



**KUMARİNDİOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Leyla BABALI ÖZEN

Yüksek Lisans Tezi

Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

HAZİRAN-2018

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

**KUMARİNDİOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Leyla BABALI ÖZEN

(121117111)

Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Anorganik

Danışman: Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

HAZİRAN-2018

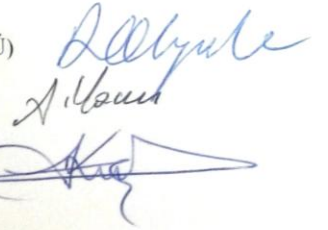
T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUMARİNDİOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
LEYLA BABALI ÖZEN
(121117111)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29 Mayıs 2018
Tezin Savunulduğu Tarih: 19 Haziran 2018

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)
Doç. Dr. Adnan KURT (ADYÜ)



HAZİRAN -2018

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi.

Süstitüe fenilakrilonitril bileşiği TUBİTAK projesi kapsamında (**TUBİTAK Proje No:110T652**) sentezlendiği ve ayrıca F.Ü.-Araştırma Fonunun da (**FÜBAP- FF.14.04.2014**) bu teze sağladığı katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında ilk olarak süstitüe 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)akrilonitril bileşiği sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen akrilonitril bileşiğinden ev tipi mikrodalgada 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarinin bileşiği sentezlendi. Daha sonra elde edilen 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarinin bileşiği ile 4-nitroftalonitril reaksiyona sokularak 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-metilfenil)kumarin bileşiği elde edildi. Son olarak da 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-metilfenil)kumarin bileşiğinden yeni top tipi metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Bu tez çalışmasını bana öneren yakın destek ve ilgilerini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye, benden her türlü manevi ve maddi desteklerini esirgemeyen ve bugüne kadar sabır gösteren aileme, hayat arkadaşım, eşim Furkan'a ve biricik canım oğluma sevgi ve teşekkürlerimle...

Leyla Babali Özen

Elazığ-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanınlar.....	3
2.2. Ftalosiyanınların Yapısı	3
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	4
2.4.1. Fiziksel Özellikleri.....	4
2.4.2. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4.3.1. FT-IR Spektroskopisi.....	5
2.4.3.2. Kütle Spektroskopisi.....	6
2.4.3.3. UV-Vis Spektroskopisi.....	7
2.4.4. Ftalosiyanınlarında Agregasyon.....	8
2.6.2. Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc).....	11
2.7. Ftalosiyanın Çeşitleri.....	13
2.7.1. Subftalosiyanınlar (SubPc).....	13
2.7.2. Süper Ftalosiyanınlar (SüperPc).....	13
2.7.3. Sandiviç Ftalosiyanınlar.....	14
2.7.4. Top Tipi Ftalosiyanınlar.....	15
2.8. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	15
2.8.1. Pigment-Boyar Madde Olarak Kullanımı.....	15
2.8.2. Katalizör Olarak Kullanımı.....	15
2.8.3. Kimyasal Sensör Yapımı.....	16
2.8.4. Moleküler Yarı İletken.....	16
2.8.5. Sıvı Kristal.....	16

	Sayfa No
2.9. Kumarinlerin Yapısı ve Türevleri.....	17
2.10. Kumarin Türevlerinin Sentez Yöntemi.....	19
2.10.1. 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi.....	19
2.10.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi.....	20
2.10.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi.....	20
2.11. Ftalosiyanınlar ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	21
3. MATERYAL VE METOT.....	31
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.3. Spektroskopik Çalışmalar.....	31
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması.....	31
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	31
3.5.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (3) Sentezi.....	31
3.5.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (3) Karakterizasyonu	32
3.5.3. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4) Sentezi.....	34
3.5.4. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4) Karakterizasyonu.....	35
3.5.5. 3-(3-Metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (6) Sentezi.....	37
3.5.5.1. 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (6) Karakterizasyonu.....	38
3.5.6. Metalli Ftalosiyanınların Sentezi.....	40
3.5.6.1. Co- Metalli Ftalosiyanın (7) Sentezi.....	40
3.5.6.1.1. Co- Metalli Ftalosiyanın (7) Karakterizasyonu.....	41
3.5.6.2. Zn- Metalli Ftalosiyanın (8) Sentezi.....	42
3.5.6.2.1. Zn- Metalli Ftalosiyanın (8) Karakterizasyonu.....	42
3.5.6.3. Cu- Metalli Ftalosiyanın (9) Sentezi.....	43
3.5.6.3.1. Cu- Metalli Ftalosiyanın (9) Karakterizasyonu.....	44
3.5.6.4. Ni- Metalli Ftalosiyanın (10) Sentezi.....	45
3.5.6.4.1. Ni- Metalli Ftalosiyanın (10) Karakterizasyonu.....	46
3.5.6.5. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi.....	47
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	57
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÖZET

Yeni mono sübstitüe ftalonitril türevi 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-metilfenil)kumarin (**6**) kuru DMF’de, K_2CO_3 varlığında 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (**5**) ve 4-nitroftalonitrilin nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu ile hazırlandı.

Metalli ftalosiyaninler (**7, 8, 9, 10**) $[Co(Ac)_2.4H_2O, Zn(Ac)_2.2H_2O, Cu(Ac)_2.H_2O, Ni(Ac)_2.4H_2O]$ tuzları 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-metilfenil)kumarin (**6**) ile çözücüsüz ısı tabancası yardımıyla havasız DBU’lu ortamda reaksiyona sokularak ftalosiyanin kompleksleri elde edildi.

Yeni sentezlenmiş bileşiklerin yapıları FT-IR, UV/Vis, 1H - ^{13}C - NMR, APT spektroskopileri ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Kumarin, Toptipi Ftalosiyanin.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COUMARINDIOXY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

A new mono substituted phthalonitrile derivative 6,7-bisphenoxyphthalonitrile-3-(3-methylphenyl)coumarin was prepared by a nucleophilic reaction of 4-nitrophthalonitrile with 6,7-dihydroxy-3-(3-methylphenyl)coumarin in dry DMF in the presence of K_2CO_3 .

The metallophthalocyanin complexes (**7, 8, 9, 10**) were obtained by reacting in the airless DBU medium with the aid of a solventless heat gun.

The structures of the newly synthesized compounds have been confirmed and characterized by FT-IR, UV/VIS, 1H -NMR, ^{13}C - NMR and APT spectrometry.

Key Works: Phthalocyanine, Coumarin, Ball-Type Phthalocyanine.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler	3
Şekil 2.2. Ftalosiyanin (A), Porfirin (B).....	4
Şekil 2.3. 2-Karboksilftalosiyanin çinko (II)'nin kütle spektrumu	7
Şekil 2.4. PcH ₂ ve PcM' nin genel UV/Vis spektrumları	8
Şekil 2.5. Ftalosiyanin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri	10
Şekil 2.6. H ₂ Pc ' nin sentez şeması.....	11
Şekil 2.7. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	12
Şekil 2.8. Subftalosiyanin tipi ftalosiyanin bileşiği.....	13
Şekil 2.9. Süstitüe gruplar içeren süper ftalosiyanin	14
Şekil 2.10. Sandiviç tipi ftalosiyanin bileşiği.....	14
Şekil 2.11. Top tipi ftalosiyanin bileşiği	15
Şekil 2.12. α-piron (1), γ-piron (2), kumarin (3), kromon bileşikleri (4)	17
Şekil 2.13. Bazı dihidroksi kumarin türevleri	18
Şekil 2.14. Dehidrokumarin ve melilotik asit sentezi.....	18
Şekil 2.15. 8,9-dimetil-6a,7,10,10a-tetra-hidrobenzo-α-piron sentezi	18
Şekil 2.16. Kumarin halkasının açılması.....	19
Şekil 2.17. 3-fenil kumarinin yapısı	19
Şekil 2.18. 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi.....	20
Şekil 2.19. Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi.....	20
Şekil 2.20. Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarin sentezi	21
Şekil 2.21. 6,7 ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi	21
Şekil 2.22. Dihidroksikumarin süstitüentli ftalosiyanin türevlerinin sentezi	22
Şekil 2.23. Metin Özer ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikleri..	23
Şekil 2.24. Aysun Bakır'ın yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikleri	24
Şekil 2.25. Selçuk Altun ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikleri	25
Şekil 2.26. Zafer Odabaş ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikleri	26
Şekil 2.27. Ahmet Altındal ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikleri	27

Şekil 3.1. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 3.2. 3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu	33
Şekil 3.3. 3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu	34
Şekil 3.4. 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 3.5. 4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu	36
Şekil 3.6. 4 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu	36
Şekil 3.8. 6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.9. 6 bileşiğinin APT-NMR spektrumu	39
Şekil 3.10. 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	41
Şekil 3.11. 7 bileşiğinin UV/Vis spektrumu	41
Şekil 3.12. 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu	42
Şekil 3.13. 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	43
Şekil 3.15. 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	45
Şekil 3.16. 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 3.18. 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	47

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
L	: Ligand
MS	: Kütle Spektroskopisi
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Non-periferal Süstitüsyon
p	: Periferal Süstitüsyon
PDT	: Fotodinamik Terapi
Pc	: Ftalosiyenin
Ph	: Fenil Grubu
Py.HCl	: Piridinim Hidro Klorür
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler, hem temel bilim hem de uygulamalı bilimsel çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı üzerinde çok çalışmanın yapıldığı ve birçok araştırmacının ilgi alanı içerisine girmiştir [1-3].

Ftalosiyanin ilk olarak 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmasına rağmen bu buluş ilgi görmemiş ve üzerinde çalışma yapılmamıştır. 1927'de bakır içeren ftalosiyanin, piridin içinde 1,2-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün ısıtılmasıyla %23 verimle elde edilmiştir. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd. Şirketinde ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesadüfen demir ftalosiyanin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [1].

Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun 1929-1933 yıllarında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmış ve çeşitli fizikokimyasal ölçümler yardımıyla yapıları doğrulanmıştır [4].

Ftalosiyaninler, hem başlangıç molekülleri üzerinden, hem de ftalosiyanin molekülü üzerinden kolayca türevlendirmelerin yapılabildiği büyük yapıli bileşiklerdir. Ftalosiyanine bağlanan süstitüente bağli olarak hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri değışir. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değıştirmede kullanılan diğeri bir yöntem ise metal tuzlarının değışikliğidir. Ftalosiyaninlere bağlanan her farklı metal ftalosiyaninlere farklı bir özellik katar [5, 6]. Ftalosiyanin moleküllerinin çeşitlendirilmesi aynı zamanda kullanım alanlarını da genişlettiği için ftalosiyaninlerle ilgili binlerce bilimsel çalışma yapılmış ve halen devam etmektedir [7].

Piron halkası ile benzen halkasının reaksiyonu sonucunda meydana gelen benzopiran bileşikleri iki gruba ayrılır. Birincisi benzo- α -piron bileşikleri, diğeri ise benzo- γ -piron bileşikleridir. Bu bileşikler, karbonil grubunun benzopiran halkasındaki konuma göre farklılık gösterirler. Karbonil grubu, halkanın α -pozisyonunda yer alan benzopiran bileşikleri genel olarak kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), karbonil grubunun halkanın γ -

pozisyonunda bulunması halinde benzopiran bileşikleri kromon (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar.

Bu tez kapsamında öncelikle 6,7-dihidroksi-3-(3-metil)fenil)kumarin sentezlendi, ardından 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak kumarin taşıyan ftalonitril bileşiği sentezlendi. Daha sonra farklı tür metal tuzları ile reaksiyona sokularak kumarin süstitüe ftalosiyenin bileşikleri elde edildi.

Elde edilen tüm ftalosiyenin bileşikleri, çöktürme ve yıkama yöntemleri ile ayrılıp saflaştırıldı. Daha sonra sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ^1H - ve ^{13}C -NMR karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

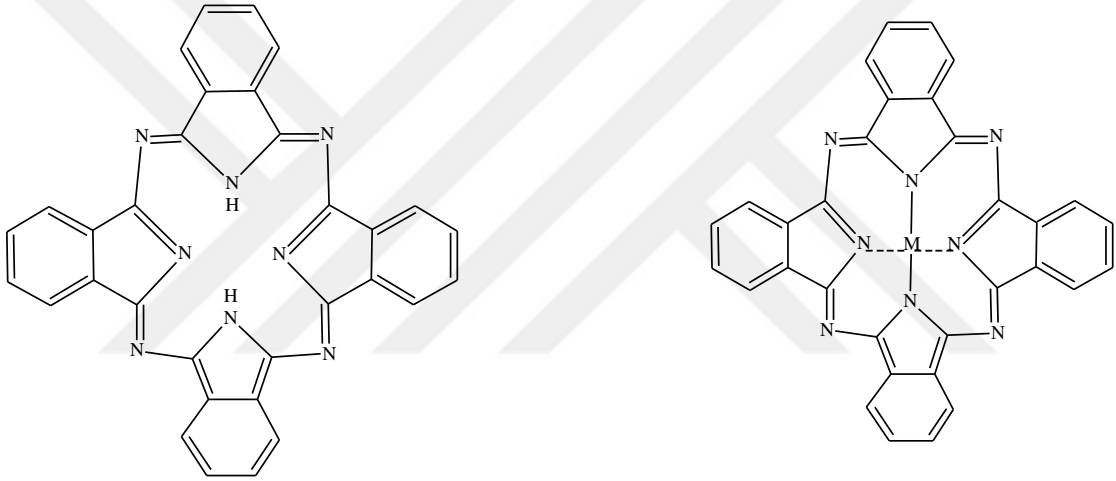


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin (Pc) orijinal adı; Yunancadaki mineral yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden gelmektedir [1].

Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, dört isoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için tetrabenzotetraazaporfirinler olarakta adlandırılırlar.

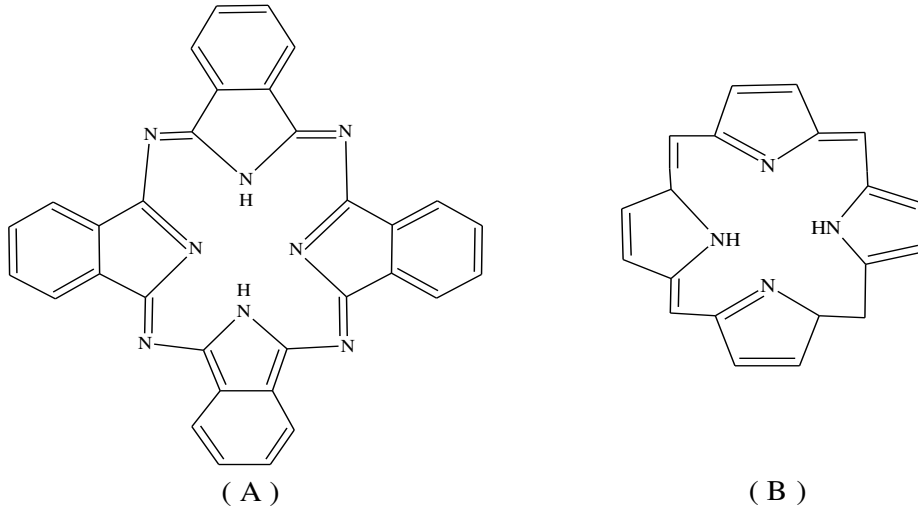


Şekil 2.1. Metallsız ve metalli ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler π -elektronlarınca zengin yapıya sahiptirler. Ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bunun nedeni, ftalosiyanin moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapıları nedeniyle kolayca istif haline gelmeleridir.

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler porfirinlerle benzer yapıdadırlar [8]. Porfirinin yapısı, dört pirol grubunun metil karbonlarının π - konjugasyonu sonucu oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotlarının bir arada tutulması ile oluşmuştur [9]. Ftalosiyanin ve porfirin molekülleri arasındaki fark; dört benzo grubu ile mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [8]. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [10].



Şekil 2.2. Ftalosiyanin (A), Porfirin (B)

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık sağlar. Buna karşılık π - konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [11].

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da sadece “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan kation, ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (CoPc gibi). Ftalosiyanin molekülleri üzerinde 16 tane süstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyanin halkasındaki 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlardaki süstitüentler β -süstitüentler; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlardaki süstitüentler α -süstitüentler olarak adlandırılır [12].

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Fiziksel Özellikleri

Genellikle kristal yapıda olan ftalosiyaninler, süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin iki tip kristal yapıdan (α -yapısı β -yapısı) oluşur. Bu iki tip kristal yapı arasında farklılık, çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık şeklinde sıralanabilir. Bu iki yapıdan β -yapısı,

α -formuna göre daha karardır. Ayrıca bu yapılar X- ışını kırınımı yöntemiyle ayrılabilirler. Ayrıca bu iki yapının dışında bir de X- yapısı vardır [13].

α -yapısı sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Örneğin; derişik sülfirik asit içinde çözülmüş ftalosiyanınin seyreltilmesi sonucu α -yapısı çöker. Bu yapıdan daha kararlı olan β -yapısı ise, sentez sırasında organik çözücü kullanılması sonucu oluşur. α -yapısının yüksek sıcaklıkğa kadar ısıtılması ya da aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilebilir [14]. X- kristal yapısı ise α -formunun öğütölmesiyle elde edilir [15, 16].

2.4.2. Ftalosiyanınlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınler, aromatik *o*-dikarboksilli asitten veya asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilirler. Ayrıca ftalosiyanınin oluşması için, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmalıdır. Aksi takdirde, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt bağli olmadığı durumda, ftalosiyanın sentezi gerçekleşmez.

Ftalosiyanınlerin kimyasal özellikleri, bileşğin merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyanınler, ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirme etkisi ile ürün yüksek verimli olmasını sağlar. Bu nedenden dolayı metal içeren ftalosiyanınlerin ürün verimi, metalsiz ftalosiyanınlere göre daha yüksek olmaktadır [15].

Ftalosiyanınler kolayca sülfolanabilir yapıda oldukları halde, nitrik asitte bozunduğundan nitrolanamazlar. Bu yüzden ftalosiyanınler, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle reaksiyona sokulduğunda, yükseltgenme ürünü olarak ftalimid oluşur [15].

2.4.3. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanınler, görünen ışığı absorplayıcı yapılardır. Bu yüzden, çoğunlukla mavi ve yeşil renktedirler. Yapıları gereği farklı spektroskopik özelliklere sahiptirler [16].

2.4.3.1. FT-IR Spektroskopisi

Ftalosiyanınlerin, FT-IR spektrumlarında bileşik yapısının çok büyük olması sebebiyle çok sayıda pik verirler ve oluşan piklerin karakterizasyonu oldukça güçtür [17,18]. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin, FT-IR spektrumlarını yorumlamak güç olduğu için, bu

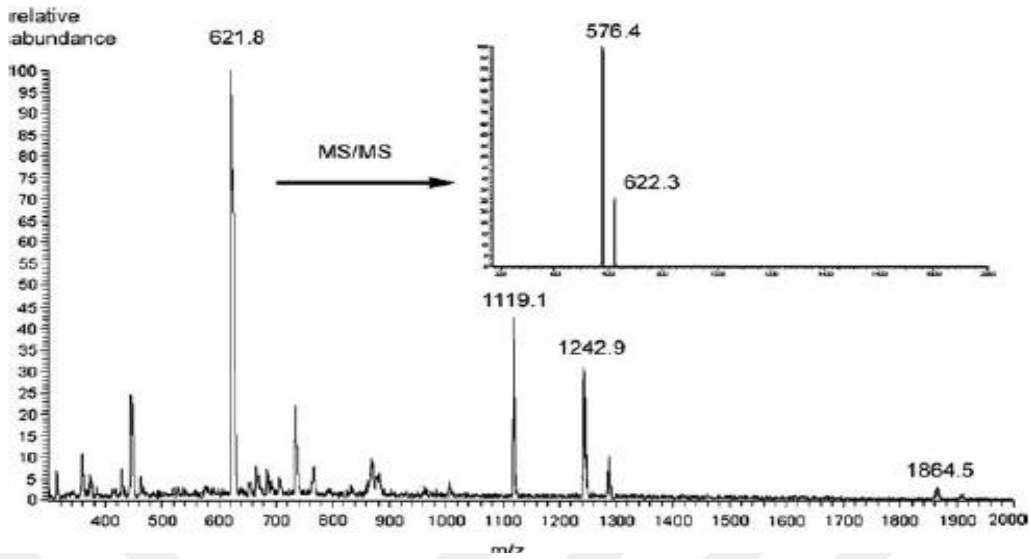
ftalosiyeninleri birbirinden ayırt edilmelerinde aralarında önemli bir fark vardır. Bu önemli fark, ftalosiyenin iç kısmında bulunan –NH titreşimi ile takip edilir. Bu titreşim, metalsiz ftalosiyeninlerin spektrumlarında 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir -NH piki gözlenmesi halinde ayırt edilir. Fakat aynı pik metalli ftalosiyenlerde gözlenmemektedir [19].

