



YENİ 7-OKSİ-3-ETİL-6-HEKZİL-4-METİLKUMARİN İÇEREN METAL FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa BULUT

İSTANBUL, 2019



MARMARA UNIVERSITY INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES IN PURE AND APPLIED SCIENCES



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF 7-OXY-3-ETHYL-6-HEXYL-4-METHYLCOUMARIN CONTAINING METAL PHTHALOCYANINE COMPLEXES.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

MASTER THESIS

Department of Chemistry Inorganic Chemistry Program

THESIS SUPERVISOR

Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

THESIS CO-SUPERVISOR Prof. Dr. Mustafa BULUT

ISTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN Bilimleri enstitüsü

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Mücahit ÖZDEMİR'in "Yeni 7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin içeren metal ftalosiyanin komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi." başlıklı tez çalışması, 15 Ocak 2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri		
Prof.Dr. Bahattin YALÇIN	(Danışman)	\mathcal{O} \mathcal{A}
Marmara Üniversitesi	;	(iMZA)
Prof.Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU	(Üye)	()
Marmara Üniversitesi		(İMZA)
Prof. Dr. Aydın TAVMAN	(Üye)	ALAAA
İstanbul Üniversitesi		(IMZA)

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .[b::0]:2019 2019].0.2:02.sayılı kararı Mücahit Özdemir'in Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

1

Fen BilimlerigEnstitüsü Müdürü Prof. D

TEŞEKKÜR

Çalışmamın yürütülmesinde yardım, destek ve bilgilerini esirgemeyen, her daim yol gösterici olan, bilim camiasının içinde olmam için elinden gelen çabayı sarf eden, saygıdeğer danışman hocam Anorganik Kimya Program Başkanı Sayın Prof. Dr. Bahattin YALÇIN'a;

Organik Kimya laboratuvarında sürdürdüğüm çalışmalarım sırasında benden engin bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyip paylaşan, yol gösterici olan, motivasyon kaynağım ve eş danışmanım, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a;

Yine çalışmamın yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, saygıdeğer hocam Organik Kimya Program Başkanı Sayın Prof. Dr. Ümit SALAN'a;

Yine çalışmamın yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, engin bilgisiyle bize yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a;

Ve adını sayamadığım fakültedeki diğer saygıdeğer hocalarıma;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Gamze ÖZGÜL'e, Yüksek Lisans öğrencisi Begümhan KARAPINAR'a ve laboratuvardaki diğer çalışma arkadaşlarıma;

Tez konumdaki çalışmalarımı FEN-C-YLP-200318-0121 numaralı projeyle destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne;

Her zaman yanımda olup bana destek veren saygıdeğer amcam Op. Dr. Musa ÖZDEMİR'e, AKBÜLBÜL ailesine ve sevgili dostlarım Said Ma'ruf ÖZBEK'e ve Yılmaz UZUN'a;

Amcasının yolundan giderek bilim camiasına yönelmesini dilediğim yeğenim Yiğit Hamza ÖZDEMİR'e

Ayrıca benden maddi - manevi desteğini hiç esirgemeyen, bu günlere gelmeme vesile olan canım ANNEM, BABAM, ABİM ve KARDEŞİME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

OCAK, 2019

MÜCAHİT ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜRi
İÇİNDEKİLER ii
ÖZETvi
SUMMARYvii
SEMBOLLER viii
KISALTMALARix
ŞEKİLLER LİSTESİx
TABLO LİSTESİxxii
1. GİRİŞ
1.1. Kumarin
1.1.1. Kumarinlerin sınıflandırılması2
1.1.2. Kumarinlerin sentez metodları
1.1.2.1. Pechmann reaksiyonu ile kumarin sentezi
1.1.2.2. Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi4
1.1.2.3. Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi
1.1.2.4. Reformatsky reaksiyonu ile kumarin sentezi
1.1.2.5. Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi
1.1.3. Kumarinlerin spektroskopik özellikleri8
1.1.3.1. FT-IR spektroskopisi

1.1.3.2. UV-Görünür bölge ve floresans spektroskopisi	9
1.1.3.3. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektroskopisi	1
1.1.3.4. Kütle spektroskopisi1	2
1.1.4. Kumarinlerin kullanım alanları1	3
1.2. Ftalosiyanin1	4
1.2.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel, kimyasal ve spektroskopik özellikleri1	8
1.2.1.1. FT-IR spektroskopisi	9
1.2.1.2. UV-Görünür bölge ve floresans spektroskopisi	0
1.2.1.3. Kütle spektroskopisi	2
1.2.1.4. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektroskopisi2	2
1.2.2. Ftalosiyanin türevleri2	4
1.2.3. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları2	7
1.2.3.1. Fotodinamik terapi2	7
2. MATERYAL VE YÖNTEM	1
2.1. Yapılan deneysel çalışmalar	2
2.2. Ftalonitril bileşiklerinin sentezi	3
2.2.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)	4
2.2.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)	5
2.2.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3)	6
2.2.4. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (4)	7
2.2.5. 3-Nitroftalimid sentezi (5)	8

2.2.6. 3-Nitroftalamid sentezi (6)
2.2.7. 3-Nitroftalonitril sentezi (7)
2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi (8)41
2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9)
2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10)
2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril sentezi (11)
2.3. Kumarin, Kumarin-ftalonitril ve Ftalosiyaninlerin sentezi
2.3.1. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin sentezi (12)
2.3.2. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (13)51
2.3.3. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (14)
2.3.4. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (15)61
2.3.5. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (16)66
2.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (17)
2.3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat sentezi (18)
2.3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (19)
2.3.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (20)
2.3.10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (21)
2.3.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (22)99

2.3.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi
(23)105
2.3.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (24)111
2.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (25)116
3. BULGULAR VE SONUÇ121
3.1. Deneysel sonuçlar
3.1.1. Sentezlenen metalli kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin fotofizikokimyasal
özelliklerinin incelenmesi
3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri123
3.1.1.2. Fotokimyasal ölçümler
3.1.1.2.1. Singlet oksijen kuantum verimi Φ_{Δ}
3.1.1.2.2. Fotobozunma kuantum verimi Φ_d 135
3.1.1.2.3. p-benzokinon ile floresans söndürme
3.1.1.3. Fotofiziksel ölçümler
3.1.1.3.1. Floresans kuantum verimi Φ_F
3.1.1.3.2. Floresans ömrü τ_F
3.2. Verilerin değerlendirilmesi154
3.3. Tartışma
4. SONUÇLAR 164
Sentezlenen özgün bileşiklerin kimyasal yapıları165

KAYNAKLAR	
ÖZCECNÍC	120
UZGEÇMIŞ	

ÖZET

YENİ 7-OKSİ-3-ETİL-4-METİL-6-HEKZİLKUMARİN İÇEREN METAL FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.

18 π -elektron delokalizasyon sistemine sahip aromatik makrosiklik grubunun bir üyesi olan ftalosiyaninler büyük çeşitlilik, termal ve kimyasal kararlılık, çok yönlü redoks özelliği ve yoğun renklerinden dolayı üzerine birçok araştırma yapılmış bileşiklerdir. Ftalosiyanin bileşikleri, ışığa karşı duyarlı, yüksek singlet oksijen üretebilme ve görünür bölgede yüksek absorpsiyon yapabilme özelliklerinden dolayı fotodinamik kanser tedavisinde fotouyarıcı olarak kullanılabilmektedirler.

Kumarinler ise, bazı bitkilerde doğal olarak bulunan ancak sentetik olarak da üretilebilen kimyasal bileşiklerdir. Birçok kumarin türevi biyoloji, kimya ve farmakoloji uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Kumarinler anti-koagülan, anti-HIV, anti-trombosit, anti-fungal, fotouyarıcı, anti-oksidan, anti-bakteriyal, anti-viral ve anti-kanser özelliklere sahiptir. Kumarinlerin 7. pozisyonunda hidroksi (-OH) grubunun bulunması, bileşiğe yüksek floresans ve aynı zamanda da anti-tümör özelliği kazandırmaktadır.

Fotodinamik terapide, görünür ışığın emilmesiyle aktif olan, vücut içerisinde takip edilebilen ve toksik olmayan fotouyarıcılar kullanılır. Bu durum, fotouyarıcının hedefe yönelik kullanılmasını sağlamaktadır. Bu husus dikkate alındığında yüksek floresans özelliğine sahip 7-hidroksikumarin türevi bileşiklerle, iyi bir fotouyarıcı olan ftalosiyanin bileşiğinin birleştirilmesinin, fotodinamik terapide kullanılabilecek toksik olmayan uygun bir fotouyarıcının üretilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında ftalosiyanin bileşiğine bir 7-hidroksikumarin türevi olan 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin bileşiği sübstitüe edilmiştir.

Sentezlenen bileşikler saflaştırılmış, karakterize edilmiş ve fotofizikokimyasal özellikleri incelenerek fotodinamik terapide fotouyarıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICALPROPERTIESOF7-OXY-3-ETHYL-4-METHYL-6-HEXYLCOUMARINCONTAINING METAL PHTHALOCYANINE COMPLEXES.

A member of the aromatic macrocyclic group with 18π -electron delocalization system, the phthalocyanines are compounds that have been studied extensively due to their large variety, thermal and chemical stability, versatile redox properties and intense color. Phthalocyanine compounds can be used as photosensitizer in the treatment of photodynamic cancer due to their light-sensitive, high singlet oxygen production and high absorption in the visible region.

The coumarin compounds are chemical compounds that are found in nature in some plants and can be synthesized. Many coumarin derivatives are used in the fields of biology, chemistry and pharmacology. Coumarins have anti-coagulant, anti-HIV, anti-platelet, antifungal, photosensitizer, anti-oxidant, anti-bacterial, anti-viral and anti-cancer properties. The presence of hydroxy (-OH) group in the 7th position of the coumarins structure gives the compound a high fluorescence and also an anti-tumor characteristic.

In photodynamic therapy, photosensitizers that are active through the absorption of visible light and which can be monitored in the body and non-toxic are used. This allows the use of the photosensitizer on a targeted basis. Accordingly, it is contemplated that the combination of 7-hydroxycoumarine-derived compounds with high fluorescence and the phthalocyanine compound, a good photosensitizer, will allow the production of a suitable non-toxic photosensitizer that can be used in photodynamic therapy.

In this study, 7-hydroxy-3-ethyl-6-hexyl-4-methylcoumarin compound which is a 7-hydroxycoumarine derivative is used for the phthalocyanine compound.

The synthesized compounds were purified, characterized and their photophysicochemical properties were investigated and their usability as a photosensitizer in photodynamic therapy was investigated.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

SEMBOLLER

- Φ = Fi
- τ = To
- α = Alfa
- Δ = Delta
- β = Beta
- γ = Gama
- λ = Lamda
- ϵ = Epsilon
- δ = Kimyasal kayma
- <u>o</u> = Orto
- p = Para
- s = Singlet
- **d** = Dublet
- **dd** = Dubletin dubleti
- t = Triplet
- **m** = Multiplet
- π = Pi bağı moleküler orbitali
- **n** = Bağ yapmamış moleküler orbitali
- **nm** = Nanometre
- **cm** = Santimetre
- **ml** = Mililitre
- **g** = Gram
- **mg** = Miligram
- mmol = Milimol
- **%T** = Transmitans
- M = Metal
- °C = Santigrat derece

KISALTMALAR

DMF	= N, N-dimetilformamid
DMSO	= Dimetilsülfoksit
DMAE	= N,N-dimetilaminoetanol
DBU	= 1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
DPBF	= 1,3-Difenilizobenzofuran
DCM	= Diklorometan
THF	= Tetrahidrofuran
CDCl ₃	= Kloroform-d
BQ	= p-benzokinon
Ac ₂ O	= Asetik anhidrit
NaOAc	= Sodyum asetat
Et ₃ N	= Trietilamin
H ₂ SO ₄	= Sülfürik Asit
Ph ₃ P	= Trifenilfosfin
DHB	= 2,5-Dihidroksibenzoik asit
DIT	= Dithranol (1,8,9-Anthracenetriol)
Zn	= Çinko
InCl	= İndiyum klorür
Pc	= Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
Ps	= Fotouyarıcı (Photosensitizer)
PDT	= Fotodinamik Terapi (Photodynamic Therapy)
¹ H-NMR	= Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³ C-NMR	= Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	= Ultraviolet-Visible (Morötesi Görünür bölge)
FT-IR	= Fourier Rransform Infrared
MALDI-TOI	F = Matriks Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight
EI	= Elektron iyonlaşma
номо	= En yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	= En düşük dolu moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
HPLC	= Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1. α -piron, γ -piron ve kumarin yapıları
Şekil 1.2. Pechmann reaksiyon şeması
Şekil 1.3. Pechmann reaksiyon mekanizması I. aşama
Şekil 1.4. Pechmann reaksiyon mekanizması II. aşama4
Şekil 1.5. Pechmann reaksiyon mekanizması III. aşama4
Şekil 1.6. Perkin reaksiyon şeması4
Şekil 1.7. Perkin reaksiyon mekanizması
Şekil 1.8. Knoevenagel reaksiyon şeması
Şekil 1.9. Knoevenagel reaksiyon mekanizması7
Şekil 1.10. Reformatsky reaksiyonu ile kumarin sentezi
Şekil 1.11. Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi
Şekil 1.12. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin IR spektrum grafiği9
Şekil 1.13. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiği10
Şekil 1.14. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin floresans spektrum grafiği10
Şekil 1.15. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum grafiği11
Şekil 1.16. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum grafiği11
Şekil 1.17. Kumarin bileşiğinin EI koşulları altında parçalanma ürünleri
Şekil 1.18. Kumarin bileşiğinin EI koşulları altındaki kütle spektrum grafiği12
Şekil 1.19. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşiğinin yapısı14

