59] Shkarenda, V. V.; Kuznetsov, P. V.: “Current state of the liquid column chromatography of coumarins”, *Chem. Nat. Com.*, 28 (2), (1992), 131.
- [60] De Freitas Soares, M.; Delle Monache, F.; Fonseca Heinzena V. E.; Yunes, R.A.: *J. Braz. Chem. Soc.*, 10 (3), (1999), 189.
- [61] Fedorin, G. F.: *Abstracts of Papers, The 3rd Congr. Of Pharmacists* [in Russian], Kishinev, (1980), 242.
- [62] Luo, X.; Naiyun, X.; Chenh, L.; Huang, D.: “Synthesis of coumarin dyes containing *N*-alkylsulfonamide groups”, *Dyes and Pigments*, 51, (2001), 153.
- [63] Sener, B.; Mutlugil, A.: “Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities”, *FABAD J. Pharm. Sci.*, 12, (1987), 99.
- [64] Atay Z.: “Yeni Benzokumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [65] Lamine Cisse; Alphonse Tine; Leopold Kabore; Adama Saba: “Mass Spectrometry Study of Coumarins: Correlation Between Charges of Atoms and Fragmentation Processes”, *Spectroscopy Letters*, 42, (2009), 95.
- [66] Suresh, M. S.; Narsinh, M. S.: “The Chemistry of Coumarins”, *Chem. Rew.*, 36 (1), (1954), 1.
- [67] Marshall ME.: “The coumarins: A review of the mechanisms of action and applications to clinical oncology”, *Dtsch. Zschr. Onkol.*, 24, (1992), 141.
- [68] Marshall ME.; Mohler, JL.; Edmonds, K.; Williams, B.; Butler, K.; Ryles, M.; Weiss, L.; Urban, D.; Beuschen, A.; Markiewicz, M. *et. al.*: “An updated review of the clinical development of coumarin(1,2-benzopyron) and 7-hydroxy coumarin” , *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, 120, (1994), 39.

- [69] Bhumika, T.; Andy, N.; Bernadette, S. C.; Maureen, W.; Kevin, K.; Denise, A.E.: “An in vitro investigation of the induction of apoptosis and modulation of cell cycle events in human cancer cells by bisphenanthroline-coumarin-6,7-dioxacopper(II) complex”, *Chem. Bio. Int.*, 168, (2007), 143.
- [70] Isabelle, K.; Marc, H.; Stephane, C.; Lionel, P.; Pascal de T.; Jean-Michel, F.; Silvia, F.; Agnes, N.; Francis, F.; Bernard, P.: “6-Substituted 2-oxo-2H-1-benzopyran-3-carboxylic acid derivatives in a new approach of the treatment of cancer cell invasion and metastasis”, *Eur. J. Med. Chem.*, (2008), 1.
- [71] Zahid, S.; Muhammad, A.; Nasim, H. R.; Shahid, H.; Ghulam, A.; Muhammad T.; H.: “Synthesis of Some New Dihalophenyl and Dihalobenzyl isocoumarins and Their 3,4-Dihydroderivatives”, *Turk J. Chem.*, 29, (2005), 321.
- [72] Saeed, U. R.; Zahid, H. C.; Farzana, G.; Claudiu, T. S.: “In-vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of some coumarins and their metal complexes”, *J. Enzy. Inh. Med. Chem.*, 20 (4), (2005), 333.
- [73] Yu, D.; Suzuki, M.; Xie, L.; Morris-Natschke, S.L.; Lee, K.H.: “Recent progress in the development of coumarin derivatives as potent anti-HIV agents”, *Med. Res. Rev.*, 23 (3), (2003), 322.
- [74] Luis, M. B.; Manuela, B.; Rocio, S.; Dionisio, A. O.; Sonsoles, S. P.; Esther del, O.; Jose´ L. L.; Eduardo, M.; Arturo San, F.; Jose, A.: “4-Phenylcoumarins as HIV transcription inhibitors”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15, (2005), 4447.
- [75] Masataka, I.; Chihiro, I.; Hugh, T. W.; Masashi, K.; Harukuni T.; Hoyoku, N.; Hiroshi, F.: “Cancer chemopreventive agents, 4-phenylcoumarins from *Calophyllum inophyllum*”, *Cancer Letter*, 169, (2001), 15.
- [76] Dement, J.: “Fluorescent indicators”, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edn. DR Lide (ed). Boca Raton, FL: CRC Press, 8.
- [77] Bhat, AN.; Jain, BD.: “Separation and Determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxycoumarin”, *Talanta*, 4, (1960), 13.
- [78] Bhat, AN.; Jain, BD.: “Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxy coumarin-Spectrophotometric determination of iron”, *Talanta*, 5, (1960), 271.
- [79] Wilkins, D.H.: “Calcein Blue a new metalfluorochromic indicator”, *Talanta*, 4, (1960), 182.