İnfrared spekturumları her ne kadar ftalosiyeninlerin yapıları hakkında yeterli bilgi veremese de, ftalosiyeninler üzerinden yapılan reaksiyonlarda fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerin görülebilmesi için önemlidir [20]

2.4.3.2. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi, genel olarak gaz fazındaki numunelerin iyonik yapılarını esas alarak kütle-yük oranlarına göre ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Kütle spektroskopisi ile kompleks bileşiğinin molekül ağırlığı doğrudan tespit edebilmektedir. Analiz için gerekli olan numune miktarı genel olarak miligram cinsinden alınır. Sadece diamanyetik yapıların analizi için kullanılan NMR spektroskopisinin aksine, ayırt etmeksizin bütün ftalosiyeninler için kütle spektroskopisi analizleri uygulanabilmektedir. 1960 yılından 1980’li yıllara kadar, en yaygın kütle spektroskopisi metodu elektron bombardımanı (elektron impact, EI) metodu kullanılmaktaydı; fakat bu metot ılımlı ölçüm koşullarında analiz edilmesi gereken örnekleri analiz edememesi nedeniyle kütle spektroskopisi metodu olarak kullanımı sınırlı kalmıştır [21].

Son yıllarda, ftalosiyenin yapıları gibi büyük halkalı yapılara sahip porifirin türevlerinin analizlerinde özellikle kütle spektroskopisi MALDI-TOFF (matrix-assisted laser desorption ionization; MALDI) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemdeki zorluk, makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin analizinde metal atomunun stabilizasyonu önemli bir sorun teşkil eder. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani olarak değişmesi sonucu, sabit moleküler iyon piklerinin elde edilmesine engel olabilmektedir. [22]. Şekil 2.3 ’de 2-karboksilftalosiyenin çinko(II)’nin kütle spektrumu gösterilmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda ise -COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [23].



Şekil 2.3. 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II)'nin kütle spektrumu

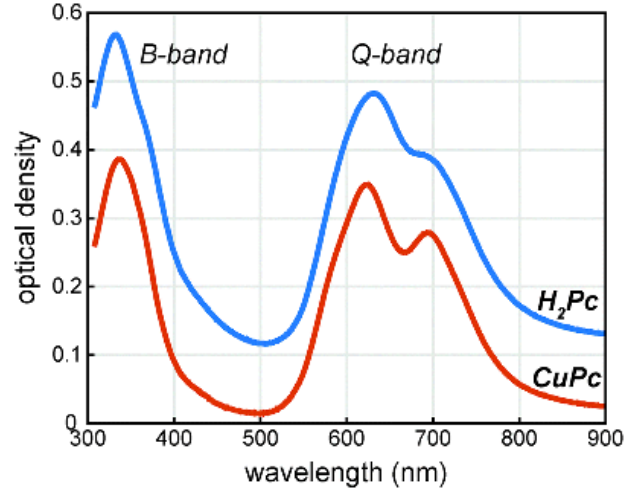
2.4.3.3. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyeninler, π -elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olup, görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler Bu yüzden, ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri gözlemlenir [17]. Bu geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ şeklindedir.

Q bandları 720-500 nm aralığında gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, B bandları ise 420-320 nm aralığında gözlemlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini gösterir [24]. Görünür bölgenin kırmızıya kayan bölgesinin sonlarına doğru Q bandı gözlenirken, maviye kayan kısmında B bandı gözlenir.

Ftalosiyeninlerin metalli ya da metallsiz olduğu, Q bantlarının olduğu bölge aralığına bakılarak anlaşılabilir. Metalli ftalosiyeninler Q bantlarının olduğu bölge aralığında tek bir pik verirken, metallsiz ftalosiyeninlerde ise, moleküler simetriden dolayı ikili pik yarılma şeklinde gözlenir. [25].

PcCu ve H₂Pc'nin UV-Vis spektrumu Şekil 2.4'te görülmektedir. Spektrumda 600-720 nm aralığında Q-bandı gözlenmekte olup şiddetli absorblama gerçekleşmiştir. 320-370 nm arasında ise B bandı olarak adlandırılan absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bu geçişler çözücünün cinsi, konsantrasyonu, metal iyonunun büyüklüğüne göre spektrumda farklılıklar gösterir.



Şekil 2.4. PcH₂ ve PcM' nin genel UV/Vis spektrumları

2.4.4. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkisiyle üst üste istiflenmesi olayına denir. Bu da ftalosiyaninlerin agregasyona uğradığını gösterir. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına etki eden bazı faktörler etkili olur [26, 27]. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Ftalosiyaninin metalli veya metalsiz oluşu

2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Ftalosiyanin moleküllerinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları sebebiyle farklı saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Saflaştırmada kullanılan en yaygın yöntem, süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin süblimasyon yöntemiyle veya derişik sülfirik asit içinde çözüp buzlu suda çöktürme tekniğidir [28]. Bu metotlar sadece yüksek sıcaklığa (550 °C ve üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olan ftalosiyanin bileşiklerine uygulanabilir [29].

Çözücüde çözünebilen metalli ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında ekstraksiyon ve kristallendirme metodları uygulanırken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninlerin

saflaştırılmasında ise sadece su ile yıkama işlemi uygulanır. Sübstitüe ftalosiyaninlerde sübstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşmeler sebebiyle süblimasyon uygun bir yöntem değildir. Sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi yöntemi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan diğer yöntemlerden bazıları şunlardır:

-Jel geçirgenlik yöntemi

-Farklı solventler kullanılarak sürekli çekme yöntemi

-Amino sübstitüe ftalosiyaninleri derişik HCl ile çözüp, seyreltik bazda çöktürme yöntemi. Bu yöntem ile istenmeyen amino safsızlıkları çözünebilir ve sonra tekrardan çökebilir.

-Alümina üzerinden kolon kromatografisi uygulaması yöntemi

-Sübstitüe ftalosiyaninleri çözmeyen çeşitli çözücülerle ve suyla yıkama yöntemi. Çözünmeyen halde bulunan ftalosiyaninleri, çeşitli çözücülerle yıkayarak içerisinde bulunan çözünebilir safsızlıkları bertaraf edilebilir. Ancak bu yöntem pek sağlıklı değildir. Çünkü içerisinde çözünmeyen safsızlıklar bulunabilir.

-Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyaninleri ekstrakte etmek. Bu yöntem ile ftalosiyanin karışımları ve safsızlık içeren ftalosiyaninler birbirinden ayrılabilir. Ayrıca bu yöntem kromatografik yöntemler ile beraber uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilebilir [29].

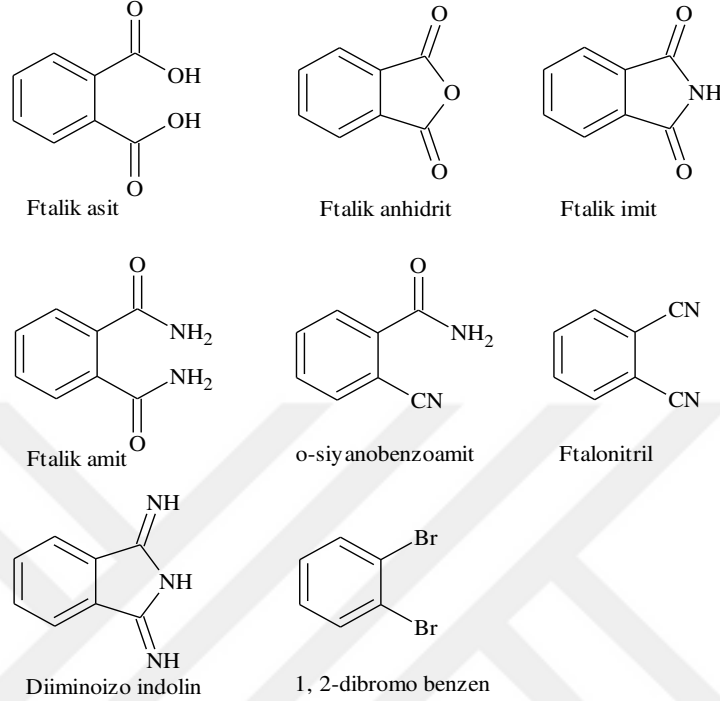
2.6. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları

Ftalosiyanin kompleksleri, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, diiminoizoidindolin ve 1,2-dibromobenzen türevlerinden herhangi biriyle metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde sentezlenebilir [30-33].

Periyodik tablodaki her metalle ftalosiyanin kompleksleri sentezlenebilir Örneğin, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ile herhangi bir metal tuzu kullanılarak, metalli ftalosiyanin türevi elde edilebilir [34].

Metalli ftalosiyaninler (MPc), ayrıca alkali-metalli ftalosiyaninlerden metal değiştirme yöntemiyle de sentezlenebilir. Örneğin dilityum ftalosiyanin (Li_2Pc) değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanin verir. Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyanin çözeltisine hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) oluşur. Ftalosiyanin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri

dikkatli bir şekilde uzaklaştırmaktır. Çeşitli ftalosiyeninler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir. Ftalosiyenin sentezlerinde DBU ve susuz NH_3 gibi bazik katalizörler kullanılarak reaksiyon verimi artırılmaktadır.



Şekil 2.5. Ftalosiyenin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri

Pekçok alanda kullanım alanı bulan ftalosiyeninler, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyano benzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenirler (Şekil 2.5) Ftalosiyenin sentezi için, başlangıç maddesinde orto sübstitüsyon olmalı ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşmasını sağlayan bir düzenlenme olması gerekmektedir [35].

2.6.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc) Sentezi

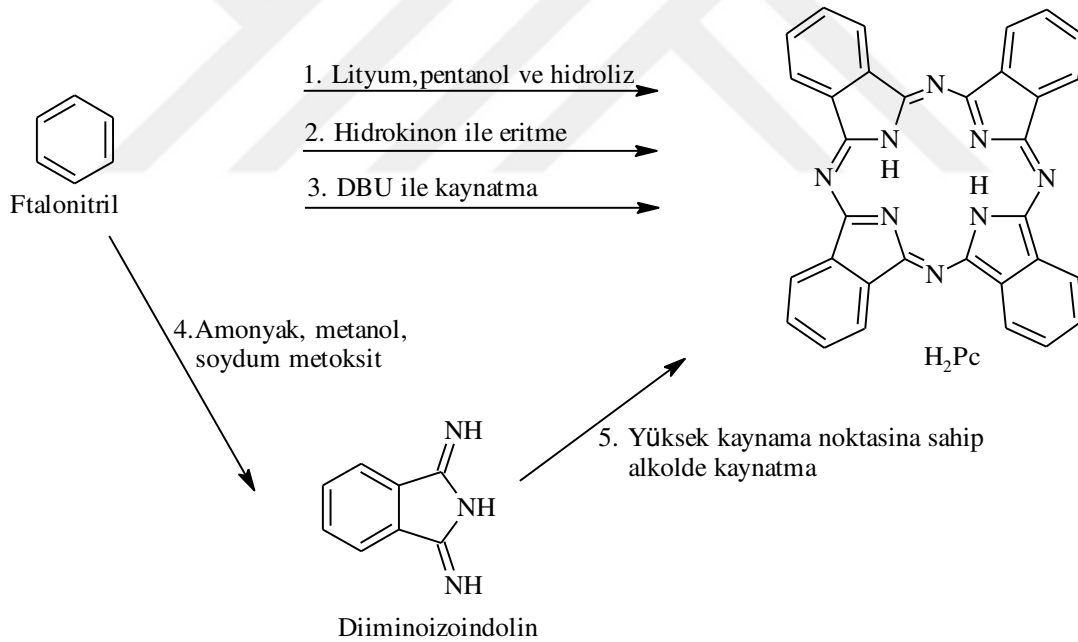
Ftalosiyenin eldesinde genellikle başlangıç maddesi olarak, orto-disübstitüe benzen türevleri kullanılır. Yapılan çalışmaların genelinde metalsiz ftalosiyenin eldesinin çıkış bileşiği olarak 1,2-disiyano benzen (ftalonitril) kullanılmıştır. Ayrıca metalsiz ftalosiyeninlerin birçoğu organik çözücülerde çözünmedikleri için, kaynama noktası yüksek olan aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [36]. Metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemleri aşağıdaki gibidir:

Ftalonitril amonyakla reaksiyona girecek diiminoizindolin elde edilir ve diiminoizindolinin yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatılmasıyla, H₂Pc' yi oluşur (Şekil 2.6).

1) Li₂Pc'nin sulu asit çözeltisinde demetalizasyonu sonucu metalin uzaklaştırılarak H₂Pc hazırlanmasıdır. Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Sb²⁺ gibi merkez atoma sahip ftalosiyeninler, asit ile muamele edildiklerinde merkez iyonun halkadan çıkmasıyla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenir [37].

2) Ftalonitrilin hidrokinon gibi organik indirgeyiciyle ftalonitrilin erime noktasında siklotetramerizasyonu sonucu H₂Pc edilir [36].

3) Ftalonitrilin alkali metal alkolatlardan herhangi biri ya da ftalonitrilin erime noktasında bir çözücü ya da n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan NH₃, DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak ısıtılması sonucunda metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir.

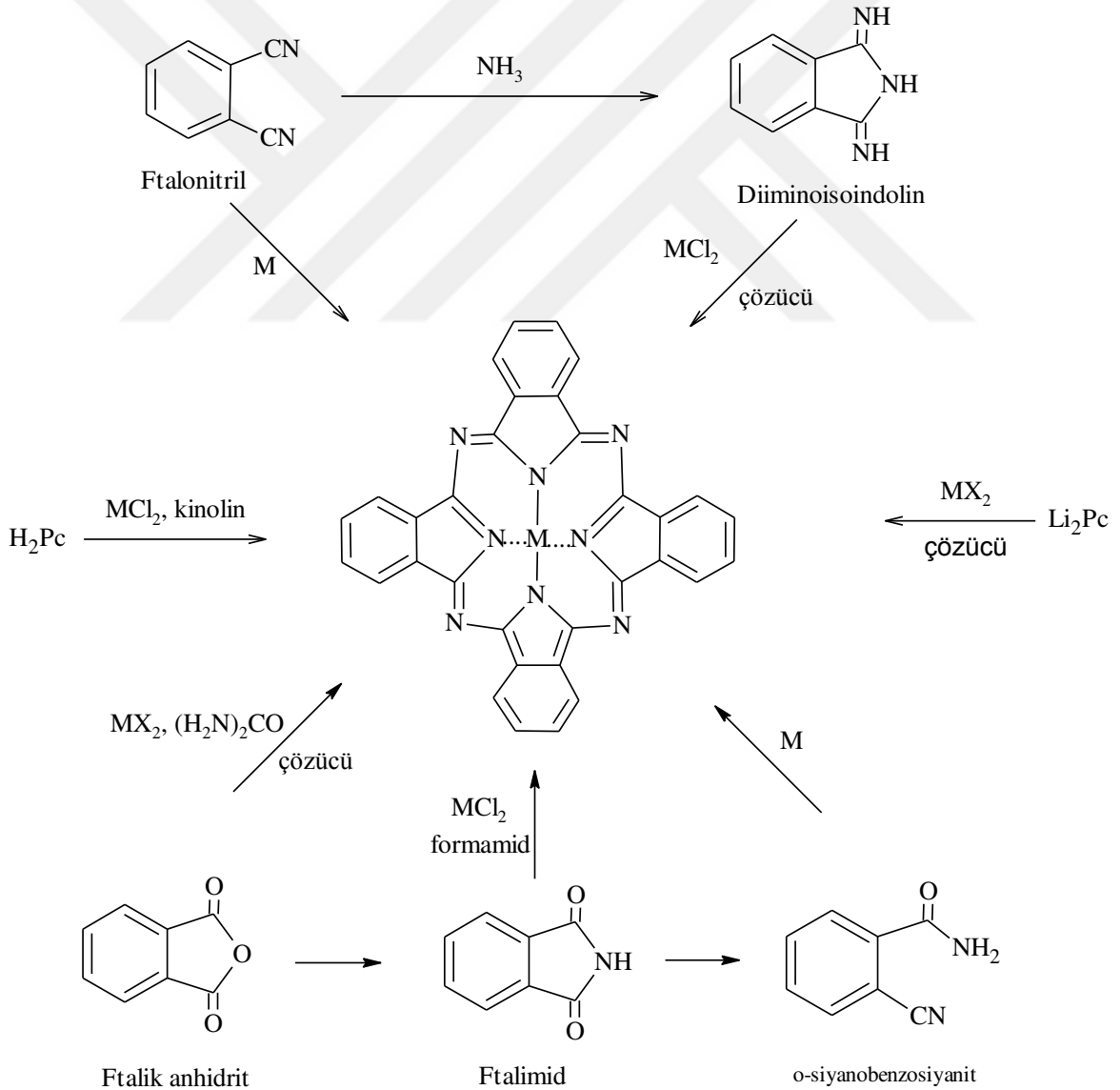


Şekil 2.6. H₂Pc'nin sentez şeması

2.6.2. Metalli Ftalosiyenin Sentezi (MPc)

- Metalli ftalosiyeninler genellikle ftalonitrilde ya da diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu sonucu metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilir.
- Metalli ftalosiyeninler ftalik anhidrit veya ftalimidin metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile muamelesi sonucunda da sentezlenmektedirler.

- c) Metallsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle de MPc oluşur. Metallsiz ftalosiyeninlerin birçok organik çözücüde çözünmediklerinden metallemenin tamamlanması için kaynama noktası yüksek kloronaftalen ya da kinolin gibi çözücülerin kullanılması gerekir.
- d) Li-ftalosiyenin kompleksinin aseton ve etanolde çözündüğü için metalli ftalosiyenin, metal-iyon yer değiştirme reaksiyonuyla kolayca elde edilir.
- e) Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde 3 damla DBU katalizörlüğünde ısı tabancası yardımıyla ısı dağılımı homojen olacak şekilde 150 °C de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 310-350 °C olana kadar devam ettirilmesi sonucu da ftalosiatanın elde edilir.

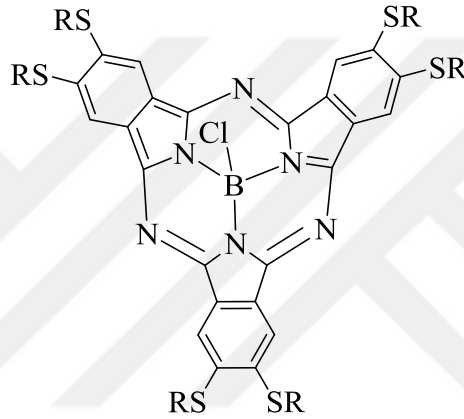


Şekil 2.7. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

2.7. Ftalosiyenin Çeşitleri

2.7.1. Subftalosiyeninler (SubPc)

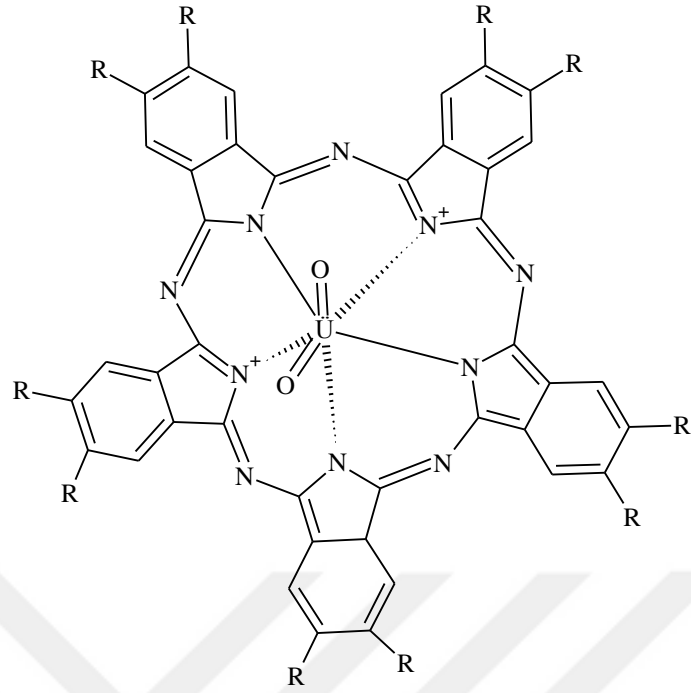
Subftalosiyeninler, ftalonitril ile bortriklorürün reaksiyonu sonucu oluşan mor renkli, düzlemsel olmayan, delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında şiddetli pikler verirler. Bu pikler Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir [38]. Non-lineer optik özellikleri ve yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıqla çalışan cihazların yapımında kullanılmaktadırlar. Optik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra absorban katsayılarının büyük olmasından dolayı parlak renklidirler.