Şekil 1.20. Pirol birimi içeren makrosiklik grubunu üyeleri15
Şekil 1.21. Ftalosiyanin bileşiğinin farklı sentez yöntemleri16
Şekil 1.22. Ftalosiyanin bileşiğinin reaksiyon mekanizması17
Şekil 1.23. Ftalosiyaninlerin merkezine bağlanabilen elementlerin periyodik tablodaki gösterimi
Şekil 1.24. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrum grafiği20
Şekil 1.25. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Görünür bölge spektrum grafiği21
Şekil 1.26. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektrum grafiği21
Şekil 1.27. Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği
Şekil 1.28. Sübstitüentsiz ftalosiyanin bileşiğinin genel ¹ H-NMR spektrum grafiği23
Şekil 1.29. Sübstitüentsiz ftalosiyanin bileşiğinin genel ¹³ C-NMR spektrum grafiği23
Şekil 1.30. Ftalosiyanin bileşiğinin izomerleri24
Şekil 1.31. Simetrik ve asimetrik ftalosiyaninler
Şekil 1.32. Ftalosiyanin türevleri
Şekil 1.33. Jablonski diyagramı28
Şekil 1.34. Fotodinamik terapi yöntemiyle tedavinin şematik gösterimi
Şekil 2.1. 4-Nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiklerinin sentez aşamaları
Şekil 2.2. 4-Nitroftalimid (1) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.3. 4-Nitroftalamid (2) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.4. 4-Nitroftalonitril (3) bileşiğinin sentezi

Şekil 2.5. 3-Nitroftalik anhidrit (4) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.6. 3-Nitroftalimid (5) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.7. 3-Nitroftalamid (6) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.8. 3-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.9. 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid (9) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid (10) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.12. 4,5-Dikloroftalonitril (11) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.13. Kumarin (12), kumarin-ftalonitril (13-16) ve ftalosiyanin bileşiklerinin (17-25) sentez aşaması
Şekil 2.14. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.15. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği
Şekil 2.16. 1x10 ⁻⁵ M derişimli 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği
Şekil 2.17. 1x10 ⁻⁶ M derişimli 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği
Şekil 2.18. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan genel ¹ H-NMR spektrum grafiği
Şekil 2.19. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹ H-NMR spektrum grafiği
Şekil 2.20. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹ H-NMR spektrum grafiği
Şekil 2.21. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin sentezi51

Şekil 2.22. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin FT-IR	
spektrum grafiği	52
Şekil 2.23. 1x10 ⁻⁵ M derişimli 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13)	
bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği	53
Şekil 2.24. 1x10° M derişimli 4-(/-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13)	E 4
bileşiginin DMF içerisinde Floresans spektrum grafigi	54
Şekil 2.25. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin CDCl ₃	
çözücüsünde alınan genel ¹ H-NMR spektrum grafiği	54
Ω_{2} = Ω_{2} = $(1, 0)$ = (
Şekli 2.26. 4-(/-OKSI-3-etil-6-nekzil-4-metilkumarin) ftalonitrii (13) bileşiginin CDCl ₃	
çozucusunde annan duşuk alan bolgesi "H-NIVIR spektrum grangi	
Şekil 2.27. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin CDCl ₃	
çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹ H-NMR spektrum grafiği	55
Salvil 2 29 2 (7 Okci 2 stil 6 haltzil 4 matillarmanin) ftalanituil (14) hilasi žinin santazi	56
Şekii 2.28. 5-(7-Oksi-5-etii-6-nekzii-4-metiikumarin)itaionitrii (14) bileşiginin sentezi	30
Şekil 2.29. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin FT-IR	
spektrum grafiği	57
Salvil 2 20 1v10 ⁻⁵ M dominimiti 2 (7 altri 2 atil 6 haltril 4 matillumanin) Italanitril (14)	
sekii 2.50. 1x10 ⁻¹ M denşimii 5-(7-oksi-5-etii-0-nekzii-4-metikumarin)italomuni (14)	50
oneşiginin Divir içerisindeki 0 v-Gorunur bolge spektruni grangı	
Şekil 2.31. 1x10 ⁻⁶ M derişimli 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14)	
bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği	59
Saltil 2 22 2 (7 Okci 2 atil 6 hakzil 4 matillarmarin) falanitril (14) hilasižinin CDCl.	
cözücüsünde alınan genel ¹ H NMP spektrum grafiği	50
çozucusunde annan gener 11-1000K spektrum grangi	
Şekil 2.33. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin CDCl ₃	
çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹ H-NMR spektrum grafiği	60
Sakil 2 34 3-(7-aksi-3-etil-6-bekzil-4-metilkumarin) Italanitril (14) bilesi činin CDC1	
cözücüsünde alınan alifatik hölge ¹ H-NMR snektrum grafiği	60
yozuousundo unnun unnunk oongo 11 111111 spokti uni giungi	

Şekil	2.35. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin sentezi
Şekil	2.36. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin FT- IR spektrum grafiği
Şekil	 2.37. 1x10⁻⁵ M derişimli 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği
Şekil	 2.38. 1x10⁻⁶ M derişimli 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği
Şekil	2.39. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan genel ¹ H-NMR spektrum grafiği64
Şekil	2.40. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹ H-NMR spektrum grafiği65
Şekil	2.41. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹ H-NMR spektrum grafiği65
Şekil	2.42. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin sentezi
Şekil	2.43. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği
Şekil	2.44. 1x10 ⁻⁵ M derişimli 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği68
Şekil	2.45. 1x10 ⁻⁶ M derişimli 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği
Şekil	2.46. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan genel ¹ H-NMR spektrum grafiği69
Şekil	2.47. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹ H-NMR spektrum grafiği70

, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	3
çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹ H-NMR spektrum grafiği	70
Şekil 2.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	
ftalosiyaninato çınko(II) (17) bileşiğinin sentezi	71
Şekil 2.50. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği	73
Şekil 2.51. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	
ftalosiyaninato cinko(II) (17) bilesiğinin CDCl ₃ cözücüsünde alınan genel ¹ H-NMR	
spektrum grafiği.	.74
Sekil 2 52 2(3) 9(10) 16(17) 23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	
falosivaninato cinko(II) (17) bilesižinin CDCla cözücüsünde alınan düsük alan	
häloosi ¹ H NMD enektrum erefiči	71
oolgest 11-twice spektrum grangt	. / 4
Şekil 2.53. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹ H	I-
NMR spektrum grafiği	75
Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]	_
Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonun	da
Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği	da .76
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] 	da .76
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M 	da .76
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği 	da .76 .77
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Sekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] 	da 76
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] 	da .76
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği 	da 76 77
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği 	da .76 .77
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği Şekil 2.57. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] 	da 76 77
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-1etrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği Şekil 2.57. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği 	da 76 .77 .77 .78
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-1etrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği	da .76 .77 .78
 Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-1etrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği	da .76 .77 .78 .79

Şekil 2.59. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M
konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği81
Şekil 2.60. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan
Maldi-Tof kütle spektrum grafiği82
Şekil 2.61. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.62. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği85
Şekil 2.63. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M
konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği86
Şekil 2.64. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1×10^{-5}
M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği87
Şekil 2.65. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin DHB matriksi kullanılarak alınan
Maldi-Tof kütle spektrum grafiği88
Şekil 2.66. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin sentezi
Şekil 2.67. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği90
Şekil 2.68. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda
alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği91

Şekil 2.79. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin farklı	
çözücüler içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum	
grafiği	3
Şekil 2.80. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin DIT	
matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği 104	1
Şekil 2.81. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)	
bileşiğinin sentezi105	5
Şekil 2.82. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)	
bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği107	7
Şekil 2.83. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)	
bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge	
spektrum grafiği108	3
Şekil 2.84. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)	
bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-	
Görünür bölge spektrum grafiği109)
Şekil 2.85. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-	

oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği110

Şekil 2.86. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin sentezi111
Şekil 2.87. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyanınato çınko(II) (24) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği112
Şekil 2.88. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda
alınan UV-Görünür spektrum grafiği113
Sekil 2.89. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato cinko(II) (24) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10 ⁻⁵ M
konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği
Şekil 2.90. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin DIT matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof
kütle spektrum grafiği115
Sekil 2.91. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosivaninato indivum(III) klorür (25) bilesiğinin sentezi
Şekil 2.92. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği117
Şekil 2.93. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M
konsantrasyonunda alınan UV-Görünür spektrum grafiği118
Sekil 2.94. 2.3.9.10.16.17.23.24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosivaninato indivum(III) klorür (25) bilesiğinin farklı cözücüler icerisinde 1×10^{-5}
M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği
Sekil 2 95 2 3 9 10 16 17 23 24-Oktakis [7-0ksi-3-etil-6-bekzil-4-metilkumarin]
ftalosivaninato indivim(III) klorür (25) bilesiğinin DIT (Dithranol) matriksi
kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği
Şekil 3.1. Fotofizikokimyasal ölçüm düzeneği

Şekil 3.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda
alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği123
Şekil 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) bileşiğinin DMF içerisinde farklı
konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği124
Şekil 3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin DMF içerisinde farklı
konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği124
Şekil 3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda
alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği125
Şekil 3.6. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşiğinin DMF içerisinde farklı
konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği125
Şekil 3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-
3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin DMF
içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği126
Şekil 3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-
3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin
DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği
Şekil 3.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda
alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği127
Şekil 3.10. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin DMF içerisinde farklı
konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği127

Şekil 3.11. 1,3-Difenilizobenzofuran bileşiğinin singlet oksijenle verdiği reaksiyonun şeması
Şekil 3.12. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV- Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.15. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV- Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.17. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7- oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7- oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.20. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV- Görünür bölge ölçüm grafiği

Şekil 3.21. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum
verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği135
Sakil 3 22 Sübstitüentsiz cinko(II) ftalosivanin bilasiğinin fotobozunma kuantum varimi
JUV Gärünür hälga älaüm grafiči
0 V-Gorunur bolge ölçum grangi
Şekil 3.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür
bölge ölçüm grafiği137
Sekil 3.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) bilesiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-
Görünür bölge ölcüm grafiği
Şekil 3.25. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-
Görünür bölge ölçüm grafiği138
Şekil 3.26. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür
bölge ölçüm grafiği138
Şekil 3.27. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşiğinin bileşiğinin fotobozunma kuantum
verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği139
Şekil 3.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin
bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği139
Sekil 3.29. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10.(16)17.(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indivum(III) klorür (23)
bilesiğinin bilesiğinin bilesiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge
ölçüm grafiği

Şekil 3.30. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür
bölge ölçüm grafiği
Şekil 3.31. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-
Görünür bölge ölçüm grafiği141
Şekil 3.32. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme
spektrum grafiği142
Şekil 3.33. $2(3),9(10),16(17),23(24)$ -Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyanınato çınko(II) (17) bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum
grafiği143
Sekil 3 34 1(4) 8(11) 15(18) 22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
falosivaninato sinko(II) (20) bilosičinin n bonzakinon florosona sändürma snaktrum
naiosiyaninato çinko(11) (20) öncşiğinin p-benzokinon noresans sondurine spektrum
grangi
Şekil 3.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bilesiğinin p-
benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Şekil 3.36. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin p-
benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği144
Şekil 3.37. (17), (20), (22) ve (24) numaralı bileşiklerin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMF
çözücüsü içerisindeki p-benzokinon floresans söndürmesi için Stern-Volmer grafiği
Şekil 3.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin floresans spektrum grafiği147
Sekil 3 39 2(3) 9(10) 16(17) 23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato hutasyam(III) asatat (18) hilosižinin florosons snaktrum grafiži 147
naiosiyanınaio intesyuni(111) asetat (16) öneşiğinin nöresans spektrulli granğı 147
Şekil 3.40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]

ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin floresans spektrum grafiği	148
---	-----

Şekil 3.41. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin floresans spektrum grafiği148
Şekil 3.42. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşiğinin floresans spektrum grafiği149
Şekil 3.43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin
floresans spektrum grafiği149
Şekil 3.44. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)
bileşiğinin floresans spektrum grafiği150
Şekil 3.45. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin floresans spektrum grafiği150
Şekil 3.46. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin floresans spektrum grafiği 151
Şekil 3.47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin floresans ömür grafiği152
Şekil 3.48. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin floresans ömür grafiği152
Şekil 3.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-
oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin
floresans ömür grafiği153
Şekil 3.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin]
ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin floresans ömür grafiği153
Şekil 3.51. (17), (18) ve (19) bileşiklerinin 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü
içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği157

Şekil 3.52. (20) ve (21) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki
UV-Görünür bölge spektrum grafiği158
Şekil 3.53. (22) ve (23) bileşiklerinin 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki
UV-Görünür bölge spektrum grafiği159
Şekil 3.54. (24) ve (25) bileşiklerinin 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki
UV-Görünür bölge spektrum grafiği160
Şekil 3.55. (17), (20), (22) ve (24) bileşiklerinin 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü
içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği161
Şekil 3.56. (19), (21), (23) ve (25) bileşiklerinin 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü
içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği158

TABLO LÍSTESÍ

SAYFA NO

Tablo 3.1. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin içeren ftalosiyanin bileşi	klerinin (17-
25) ölçüm değerleri	
Tablo 3.2. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin içeren ftalosiyanin bileşiklerinin (17,	
20, 22, 24) floresans söndürme ölçüm değerleri	156

1.GİRİŞ

1.1. Kumarin

Kumarin bileşikleri (IUPAC adı: 2*H*-kromen-2-on veya 2*H*-1-benzopiron-2-on) adını, 1820 yılında izole edildiği tonka fasulyesinin (*Dipteryx odorata* Willd, Fabaceae) sınıf adı olan "coumarou" kelimesinden almıştır [1]. İlk kez 1820 yılında August Vogel tarafından izole edilmiştir [2]. Benzopiron olarak bilinen büyük bir molekül sınıfına ait olup yapısal olarak basit bileşiklerdir [3]. Benzopiron grubu, benzen halkasının piron halkasıyla kondenzasyonu sonucu oluşur. Çift bağlı oksijen atomunun konumuna göre benzo α -piron ve benzo γ -piron olarak iki grup şeklinde incelenir. Benzo α -pironlara kumarinler, benzo γ -pironlara ise flavonoidler örnek gösterilebilir [4-5].



Şekil 1.1. α -piron, γ -piron ve kumarin yapıları.

Kumarin bileşiğinin sadeliği ve çok yönlülüğü, geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır. Birçok bitkinin kök, yaprak, dal ve meyve gibi çeşitli yerlerinde bulunmaktadır. Özellikle *Orchidaceae*, *Leguminoceae*, *Rutaceae*, *Umbelliferae* ve *Labiatae* gibi bitkiler, zengin kumarin kaynaklarıdır [6-10]. Mikroorganizma ve hayvanlardan da izole edilmiştir. Hepatotoksik etkisi keşfedilene kadar tatlandırıcı madde olarak kullanılmıştır. Karaciğere olan zararından dolayı çoğu ülkede gıda takviyesi olarak yasaklanmasına rağmen pestisit kontrolü için kumarin türevleri üretilmeye devam edilmektedir [11].

1.1.1.Kumarinlerin sınıflandırılması

Kumarinler esas olarak dört bölüme ayrılarak incelenebilir:

Birincisi, benzen halkası üzerinde hidroksillenmiş, alkoksillenmiş veya alkillenmiş basit kumarinlerdir. Basit kumarinlere Umbelliferon örnek verilebilir. İkincisi, kumarine bağlı beş üyeli furan halkası içeren furanokumarinlerdir. Lineer furanokumarinlere Xanthotoxin, açısal furanokumarinlere Angelicin örnek verilebilir. Üçüncüsü, kumarine bağlı altı üyeli bir halka içeren piranokumarinlerdir. Piranokumarinlere Seselin ve Xanthyletin örnek verilebilir. Dördüncüsü, piron halkasında bulunan sübstitüentlere sahip kumarinlerdir. Bu kumarinlere ise Warfarin örnek verilebilir [12].

Sınıflandırma	Örnekler
Basit kumarinler	HO T-Hidroksikumarin
Furanokumarinler	Psoralen Angelisin
Piranokumarinler	seselin Xanthyletin



1.1.2. Kumarinlerin sentez metodları

Kumarin türevleri, Perkin reaksiyonu [13], Pechmann reaksiyonu [14], Wittig reaksiyonu [15], Reformatsky [16] ve Knoevenagel reaksiyonu [17] gibi çeşitli yöntemlerden biri ile sentezlenebilir. Pechmann, Perkin ve Knoevenagel reaksiyonları, basit reaksiyon koşulları ve ürünlerin verimli olması nedeniyle kumarinlerin sentezi için oldukça elverişli reaksiyonlardır.

1.1.2.1. Pechmann reaksiyonu ile kumarin sentezi

Pechmann reaksiyonu kumarin sentezlemek için yaygın şekilde kullanılan reaksiyon metotlarından biridir. Bu reaksiyon için fenolik bir bileşik ve ß-keto estere ihtiyaç vardır. Bu iki bileşiğin asidik ortamda reaksiyona girmesiyle kumarin oluşur. Sülfürik asit, alüminyum klorür, fosfor pentaoksit, trifloroasetik asit ve diğerleri de dahil olmak üzere Pechmann reaksiyonunda çeşitli asit katalizörleri kullanılmıştır [18].



Şekil 1.2. Pechmann reaksiyon şeması.

Reaksiyon, derişik sülfürik asit gibi güçlü bir Brønstedt asidi veya AlCl₃ gibi bir Lewis asidi ile gerçekleştirilir. Asit, keto-enol tautomerizasyonunun yanı sıra transesterifikasyonu katalizler:



Şekil 1.3. Pechmann reaksiyon mekanizması I. aşama.

Bir Michael katılması, kumarin iskeletinin oluşumuna yol açar. Bu katılma yeniden aromatikleştirme ile devam eder:



Şekil 1.4. Pechmann reaksiyon mekanizması II. aşama.

Ardından asit kaynaklı suyun uzaklaştırılması ürünü verir:



Şekil 1.5. Pechmann reaksiyon mekanizması III. aşama.

1.1.2.2. Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi

Perkin, on dokuzuncu yüzyılın ortalarında Perkin reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonu keşfetti; bu reaksiyon, trans-sinnamik asit elde etmek için yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 200 °C) sodyum asetat varlığında asetik anhidrit ile bir <u>o</u>-hidroksibenzaldehitin ısıtılmasını içeren bir reaksiyondur. Verimli kumarin elde etmek için optimum 1:2 mol oranında aldehit ve anhidrit kullanılmalıdır. Perkin reaksiyonunun dezavantajı, oksitlenmiş bileşiklerin karışımının meydana gelmesinden dolayı kumarin veriminin az olmasıdır.



Şekil 1.6. Perkin reaksiyon şeması.



Şekil 1.7. Perkin reaksiyon mekanizması.

Perkin reaksiyonuyla salisilaldehitten kumarinin oluşum mekanizması, <u>o</u>salisilaldehitin moleküller arası aldol kondenzasyonunu içerir. Ara aldolün dehidrasyonu sonunda da kumarin meydana gelir [19].

1.1.2.3. Knoevenagel reaksiyonu ile kumarin sentezi

Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu, hetero Diels-Alder reaksiyonlarında ve çeşitli biyolojik öneme sahip aromatik karboksilik bileşiklerin sentezinde kullanılan bir reaksiyon yöntemidir. Knoevenagel reaskiyonu, aktif metilen bileşikleri, malononitril, siyano-etilasetat, etil asetoasetat gibi bileşiklerle benzaldehitlerin kondenzasyonunu içerir. Katalizör olarak piridin, piperidin gibi organik amin bazları kullanılır. Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezinde meydana gelen zorluklar bu reaksiyon yöntemiyle aşılabilir. Kumarin elde etmek için alışılmış sinnamik asit yerine aromatik aldehitin 2.pozisyonunda hidroksi (-OH) bulunmalıdır. Knoevenagel reaksiyonu şartları, Perkin reaksiyon şartlarına göre daha az şiddette olmalıdır. [20].



Şekil 1.8. Knoevenagel reaksiyon şeması.

Piperidin, nitrojen grubunun halkaya dahil olduğu önemli bir amino bileşiğidir. Piperidin bünyesindeki azot atomu, elektron çiftini paylaşma eğilimindedir. Bu sebepten piperidin bileşiği, reaksiyonları katalize eden bir baz olarak kullanılır. 1. Adım aktif metilen grubundan asidik hidrojenin uzaklaştırılmasıdır. 2. Adım, nükleofilik saldırı, 3. adım dehidrasyon reaksiyonu ve son adım olan 4. adım ise halka kapama reaksiyonudur.


3-Asetil kumarin

Şekil 1.9. Knoevenagel reaksiyon mekanizması.

1.1.2.4. Reformatsky reaksiyonu ile kumarin sentezi

Reformatsky reaksiyonu 3. ve 4. pozisyonda sübstitüent bulunduran kumarinleri sentezlemek için kullanılan bir reaksiyon yöntemidir. O-metoksifenil keton ile dehidrasyon ve demetillemeden sonra 3,4-disübstitüe kumarin elde edilir.



Şekil 1.10. Reformatsky reaksiyonu ile kumarin sentezi.

1.1.2.5. Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi

3 ve 4 konumunda sübstitüent bulundurmayan kumarinleri sentezlemek için en uygun reaksiyon yöntemi Wittig reaksiyonudur. <u>o</u>-hidroksibenzaldehit ve Wittig reaktiflerinin reaksiyona girmesiyle kumarin oluşur.



Şekil 1.11. Wittig reaksiyonu ile kumarin sentezi.

1.1.3. Kumarinlerin spektroskopik özellikleri

1.1.3.1. FT-IR spektroskopisi

Kumarin bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında karakteristik bazı pikler vardır. Bunlar; 1680-1760 cm⁻¹ civarlarında karbonil gerilmesi, 3000-3100 cm⁻¹ civarlarında aromatik C-H gerilmesi, 1550-1650 cm⁻¹ civarlarında alifatik/aromatik C=C titreşim, 1200 cm⁻¹ civarlarında ise Ar-O-Ar pikleridir. 7. Pozisyonunda hidroksil (-OH) grubu bulunduran kumarinler ise 3100-3300 cm⁻¹ arasında geniş -OH piki vermektedirler.



Şekil 1.12. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin IR spektrum grafiği.

1.1.3.2. UV-Görünür bölge ve floresans spektroskopisi

Sübstitüentsiz kumarin bileşiği, 250 ile 330nm arasında 2 absorpsiyon bandı verir. Orta yoğunluktaki ilk absorpsiyon bandı, maksimum 311 nm ($\log \epsilon = 3,72$)'de gözlenir. Bu bant, kumarinin piron grubundaki -C-O veya -C-C gruplarının varlığıyla açıklanabilir.

3. ve 4. Pozisyonlardaki çift bağın hidrojenlenmesiyle piron halkasının kararlılığı, 300 nm'den sonra absorpsiyonu azaltmaktadır. Birinci absorpsiyon bandına nispeten biraz daha yüksek yoğunluğa sahip ikinci absorpsiyon bandı 274 nm (log ε = 4,03)'de çıkmaktadır [21].



Şekil 1.13. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 1.14. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 450 nm, çözücü: Etanol, Derişim: 1x10⁻⁶M).

1.1.3.4. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi



Şekil 1.15. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin ¹H-NMR spektrum grafiği.

Kumarin bileşiklerinin lakton halkasındaki 3. ve 4. konumlardaki protonların pikleri karakteristiktir. Bu pikler, 3. Pozisyondaki proton için 6,3 - 6,5 ppm arasında, 4. Pozisyondaki proton için ise 7,6 - 7,8 ppm arasında ortaya çıkar ve dublet yarılması yapar.



 78
 176
 174
 172
 170
 168
 164
 162
 150
 154
 152
 150
 148
 146
 144
 140
 138
 136
 134
 132
 130
 128
 126
 124
 122
 120
 118
 114
 112
 110

 f1 (ppm)

 Şekil 1.16. Sübstitüentsiz kumarin bileşiğinin
 13
 C-NMR spektrum grafiği.