- [80] Keskin, S.S.; Aslan, N.; Bayrakceken, F.: "Optical properties and chemical behavior of Laser-dye Coumarin-500 and the influence of atmospheric corona discharges.", *Spektrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 72 (2), **2009**, 254.
- [81] Frank, H. M.; Arthur, L. T.: "Phthalocyanine Compounds", *Reinhold Pub. Co.*, (1963).
- [82] Braun, A.; Tcherniac, J.: *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 40, (1907), 2709.
- [83] Debiesbach, H.; Vonder, W. E.: *Helv.*, 886, (1927), 10.
- [84] Dandridge, A.G.; Drescher, H. A. E.; Thomas, J.: "Dyes", *British Patent*, No:322, (1929).
- [85] Dabak, S.: "Yarı Simetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi" *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996).
- [86] Leznoff, C.C.; Lever, A. B. P.: "Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Analogues", *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol.III (1993).
- [87] Zyskowski, C. D.; Kennedy, V. O.: "Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine", *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 4, (2000), 707.
- [88] Leznoff, C.C.; Lever, A. B. P.: "Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol.I. (1993).
- [89] Camur, M.; Ozkaya, A.R.; Bulut, M.: "Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities", *Polyhedron*, 26, (2007), 2638.
- [90] Makarov, S.; Suvorova, O.; Litwinski, C.; Roeder, B.; Dülcks, C.; Wöhrle, D.: "Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines", *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007), 546.
- [91] Ahmet, A.; Saziye, A.; Mustafa B.; Ozer, B.: "Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III)phthalocyanine) (Lu₂Pc₄) thin film", *Synthetic.Metals*, 150, (2005), 181.
- [92] Victor E. P.; Alexander, Yu. T.; Anastasiya, V. R.; Larisa, G. T.: "Preparation of nanosized sandwich-type structures based on planar binuclear phthalocyanines", *Mendeleev Commun.*, 19, (2009), 24.

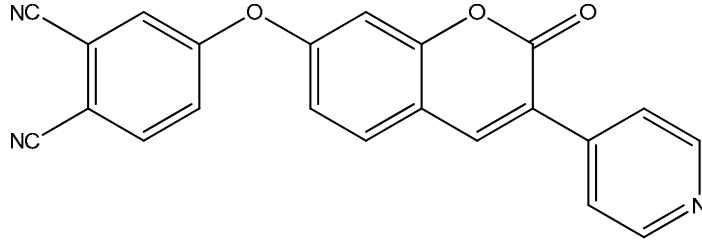
- [93] Hassan, J.; Hathroubi, C.; Gozzi, C.; Lemaire, M.: "Preparation of unsymmetrical biaryls via palladium-catalyzed coupling reaction of aryl halides", *Tetrahedron*, 57, (2001), 7845.
- [94] Hasrat, A.; Pierre, B.; Johan, E.: "Synthesis and properties of C–C conjugated phthalocyanine dimers", *Tetrahedron Letters*, 49, (2008), 7253.
- [95] Kimura, M.; Nakada, K.; Yamaguchi, Y.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N.: "Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II)Phthalocyanine [8]³-arborol", *Chem. Commun.*, (1997), 1215.
- [96] Brevis, M.; Clarkson, G.J.; Goddard, V.; Helliwell, M.; Holder, A.M.; Mckeown, N. B.: "Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, (1998), 1092.
- [97] Paola, V.; Mikko, O.; Vladimir, C.; Alexander, E.; Helge, L.: "Role of a phthalocyanine–fullerene dyad in multilayered organic solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203, (2009), 125.
- [98] Duygu, K.; Mustafa, B.; Ahmet, A.; Ali Rıza, O.; Bekir, S.; Ozer, B.: "Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines", *Polyhedron*, 26, (2007), 5432.
- [99] Ahmet, B.; Cigdem, Y.; Ufuk, Y.; Ersel, O.; Erdogan, T.: "Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes", *Polyhedron*, (2009), *In Press*.
- [100] Li, J.; Diers, J.R.; Seth, J.; Yang, S.I.; Bocian, D.F.; Holten, D.; Lindsey, J.S.: "Synthesis and Properties of Star-Shaped Multiporphyrin Phthalocyanine Light-Harvesting Arrays", *J. Org. Chem.*, 64, (1999), 9090.
- [101] Habibe, C.; Aliye Aslı, E.; Mustafa, B.: "Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin", *Polyhedron*, 27, (2008), 3625.
- [102] Kobayashi, N.; Nakajima, S.; Osa, T.: "Spectroscopic comparison of tetratert-butylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrococyanine Cobalt complexes.", *Inorg. Chim. Acta.*, 210, (1993), 131.