Şekil 2.8. Subftalosiyenin tipi ftalosiyenin bileşiği

2.7.2. Süper Ftalosiyeninler (SüperPc)

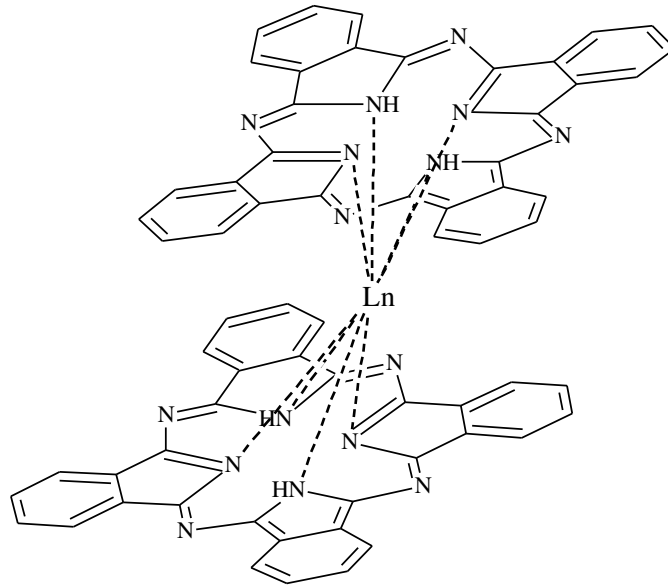
22 π elektron sistemine sahip beş tane halkalı alt birim ihtiva eden süper ftalosiyeninler, susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan elde edilirler. Süper ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında zaman 914 nm’de yoğun bir band, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de tekrar yoğun bir band gözlenir. Süper ftalosiyeninler 914 nm civarında absorpsiyon gösterdikleri için güneş pili ve fotodinamik terapide kullanım alanı bulunmaktadır [39].



Şekil 2.9. Süstitüe gruplar içeren süper ftalosiyanin

2.7.3. Sandiviç Ftalosiyaninler

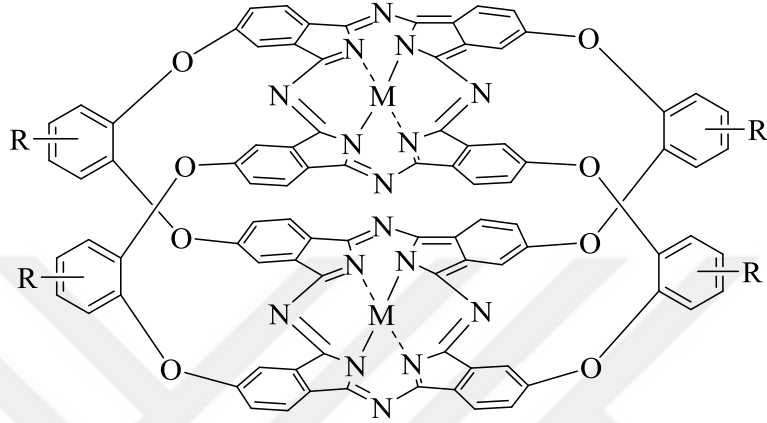
Lantanit (La^{3+}) ve Lutesyum (Lu^{3+}) gibi metal iyon kompleksleri iki ftalosiyanin halkasının bağlanmasıyla oluşan bu kompleksler sandiviç kompleksler olarak adlandırılır [40]. Sandiviç kompleksler, DBU gibi kuvvetli bir baz ortamında, ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesiyle elde edilirler.



Şekil 2.10. Sandiviç tipi ftalosiyanin bileşiği

2.7.4. Top Tipi Ftalosiyaninler

Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde ftalonitril bileşiği, metal tuzu ve 2-3 damla DBU katalizörü ilave edilerek ısı tabancası yardımıyla 150 °C'den başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 350 °C oluncaya kadar devam ettirilmesi sonucu top tipi ftalosiyanin bileşikler elde edilebilir [41].



Şekil 2.11. Top tipi ftalosiyanin bileşiği

2.8. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

İlk zamanlarda sadece boyar madde olarak bilinen ftalosiyaninler, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

2.8.1. Pigment-Boyar Madde Olarak Kullanımı

Ftalosiyaninlerin renk tonu aralığı sadece spektrumun mavi ve yeşil kısmını kapsamasına rağmen, yüksek dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Yeşil ve mavi renkleri sayesinde tekstil dışında, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Günümüz endüstrisinde yoğun talebi karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin yeşil ve mavi boyar madde olarak üretilmi yapılmaktadır [12].

2.8.2. Katalizör Olarak Kullanımı

Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki ayrı sınıfta değerlendirilirler. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre etkinliği daha azdır. Fakat dönüşüm işlemi tamamlandıktan sonra ortamdan rahatlıkla alına bildikleri için endüstriyel işlemlerde daha

çok tercih edilmektedirler. Makro halkalı metalli bileşikler, geçiş metalleri içeren katalizörlerden oluşmaktadır [42]. Metalli ftalosiyeninler çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemler birçok reaksiyon ve reaksiyona giren maddelerden oluşur.

Ftalosiyenin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyenin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

2.8.3. Kimyasal Sensör Yapımı

Organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, çeşitli dimorfik formların kristal yapıları üzerinde belirlenmiştir. Ayrıca bu esnada organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, hazırlanma sırasındaki termotropik (yapının sıvı kristal halde olması) işlemlerden etkilenirler [43]. Ftalosiyeninlerin metal kompleksleri, tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanıldığında, azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [44].

2.8.4. Moleküler Yarı İletken

Saf haldeki ftalosiyeninler, 2 eV'luk bant aralığı olan yalıtkan maddelerdir. Ancak ftalosiyeninler arasındaki π -etkileşimleri nedeniyle küçük kümeleşmeler oluşur. Bu π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına, fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır. Moleküler yarı iletkenler elektronik aletlerin imalatında önemlidir [45].

2.8.5. Sıvı Kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friedrich Reinitzer, kolesterol benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasının olduğunu fark etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü gözlemlemiştir. Reinitzer, bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilen ışığın kristalin özelliklerini

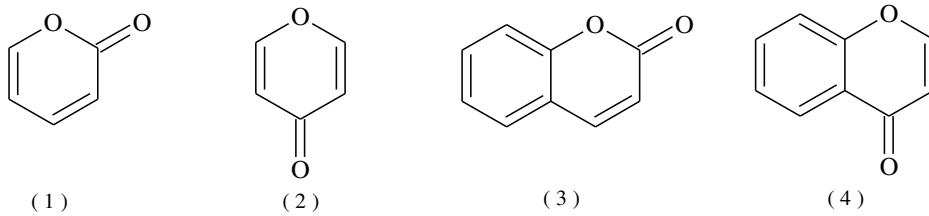
değiştirdiğini fark etmişlerdir. Bu buluşla birlikte sıvı kristal malzemeler, görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu kristaller, aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir [46].

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri ve taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellikler kazandırılabilir. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve ince yapıdadır [47].

Sıvı kristal özellik gösteren maddelerin dijital ürünlerde, havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanım alanları vardır. Sıvı kristal maddelerin çok yönlü kullanılmasının sebebi, tek boyutlu iletken olma özelliğine sahip olmalarındandır [46].

2.9. Kumarinlerin Yapısı ve Türevleri

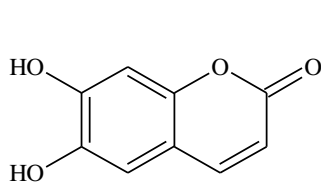
Piron halkasının, benzen halkası ile kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşikler iki ana grup altında incelenir: Bunlardan ilki benzo- α -piron (2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri ise benzo- γ -piron (4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir. Bu bileşikler, benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun konumuna göre farklılık gösterir. Karbonil grubu halkanın α -pozisyonunda bulunursa benzopiran bileşikler kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), karbonil grubu halkanın γ -pozisyonunda bulunursa benzopiran bileşikler kromon (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar.



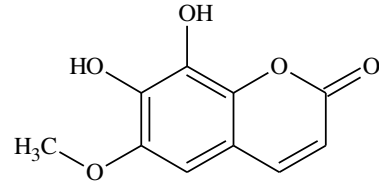
Şekil 2.12. α -piron (1), γ -piron (2), kumarin (3), kromon bileşikler (4)

Kumarin türevlerine bitkilerde tek başlarına veya karışımları halinde yaygın olarak rastlanmaktadır. Bileşik ilk defa 1820 yılında tonka baklası bitkisinden izole edildiği için bitkinin adına dayanılarak “kumarin” adı verilmiştir. Bu tür bileşikler çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle son yıllarda önem kazanmış doğal bileşikler arasında yer almıştır [47].

Günümüze kadar 1000’den fazla kumarin türevi belirlenmiştir [48]. Bugün tonka baklası dışında, yaklaşık 800 cins bitkiden kumarin türevleri elde edilmektedir. Örneğin eskületin (6,7-dihidroksikumarin) ve fraksetin (7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin) gibi doğal bileşikler, bazı bitkilerin çiçeklerinde serbest veya bileşimleri halinde bulunurlar [49].



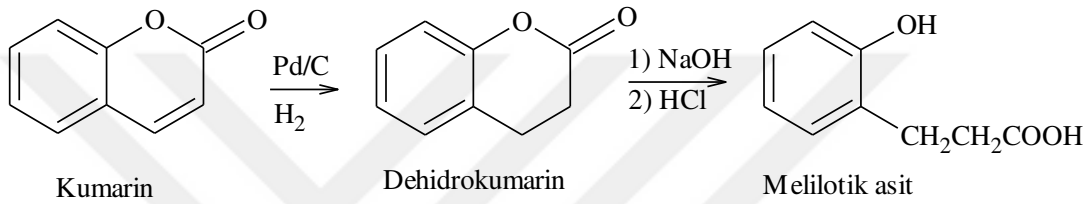
6, 7-dihidroksi kumarin



7, 8-dihidroksi-6-metoksi kumarin

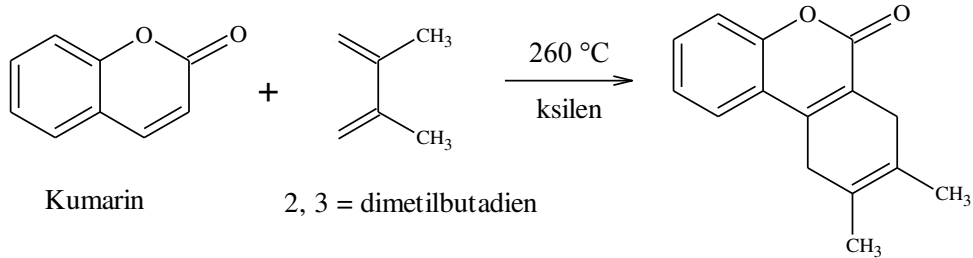
Şekil 2.13. Bazı dihidroksi kumarin türevleri

Kumarin ve türevleri farklı indirgenme bileşikleri kullanılarak dehidrokumarinlere dönüştürülebilir, bunların da hidrolizi sonucu asitler oluşur. Kumarin bileşiğinden bu yöntemle önce dehidrokumarin, hidroliz olması sonucu melilotik asit elde edilir [50].



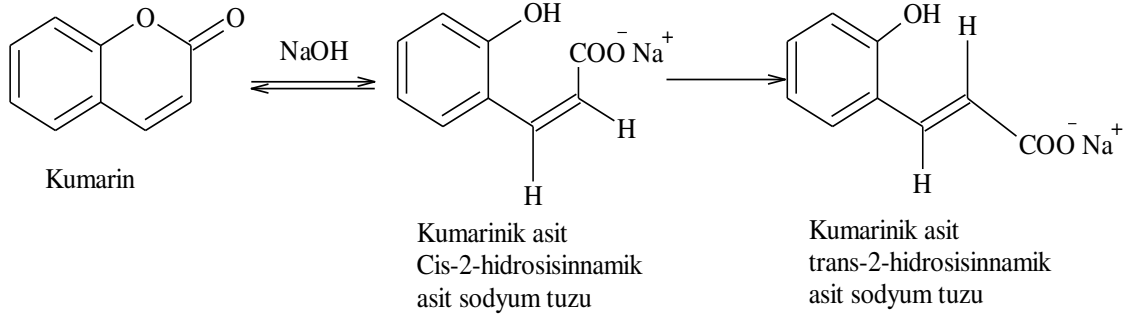
Şekil 2.14. Dehidrokumarin ve melilotik asit sentezi

Piron halkasındaki çift bağ, α,β -doymamış karbonil bileşiklerde olduğu gibi, olefinik karakterdedir. Kumarin, 2,3-dimetilbutadien ile Diels-Alder reaksiyon ürünü vermektedir.



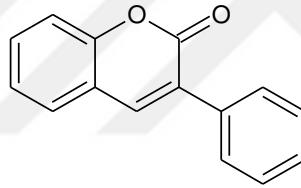
Şekil 2.15. 8,9-dimetil-6a,7,10,10a-tetra-hidrobenzo- α -piron sentezi

o-Hidroksisinnamik asitlerin laktonları olan kumarinler, alkali ile muamele edilirse, asitlenmeyle birlikte kumarinlere dönüşen kumarinik asit tuzlarını oluştururlar. Kumarinik asit bir *cis*-asit yapısına sahiptir ve alkali ile uzun bir müddet muamele edildiğinde kararlı *trans*- asidin tuzuna dönüşür. Bu aside kumarinik asit adı verilir [50].



Şekil 2.16. Kumarin halkasının açılması

Kumarinler hoş kokularından dolayı parfüm sektöründe koku verici olarak kullanılırlar [51]. Kumarinler antimikrobiyal [52] ve antitümör [53] etki gösterirler. Önemli miktarda biyoaktivite göstermesinden dolayı, son yıllarda farmakolojik değeri olan yeni tür kumarin türevleri sentezleri artış göstermiştir [54]. Kumarin iskeletinin 3. pozisyonuna fenil grubu bağlı olan bazı 3-fenilkumarin türevlerinin güçlü antioksidan ve östrojen aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Bu bileşiklerin bir kısmı bitkilerden bir kısmı da sentetik olarak elde edilmektedir [55].



Şekil 2.17. 3-fenil kumarinin yapısı

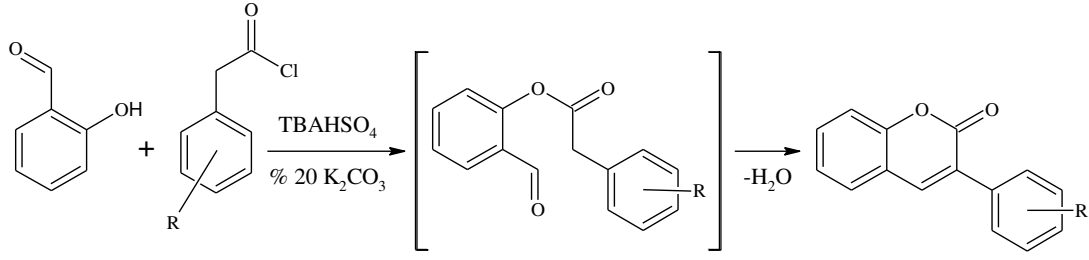
Kumarin renksiz bileşik olmasına rağmen, kumarin halkasına bağlanan sübstitüentler, kumarinleri reklendirmekte ve onlara güçlü floresans özellik kazandırmaktadır [56, 57]. Floresans özellikleri yanında kumarinlerin fosforesans özellikleri ile ilgili çalışmalar da oldukça yaygındır [58, 59].

2.10. Kumarin Türevlerinin Sentez Yöntemi

Kumarinlerin sentezinde birçok yöntem bulunmaktadır bunlardan bir kaçını aşağıda vermek gerekirse;

2.10.1. 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi

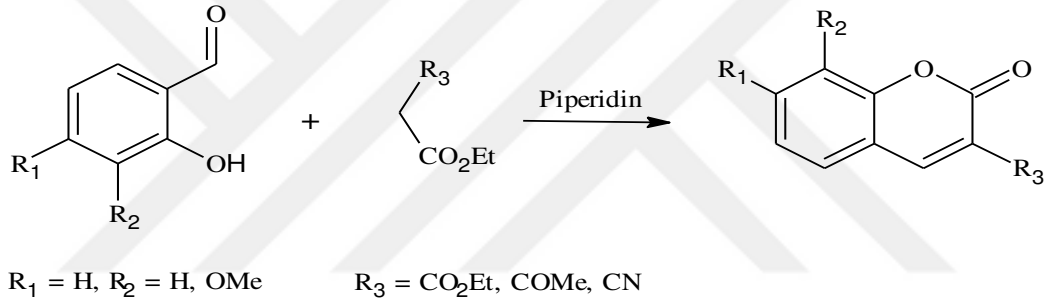
2-Hidroksibenzaldehit ve fenilasetilklörür, diklorometan veya benzen ile %20'lik K_2CO_3 kullanılarak tetrabutil amonyum hidrojen sülfat (TBAHSO_4) varlığında reaksiyona sokularak 3-fenil kumarin sentezlenmektedir [60].



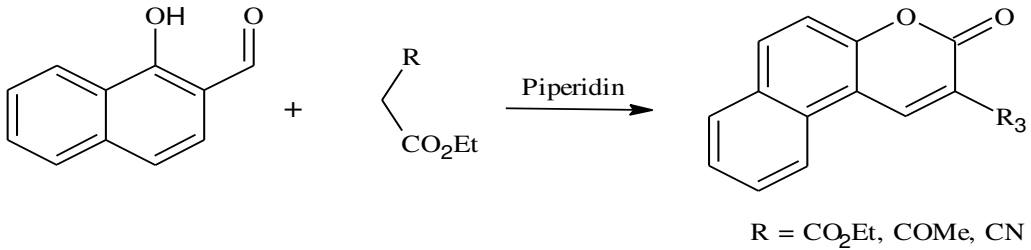
Şekil 2.18. 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi

2.10.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi

2-Hidroksibenzaldehit ve türevlerinin etilasetoasetat ile piritidin veya piperidin gibi organik bazların varlığında alkol çözücüsünde ısıtılması sonucu kumarin bileşikleri sentezlenebilir [61].



veya

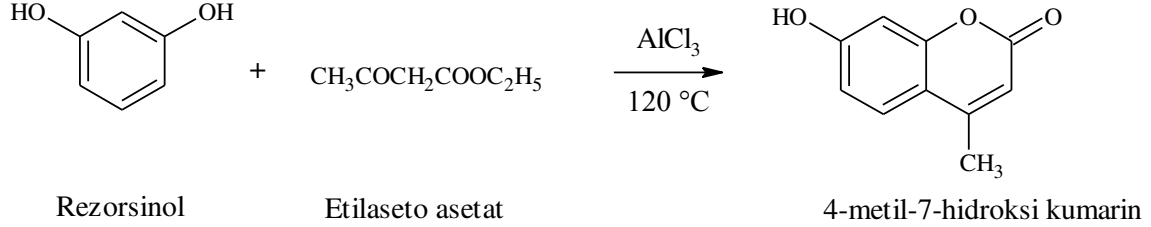


Şekil 2.19. Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi

2.10.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarinlerin sentezi, fenollerin asetoasetik esterlerle AlCl_3 varlığında 100-120 °C de ısıtılması sonucu kumarinler sentezlenebilir. Bu reaksiyonun önemli bir özelliği hem aromatik halkada hem de piron halkasında süstitüent bulunan

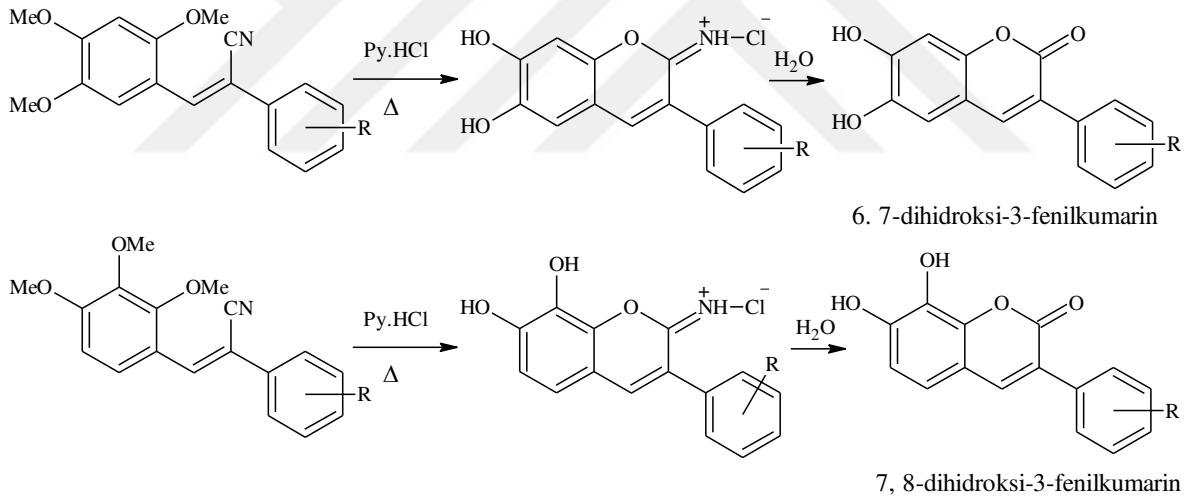
kumarinlerin sentezinin de gerçekleştirilebilmesidir. Kumarin sentezinde AlCl_3 yerine CF_3COOH , POCl_3 gibi asitler de kullanılabilir [62].