1.1.3.4. Kütle spektroskopisi

Kütle spektroskopisi, kimyasal bileşenleri iyonlaştırarak oluşan iyonların kütle/yük oranlarını hesaplar. Kumarin bileşiğinin elektron iyonlaşma (EI) koşulları altında parçalanması Porter tarafından tanımlanmıştır [22]. Elektron iyonlaşma koşulları altında kumarin bileşiğinin m/z oranı 146'dır. İyon parçalanmasına uğradığı zaman ise benzofuran oluşturmak için piron halkasından -CO kaybına uğrar ve m/z oranı 118 olur. Akabinde C₇H₆ oluşturmak için furan halkasından bir -CO daha kaybeder ve m/z oranı 89 olur.



Şekil 1.17. Kumarin bileşiğinin EI koşulları altında parçalanma ürünleri.



Şekil 1.18. Kumarin bileşiğinin EI koşulları altındaki kütle spektrum grafiği.

1.1.4. Kumarinlerin kullanım alanları

Hem doğal hem de sentetik olarak bulunan kumarinlerin günümüzde birçok kullanım alanı mevcuttur. Bunlardan bazıları;

Kullanım alanı	Kumarin şekli
Anti-enflamatuar [23]	
Anti-mikrobiyal [24]	H ₃ C CH ₃ O O O O O O O O O O O O
Anti-kanser [25]	Br N N SO ₂
Anti-oksidan [26]	

Kumarin bileşiğinin hoş bir kokusu olmasına rağmen tadı acıdır ve deri üzerinde yağımsı bir etki bırakır. Hem doğal olarak bulunur hem de sentezlenebilir. Kumarin bileşiği biyolojik aktiviteye sahiptir ve türevlendirilerek farklı biyoözellikleri ortaya çıkartılabilir. Lazer-boyaları olarak da kullanılır. Ayriyeten antikoagülan özelliğinden dolayı böcek ilacı olarak da kullanılmaktadır. Fotovoltaik hücrelerde fotouyarıcı olarak da kullanılır. Floresans özelliğinden dolayı ve görünür bölgede absorpsiyon yapmasından dolayı fotodinamik terapide kullanılabilirlikleri de araştırılmaktadır.

1.2. Ftalosiyanin

Ftalosiyanin bileşiği ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından 2siyanobenzamid bileşiğinin yan ürünü olarak tesadüfen keşfedilmiştir. Akabinde 1927 yılında Disbach ve arkadaşları tarafından 1,2-dibromonbenzen bileşiğinden bakır ftalosiyanin (CuPc) sentezlenmiştir. İmparatorluk Bilim ve Teknoloji Fakültesi'nden Profesör Reginald Linstead ve ekibi 1933 yılında ftalosiyanin bileşiğinin yapısını aydınlatmışlardır [27-29].



Şekil 1.19. Metalsiz (solda) ve metalli (sağda) ftalosiyanin bileşiğinin yapısı. (Kırmızı gösterim 18π elektron konjugasyonudur.)

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen, metalli ftalosiyanin bileşik grubunu oluşturmak için periyodik tablodaki metallerle değiştirilir. Ayrıca ftalosiyanin molekülünün dört benzen halkasının periferal (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24) ve periferal olmayan (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) konumlarına çok sayıda organik ve inorganik grup takılmaktadır. Bu durum da ftalosiyanin bileşiklerinin kullanım alanlarını oldukça genişletmektedir.

Ftalosiyaninler yalnızca yeni bir organik sınıf olmaktan ziyade yeni bir boyar madde sınıfını oluştururlar. Yoğun mavi-yeşil rengi, kararlılıkları, kimyasal eylemsizlikleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması gibi birçok özelliğinden dolayı ftalosiyanin bileşikleri günümüzde hala yoğun şekilde araştırılmaktadır.



Ftalosiyaninler, dört pirol birimi içeren makrosiklik grubunun bir üyesidir.

Şekil 1.20. Pirol birimi içeren makrosiklik grubunu üyeleri.

Porfirin bileşiği hem doğada bulunur (örn. Klorofil-a ve Hemin) hem de sentetik yollarla elde edilebilir fakat ftalosiyanin bileşiği doğada bulunmaz sadece sentetik yollarla (siklotetramerizasyon) elde edilebilir.

Ftalosiyanin sentezi için farklı yollar denenebilir. Genellikle ftalosiyanin, fonksiyonel gruplar içeren ftalik asit türevlerinin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyona uğrar. Klasik ftalosiyanin başlangıç bileşikleri ftalonitril ve diiminoizoindolindir. Bunların yanı sıra ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid veya dibromobenzen bileşikleri ftalonitril ve diiminoizoindolinlerin oluşumuna yol açtığı için başlangıç bileşiği olarak kullanılabilirler.



Şekil 1.21. Ftalosiyanin bileşiğinin farklı sentez yöntemleri.

1:4 oranında ftalik asit türevi, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde 170-180°C sıcaklıklarda bir metal tuzu varlığında reaksiyona sokulur. Reaksiyon ortamından azot veya amonyak gazı geçirilmesi reaksiyonun daha verimli olmasını sağlamaktadır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonunun haricinde metalli ftalosiyanin bileşiği, metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) ve tuzlarının (Li₂Pc) metallenmesiyle elde edilebilir.



Şekil 1.22. Ftalosiyanin bileşiğinin reaksiyon mekanizması.

İlk adımda, negatif bir iyon (X⁻) nükleofilik olarak dinitrilin karbonuna saldırır. X⁻, erimiş halde bulunan metal katyonunun zıt yüklü iyonu olan (Cl⁻ veya OAc⁻) veya yüksek kaynama noktasına sahip bir bazik çözelti (DMF veya DMSO) içindeki bir alkoksit olduğu kabul edilir. Oluşan izoindolin türevi başka bir ftalonitril bileşiğinin karbon atomuna saldırarak dimerik kompleks oluşturur. Dördüncü ftalonitrille birlikte ortamdaki metalle koordinasyon yapılır. Böylece siklotetramerizasyon gerçekleşir fakat X hala yapıya bağlıdır. X⁻ bileşiğinin yapıdan ayrılması ve iki elektronun transferiyle ftalosiyanin bileşiği elde edilmiş olur.

1.2.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel, kimyasal ve spektroskopik özellikleri

Ftalosiyaninler, benzersiz optik özellikleri, kimyasal ve termal kararlılıkları, asit ve alkalilere karşı direnç, görünür bölgede yüksek absorpsiyon yababilme özellikleri nedeniyle üzerine çok çalışılan bir bileşik grubudur. 500°C sıcaklığa dayanabilirler. Asitlere dayanıklı olması sebebiyle sülfürik asit çözeltisinde kristallendirilerek saflaştırılabilirler. Ftalosiyanin halkası geometrisi ve 18 π elektron sistemi sayesinde yapısında güçlü bir etkileşim olur ve bu durum da çözünürlüğünü azaltır. Bununla birlikte ftalosiyanin bileşiklerinin polar veya apolar organik çözücülerdeki çözünürlüğü, periferal, periferal olmayan ve eksenel konumlarına lipofilik sübstitüentler ilave edilerek artırılabilir.

Ftalosiyaninlerin göbek kısmına yani halka boşluğuna periyodik tablo üzerindeki birçok metal ve ametal katyonu bağlanabilmektedir. Merkez metal atomunun değişmesi ftalosiyaninlere çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırabilmektedir. Aynı gruptaki elementlerle elde edilen metal ftalosiyanin kompleksleri benzer özellikler gösterebilir.

н																	
Li	Be											в					
Na	Mg											ΑΙ	Si	Р			
К	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As			
		Υ	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
	Ba	La	Hf	Та	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	ті	Pb		1		
		Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		╘	Th	Ра	U	Np	Pu	Am									

Şekil 1.23. Ftalosiyaninlerin merkezine bağlanabilen elementlerin periyodik tablodaki gösterimi.

18 π elektron sistemi sayesinde ftalosiyaninler, pigment olarak ve optoelektroniklerin farklı alanlarında (optik sensörler, ledler vs.) kullanılmaktadırlar. Kromoforlar yoğun mavi-yeşil rengini, kısmen görünür aralıkta olan izinli $\pi \to \pi^*$ geçişleri sayesinde almaktadır. Yüksek enerjili B bandı 200-350 nm'de gözlenirken, kromoforun HOMO-LUMO boşluğuna tekabül eden 650-700 nm aralığında Q band geçişleri gösterdiği gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanin bileşiğinin Q bandı D_{4h} simetrisi sebebiyle tek pik verirken metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin Q bandı D_{2h} simetrisi sebebiyle ikiye yarılır. Bunun sebebi de molekülün simetrisinin bozulmasıdır.

1.2.1.1. FT-IR spektroskopisi

Infrared spektroskopisi ftalosiyaninleri ayırt etmede tek başına yeterli değildir fakat bileşik hakkında büyük oranda bilgi vermektedir. Ftalonitril bileşiğinin 2230 cm⁻¹ civarlarında gelen nitril pikinin kaybolması ftalosiyanin bileşiğinin sentezlendiği hakkında fikir vermektedir. Ayriyeten ftalosiyanin bileşiğinin metalli mi metalsiz mi olduğu da kolayca anlaşılabilir. Metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin merkezinde bulunan iki hidrojenden dolayı 3300 cm⁻¹ civarlarında N-H gerilmesi piki görülmektedir. Metalli ftalosiyaninlerde bu pik görülmez. Karakteristik C-H gerilmesi 3000 cm⁻¹ civarlarında, C=C gerilmesi ise 1500 cm⁻¹ civarlarında gözlenmektedir.



Şekil 1.24. Metalli (üstte) ve metalsiz (altta) ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrum grafiği.

1.2.1.2. UV-Görünür bölge ve floresans spektroskopisi

UV-Görünür bölge spektroskopisi, ftalosiyaninlerin sentezlenip sentezlenmediği, temiz olup olmadığı, metalli mi metalsiz mi olduğu konusunda kolayca fikir vermektedir. Ftalosiyaninler tipik 650-750 nm aralığında Q bandı, 350-450 nm aralığında da B bandı vermektedirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Görünür bölge spektrumlarında farklılık vardır. Metalli ftalosiyanin bileşiğinin Q bandı D_{4h} simetrisinden kaynaklı tek pik çıkarken, metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin Q bandı D_{2h} simetrisinden kaynaklı ikiye yarılmaktadır.



Şekil 1.25. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 1.26. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektrum grafiği (MPc λ_{em} : 680 nm, H₂Pc λ_{em} : 700 nm çözücü: Piridin, Derişim: 1x10⁻⁶M).

1.2.1.3. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyanin bileşiklerinin analizinde kullanılan yöntemlerden birisi de kütle spektroskopisidir. Temiz bileşiklerin kütle spektroskopi analizinde genellikle [M]⁺ ve [M+H]⁺ moleküler iyon pikleri görülmektedir. Merkez metalin yapıya tam oturmadığı durumlarda metal yapıdan kopabilmektedir.



Şekil 1.27. Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin (ZnPc) DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

1.2.2.1. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi

Ftalosiyanin bileşiklerinin yapısına sübstitüent ilave edildikçe yeni bileşiklerin elde edilmesi, NMR spektroskopisini zorunlu kılmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinin makro molekül olmasından ve izomer karışımı şeklinde bulunmasından kaynaklı ¹H-NMR pikleri üst üste gelebilir ve net çıkmayabilir.

¹H-NMR spektroskopisinde de metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşikleri rahatlıkla ayırt edilebilmektedir. Ftalosiyanin merkezinde bulunan 2H protonları da ¹H-NMR spektrumunda pik vermektedirler. ¹³C-NMR spektroskopisi de ftalosiyanin karakterizasyonunu destekleyen bir diğer yöntemdir. Tüm bileşik üzerinde bulunan karbon atomlarının belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 1.28. Sübstitüentsiz ftalosiyanin bileşiğinin genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



l63 162 161 160 159 158 157 156 155 154 153 152 151 150 149 148 147 146 145 144 143 142 141 140 139 138 137 136 135 134 133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 12 f1 (ppm)

Şekil 1.29. Sübstitüentsiz ftalosiyanin bileşiğinin genel ¹³C-NMR spektrum grafiği.

1.2.2. Ftalosiyanin türevleri

Ftalosiyanin bileşiklerinde tek bir bileşiğin oluşmamasının sebebi ftalonitril bileşiklerinin nitril grubunun simetrik olmamasından kaynaklanmaktadır. 4,5-Dikloroftalonitril bileşiğinde böyle bir durum oluşmamaktadır. Fakat 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril başlangıç bileşiklerinden elde edilen ftalosiyaninlerde yapısal izomerler oluşmaktadır. Bu izomerlerin farklı geometrilerinden dolayı ayrılması teorik olarak mümkün olmasa da sadece özel olarak tasarlanmış HPLC kolonları kullanılarak ayrılabilmektedirler.