- [103] Camur, M.; Bulut, M.: “The synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines substituted with 7-octyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin moieties”, *Dyes and Pigments*, 77, (2008), 165.
- [104] Esenpınar, A. A.: “Mono Hidroksi-2H-1-benzopiran-2-on Türevi Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005), 120.
- [105] McKeown, N. B.: “Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function” *Cambridge University Pres.* Cambridge. (1998).
- [106] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: “Thin Film Phthalocyanine Chemistry and Technology”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.IV, VCH, Weinheim. (1993).
- [107] Yaser A.; Murat E.; Tanju, C.; Rifat, C.; Ozer, B.: “Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclearcopper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours”, *Sensors and Actuators B*, 123, (2007), 1017.
- [108] Lever, A.B.P.: “The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, (1999), 488.
- [109] Mukhopadhyay, S.; Hogarth, C. A.: “Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films”, *Adv. Mater.*, 6, (1994), 162.
- [110] Altındal, A.; Ozturk, Z. Z.; Dabak, S.; Bekaroglu, O.: “Halogen sensing using thin films of crosswise-substituted phthalocyanines”. *Sens. Actuators B*, 77, (2001), 389.
- [111] 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.
- [112] Thomas, A.L.; *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida. (1990).
- [113] 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.

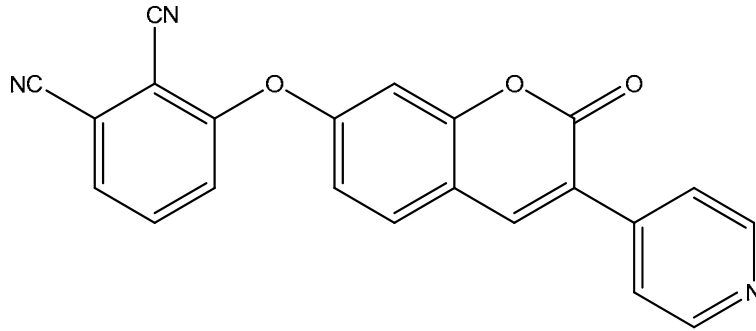
- [114] Henari, F.; Davey, A.; Blau, W.; Haisch, P.; Hanack, M.; “The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, (1999), 331
- [115] Dündar, D.: “Ftalosyaninlerin fotoiletkenlik özelliklerinin incelenmesi ve güneş pili olarak uygulanabilirliğinin araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006), 61.

EKLER

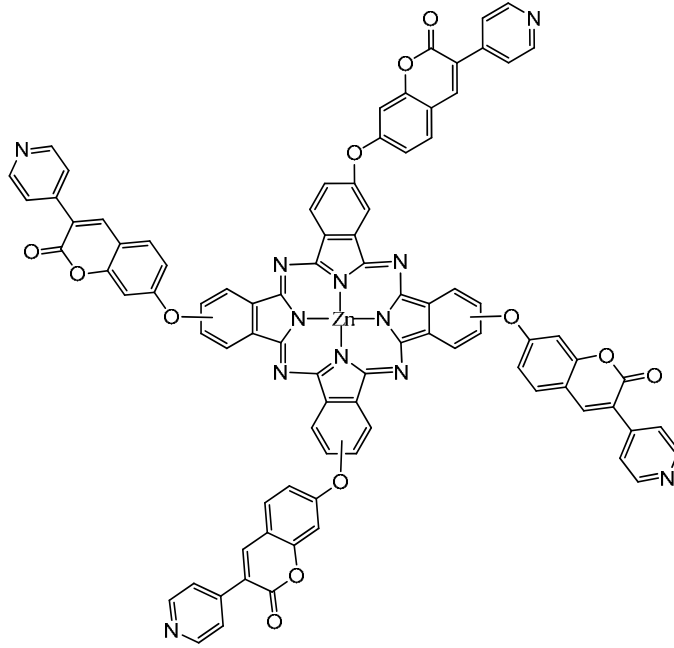
YENİLİK BEYANINDA BELİRTİLEN BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ



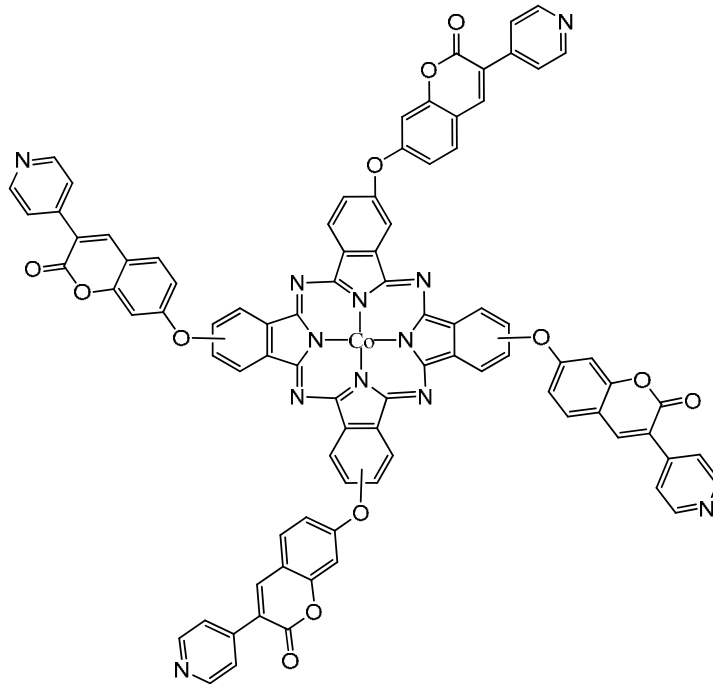
7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (4)



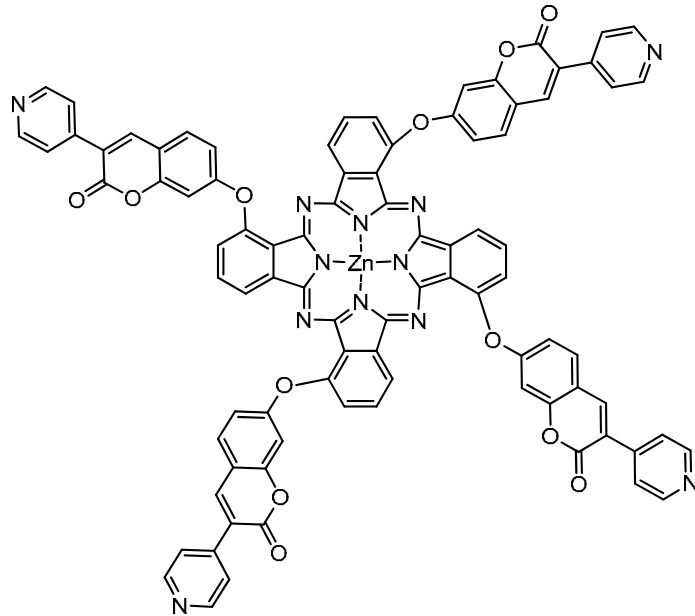
7-(2,3-disiyanofenoksi)-3-(4-piridil)kumarin (5)



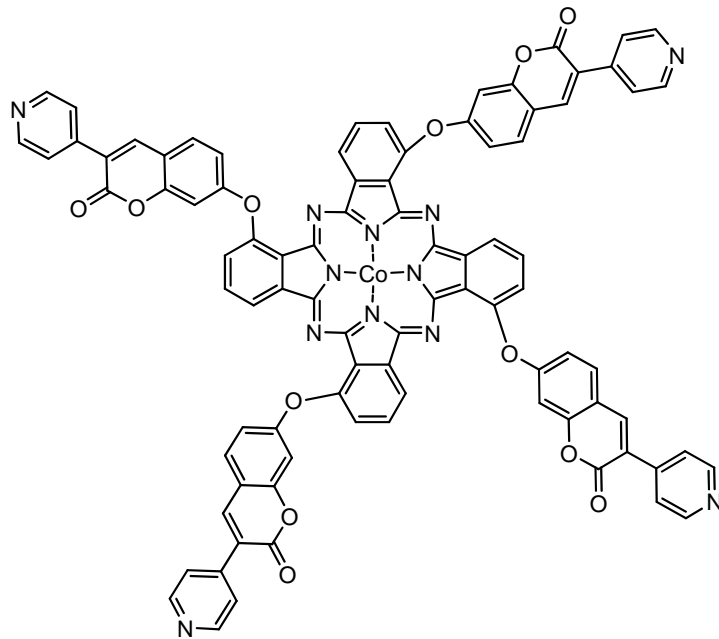
2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin (6)



2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin (7)



1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]çinko ftalosiyenin (8)



1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-okso-3-(4-piridil)kumarin]kobalt ftalosiyenin (9)

ÖZGEÇMİŞ

Elif DURMAZ

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri : Kayseri

Doğum tarihi : 01.01.1985

Yabancı dil : İngilizce

Eğitim Bilgileri

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı (2007 -)

Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü (2003 - 2007)

Kartal Süleyman Demirel Süper Lisesi (1999 - 2002)