Şekil 2.20. Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarin sentezi

2.10.4. 6,7- ve 7,8-Dihidroksi-3-Fenilkumarinlerin Sentezi

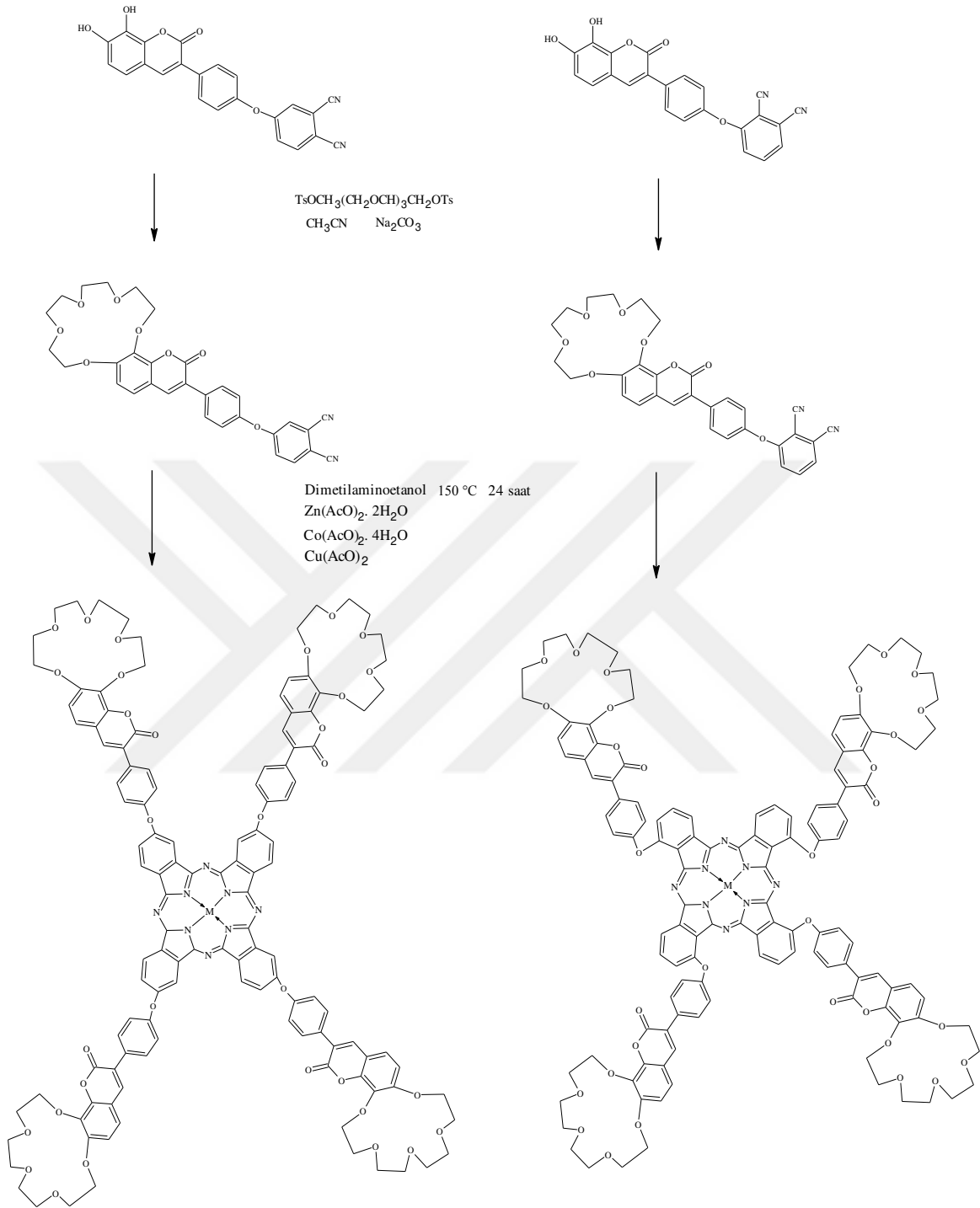
6,7- ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinler, uygun 2-(metoksifenil)-1-fenilakrilonitril bileşiklerinin, Py.HCl ile halkalaşması sonucu hazırlanır [63].



Şekil 2.21. 6,7 ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi

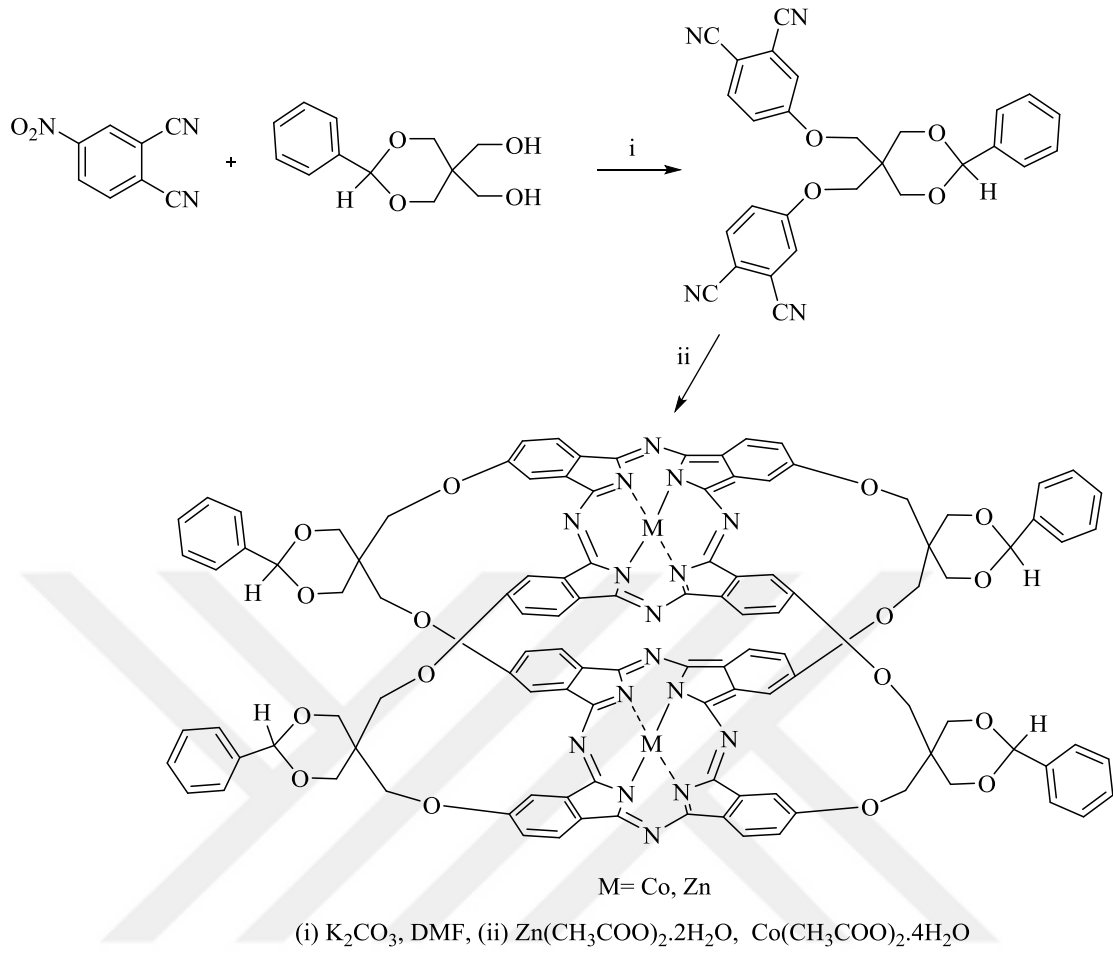
2.11. Ftalosiyanınlar ile İlgili Literatür Çalışmaları

Mustafa Bulut ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, ftalonitrillidihidroksikumarin bileşikler taç eterlerle reaksiyona sokulmuş, ardından metalli ftalosiyanın bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.22). Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [64].



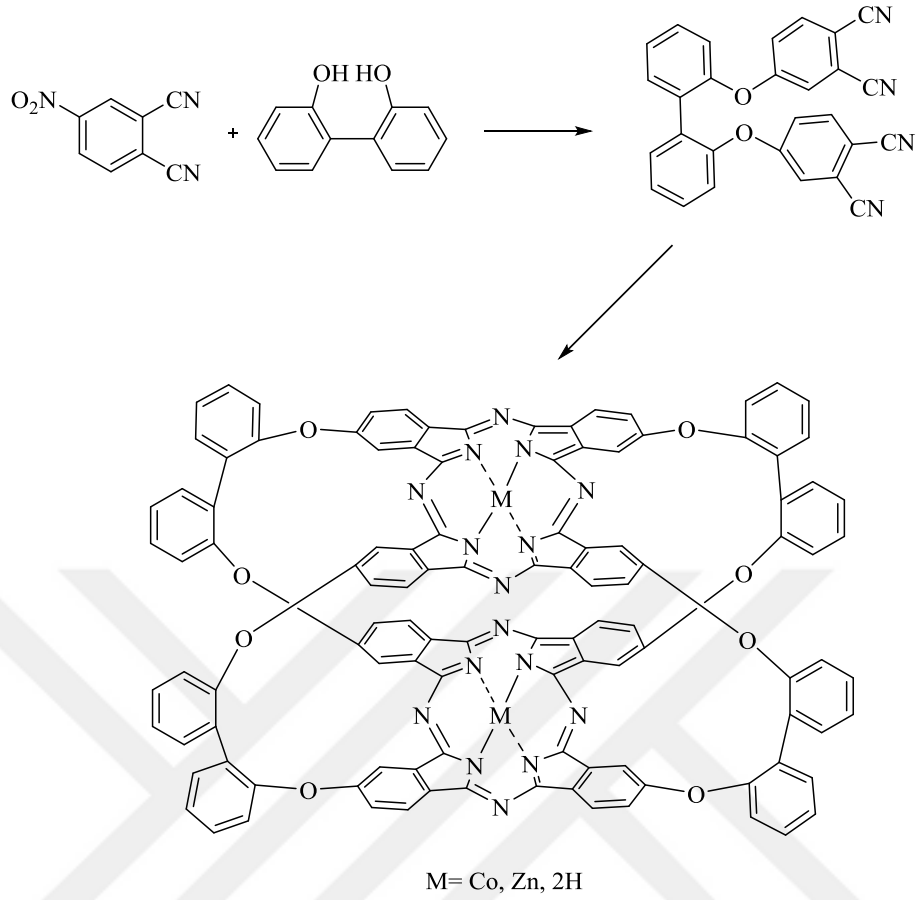
Şekil 2.22. Dihidroksikumarin sübtitüentli ftalosiyanın türevlerinin sentezi

Metin Özer ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada pentaeritritolün dört hidroksi grubundan ikisi mono asetal olarak benzaldehid ile korunduktan sonra 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak metalli ve metallsiz top tipi ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.23) [65].



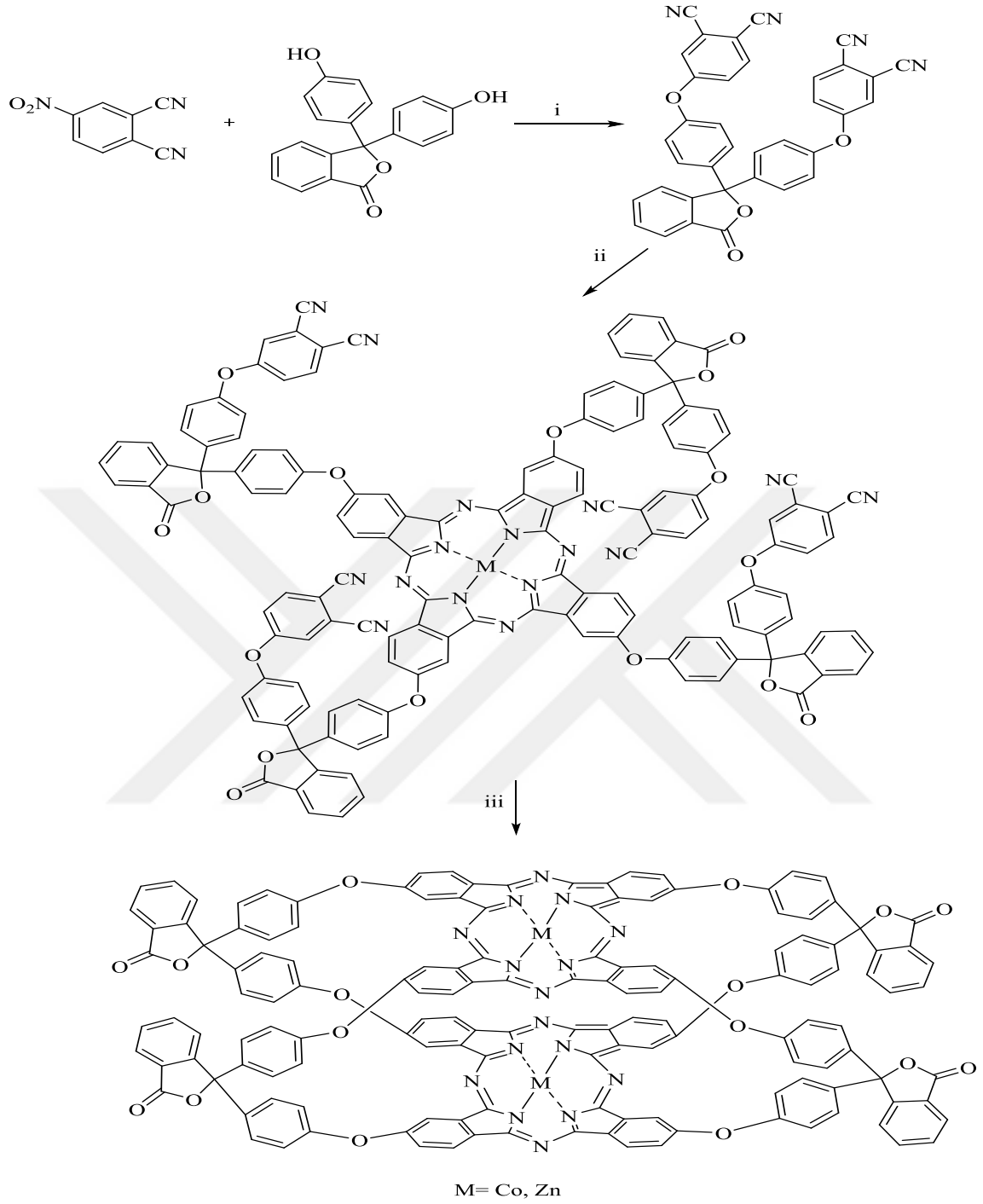
Şekil 2.23. Metin Özer ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanın bileşikleri

Aysun Bakır'ın yapmış olduğu tez çalışmasında 2,2-bifenol ile 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak bunun metalli ve metalsız top tipi ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.24) [41].



Şekil 2.24. Aysun Bakır'ın yapmış olduğu top tipi ftalosiyanin bileşikler

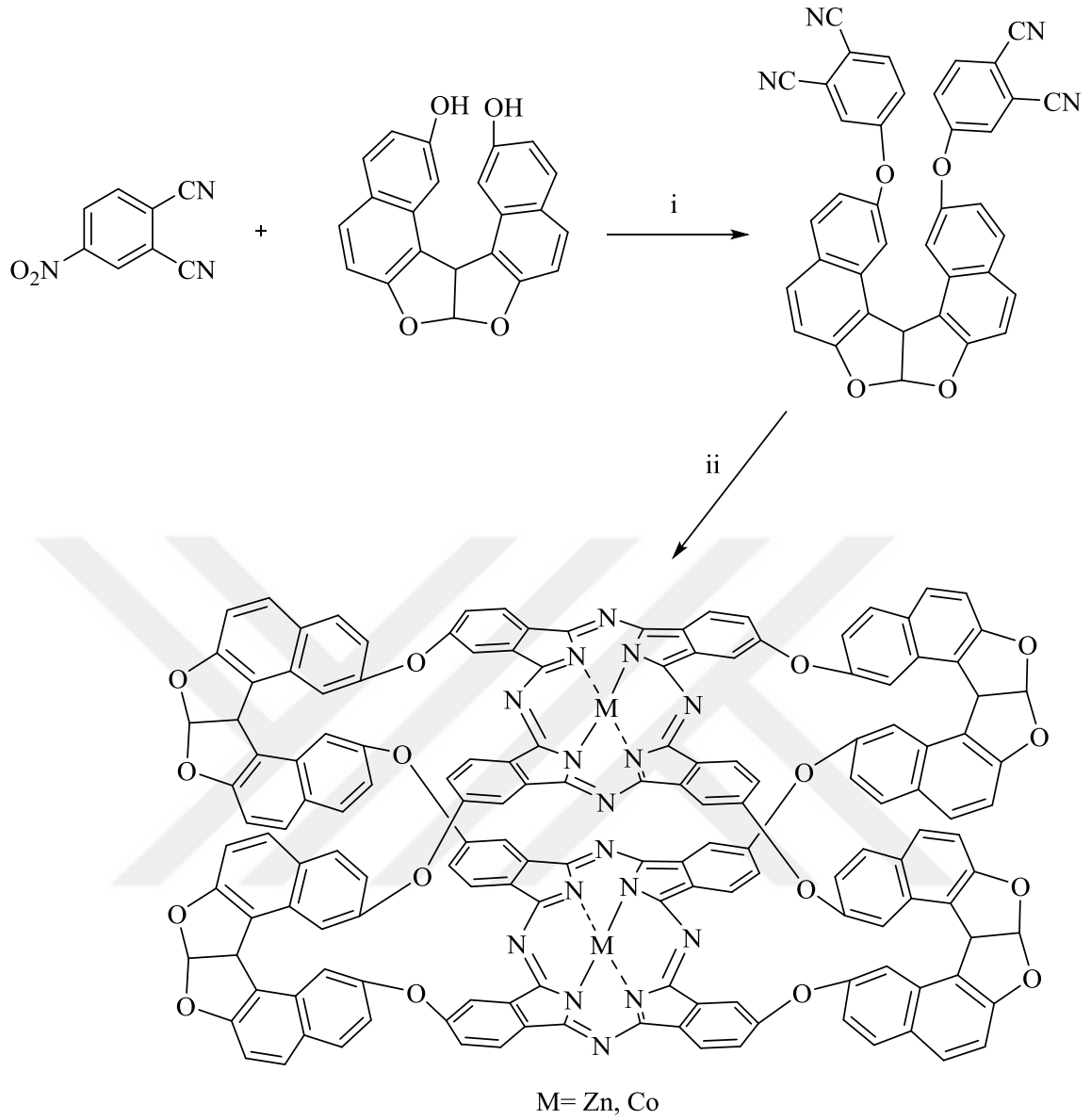
Selçuk Altun ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 320 °C de 5 dk ısıtılması sonucu normal ftalosiyanin bileşikler oluşurken 24 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılması sonucunda ise top tipi ftalosiyanin bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.25) [6].