Şekil 1.30. Ftalosiyanin bileşiğinin izomerleri

Asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin de oldukça yaygın kullanım alanları mevcuttur. Genel olarak farklı tipte ftalosiyaninler sentezlemek için ftalonitril türevi miktarının önemi vardır. Reaksiyon ortamına iki farklı ftalonitril oranlanarak koyulduğu



takdirde hedeflenen bileşiğin sentezlenme olasılığı artacaktır.

Şekil 1.31. Simetrik ve asimetrik ftalosiyaninler

Farklı sübstitüentli ftalosiyaninler keşfedilmemiş birçok özellik ortaya koyabilir. Langmuir-Blodgett filmlerinde farklı sübstitüentler içeren asimetrik ftalosiyaninlerin kullanımına başlanmıştır. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar taşıyan ftalosiyaninler fotodinamik kanser tedavisinde de fotouyarıcı olarak kullanılmaktadır.



Şu zamana kadar elde edilmiş diğer ftalosiyanin türleri;

Şekil 1.32. Ftalosiyanin türevleri

1.2.3. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

Ftalosiyaninler, günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri gaz sensörleri, yarı iletken malzemeler, fotovoltaik hücreler, sıvı kristaller, optoelektronik cihazlar, boya ve pigment, katalizör, Langmuir-Blodgett filmleri, elektrokromik görüntüleme ve fotodinamik terapide fotouyarıcı.

1.2.3.1. Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT), kanser tedavisinde ışığı terapötik olarak kullanan umut vaat edici bir yöntemdir. Baş, boyun, akciğer, yemek borusu ve mesane kanserlerinde olumlu sonuçlar vermiştir. Bu tedavi, tümör içine yerleşen bir fotouyarıcı maddenin lazer ışık kaynağıyla uyarılması şeklinde gerçekleşir. Uyarılma sonucunda reaktif oksijen oluşur ve hücre ölümü gerçekleşir. Fotodinamik terapi, mevcut kanser tedavi yöntemleri olan kemoterapi ve radyoterapiye nazaran daha avantajlıdır çünkü kemoterapi ve radyoterapi hastalarda yüksek tahribatlara sebebiyet vermektedir. Fotodinamik kanser tedavisinde, sadece tümöral bölgenin işleme tabi tutulması vücudun diğer yerlerinin bu işlemden etkilenmemesine sebebiyet vermektedir. Ayrıca bu işlemler hastaya zarar vermeden defaatle yapılabilir. Fotodinamik terapide hedeflenen tümörü yok etmede başarısızlık yüksek olduğundan fotouyarıcılar için optimizasyon süreçleri hala yoğun şekilde devam etmektedir.

Fotodinamik terapi, kanser hücrelerini yok etmek için belirli dalgaboyunda bir 1şık, toksik olamayan bir fotouyarıcı ve moleküler oksijen kullanır. Fotouyarıcı hastaya enjeksiyon yoluyla uygulanır ve bir süre beklenir. Uygun dalgaboyunda ışık kullanılarak fotouyarıcı aktif hale getirilir ve fotofizikokimyasal reaksiyonlar sonucu hücre ölümü gerçekleşir. Fotodinamik kanser tedavisinin mekanizması şu şekildedir; triplet haldeki kararsız fotouyarıcı, fazlalık enerjisini tip I ve tip II mekanizmalar aracılığıyla moleküllere transfer eder.

İndirgenmiş fotouyarıcı, süperoksit anyonları (O_2^-) üretmek için oksijenle reaksiyona girebilir ve daha sonra reaktif hidroksil radikali (OH[•]) oluşturabilir. Uyarılmış fotouyarıcı daha sonra son derece reaktif hidroksil radikali (OH[•]) oluşturabilen süperoksit anyonları üretmek için süperoksit radikalleri (O₂[•]) ile de reaksiyona girebilir. Toplu olarak tüm bu reaksiyonlar tip I fotoreaksiyonları olarak adlandırılır. Yani tip I fotoreaksiyonları kısaca hücre yapılarının (organik substratlar) doğrudan yükseltgenmesi yoluyla serbest radikal üretimi ve sonucunda da tümörlü hücrenin ölümüdür.



Şekil 1.33. Jablonski diyagramı

Tip II mekanizmasında ise fotouyarıcı doğrudan enerjisini moleküler oksijene (³O₂) aktararak singlet oksijen (¹O₂) üretebilir. Yüksek enerjili singlet oksijen, tümörle etkileşerek kanserli hücrelerin ölümüne yol açar. Fotouyarıcı olarak kullanılan ftalosiyanin bileşikleri tip II reaksiyon mekanizmasına dahildirler.

Tip I ve tip II reaksiyonlarının gerçekleşme durumları, kullanılan fotouyarıcının türüne, oksijen ve substrat miktarına bağlıdır. Aşağıda fotoreaksiyonların detayları gösterilmiştir.

Tip I fotoreaksiyonu



S sembolü substrat, S⁺ sembolü yükseltgenmiş substrat molekülü, ¹F sembolü temel singlet haldeki fotouyarıcı, ³F* sembolü triplet uyarılmış durumdaki fotouyarıcı, F⁻ sembolü indirgenmiş fotouyarıcı molekülü, O₂ sembolü triplet temel haldeki oksijen molekülü, O₂⁻ sembolü süperoksit anyonu, ³O₂ sembolü triplet temel hal oksijeni, ¹O₂ sembolü singlet uyarılmuş haldeki oksijen, S(O) sembolü ise substrata eklenen oksijendir.

İkinci mekanizma, fotouyarıcının ışıkla uyarılmasını da gerektirir ve enerji uyarılmış singlet oksijen üreten moleküler oksijenin temel durumuna aktarılır.



Şekil 1.34. Fotodinamik terapi yöntemiyle tedavinin şematik gösterimi.

İyi bir fotouyarıcı bazı kriterleri taşımalıdır; daha derin doku penetrasyonuna izin vermek için 600 – 850 nm arası kırmızı bölgede güçlü absorpsiyon vermeli, singlet oksijen (¹O₂) kuantum verimi yüksek olmalı, floresans özelliği sayesinde vücut içerisinde takip edilebilmeli, asgari düzeyde toksisiteye sahip olmalı, stabil ilaç formülasyonuna sahip olmalı, biyolojik ortamda kolaylıkla çözünür olmalı ve enjeksiyonla hedef dokuya kolayca taşınmalı, fotobozunma kuantum veriminin ideal olması (10⁻³ ve 10⁻⁵) arası en

sonunda da dokudan hızlıca temizlenmeli ve vücuttan atılmalıdır.

Ftalosiyanin bileşikleri fotouyarıcı olarak yukarıda bahsedilen birçok özelliği iyi derecede karşılamaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BÜCHI M-565 ERİME/KAYNAMA NOKTASI cihazı ile tespit edilmiştir.

FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır.

UV-Görünür bölge spektrumları; Marmara Üniversitesi - Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE cihazından alınmıştır.

Floresans spektrofotometre spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi - Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN FLORESANS SPEKTROFOTOMETRE cihazından ve Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan HITACHI F-7000 FLORESANS SPEKTROFOTOMETRE cihazından alınmıştır.

¹H-NMR spektrumları; Yıldız Teknik Üniversitesi - Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü Laboratuvarlarında bulunan BRUKER AVANCE III 500 MHZ NMR SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır.

Kütle spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi - Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF SPEKTROMETRE cihazından alınmıştır.

Ek olarak kumarin sentezi için gerekli olan 4-hekzilrezorsinol, etil 2etilasetoasetat ve 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) bileşiği Sigma Aldrich'den, temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler Merck ve Tekkim'den temin edilmiştir.

2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan 4-nitroftalonitril (**3**), 3nitroftalonitril (**7**) ve 4,5-dikloroftalonitril (**11**) bileşikleri literatüre uygun şekilde Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmıştır.

4-hekzilrezorsinol Pechmann reaksiyonuyla, ve etil-2 etilasetoasetat bileşiklerinden 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşik uygun bir çözücü içerisinde kristallendirilerek saflaştırılmış ve yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. Daha sonra ftalonitril bileşikleri ve kumarin sırayla reaksiyona sokularak 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13), 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14), 4-kloro,5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin)ftalonitril (15) ve 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşikleri sentezlenmiş ve kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır.

Kumarin-ftalonitril bileşiklerinin (13-16) 2-dimetilaminoetanol varlığında Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O metal tuzu ile ısıtılmasıyla çinko ftalosiyaninler (17, 20, 22, 24), Lu(CH₃COO)₃ · xH₂O metal tuzu ile ısıtılmasıyla (18) ve InCl₃ metal tuzu ile ısıtılmasıyla indiyum ftalosiyaninler (19, 21, 23, 25) elde edilmiştir. Bu bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, yapıları FT-IR, UV-Görünür bölge, Maldi Tof Kütle, Floresans ve ¹H-NMR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.

2.2. Ftalonitril bileşiklerinin sentezi



Şekil 2.1. 4-Nitroftalonitril (sağda), 3-nitroftalonitril (ortada) ve 4,5-dikloroftalonitril (solda) bileşiklerinin sentez aşamaları.

2.2.1. 4-Nitroftalimid sentezi (1)



Şekil 2.2. 4-Nitroftalimid (1) bileşiğinin sentezi.

200 ml %98'lik sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 ml nitrik asit (HNO₃) 500ml'lik reaksiyon balonuna alınır. 0-5 °C'de tuz-buz banyosuna konulup karıştırılır. Ortam soğuduktan sonra reaksiyon sıcaklığı artmayacak şekilde 40 g ftalimid (0,271 mol) azar azar ilave edilir ve reaksiyon geri soğutucuda 24 saat bırakılır. Reaksiyon sonucu ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve sonlandırılır. Reaksiyon buzlu su ile çöktürülür. Oluşan çökelti süzgeç kağıdında süzülerek bol su ile yıkanır ve kurutulur.

IUPAC adı	5-Nitroizoindolin-1,3-dion
Kapalı formülü	$C_8H_4N_2O_4$
Molekül ağırlığı	192,13 g/mol
Erime noktası	195-199 °С
Oluşan ürünün verimi (%)	36 g (%69,14)
Renk	Beyaz

2.2.2. 4-Nitroftalamid sentezi (2)



Şekil 2.3. 4-Nitroftalamid (2) bileşiğinin sentezi.

36 g 4-nitroftalimid (0,187 mol) 500 ml reaksiyon balonuna alınır. Üzerine 310 ml %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edilir. Reaksiyon, geri soğutucu altında ve oda sıcaklığında 24 saat bırakılır. Daha sonra ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve reaksiyon buzlu su ile çöktürülür. Çökelek süzgeç kağıdıyla süzülür ve pH kâğıdı maviye dönmeyinceye kadar bol suyla yıkanır ve kurutulur.

IUPAC adı	4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid
Kapalı formülü	$C_8H_7N_3O_4$
Molekül ağırlığı	209,16 g/mol
Erime noktası	195-199 °С
Oluşan ürünün verimi (%)	17,43 g (%44,89)
Renk	Beyaz

2.2.3. 4-Nitroftalonitril sentezi (3)



Şekil 2.4. 4-Nitroftalonitril (3) bileşiğinin sentezi.

75 ml kuru *N*,*N*-dimetilformamid (DMF) 250 ml'lik bir balona alınır ve tuz-buz banyosunda 0-5 °C'ye kadar soğutulur. Üzerine damla damla sıcaklığı yükseltmeyecek şekilde 25 ml tiyonil klorür (SOCl₂) ilave edilir. Bu karışım belli bir süre kendi başına döndükten sonra üzerine 17,43 g 4-nitroftlamid (0,083 mol) ilave edilir. Karışım 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edildikten sonra sonlandırılır. Reaksiyon buzlu su ile çöktürülür ve çökelti vakumda süzgeç kağıdıyla süzülüp bol suyla yıkanır. Suyla yıkama işleminden sonra çökelti 250 ml %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril
Kapalı formülü	C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Molekül ağırlığı	173,02 g/mol
Erime noktası	140 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	11,23 g (%78,20)
Renk	Beyaz

2.2.4. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (4)



Şekil 2.5. 3-Nitroftalik anhidrit (4) bileşiğinin sentezi.

30 gram (0,142 mol) 3-nitroftalik asit ve 75 ml asetik anhidrit 250ml'lik bir balona alınır ve kum banyosunda 150 °C sıcaklıkta 20 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakılır ve soğurken yavaş yavaş kendiliğinden kristallenmesi beklenir. Oluşan kristaller vakumda süzülüp petrol eteri ve dietil eter ile yıkanır daha sonra kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	4-Nitro-2-benzofuran-1,3-dion
Kapalı formülü	C ₈ H ₃ NO ₅
Molekül ağırlığı	193,11 g/mol
Erime noktası	165 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	19,42 g (%70,82)
Renk	Açık sarı

2.2.5. 3-Nitroftalimid sentezi (5)



Şekil 2.6. 3-Nitroftalimid (5) bileşiğinin sentezi.