(i) K_2CO_3 ; N_2 , DMSO, 24 h; (ii) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ or $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; 320 °C, 5 dk;
 (iii) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ or $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; N_2 , DMF, reflaks, 24 saat

Şekil 2.25. Selçuk Altun ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanın bileşikler

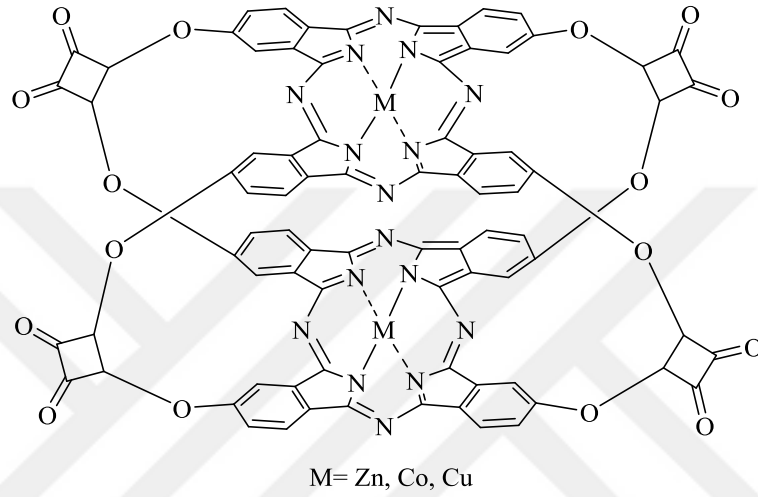
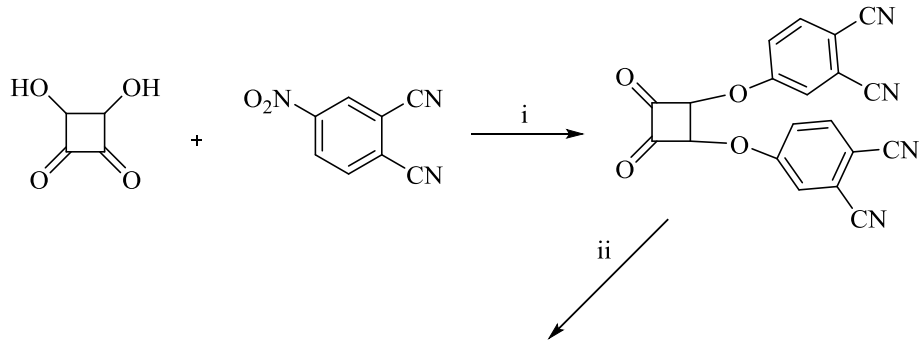
Zafer Odabaş ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada 1a,8b-dihidronafto-[b]naftofuro-[3,2-d]furan-7,10-diil bileşiği ile 4-nitroftalonitril bileşiği ile reaksiyona sokulduktan sonra bunların top tipi ftalosiyanın bileşikler elde edilerek elektrokimyasal ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.26) [5].



i) K_2CO_3 , DMSO ii) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 300 °C, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 280 °C

Şekil 2.26. Zafer Odabaş ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanın bileşikleri

Ahmet Altındal ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada top tipi metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edildikten sonra Lewis temelli korelasyon çalışması yapılmıştır (Şekil 2.27) [66].



(i) K_2CO_3 , DMF, 70 °C; (ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 300 °C

Şekil 2.27. Ahmet Altındal ve arkadaşlarının yapmış olduğu top tipi ftalosiyanın bileşikleri

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2,3,4-trimetoksi-benzaldehit, 3-metilfenilasetonitril, 4-nitroftalonitril, Py.HCl, potasyum karbonat, DBU, Co(Ac)₂.4H₂O, Cu(Ac)₂.H₂O, Zn(Ac)₂.2H₂O, Ni(Ac)₂.4H₂O, Aldrich firmasından THF, DMF, n-hekzan, kloroform, diklormetan, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Reaksiyon balonları, mezür, dönerli buharlaştırıcı, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, geri soğutucu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi kullanılmıştır.

3.3. Spektroskopik Çalışmalar

FT-IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde PERKIN ELMER FT-IR Spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek 4000-400 cm⁻¹ aralığında spektrumları alındı. Ultraviyole spektrumları için T80⁺ UV/Vis Spektrometresi cihazı kullanıldı. NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.

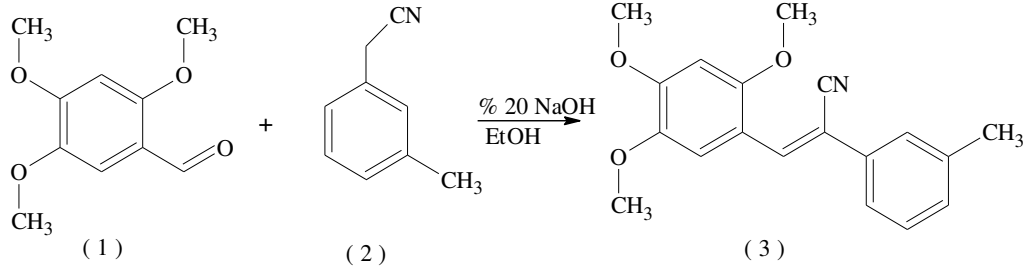
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Dimetilformamid normal destilasyon ile destillendikten sonra P₂O₅'li ortamda destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

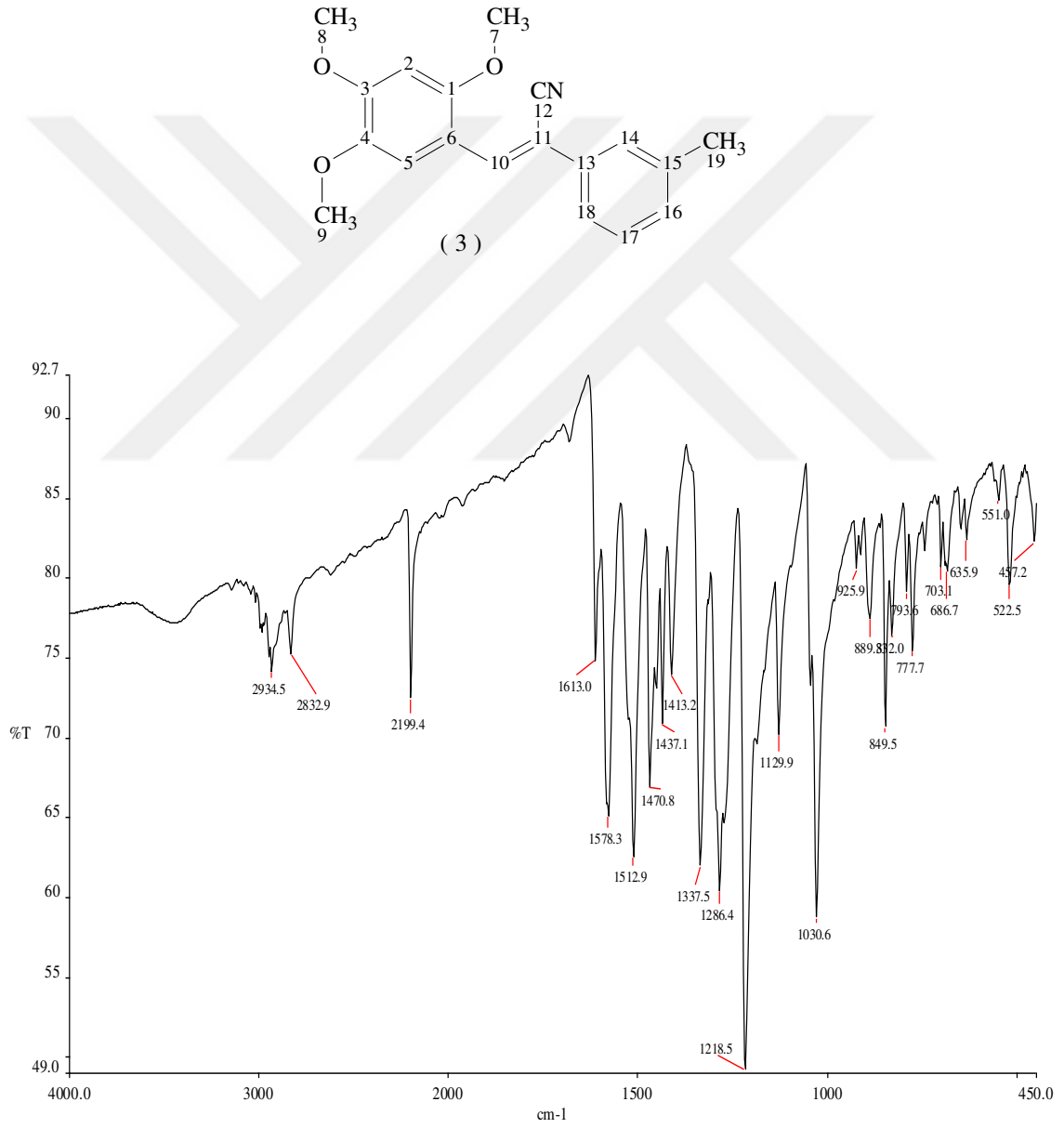
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.5.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (3) Sentezi

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-metilfenilasetonitril (**2**) 0.67 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70 °C'de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20'lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi [63, 67, 68]. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzülde, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.50 g sarı renkli katı ürün (**3**) elde edildi. Verim:% 90. Molekül ağırlığı 309.35 g/mol.

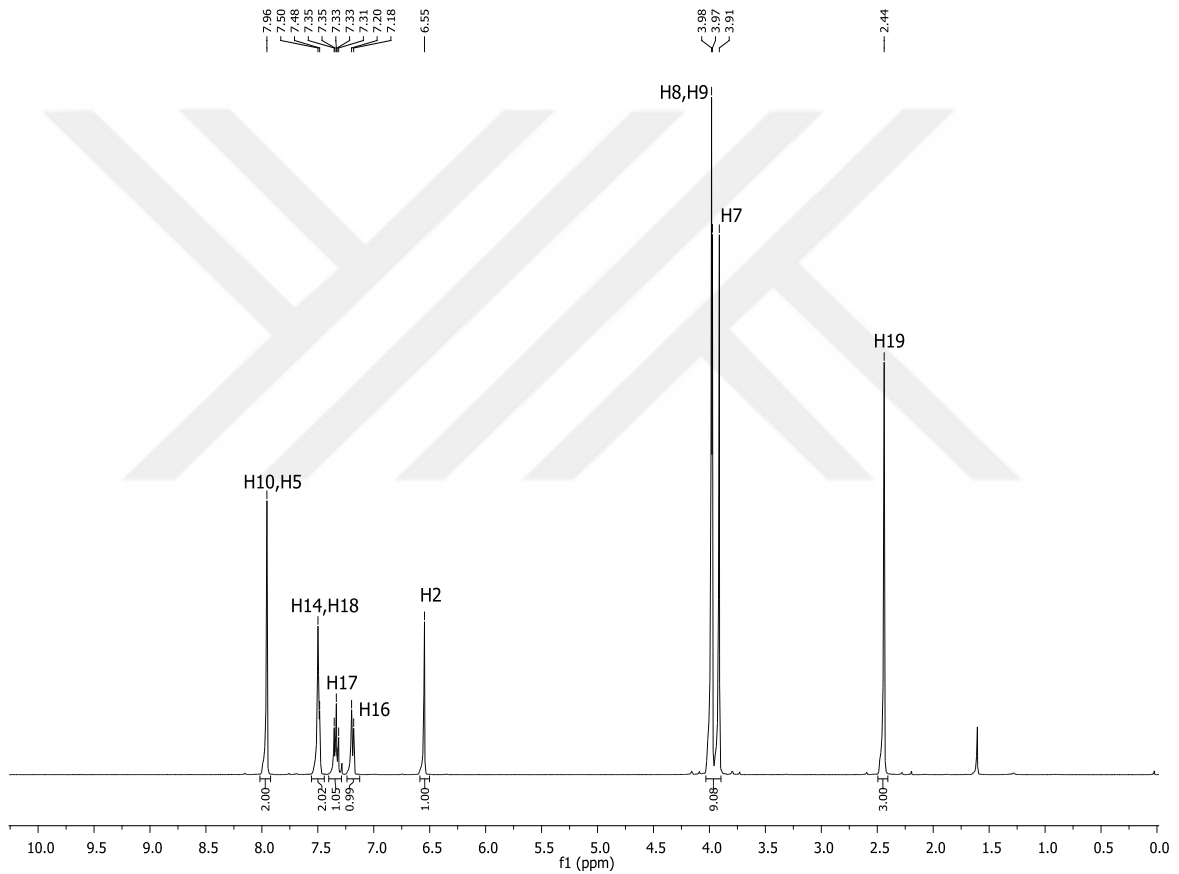


3.5.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (3) Karakterizasyonu



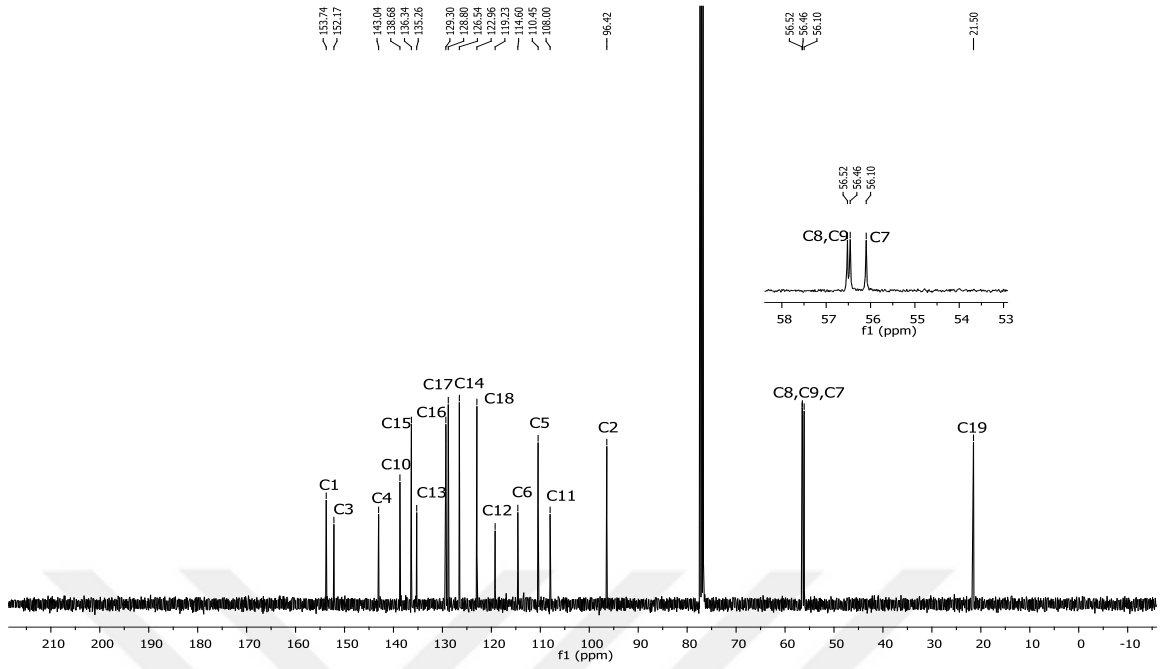
Şekil 3.1. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu

3 bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3014 ve 3043 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2934 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2832 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2199 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1512, 1578 ve 1613 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-metilfenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**3**), 2199 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2. **3** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.44 ppm'deki 3 protonluk pik H^{19} , 3.98, 3.97 ve 3.91 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.55 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.20 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{16} , 7.35 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{17} , 7.50-7.48 ppm'deki 2 protonluk pik H^{14} ve H^{18} , 7.96 ppm'deki 2 protonluk pik H^5 ve H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu gösterir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

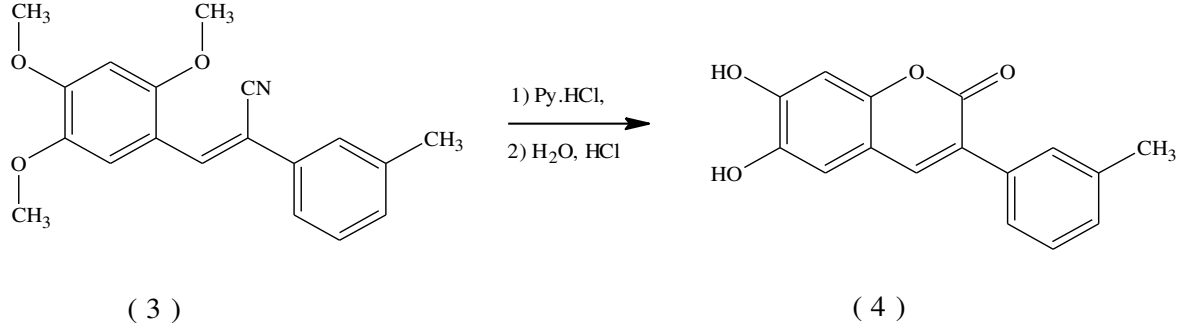


Şekil 3.3. 3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

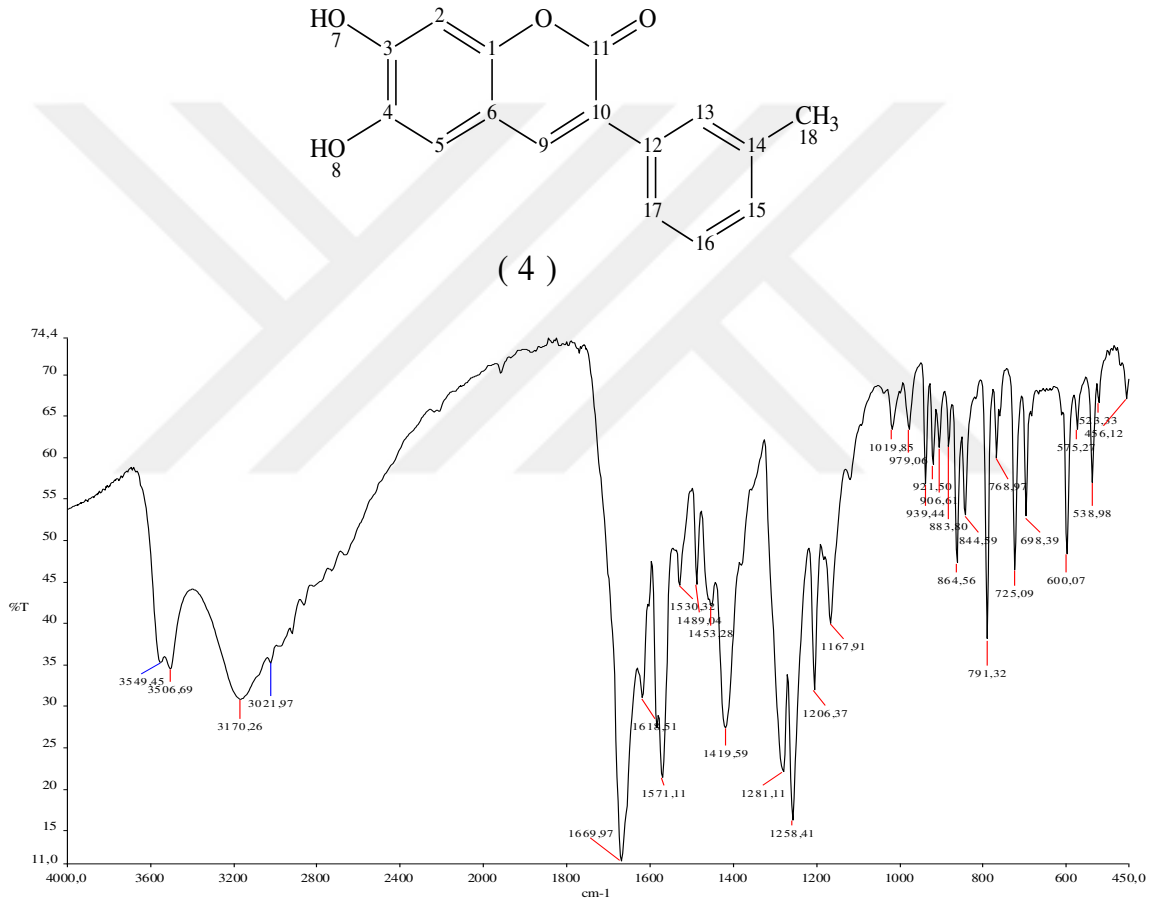
^{13}C -NMR spektrumunda 21.50 ppm'deki pik C^{19} , 56.52, 56.46 ve 56.10 ppm'deki pik C^8 , C^9 ve C^7 , 96.42 ppm'deki pik C^2 , 108.00 ppm'deki pik C^{11} , 110.45 ppm'deki pik C^5 , 114.60 ppm'deki pik C^6 , 119.23 ppm'deki pik C^{12} , 122.96 ppm'deki pik C^{18} , 126.54 ppm'deki pik C^{14} , 128.80 ppm'deki pik C^{17} , 129.30 ppm'deki pik C^{16} , 135.26 ppm'deki pik C^{13} , 136.34 ppm'deki pik C^{15} , 138.68 ppm'deki pik C^{10} , 143.04 ppm'deki pik C^4 , 152.17 ppm'deki pik C^3 ve 153.74 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

3.5.3. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.40 g (1.3 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)-akrilonitril (**3**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra, kumarin asetonla ortamdaki alınıp ve suda çöktürüldü [69]. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.28 g ürün elde edildi (**4**). Verim:%80. Molekül ağırlığı 268.26 g/mol.

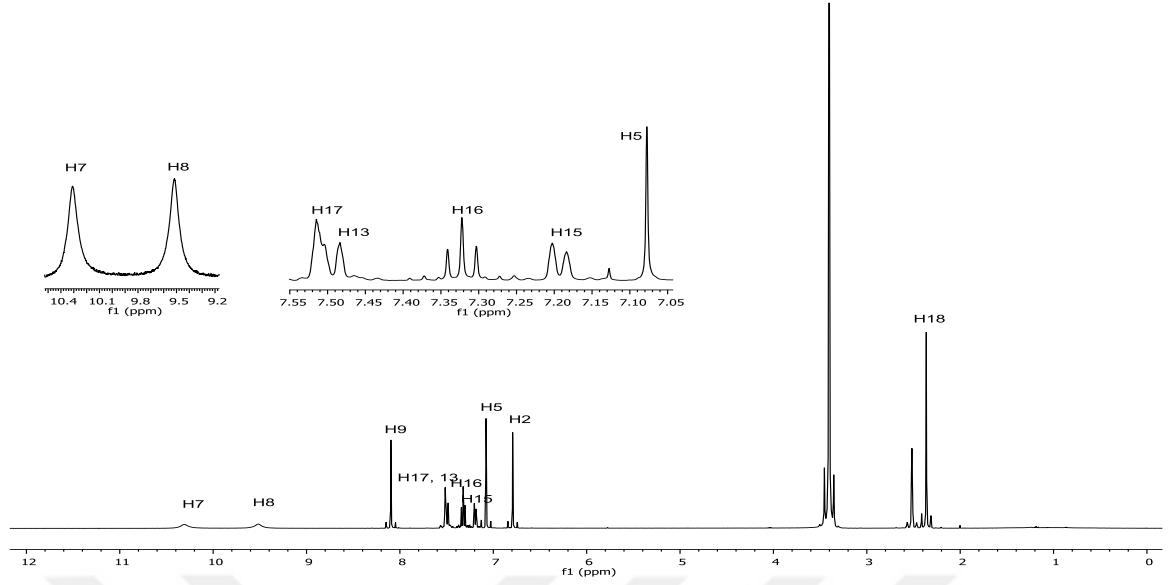


3.5.4. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4) Karakterizasyonu



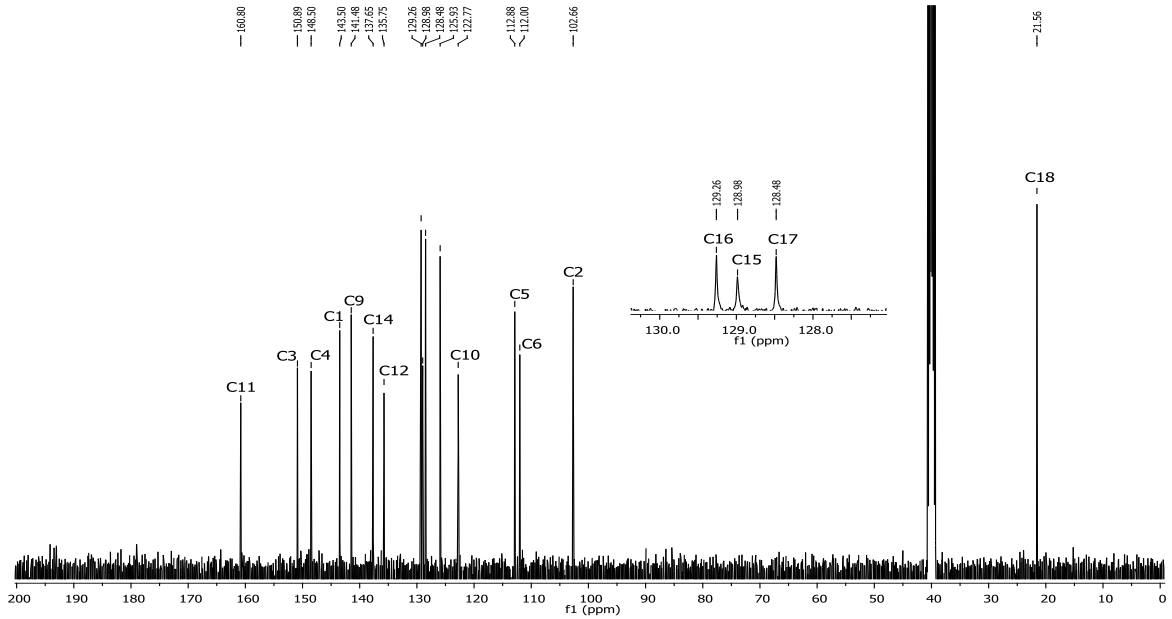
Şekil 3.4. 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu

4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte –OH piki 3506 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1669 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1530, 1571, 1611\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen 2219 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (4), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. 3 bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.5. 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.35 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{18} , 6.78 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.07-7.31 ppm arasındaki pikler sırasıyla H^5 , H^{17} , H^{15} , 7.50 ppm'deki 2 protonluk pik H^{13} ve H^{16} , 8.08 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.49 ve 10.22 ppm'de gözlenen pikler bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (3) aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler $\text{DMSO}-d_6$ ve suyuna aittir.

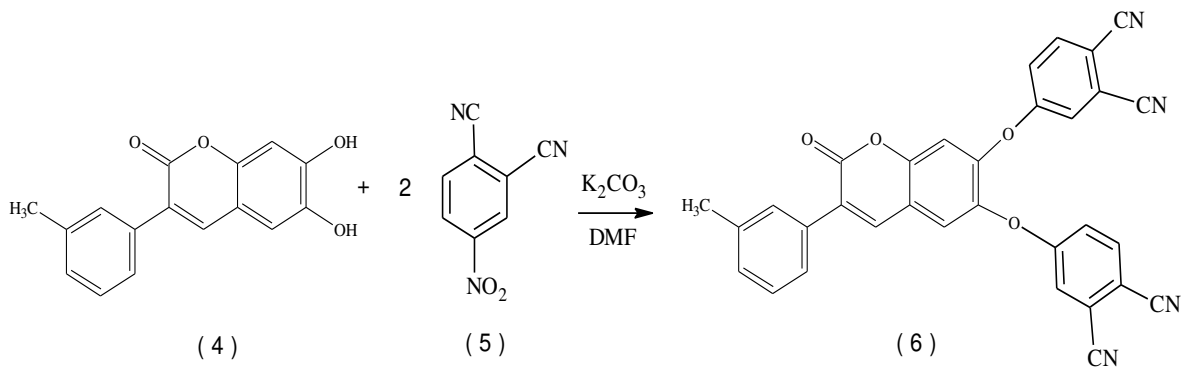


Şekil 3.6. 4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

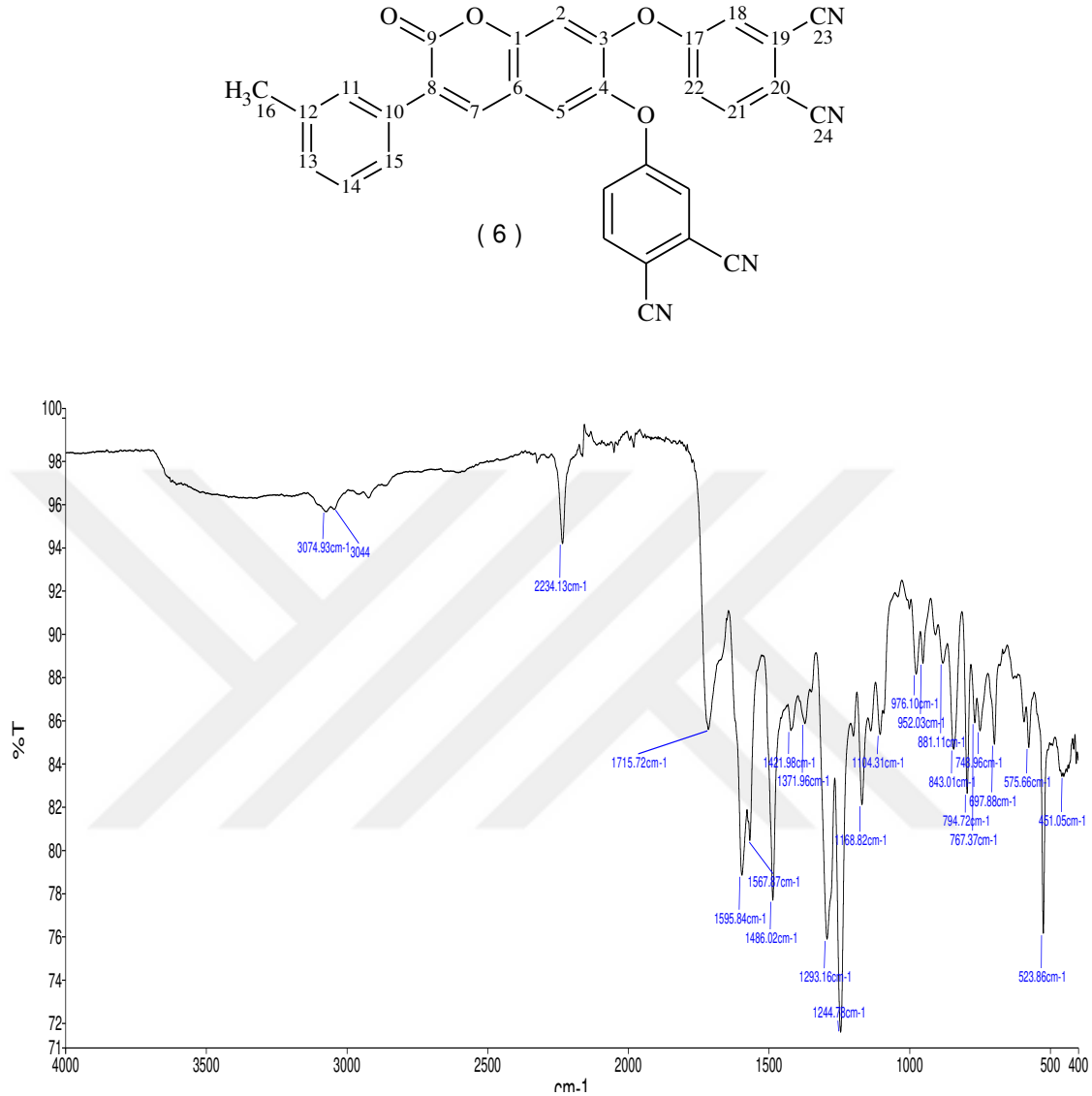
^{13}C -NMR spektrumunda 21.56 ppm'deki pik C^{18} , 102.66 ppm'deki pik C^2 , 112 ppm'deki pik C^6 , 112.88 ppm'deki pik C^5 , 122.77 ppm'deki pik C^{10} , 125.93 ppm'deki pik C^{13} , 128.48 ppm'deki pik C^{17} , 128.98 ppm'deki pik C^{15} , 129.26 ppm'deki pik C^{16} , 135.75 ppm'deki pik C^{12} , 137.65 ppm'deki pik C^{14} , 141.48 ppm'deki pik C^9 , 143.50 ppm'deki pik C^1 , 148.50 ppm'deki pik C^4 , 150.89 ppm'deki pik C^3 ve 160.80 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (3) varolan nitril karbonuna ait 119.23 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.52-56.10 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.80 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO- d_6 'ya aittir.

3.5.5. 3-(3-Metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (6) Sentezi

Argon ortamında 250 mL'lik iki boyunlu bir balona 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarinin (4) 1.0 g (3.72 mmol) ve 4-nitroftalonitril 1.29 g (7.44 mmol) bileşiği DMF'de çözüldü. Üzerine K_2CO_3 1.02 g (7.44 mmol) her 15 dk. da bir azar azar ilave edildi. Ortamın sıcaklığı 50°C olacak şekilde 48 saat boyunca reaksiyona devam edildi. FT-IR spektrumundan nitril piki gözlenmeyince reaksiyon sonlandırıldı. Çözelti 500 mL'lik buzlu suda pH 6'nın altına ve pH 7.5'in üzerine çıkmayacak şekilde kontrollü bir şekilde çöktürülmeye çalışıldı tam çökme olmayınca tuz ilave edilerek tam çökme sağlandı. Süzüldü bol suyla yıkanıp kurutuldu. Kloroformla silika jelde kısa kolon uygulandı. Oluşan ürün 1.0 g. Verim:% 52. Molekül ağırlığı 510.49 g/mol.

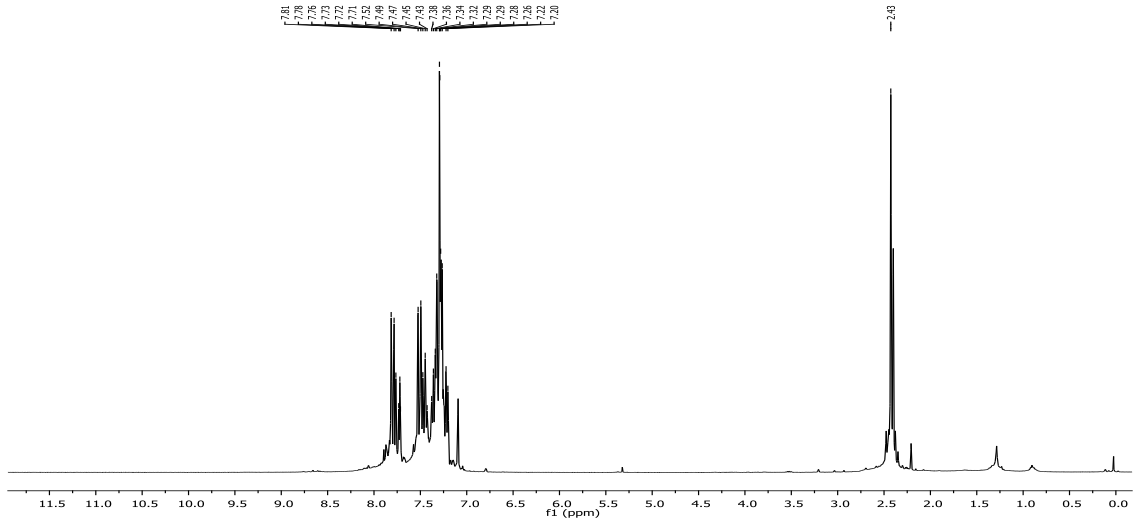


3.5.5.1. 6,7-bisfenoksiftalonitril-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (6) Karakterizasyonu



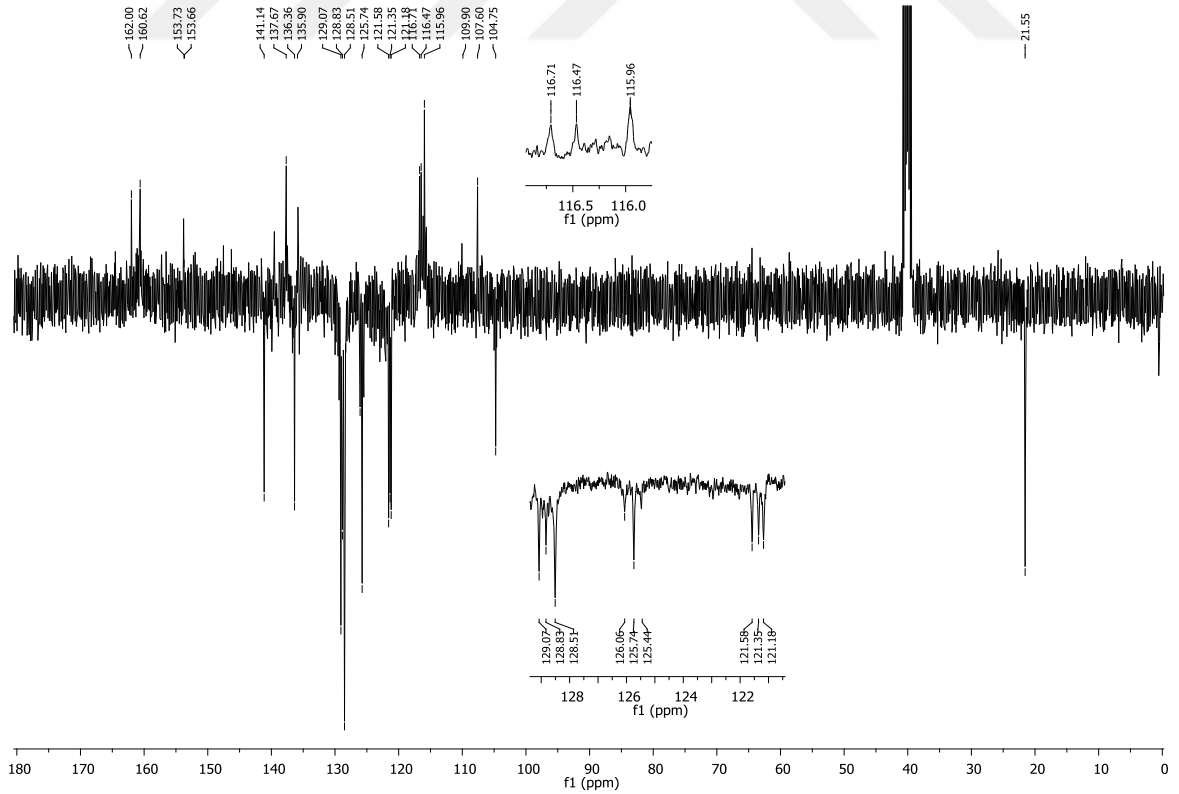
Şekil 3.7. 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu

6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3074 cm⁻¹'de, C≡N'e ait pik 2234 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1715 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1535, 1587 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte -OH piki 3506 cm⁻¹'de, sentezlenen bileşiğin (6), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.8. 6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.35 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{16} , 7.20-7.81 ppm'deki pikler aromatik halka protonları olan H^2 , H^5 , H^7 , H^{11} , H^{13} , H^{15} , H^{18} , H^{21} ve H^{22} 'e aittir. Kumarin bileşiğinde (4) aromatik halkaya bağlı 9.49 ve 10.24 ppm de gözlenen hidroksi protonlarının gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



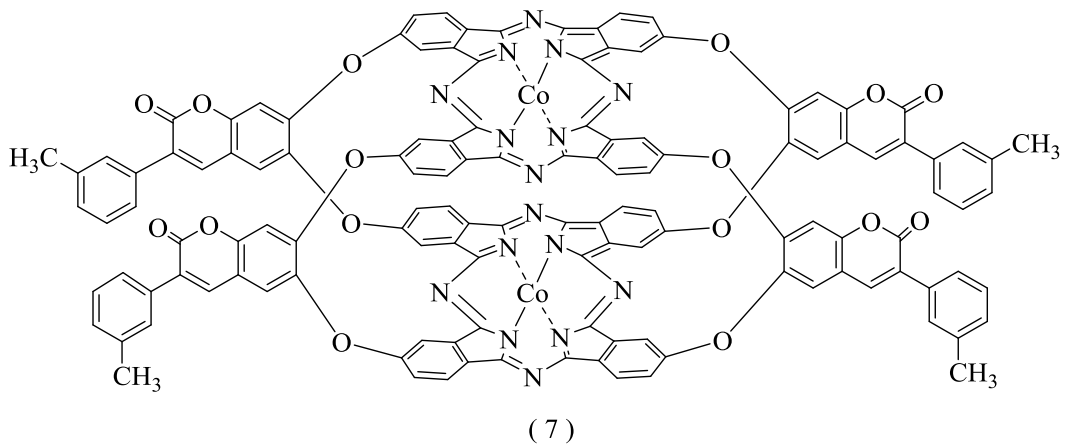
Şekil 3.9. 6 bileşiğinin APT-NMR spektrumu

APT NMR spektrumunda 21.55 ppm'deki pik C¹⁶, 107.60 ppm'deki pik C^{19, 20}, 110.06 ppm'deki pik C⁶, 116.47 ppm'deki pik C¹⁴, 116.71 ppm'deki pik C²³, 121.18 ppm'deki pik C⁵, 121.35 ppm'deki pik C², 121.58 ppm'deki pik C⁸, 125.50 ppm'deki pik, ²², 125.74 ppm'deki pik C¹¹, 126.06 ppm'deki pik C¹⁸, 128.51 ppm'deki pik C¹⁵, 128.83 ppm'deki pik C¹³, 129.07 ppm'deki pik C¹⁴, 135.82 ppm'deki pik C¹⁰, 136.36 ppm'deki pik C²¹, 137.67 ppm'deki pik C¹², 139.53 ppm'deki pik C¹, 141.14 ppm'deki pik C⁷, 153.78 ppm'deki pik C³, 153.80 ppm'deki pik C⁴, 160.62 ppm'deki pik C⁹, 162.00 ppm'deki pik C¹⁷, e aittir.