19,82 g 3-nitroftalik anhidrit (0,102 mol) 25 ml kuru formamid ile kum banyosunda 150 °C sıcaklıkta 6 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilip sonlandırılır. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğutulur ve oluşan çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp bol su ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	4-Nitroizoindol-1,3-dion
Kapalı formülü	$C_8H_4N_2O_4$
Molekül ağırlığı	192,13 g/mol
Erime noktası	213 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	15,70 g (%79,65)
Renk	Beyaz

2.2.6. 3-Nitroftalamid sentezi (6)



Şekil 2.7. 3-Nitroftalamid (6) bileşiğinin sentezi.

15,70 g 3-nitroftalimid (0,081 mol) ve 70 ml %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) çözeltisi 250 ml'lik balona alınır. Daha sonra karışım kum banyosunda 50 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilip sonlandırılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oluşan çökelti süzülür ve pH kâğıdı maviye dönmeyinceye kadar bol suyla yıkanarak kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	3-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid
Kapalı formülü	$C_8H_7N_3O_4$
Molekül ağırlığı	209,16 g/mol
Erime noktası	223 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	12,83 g (%75,07)
Renk	Beyaz

2.2.7. 3-Nitroftalonitril sentezi (7)



Şekil 2.8. 3-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin sentezi.

100 ml *N*,*N*-dimetilformamid (DMF) 250 ml'lik balona alınıp tuz buz banyosunda 0-5 °C'ye soğutulur. Üzerine yavaş yavaş sıcaklık artışı olmamasına dikkat ederek 25 ml tiyonil klorür ilave edilir. Çözelti belli bir süre karıştıktan sonra 12,83 g 3-nitroftalamid (0,061 mol) ilave edilir ve 6 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra İnce tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve reaksiyon sonlandırılır. Reaksiyon buzlu su ile çöktürülür ve oluşan çökelti süzgeç kağıdına süzülüp önce bol su ile sonra %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) ile ve sonra tekrar bol su ile yıkanıp kurutulur.

IUPAC adı	3-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril
Kapalı formülü	C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Molekül ağırlığı	173,13 g/mol
Erime noktası	165 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	9,71 g (%91,51)
Renk	Beyaz

2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi (8)



Şekil 2.9. 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) bileşiğinin sentezi.

70 ml asetik anhidrit ve 30 g 4,5-dikloroftalikasit (0,128 mol) 250 ml'lik bir balona alınır ve 14 saat boyunca kum banyosunda 120 °C sıcaklıkta ısıtılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve sonlandırılır. Reaksiyon sonucu oluşan ürün oda sıcaklığında soğutulur ve ürünün çökmesi beklenir. Yavaş yavaş oluşan ürün süzgeç kağıdıyla süzülür. Çökelti önce petrol eteri ve daha sonra dietil eter ile yıkanıp kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	5,6-Dikloro-2-benzofuran-1,3-dion
Kapalı formülü	$C_8H_2Cl_2O_3$
Molekül ağırlığı	217 g/mol
Erime noktası	185 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	25,39 g (%91,40)
Renk	Beyaz

2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9)



Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid (9) bileşiğinin sentezi.

25,39 g (0,117 mol) 4,5-dikloroftalik anhidrit ve 36 ml formamid 250 ml'lik balona alınır ve kum banyosunda 3 saat boyunca 150 °C'de ısıtılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve sonlandırılır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında soğutulur ve yavaş yavaş çöken katı madde süzgeç kağıdında süzülür. Çökelek bol su ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	5,6-Dikloroizoindol-1,3-dion
Kapalı formülü	C ₈ H ₃ Cl ₂ NO ₂
Molekül ağırlığı	216,02 g/mol
Erime noktası	194 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	21,62 g (%85,54)
Renk	Beyaz
2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10)



Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid (10) bileşiğinin sentezi.

21,62 g (0,10 mol) 4,5-dikloroftalimid ve 300ml %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) 500ml'lik bir balona alınır. Karışım manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve reaksiyon sonlandırılır. Oluşan ürün buzlu su ile çöktürülür ve çökelek süzgeç kağıdında süzülür. Çökelti, pH kâğıdı maviye dönmeyinceye kadar bol suyla yıkanarak kurumaya bırakılır.

IUPAC adı	4,5-Diklorobenzen-1,2-dikarboksamid
Kapalı formülü	$C_8H_6Cl_2N_2O_2$
Molekül ağırlığı	233,05 g/mol
Erime noktası	245 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	19,76 g (%84,80)
Renk	Beyaz

2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril sentezi (11)



Şekil 2.12. 4,5-Dikloroftalonitril (11) bileşiğinin sentezi.

125 ml N,N-dimetilformamid (DMF) 250 ml'lik bir balona alınır ve tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. Üzerine iç sıcaklık artmayacak şekilde damla damla 40 ml tiyonil klorür (SOCl2) ilave edilir. Karışım belli bir süre kendi başına karıştıktan sonra üzerine 19,76 g (0,08 mol) ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda 12 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC Plate) ile kontrol edilir ve sonlandırılır. Buzlu su ile çöktürüldükten sonra süzgeç kağıdında süzülür. Çökelek bol su ile yıkanır ve kurutulur.

IUPAC adı	4,5-Diklorobenzen-1,2-dikarbonitril
Kapalı formülü	$C_8H_2Cl_2N_2$
Molekül ağırlığı	197,02 g/mol
Erime noktası	179 °C
Oluşan ürünün verimi (%)	11,61 g (%73,66)
Renk	Beyaz

2.3. Kumarin, Kumarin-ftalonitril ve Ftalosiyaninlerin Sentezi



M: Zn, InCl, LuOAc

Şekil 2.13. Kumarin (12), kumarin-ftalonitril (13-16) ve ftalosiyanin bileşiklerinin (17-25) sentez aşaması.

2.3.1. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin sentezi (12)

Kumarin Pechmann reaksiyonuyla sentezleneceği için reaksiyonun gerçekleşeceği ortam buz banyosuyla 0-5°C'ye getirildi. Ardından 2,0 g (10,3 mmol) 4hekzilrezorsinol ve 1,63 g (10,3 mmol) etil 2-etilasetoasetat 50 ml'lik bir balona alındı. Üzerine 15 ml %98'lik derişik H₂SO₄ daha sonra 5 ml CF₃COOH damla damla ilave edildi. Reaksiyon ortamına vakum uygulanarak içerideki hava boşaltıldı ve önce 0-5°C'de daha sonra da oda sıcaklığında bir gün karıştırılmaya bırakıldı. 24 saat sonra reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi ve reaksiyon sonucu oluşan ürün buzlu suya çöktürüldü. Çöken madde süzgeç kağıdına süzüldü ve asitliği gidene kadar bol suyla yıkandı. Yıkanan madde kuruduktan sonra az miktarda etil asetat çözücüsünde çözüldü ve kristallendirmeye bırakıldı. Birkaç saat sonra kumarin beyaz renkte kristallendi ve etil asetat içinde çözünen kirlilikler dekantasyonla uzaklaştırıldı.



Şekil 2.14. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
Molekül ağırlığı	288,39 g/mol
Verim (%)	2,525 g (%85,01)
Erime noktası	176 °C
Renk	Beyaz
Çözünürlük	Metanol, Etanol, Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	$\lambda_{\text{maksimum}} = 329 \text{ nm} (\log \epsilon = 5,06)$
Floresans DMF içinde (λ_{em})	$\lambda_{em} = 400 \text{ nm}$
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3203 (Ar-OH), 2956 (-CH), 2925-2854 (Ali-
	CH), 1665 (-C=O), 1573 (-C=C-).
1H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.37 (s, 1H), 7.23
	(s, 1H), 2.73 (m, 4H), 2.47 (s, 3H), 1.69 (dt, J =
	15.4, 7.5 Hz, 2H), 1.40 (m, 7H), 1.21 (m, 3H),
	0.95 (m, 3H).



Şekil 2.15. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezi yapılan 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde belirleyici pikler, 3203 cm⁻¹'deki aromatik hidroksil (-OH) piki, 1665 cm⁻¹'deki lakton karbonili (C=O) pikidir. Bu piklerin mevcudiyeti 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.16. 1x10⁻⁵ M derişimli 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

 $1x10^{-5}$ M konsantrasyonlu 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrumunda en yüksek absorpsiyon bandı 329 nm (log ϵ = 5,06)'de gelmiştir. Kumarinler genelde 250 – 400 nm aralığında absorpsiyon bandı vermektedir. Bu UV-Görünür bölge spektrumu, kumarin bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından birisidir.



Şekil 2.17. 1x10⁻⁶ M derişimli 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği.



Şekil 2.18. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.19. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.20. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.

2.3.2. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (13)

1 g (3,46 mmol) 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**), 0,600 g (3,46 mmol) 4-nitroftalonitril (**3**) 100 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 30 ml kuru DMF ilave edildi. Katı maddeler DMF içerisinde çözündükten sonra 0,717 g (5,19 mmol) K₂CO₃ azar azar ilave edildi. Reaksiyon balonunun ağzı kapatılarak içerideki hava vakumlandı ve kum banyosunda 65 °C sıcaklıkta 4 gün bırakıldı. Reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisiyle (TLC Plate) kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon buzlu su ile çöktürüldü ve çöken ürün süzülerek bol suyla yıkanıp açık havada kurutuldu. Elde edilen bileşik, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.21. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{26}H_{26}N_2O_3$
Molekül ağırlığı	414,51 g/mol
Verim (%)	0,873 g (%60,87)
Erime noktası	197 °C
Renk	Altın sarısı
Çözünürlük	Metanol, Etanol, Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan, THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	$\lambda_{\text{maksimum}}$: 317 nm (log ϵ = 5,07)
Floresans DMF içinde (λ_{em})	λ _{em} : 402 nm

FT-IR (v _{maksimum} , cm ⁻¹)	3049 (Ar-CH), 2929-2860 (Alifatik-CH), 2234 (- C≡N), 1696 (-C=O), 1592 (-C=C), 1275 (Ar-O- Ar).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (d, $J = 8.80$ Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 2.67$, 8.64 Hz, 1H), 6.83 (s, 1H), 2.64 (q, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.48 (t, $J = 7.92$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.48 (m, 2H), 1.21 (m, 6H), 1.09 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H), 0.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).



Şekil 2.22. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenen 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin IR spektrumundaki belirleyici piki, 2234 cm⁻¹'deki nitril (-C≡N) pikidir. Kumarin bileşiğinin 3203 cm⁻¹'deki aromatik hidroksil (-OH) pikinin kaybolması ve belirgin nitril pikinin varlığı, 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.23. 1x10⁻⁵ M derişimli 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

 $1x10^{-5}$ M konsantrasyonlu 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür spektrumunda en yüksek absorpsiyon bandı 317 nm (log ϵ = 5,07)'dir. Bu UV-Görünür bölge spektrumu beklendiği gibi gelmiştir ve 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından birisidir.



Şekil 2.24. 1x10⁻⁶ M derişimli 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği.



Şekil 2.25. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.26. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.27. 4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.

2.3.3. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (14)

1 g (3,46 mmol) 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**), 0,600 g (3,46 mmol) 3-nitroftalonitril (**7**) 100 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 30 ml kuru DMF ilave edildi. Katı maddeler DMF içerisinde çözündükten sonra 0,717 g (5,19 mmol) K₂CO₃ azar azar ilave edildi. Reaksiyon balonunun ağzı kapatılarak içerideki hava vakumlandı ve kum banyosunda 65 °C sıcaklıkta 4 gün ısıtıldı. Reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisiyle (TLC Plate) kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon buzlu su ile çöktürüldü ve çöken ürün süzülerek bol suyla yıkanıp açık havada kurutuldu. Elde edilen madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.28. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{26}H_{26}N_2O_3$
Molekül ağırlığı	414,51 g/mol
Verim (%)	0,728 g (%50,77)
Erime noktası	186 °C
Renk	Koyu sarı
Çözünürlük	Metanol, Etanol, Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan, THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	$\lambda_{\text{maksimum}}$: 318 nm (log ϵ = 4,92)

Floresans DMF içinde (λ_{em})	λ _{em} : 402 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3087 (Ar-CH), 2923-2856 (-CH), 2234 (-C≡N), 1703 (-C=O), 1569 (-C=C), 1277 (Ar-O-Ar).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.68 (t, $J = 8.2 Hz$, 1H), 7.60 (brd, $J = 5.4$, 2.2 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.17 (brd, $J = 8.6 Hz$, 1H), 6.91 (brs, 1H), 2.76 (q, $J = 7.5 Hz$, 2H), 2.70 (t, $J = 7.8 Hz$, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.39 (m, 5H), 1.22 (t, $J = 7.5 Hz$, 6H), 0.92 (t, $J = 6.9 Hz$, 3H).