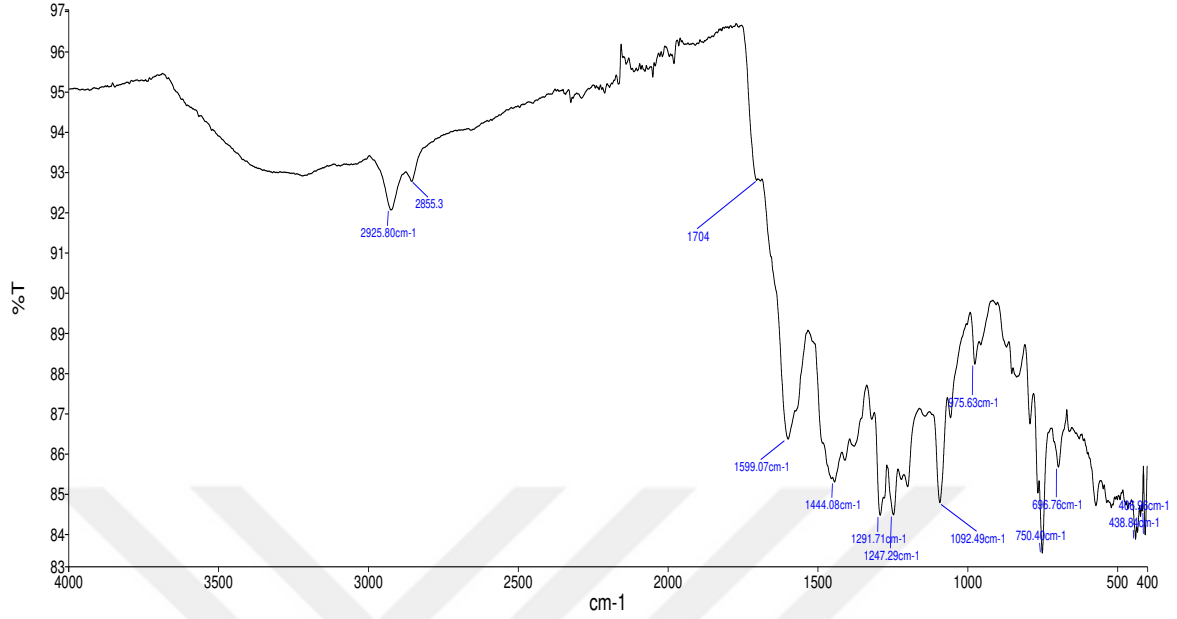
3.5.6. Metalli Ftalosiyanın Sentezi

3.5.6.1. Co- Metalli Ftalosiyanın (7) Sentezi

Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde 0.2 g (0.39 mmol) 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril, 0.19 g (0.78 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O (249.08 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 150 °C de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 310 °C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşili renkli maddeyi almak için içerisine 15 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü (0.1 g, verim %12.5, C₁₂₈H₆₄N₁₆O₁₆Co₂). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 2199.88 g/mol dur.

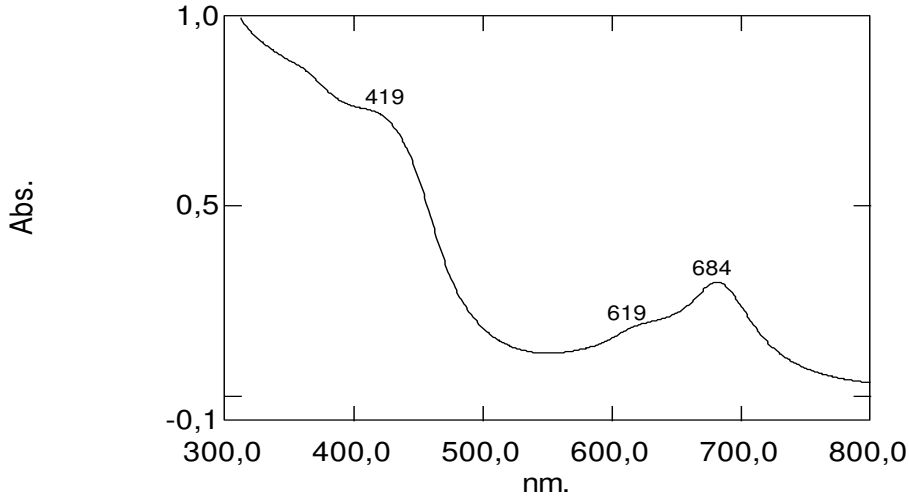


3.5.6.1.1. Co- Metalli Ftalosiyanin (7) Karakterizasyonu



Şekil 3.10. 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu

7 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2925 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'ye ait pik 1704 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1599 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1247 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 6 bileşiğinde gözlenen 2234 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (7), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.

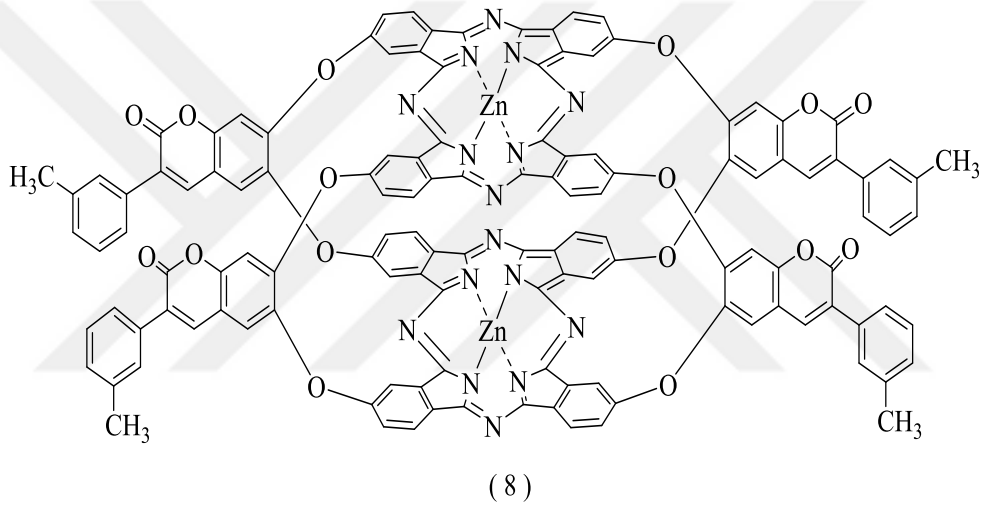


Şekil 3.11. 7 bileşiğinin UV/Vis spektrumu

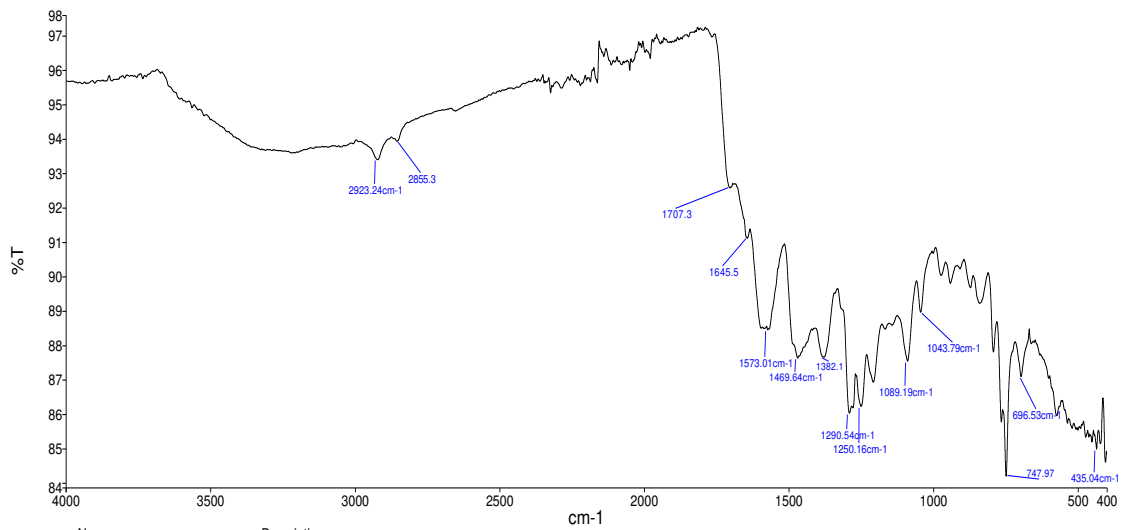
7 bileşiğinin DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 684 nm 'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 419 nm 'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 619 nm 'de omuz görülmektedir.

3.5.6.2. Zn- Metalli Ftalosiyanin (8) Sentezi

Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde 0.2 g (0.39 mmol) 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (6), 0.17 g (0.78 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 150 °C de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 310 °C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşili renkli maddeyi almak için içerisine 15 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü (0.12 g, verim %14, $\text{C}_{128}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Zn}_2$). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 2212.78 g/mol dur.

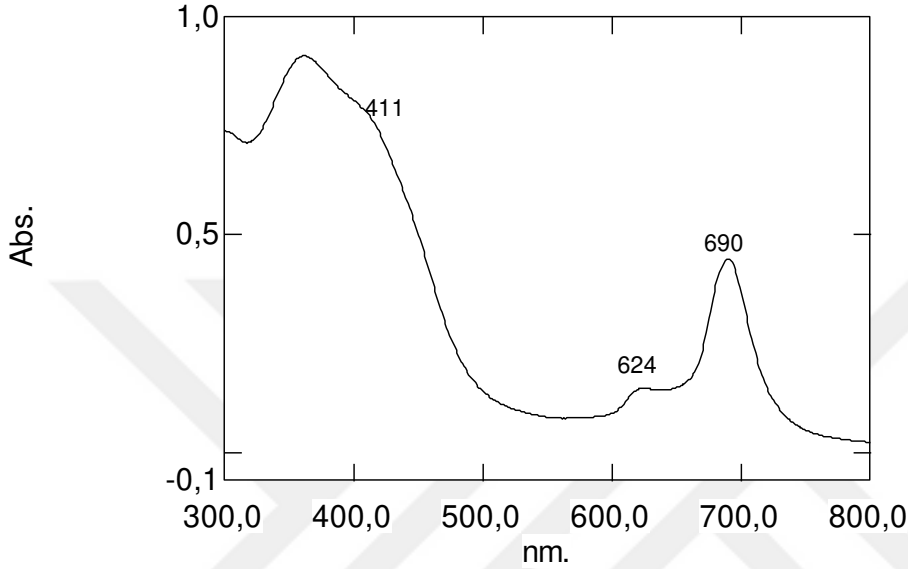


3.5.6.2.1. Zn- Metalli Ftalosiyanin (8) Karakterizasyonu



Şekil 3.12. 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu

8 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1707 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1645, 1573\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1250 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **6** bileşiğinde gözlenen 2234 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (**8**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.

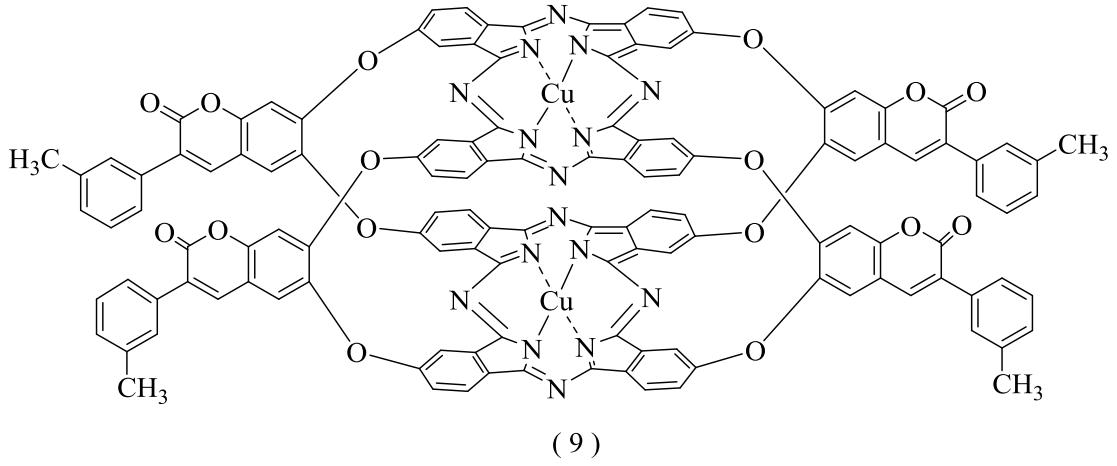


Şekil 3.13. **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

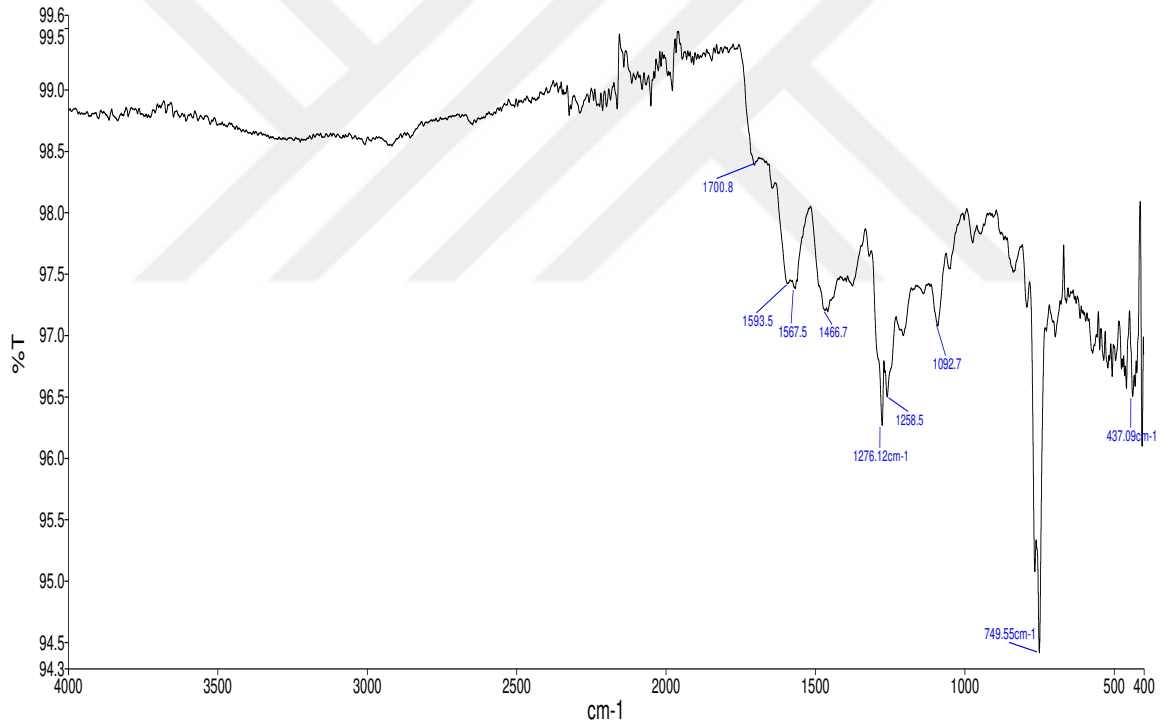
8 bileşiğinin DMF'de alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 690 nm 'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 411 nm 'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 624 nm 'de omuz görülmektedir.

3.5.6.3. Cu- Metalli Ftalosiyanin (**9**) Sentezi

Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde $0,2\text{ g}$ ($0,39\text{ mmol}$) 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (**6**), $0,16\text{ g}$ ($0,78\text{ mmol}$) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($199,65\text{ g/mol}$) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde $150\text{ }^\circ\text{C}$ de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını $20\text{ }^\circ\text{C}$ artırmak suretiyle sıcaklık $310\text{ }^\circ\text{C}$ olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşili renkli maddeyi almak için içerisine 15 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü ($0,13\text{ g}$, verim $\%15$, $\text{C}_{128}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Cu}_2$). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı $2209,11\text{ g/mol}$ dur.

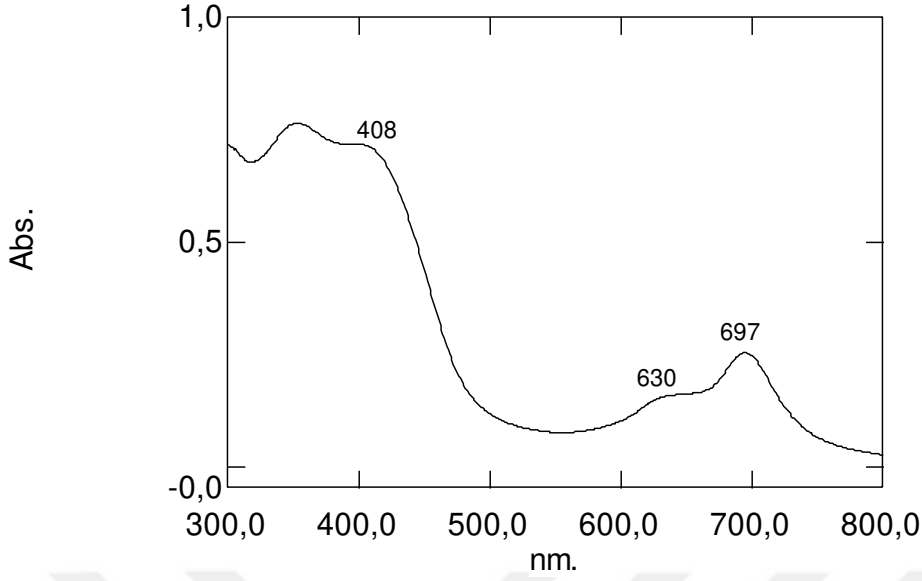


3.5.6.3.1 Cu- Metalli Ftalosiyenin (9) Karakterizasyonu



Şekil 3.14. 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu

9 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2925 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1700 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1593 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1258 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 6 bileşiğinde gözlenen 2234 cm^{-1} 'deki nitril pikinin ($\text{C}\equiv\text{N}$), sentezlenen bileşiğin (9), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.

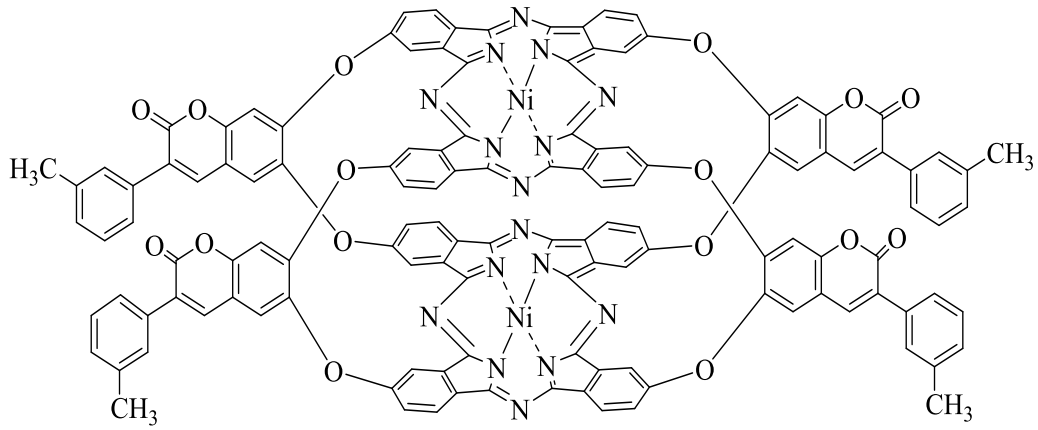


Şekil 3.15. 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

9 bileşiğinin DMF’de alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 697 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 408 nm’de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 630 nm’de omuz görülmektedir.

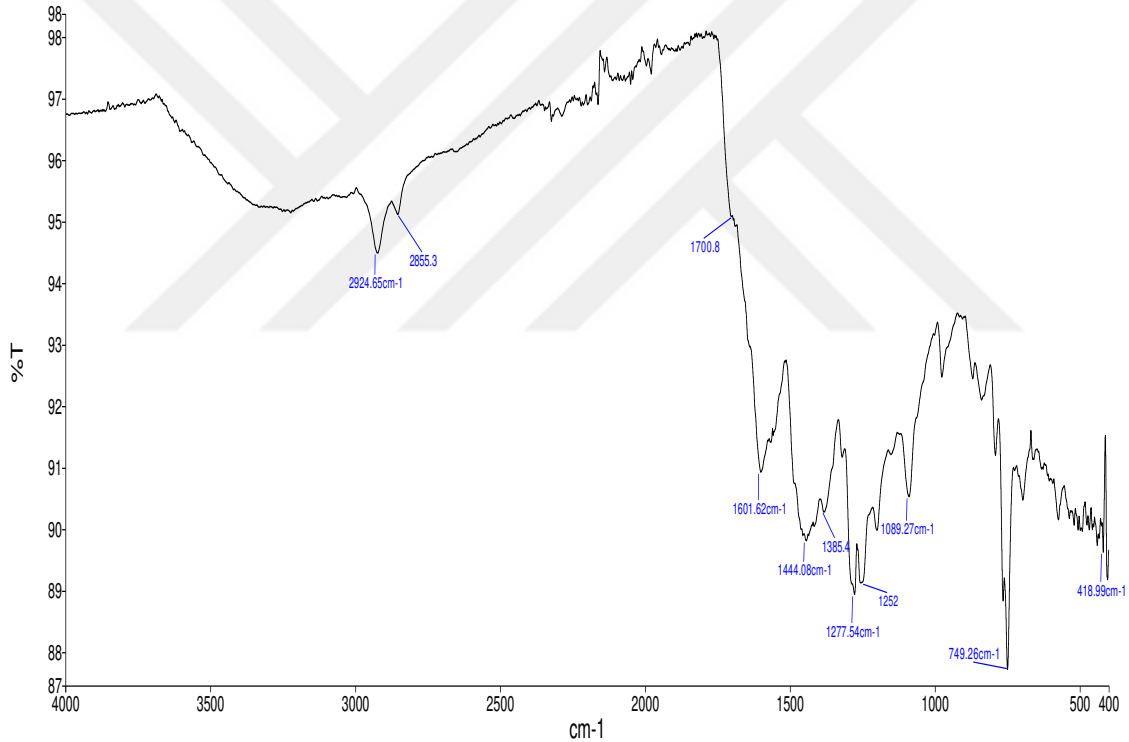
3.5.6.4. Ni- Metalli Ftalosiyenin (10) Sentezi

Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde 0.2 g (0.39 mmol) 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (**6**), 0.2 g (0.78 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (248.45 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 150 °C de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 310 °C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşili renkli maddeyi almak için içerisine 15 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü (0.09 g, verim %10, $\text{C}_{128}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Ni}_2$). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 2199.40 g/mol dur.



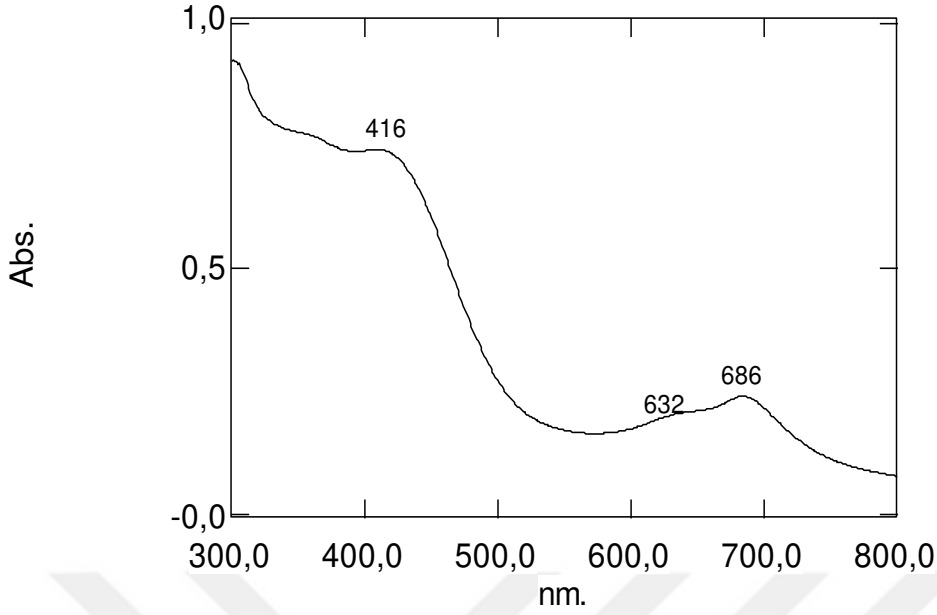
(10)

3.5.6.4.1 Ni- Metalli Ftalosiyenin (10) Karakterizasyonu



Şekil 3.16. 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu

10 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşikte, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2924 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'ye ait pik 1700 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1601 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1252 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **6** bileşiğinde gözlenen 2234 cm^{-1} 'deki nitril pikinin (C≡N), sentezlenen bileşiğin (**10**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.17. 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

10 bileşiğinin DMF’de alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 686 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 416 nm’de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 632 nm’de omuz görülmektedir.

3.5.6.5. Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

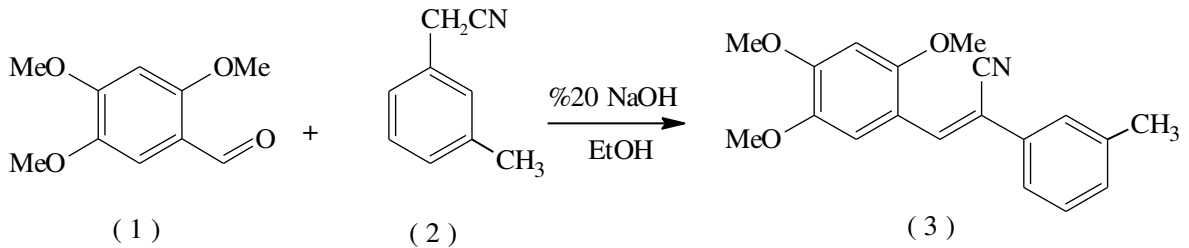
Deney tüpünün içerisine argon gazı atmosferinde 0.2 g (0.39 mmol) 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitrile 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 150 °C de başlayarak her 5 dk bir ısı tabancasının sıcaklığını 20 °C artırmak suretiyle sıcaklık 290 °C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Yapılan karakterizasyon değerlendirmeleri sonucunda metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin oluşmadığı gözlemlendi.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

1. AŞAMA: Bu tezin ilk aşamasında 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşiği sentezlendi ve karakterizasyonu yapıldı.

Fenilakrilonitril bileşiği için 2,4,5-trimetoksibenzaldehit ile 3-metilfenilasetonitril kullanıldı. Fenilakrilonitril bileşiği literatürde verilen yöntemle sentezlendi. Bu amaçla argon atmosferinde, etanolün kaynama noktasında 2,4,5-trimetoksibenzaldehit üzerine fenilasetonitril bileşiği ilave edildi. Reaksiyon ortamında bulanıklık gözlenene kadar NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta yarım saat daha karıştırılarak devam edildi [63, 67, 68]. Çöken fenilakrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzülerek, pH nötr oluncaya kadar bol su ile yıkandı. Ortamda baz kalması bir sonraki aşama olan kumarin eldesi için istenmeyen bir durumdur. Çünkü baz kumarin halkasının parçalanmasına sebep olmaktadır.

2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)akrilonitril bileşiği saf olarak ve yüksek verim ile elde edildi. Elde edilen molekülün yapısı FT-IR, ^1H , ^{13}C NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.



Sentezlenen 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)akrilonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (1)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil piki gözlenmemektedir. Nitril grubuna ait pik 2199 cm^{-1} 'e kaymıştır.

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ait pikler 3.98-3.91 ppm aralığında gözlenmektedir. 10.31 ppm'deki karbonil protonuna ait pik gözlenmemektedir.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumlarında metoksi karbonlarına ait pikler 56.52-56.10 ppm aralığında görülmektedir. Nitril karbonlarına ait pik 119.23 ppm de gözlenmektedir. Spektrumlarda 185.00 ppm'deki aldehit karbonil karbonuna ait pikin görülmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.

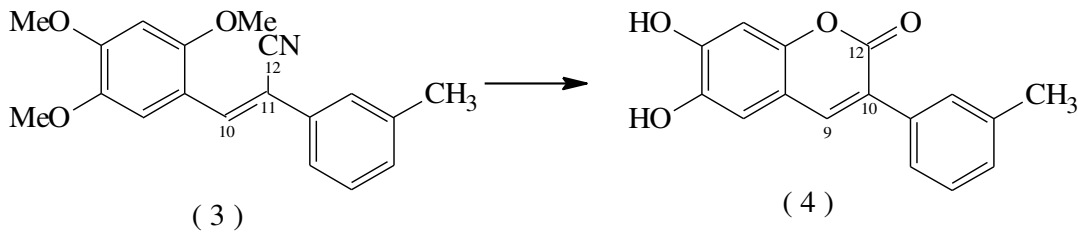
2. AŞAMA: Tezin ikinci aşamasında 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin (**4**) bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Kumarinlerin bileşiğinin sentezi literatüre göre sentezlendi [69]

Sentezlenen 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karbonil (lakton $\text{C}=\text{O}$) grubuna ait pik 1669 cm^{-1} 'de görülmektedir. $-\text{OH}$ grubuna ait pik 3506 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Nitril gruplarına ait pik görülmemektedir.

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ($-\text{OCH}_3$) ait pikler 4.00-3.90 ppm aralığında görülmemektedir. $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler ise 10.41-9.47 ppm aralığında gözlenmektedir.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumlarında hem metoksi karbonlarına ait pikler 56.46-56.13 ppm aralığında hemde nitril karbonlarına ait pikler 119.23-118.25 ppm aralığında gözlenmemektedir. Karbonil karbonlarına (lakton $\text{C}=\text{O}$) ait pik 160.80 ppm 'de gözlenmesi ve akrilonitril bileşiğinde (**3**) varolan nitril karbonuna ait 119.23 ppm 'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.52 - 56.10 ppm 'deki piklerin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



3. AŞAMA: Ftalosiyenin eldesi yöntemlerinden biride ftalonitril türevlerinin tetramerleşmesidir. Bu tezde 4-nitroftalonitril ile 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin K_2CO_3 varlığında DMF çözücüsünde argon atmosferinde reaksiyona sokularak 3-(3-metilfenil)kumarin-6,7-bisftalonitril (**6**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %52 verimle elde edildi. **6** bileşiği FT-IR, ^1H -NMR ve APT teknikleri kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirildi. Yapının oluştuğu gerek FT-IR spektrumu gerekse proton NMR spektrumundaki integral yüksekliklerinin uyumu APT spektrumunun da yapıyı desteklemesi sonucu yapının oluştuğu gözlemlendi. Elde edilen **6** bileşiği ilk olarak $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları ile reaksiyona sokularak ftalosiyenin kompleksleri elde edildi (7, 8, 9, 10). **6** bileşiğinin metalsiz ftalosiyenin bileşiği yapılan reaksiyon sonucu saf ve yapısı aydınlatılabilen ftalosiyenin

bileşici elde edilemedi. Elde edilen ftalosiyenin komplekslerinin (7, 8, 9, 10) verimleri %10 ile %15 arasında değişmektedir. Kompleksi oluştugu düşünölen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları ilk olarak FT-IR daha sonra UV-Vis teknikleri kullanılarak karakterizasyonları gerçekleştirildi. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına ait karakteristik alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2925 cm^{-1} , C=O titreşimine ait pikler $1703\text{--}1707\text{ cm}^{-1}$ aralığında, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1573\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$, Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik $1247\text{--}1258\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Sentezlenen bileşiklerin sentez anında DMF’de alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde metalli ftalosiyeninlerin Q-bantları 684 nm ile 697 nm aralığında, B bantlarının ise $408\text{--}419\text{ nm}$ aralığında gözlemlendi. Sentezlenen bileşiklerin daha sonra her hangi bir çözücü ortamında çözünmemesi sonucu kütle spektrumu çekilemedi.

KAYNAKLAR

- [1] **Kulaç, D.**, 2006. 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentez ve Özelliklerinin Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1998. Phthalocyanines Properties and Application, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 241–242
- [3] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **40**, 2709-2714
- [4] **Kulaç, D.**, 2006. 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentez ve Özelliklerinin Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.**, 2007, Synthesis, Characterization, and Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrical Measurements of Novel Ball-Type Four 1,1'-Methylenediphenylene-2-ol Bridged Metal-Free, Zinc(II) and Cobalt(II), and Metal-Free Clamshell Phthalocyanines, *Polyhedron*, **26**, 695-707.
- [6] **Altun, S., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö.**, 2008. Synthesis, Characterization, Electrochemical and CO₂ sensing Properties of Novel Mono and Ball-Type Phthalocyanines with Four Phenolphthalein Units, *Tetrahedron Lett*, **49**, 4483-4486.
- [7] **Tope, WD. and Shaffer, JJ.** 2003. Photodynamic Therapy. *Dermatology*'de. Ed. Bologna JL, Jorizzo JL, Rapini RP. 2. Baskı. Philadelphia: Elsevier, 2127-2141.
- [8] **Matsuzawa Y, Seki T, Ichimura K.**, 1997. Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface, *Thin Solid Films*, **301**, 162-168.
- [9] **Snow, A.W.N. and Jarvis, L.**, 1984. Molecular Association and Monolayer Formation of Soluble Phthalocyanine Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4706-4711.
- [10] **Sakamoto, K. and Ohno, E.**, 1998. Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative, *Dyes and Pigments*, **37**, 291–306.
- [11] **Tian, H., Ali, H. and Van Lier, J.E.**, 2000. Synthesis of Water Soluble Trisulfonated Phthalocyanines Via Palladium-Catalysed Cross Coupling Reactions, *Tetrahedron Letters*, **41**, 8435.
- [12] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge
- [13] **Erbil, H. Y.**, 1985. Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Türkiye.
- [14] **Moser, F.H.; Thomas, A.L.** 1983. The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [15] **Ukei, K.**, 1973. Lead Phthalocyanine, *Acta. Cryst.*, **29**, 2290-2292.

- [16] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L., Kuroda, H., 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form), *Acta Cryst*, **38**, 776-770.
- [17] Ali, H., Van Lier, J.E., 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [18] Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H., 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041.
- [19] Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A., 1992. Interaction of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [20] Özgül G., 2012. 4-Hidroksi-3-Metoksibenzoik Asit Türevi Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [21] Kobayashi, N., Fukuda, T., 2006. Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization, *Functional Dyes*, 1-45.
- [22] Dur, E., 2009. Etil-7-Oksokumarin-3-Karboksilat Türevi Bazı Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [23] Hannack, M., Lang, M., 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [24] Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I., 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.
- [25] Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E., 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, **40**, 3897-3904.
- [26] Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z.A., 2003. Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments*, **59**, 263-268.
- [27] Albay, A., 2006, 4-Kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Yılmaz, Ö., 2006. Yeni tip Okso- Titanyum (IV) Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye,
- [29] Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, **58**, 1467-1476.
- [30] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., **1993**. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, published by New York.
- [31] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., **1993**. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, published by New York.
- [32] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., **1996**. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, published by New York.
- [33] Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. , **1989**. *Phthalocyanines: Properties and Applications* Vol.1, published by New York.
- [34] Yaman, H., 2007. Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- [35] **Melike Büşra Zorlu**, 2013. Farklı Sübstitüe Ftalonitril ve Talosiyanin Türevlerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [36] **Gürsoy, S.**, 1999. Yeni Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.
- [37] **Mc Keown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)-phthalocyanines, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1169-1177.
- [38] **Zyskowski, C.D., and Kennedy, V.O.**, 2000. Compounds in The Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subphthalocyanine, *J. Prphyrins Phthalocyanines*, **4**, 707-712.
- [39] **Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K., Kobayashi, N.** 2012. Superazaporphyrins: meso-pentaazapentaphyrins and one of their low-symmetry derivatives. *Angewandte Chemie*, **51**, 11110–11114.
- [40] **De Cian, A., Moussau, M., Fischer, J. and Weiss, R.**, 1985. Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives, *Inorganic Chem.*, **24**, 3162 – 3167.
- [41] **Bakır, A.**, 2013. Bifenoksi Sübstitüe Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [42] **Kaya, Çelenk E.**, 2010. Yeni ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- [43] **Mohammed, K. A., Collins, R. A.**, 1986. Phase Behaviour of Copper and Zinc Phthalocyanines, *Ther. Acta*, **104**, 377-381.
- [44] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of The Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **27**, 1287-1291.
- [45] **Kalkan, A.**, 2007. Bifenil Sübstitüentler İçeren Ftalosiyeninler, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [47] **Sethna, S. M., Shah, N.M.**, 1945. The chemistry of coumarine, *Chem.Rev.*, **36**, 1-62.
- [48] **Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J. and Long, T. E.**, 2004. Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds, *Chem. Rev.*, **104**, 3059–3077.
- [49] **Murray, R. D. H., Mendez, J., Brown, S. A.**, 1982. The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry, John Willey and Sons Ltd., New York.
- [50] **Levy, C. C. and Weinstein, G. D.**, 1964, The Metabolism of Coumarin by a Microorganism. II. The Reduction of o-Coumaric Acid to Melilotic Acid, *Biochemistry*, **3**, 1944-1947.

- [51] Heynderickx, P. M., Clercq, S. D., Saveyn, P., Dewulf, J., Langenhove, H. V., 2013. Determination of The Sorption and Desorption Kinetics of Perfume Raw Materials In The Liquid Phase With Vesicular Dispersion: Application of SIFT-MS, *Chemical Engineering Journal*, **217**, 281–288.
- [52] Smyth, T., Ramachandran, V. N., Smyth, W. F., 2009. A Study of The Antimicrobial Activity of Selected Naturally Occurring and Synthetic, Coumarins, *International Journal of Antimicrobial Agents*, **33**, 421–426.
- [53] Jiménez-Orozco, F. A., Román Rosales, A. A., Vega-López, A., Domínguez-López, M. L., García-Mondragón, M. J., Maldonado-Espinoza, A., Lemini, C., Mendoza-Patiño, N., Mandoki, J. J., 2011. Differential Effects of Esculetin and Daphnetin on In Vitro Cell Proliferation and In Vivo Estrogenicity, *European Journal of Pharmacology*, **668**, 35–41.
- [54] Venugopala, K. N., Rashmi, V. and Odhav, B., 2013. Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity, *BioMed Research International*, **2013**, 1-14.
- [55] Bulut, M., Erk, Ç., 1996. Improved Synthesis of Some Hydroxycoumarins, *Dyes and Pigments*, **30**, 99-104.
- [56] Pemberton, B. C., Kumarasamy, E., Jockusch, S., Srivastava, D.K. and Sivaguru, J., 2011. Photophysical Aspects of 6-Methylcoumarin–Cucurbit[8]Uril Host–Guest Complexes, *Can. J. Chem.*, **89**, 310–316.
- [57] Melo, J. S. D., Fernandes, P. F., 2001. Spectroscopy and Photophysics of 4- and 7-Hydroxycoumarins and Their Thione Analogs, *Journal of Molecular Structure*, **565**, 69-78.
- [58] Bryantseva, N. G., Sokolova, I. V., Gadirov, R. M., Khilya, V. P. and Garazd, Y. L., 2009. Luminescence Characteristics of New Substituted Coumarins, *Journal of Applied Spectroscopy*, **76**, 813-818.
- [59] Ahmeda, G., Peetkovb, I. And Gutzova, S., 2010. Optical Properties of Sol-Gel Materials Doped With Ethyl 2-(7-hydroxy-2-oxo-2H-chomen-4-yl)-Acetate, *European Journal of Chemistry*, **4**, 259-261.
- [60] Sabitha, G., and Subba Rao, A. V., 1987. Synthesis of 3-Arylcoumarins, 2-Aroylbenzofurans and 3-Aryl-2H-1,4-Benzoazines Under Phase-Transfer Catalysis Conditions, *Synthetic Communications*, **17**, 341-354.
- [61] Bogdal, D., 1998. Coumarins-Fast Synthesis by The Knoevenagel Condensation Under Microwave Irradiation, *J. Chem. Research (S)*, 468-469.
- [62] Li, J. J., 2001. Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II Comprehensive Name Reactions, pp 454-470, Canada.
- [63] Gündüz, C., 2001. Bazı Polihidroksikumarin Türevi Makrohalkalı Eterlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] Camur, M., Durmus, M., Ozkaya, A. R., Bulut, M., 2012. Synthesis, Photophysical, Photochemical and Electrochemical Properties of Crown Ether Bearing Coumarin Substituted Phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, **383**, 287–299.
- [65] Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu Ö., 2007. Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Electrical Properties of Novel Pentaerythritol-Bridged Cofacial Bismetallophthalocyanines and Their Water-Soluble Derivatives, *Eur. J. Ing. Chem.*, **22**, 3519-3526.
- [66] Yazıcı, A., Dalbul, N., Altındal, A., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., 2016, Partition Coefficient-Lewis Basicity Correlation in Four Dioxycyclobutenedion-Bridged Novel Ball-Type Phthalocyanines, *Synthetic Metals*, **212**, 25–30.

- [67] **Başaran, İ.**, 2007. Yeni Coumarin Crown Eterlerin Sentezi ve Kompleksleşme Sabitlerinin Saptanması, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [68] **Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G. and Lobert, B.**, 1969. Oxygen Heterocycles, Part XIV. Hydroxylated 3-Aryl- and 3-Pyridylcoumarins, *Journal of the Chemical Society C: Organic.*, 2069-2203.
- [69] **Özen, F.**, 2014. 2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]-Siklotrifosfazen ile Dihidroksikoumarinlerden Elde Edilen Kumarinoksisiklotri-fosfazenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

Leyla Babali Özen 1990 yılında Denizli’de doğdu. İlk öğrenimini Müftü Ahmet Hulisi İlköğretim okulunda, lise öğrenimini 2002 yılında Cumhuriyet lisesinde tamamladı. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2012 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.

Leyla Babali Özen