Şekil 2.29. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenen 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin IR spektrumundaki belirleyici piki, 2234 cm⁻¹'deki nitril (-C≡N) pikidir. Kumarin bileşiğinin 3203 cm⁻¹'deki aromatik hidroksil (-OH) pikinin kaybolması ve belirgin nitril pikinin varlığı, 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.30. 1x10⁻⁵ M derişimli 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

 $1x10^{-5}$ M konsantrasyonlu 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrumu incelendiğinde, en yüksek absorpsiyon bandı 318 nm (log ε = 4,92)'de gelmiştir. Bu UV-Görünür bölge spektrumu beklendiği gibi gelmiştir, 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından birisidir.



Şekil 2.31. 1x10⁻⁶ M derişimli 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği.



Şekil 2.32. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.33. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0. fl (ppm)

Şekil 2.34. 3-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.

2.3.4. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (15)

1 g (3,46 mmol) 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12), 0,997 g (3,46 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (11) 100ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 30 ml kuru DMF ilave edildi. Katı maddeler DMF içerisinde çözündükten sonra 0,716 g (5,19 mmol) K₂CO₃ azar azar ilave edildi. Reaksiyon balonunun ağzı kapatılarak içerideki hava vakumlandı ve kum banyosunda 65 °C sıcaklıkta 4 gün bırakıldı. Reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına buzlu su ilave edildi ve çöken ürün süzgeç kağıdıyla süzülerek bol suyla kurutuldu. Elde edilen madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.35. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{26}H_{25}ClN_2O_3$
Molekül ağırlığı	448,95 g/mol
Verim (%)	1,234 g (%79,61)
Erime noktası	205 °C
Renk	Buğday sarısı
Çözünürlük	Metanol, Etanol, Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan, THF, DMF, DMSO

UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	$\lambda_{\text{maksimum}}$: 318 nm (log ϵ = 5,01)
Floresans DMF içinde (λ_{em})	λ _{em} : 401 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3047 (Ar-CH), 2926-2855 (-CH), 2233 (-C≡N), 1703 (-C=O), 1573 (-C=C), 1256 (Ar-O-Ar).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 2.70 (p, <i>J</i> = 7.3 <i>Hz</i> , 2H), 2.55 (td, <i>J</i> = 7.9, 3.3 <i>Hz</i> , 2H), 2.46 (d, <i>J</i> = 11.6 <i>Hz</i> , 3H), 1.58 (m, 2H), 1.26 (m, 6H), 1.16 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.85 (m, 3H).



Şekil 2.36. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenen 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin IR spektrumundaki belirleyici piki, 2233 cm⁻¹'deki keskin nitril (-C \equiv N) pikidir. Kumarin bileşiğinin 3203 cm⁻¹'deki aromatik hidroksil (-OH) pikinin kaybolması ve belirgin nitril pikinin varlığı, 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.37. 1x10⁻⁵ M derişimli 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (**15**) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

 $1x10^{-5}$ M konsantrasyonlu 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (15) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrumunda en yüksek absorpsiyon bandı 318 nm (log ϵ = 5,01)'de gelmiştir. Bu UV-Görünür bölge spektrumu beklendiği gibi gelmiştir ve 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (15) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından birisidir.



Şekil 2.38. 1x10⁻⁶ M derişimli 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (**15**) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği.



Şekil 2.39. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.40. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.41. 4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.

2.3.5. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril sentezi (16)

1 g (3,46 mmol) 7-hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin (**12**), 0,340 g (1,73 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**11**) 100ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 30 ml kuru DMF ilave edildi. Katı maddeler DMF içerisinde çözündükten sonra 0,716 g (5,19 mmol) K₂CO₃ azar azar ilave edildi. Reaksiyon balonunun ağzı kapatılarak içerideki hava vakumlandı ve kum banyosunda 65 °C sıcaklıkta 4 gün bırakıldı. Reaksiyonun bitip bitmediği ince tabaka kromatografisiyle (TLC Plate) kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına buzlu su ilave edildi ve çöken ürün süzülerek bol suyla kurutuldu. Elde edilen madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.42. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{44}H_{48}N_2O_6$
Molekül ağırlığı	700,88 g/mol
Verim (%)	0,983 g (%81,23)
Erime noktası	191 °C
Renk	Açık sarı

Çözünürlük	Metanol, Etanol, Kloroform, Aseton, Etil asetat, THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	$\lambda_{\text{maksimum}}$: 323,5 nm (log ϵ = 5,01)
Floresans DMF içinde (λ_{em})	λ _{em} : 401 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3047 (Ar-CH), 2926-2855 (-CH), 2233 (-C≡N), 1703 (-C=O), 1573 (-C=C), 1256 (Ar-O-Ar).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 2.70 (p, <i>J</i> = 7.3 Hz, 2H), 2.55 (td, <i>J</i> = 7.9, 3.3 Hz, 2H), 2.46 (d, <i>J</i> = 11.6 Hz, 3H), 1.58 (m, 2H), 1.26 (m, 6H), 1.16 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.85 (m, 3H).



Şekil 2.43. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16)

bileşiğinin IR spektrumundaki belirleyici piki, 2233 cm⁻¹'deki keskin nitril (-C≡N) pikidir. Kumarin bileşiğinin 3203 cm⁻¹'deki aromatik hidroksil (-OH) pikinin kaybolması ve belirgin nitril pikinin varlığı 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 2.44. 1x10⁻⁵ M derişimli 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril
(16) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

 $1x10^{-5}$ M konsantrasyonlu 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (**15**) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Görünür bölge spektrumunda en yüksek absorpsiyon bandı 323,5 nm (log ϵ = 5,01)'de gelmiştir. Bu UV-Görünür bölge spektrumu beklendiği gibi gelmiştir ve 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından birisidir.



Şekil 2.45. 1x10⁻⁶ M derişimli 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril
(16) bileşiğinin DMF içerisinde floresans spektrum grafiği.



Şekil 2.46. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.47. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0. fl (ppm)

Şekil 2.48. 4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.

2.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (17)

0,1 g (0,24 mmol) 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,013 g (0,06 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{104}N_8O_{12}Zn$
Molekül ağırlığı	1723,40 g/mol
Verim (%)	0,028 g (%27,18)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde (λ _{maksimum})	Q Bandı: 677 nm ($\log \epsilon = 5,02$) B Bandı: 341 nm ($\log \epsilon = 4,84$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 684 nm λ_{ex} : 678 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3064 (Aromatik-CH), 2924-2852 (Alifatik-CH), 1707 (-C=O), 1569 (-C=C), 1211 (Ar-O-Ar).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (d, $J = 8.80$ Hz, 4H), 7.46 (s, 4H), 7.20 (d, $J = 2.3$ Hz, 4H), 7.18 (dd, $J = 2.67$, 8.64 Hz, 4H), 6.83 (s, 4H), 2.64 (q, $J = 7.8$ Hz, 8H), 2.48 (t, $J = 7.92$ Hz, 8H), 2.38 (s, 12H), 1.48 (m, 8H), 1.21 (m, 24H), 1.09 (t, $J = 7.7$ Hz, 12H), 0.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H).
MALDI-TOF (Da)	[M+H] ⁺



Şekil 2.50. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13) bileşiğinin 2234 cm⁻¹'deki nitril (- $C\equiv N$) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.51. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan genel ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.52. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan düşük alan bölgesi ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.53. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan alifatik bölge ¹H-NMR spektrum grafiği.



Şekil 2.54. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 677 nm'de (log ϵ = 5,02), omuz 613 nm'de (log ϵ = 4,42) ve B bandı ise 341 nm'de (log ϵ = 4,84) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.55. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF ve diklorometan çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, DMF çözücüsündeki spektrumda hafif şekilde ve DMSO çözücüsündeki spektrumda şiddetli şekilde H-agregasyon, ve kloroform çözücüsündeki spektrumunda ise hafif şekilde J-agregasyon görülmüştür.



Şekil 2.56. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 1723,40 g/mol molekül ağırlığı bir proton tutarak [M+H]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat sentezi (18)

0,1 g (0,24 mmol) 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,021 g (0,06 mmol) Lu(CH₃COO)₃ · xH₂O metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra
sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi. Madde, iki farklı ftalosiyanin bileşiği oluşma riskinden dolayı (Lutesyum metalinin 1:4 oranında düzlemsel, 1:8 oranında sandviç ftalosiyanin oluşturma durumu vardır.) yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde dikkatli şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.57. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{106}H_{107}LuN_8O_4$
Molekül ağırlığı	1892,03 g/mol
Verim (%)	0,021 g (%18,58)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO

UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	Q Bandı: 678 nm ($\log \epsilon = 4,87$) B Bandı: 326 nm ($\log \epsilon = 4,76$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 689 nm λ_{ex} : 688 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3062 (Aromatik-CH), 2914-2848 (Alifatik-CH), 1707 (-C=O), 1570 (-C=C), 1210 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	$[M+H]^+$



Şekil 2.58. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin 2234 cm⁻¹'deki nitril (-C=N) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.59. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 678 nm'de (log ε = 4,87), omuz 610 nm'de (log ε = 4,19) ve B bandı ise 326 nm'de (log ε = 4,76) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.60. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 1893,03 g/mol molekül ağırlığı bir proton tutarak [M+H]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (19)

0,1 g (0,24 mmol) 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (13), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,013 g (0,06 mmol) InCl₃ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek sentezlenen santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.61. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{104}ClN_8O_{12}In$
Molekül ağırlığı	1808,29 g/mol
Verim (%)	0,035 g (%33,98)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde (λ _{maksimum})	Q Bandı: 686 nm ($\log \epsilon = 5,01$) B Bandı: 327 nm ($\log \epsilon = 4,90$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 680 nm λ_{ex} : 677 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3065 (Ar-CH), 2924-2852 (-CH), 1709 (-C=O), 1571 (-C=C), 1215 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	[M+H] ⁺



Şekil 2.62. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**13**) bileşiğinin 2234'deki nitril (-C=N) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.63. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 686 nm'de (log ε = 5,01), omuz 620 nm'de (log ε = 4,34) ve B bandı ise 327 nm'de (log ε = 4,90) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.64. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF, diklorometan ve DMF çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, DMSO ve kloroform çözücülerindeki spektrumlarında hafif şekilde Hagregasyon görülmüştür.



Şekil 2.65. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin DHB (2,5-dihidroksibenzoik asit) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 1808,29 g/mol molekül ağırlığı bir proton tutarak [M+H]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (20)

0,1 g (0,24 mmol) 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,013 g (0,06 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenen 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.66. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{104}N_8O_{12}Zn$
Molekül ağırlığı	1723,40 g/mol

Verim (%)	0,023 g (%22,33)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde (λ _{maksimum})	Q Bandı: 692 nm ($\log \epsilon = 5,10$) B Bandı: 324 nm ($\log \epsilon = 4,96$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 700 nm λ_{ex} : 694 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3065 (Ar-CH), 2924-2852 (-CH), 1709 (-C=O), 1571 (-C=C), 1215 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	[M+H] ⁺



Şekil 2.67. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin IR spektrumunda, 3-(7-oksi-3etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin 2234 cm⁻¹'deki nitril (-C \equiv N) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.68. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 692 nm'de (log ε = 5,10), omuz 623 nm'de (log ε = 4,33) ve B bandı ise 324 nm'de (log ε = 4,96) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.69. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF, DMSO ve DMF çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, diklorometan çözücündeki spektrumunda hafif şekilde, kloroform çözücüsündeki spektrumunda ise yüksek şekilde J-agregasyon görülmüştür.



Şekil 2.70. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin DHB (2,5-dihidroksibenzoik asit) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 1723,40 g/mol molekül ağırlığı bir proton tutarak [M+H]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.10. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (21)

0,1 g (0,24 mmol) 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (14), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,013 g (0,06 mmol) InCl₃ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenen 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.71. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{104}ClN_8O_{12}In$
Molekül ağırlığı	1808,29 g/mol
Verim (%)	0,036 g (%33,34)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO

UV-Vis DMF içinde ($\lambda_{maksimum}$)	Q Bandı: 709 nm ($\log \epsilon = 5,02$) B Bandı: 322 nm ($\log \epsilon = 5,18$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 709 nm λ_{ex} : 695 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3072 (Ar-CH), 2923-2853 (-CH), 1706 (-C=O), 1569 (-C=C), 1238 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	[M+3H] ³⁺



Şekil 2.72. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenmiş olan 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin IR spektrumunda, 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**14**) bileşiğinin 2234 cm⁻¹'deki nitril (- $C\equiv N$) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.73. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (21) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 709 nm'de (log ε = 5,02), omuz 638 nm'de (log ε = 4,31) ve B bandı ise 322 nm'de (log ε = 5,18) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.74. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**21**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**21**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF, DMSO, kloroform, diklorometan ve DMF çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiştir.



Şekil 2.75. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 1811,033 g/mol molekül ağırlığı üç proton tutarak [M+3H]³⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (22)

0,1 g (0,22 mmol) 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,012 g (0,055 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.76. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{100}Cl_4N_8O_{12}Zn$
Molekül ağırlığı	1861,17 g/mol
Verim (%)	0,037 g (%39,78)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis DMF içinde (λ _{maksimum})	Q Bandı: 678 nm ($\log \epsilon = 5,10$) B Bandı: 321 nm ($\log \epsilon = 5,36$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ_{em} : 684 nm λ_{ex} : 678 nm
FT-IR (v _{maksimum} , cm ⁻¹)	3067 (Ar-CH), 2926-2854 (-CH), 1707 (-C=O), 1572 (-C=C), 1257 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	[M+2H] ²⁺ , [M+DIT] ⁺



Şekil 2.77. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin, 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**) bileşiğinin 2233 cm⁻ 1'deki nitril (-C \equiv N) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.78. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10-5 M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 678 nm'de (log ε = 5,10), omuz 630 nm'de (log ε = 4,76) ve B bandı ise 321 nm'de (log ε = 5,36) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.79. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF ve diklorometan çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, kloroform çözücüsündeki spektrumunda hafif şekilde J-agregasyon görülmüş, DMF çözücündeki spektrumunda hafif şekilde, DMSO çözücüsündeki spektrumunda ise yüksek şekilde H-agregasyon görülmüştür.



Şekil 2.80. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pikler sonucu maddenin 1861,17 g/mol molekül ağırlığı iki proton tutarak [M+2H]⁺ ve DIT matriksini tutarak [M+DIT]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (23)

0,1 g (0,22 mmol) 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**15**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,012 g (0,055 mmol) InCl₃ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.81. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{104}H_{100}Cl_5InN_8O_{12}$
Molekül ağırlığı	1946,06 g/mol
Verim (%)	0,039 g (%36,44)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis Kloroform içinde	Q Bandı: 690 nm ($\log \epsilon = 5,09$)
(\lambda_maksimum)	B Bandı: 324 nm ($\log \epsilon = 5,05$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ _{em} : 691 nm
	λ _{ex} : 677 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3065 (Ar-CH), 2925-2856 (-CH), 1707 (-C=O),
	1571 (-C=C), 1256 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	[M] ⁺ , [M+DIT] ⁺



Şekil 2.82. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-Sentezlenen tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin)ftalonitril (15) bileşiğinin 2233 cm⁻¹'deki keskin nitril (-C≡N) piki Bu pikin kaybolması 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)çıkmamıştır. (2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.83. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 690 nm'de (log ε = 5,09), omuz 622 nm'de (log ε = 4,38) ve B bandı ise 324 nm'de (log ε = 5,05) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.84. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF, kloroform, DMF ve diklorometan çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, DMSO çözücüsündeki spektrumunda ise yüksek şekilde H-agregasyon görülmüştür.



Şekil 2.85. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisi incelendiğinde, spektrumun verdiği pikler sonucu maddenin 1946,06 g/mol molekül ağırlığı tam [M]⁺ ve DIT matriksini tutarak [M+DIT]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) sentezi (24)

0,1 g (0,142 mmol) 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,007 g (0,035 mmol) Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenmiş olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.86. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{176}H_{192}N_8O_{24}Zn$
Molekül ağırlığı	2868,88 g/mol

Verim (%)	0,0265 g (%26,5)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis Kloroform içinde	Q Bandı: 677 nm ($\log \epsilon = 5,06$)
(\lambda_maksimum)	B Bandı: 327 nm ($\log \epsilon = 5,18$)
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ _{em} : 683 nm
	λ _{ex} : 679 nm
FT-IR (v _{maksimum} , cm ⁻¹)	3075 (Ar-CH), 2925-2855 (-CH), 1705 (-C=O),
	1571 (-C=C), 1257 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	$[M]^+$



Şekil 2.87. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Sentezlenen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (16) bileşiğinin 2233 cm⁻¹'deki keskin nitril (- $C\equiv N$) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarından biridir.



Şekil 2.88. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 677 nm'de (log ε = 5,06), omuz 640 nm'de (log ε = 4,65) ve B bandı ise 327 nm'de (log ε = 5,18) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.89. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde THF ve diklorometan çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiş, kloroform çözücüsündeki spektrumunda hafif şekilde J-agregasyon görülmüş, DMF çözücüsündeki spektrumunda hafif şekilde, DMSO çözücüsündeki spektrumunda ise yüksek şekilde H-agregasyon görülmüştür.


Şekil 2.90. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin alınan kütle spektroskopisinin verdiği pik sonucu maddenin 2868,88 g/mol molekül ağırlığı tam [M]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Yani 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

2.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür sentezi (25)

0,1 g (0,142 mmol) 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**), 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) ve 0,007 g (0,035 mmol) InCl₃ metal tuzu ince bir reaksiyon tüpünde ağzı kapalı ve içindeki havası vakumlanmış şekilde kum banyosunda 22 saat boyunca 170 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra sonlandırıldı, daha sonra buzlu suya çöktürüldü ve mavi-yeşil çökelek santrifüjlendi. Dekantasyonla suyu ayrıldıktan sonra sentezlenmiş olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**), çözünürlük farkından yararlanılarak asetonitril, metanol, etanol, asetik asit, petrol eteri gibi bazı organik çözücülerde yıkandı. Bileşenin içinde istenmeyen bazı safsızlıkların olduğu tespit edildi ve madde, yürütücü faz kloroform ve sabit faz silika jel olacak şekilde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.



Şekil 2.91. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin sentezi.

Kapalı formülü	$C_{176}H_{192}ClInN_8O_{24}$
Molekül ağırlığı	2953,77 g/mol

Verim (%)	0,037 g (%35,92)
Erime noktası	>300 °C
Renk	Mavi – yeşil
Çözünürlük	Kloroform, Aseton, Etil asetat, Diklorometan THF, DMF, DMSO
UV-Vis Kloroform içinde	Q Bandı: 689 nm ($\log \epsilon = 5,08$)
(Amaksimum)	B Bandı: $325 \text{ nm} (\log \epsilon = 5,06)$
Floresans DMF içinde (λ_{em} , λ_{ex})	λ _{em} : 694 nm
	λ _{ex} : 688 nm
FT-IR ($v_{maksimum}$, cm ⁻¹)	3062 (Ar-CH), 2925-2854 (-CH), 1705 (-C=O),
	1572 (-C=C), 1255 (Ar-O-Ar).
MALDI-TOF (Da)	$[M]^+, [M+DIT]^+$



Şekil 2.92. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin FT-IR spektrum grafiği.

Elde edilen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, 4,5bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (**16**) bileşiğinin 2233 cm⁻¹'deki keskin nitril (-C≡N) piki çıkmamıştır. Bu pikin kaybolması 2,3,9,10,16,17,23,24oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin sentezlendiğinin kanıtlarındandır.



Şekil 2.93. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin DMF içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Elde edilen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde, ftalosiyaninlere has karakteristik pikler olan Q bandı 689 nm'de (log ε = 5,08), omuz 622 nm'de (log ε = 4,31) ve B bandı ise 325 nm'de (log ε = 5,06) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.94. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Görünür bölge spektrum grafiğinde DMF, THF, kloroform ve diklorometan çözücülerindeki spektrumları stabil gelmiştir.



Şekil 2.95. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin DIT (Dithranol) matriksi kullanılarak alınan Maldi-Tof kütle spektrum grafiği.

Elde edilen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin alınan kütle spektrumu incelendiğinde, bileşiğin verdiği pik sonucu maddenin 2953,77 g/mol molekül ağırlığı tam [M]⁺ ve DIT matriksini tutarak [M+DIT]⁺ şeklinde uyuşmaktadır. Dolayısıyla 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin sentezi bu kütle spektrumuyla kanıtlanmaktadır.

3. BULGULAR VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ftalosiyanin sentezinin başlangıç bileşiklerinden olan 3nitroftalonitril (4), 4-nitroftalonitril (7) ve 4,5-dikloroftalonitril (11) bileşikleri sentezlenmiştir. Etil 2-etilasetoasetat ve 4-hekzilrezorsinol bileşiklerinden 7-hidroksi-3etil-6-hekzil-4-metilkumarin (12) bileşiği sentezlenmiştir. Bu kumarin bileşiğinin de ftalonitrillerle nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu gerçekleştirmesiyle sırasıyla kumarin-ftalonitril türevleri olan 4-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (13), 3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (14), 4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin)ftalonitril (15) ve 4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin)ftalonitril (16) bileşikleri sentezlenmiştir.

4-(7-Oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (13) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşikleri;

3-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (14) bileşiğinden 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-\text{oksi-}3-\text{etil-}6-\text{hekzil-}4-\text{metilkumarin}] ftalosiyaninato çinko(II) (20) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-\text{oksi-}3-\text{etil-}6-\text{hekzil-}4-\text{metilkumarin}] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşikleri;

4-kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (**15**) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşikleri;

4,5-bis(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin) ftalonitril (**16**) bileşiğinden 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiği ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşikleri sentezlenmiş ve FT-IR, UV-Görünür bölge, ¹H-NMR ve MALDI-TOF spektroskopi cihazlarıyla yapıları karakterize edilmiştir.

Sentezlenen farklı metalli ftalosiyanin bileşiklerinin (17-25) farklı çözücülerdeki çözünürlük, farklı derişimlerdeki agregasyon, singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}), fotobozunma kuantum verimi (Φ_d), floresans kuantum verimi (Φ_F), floresans ömürleri (τ_F) ve p-benzokinon söndürmesi (quenching) gibi fotofizikokimyasal özellikleri incelenmiştir.

3.1. Deneysel sonuçlar

3.1.1. Sentezlenen metalli kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin fotofizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Bu tez çalışmasında hazırlanan ftalosiyanin bileşiklerinin fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) kullanılabilirliklerini araştırmak amacıyla fotofiziksel (floresans emisyon-yayılım, eksitasyon-uyarılma, kuantum verim ve ömrü) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi ve p-benzokinon söndürme) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler için fotofizikokimyasal ölçüm düzeneği, UV-Görünür bölge ve floresans spektrofotometre cihazlarından yararlanılmıştır.



Şekil 3.1. Fotofizikokimyasal ölçüm düzeneği.

3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri

Agregasyon ölçümleri, metalli kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin (17-25) DMF çözücüsü içerisinde derişikten seyreltiğe doğru (1x10⁻⁵ M \rightarrow 1x10⁻⁶ M) farklı konsantrasyonlardaki absorbsiyonları ölçülerek yapılmıştır. Oluşturulan UV-Görünür bölge verileri incelendiğinde, 17-25 numaralı ftalosiyanin bileşiklerinin DMF içerisinde agregasyona uğramadıkları görülmüştür.



Şekil 3.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.6. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis[7oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.



Şekil 3.10. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

3.1.1.2. Fotokimyasal ölçümler

Fotokimyasal ölçümler için düzeneğe ihtiyaç duyulmaktadır. Bir güç kaynağı, 300W - 120V Osram Optik Halojen lamba, basit düzeyde ışığı filtreleyen beher içindeki su, hedeflenen dalga boyunda ışığı ayarlamak için ise 600-40-75 T-HBD ve 670-40-75 T-LWP fotodiyot filtre kullanılmıştır.

3.1.1.2.1. Singlet oksijen kuantum verimi Φ_{Δ}

Fotouyarıcıların fotodinamik terapide kullanılabilirliklerinin araştırılması sürecinde en önemli noktalardan biri de UV-Görünür bölge ışımasına maruz kaldıktan sonraki singlet oksijen kuantum verimidir (Φ_{Δ}). Bu özelliği belirlemek amacıyla, kimyasal floresans söndürücü olarak $3x10^{-5}$ M difenilizobenzofuran (DPBF) kullanıldı, sentezlenen ftalosiyanin türevlerinin her birinde oluşan bozunma oranları, aynı koşullar altında ölçülmüş $1x10^{-5}$ M sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin ile karşılaştırıldı.

1,3-Difenilizobenzofuran bileşiği singlet oksijen belirlenmesinde standart reaktif olarak kullanılır. DMF ve DMSO gibi çözücülerdeki stabilitesi, 420 nm'de yüksek absorpsiyon vermesi ve yüksek floresans özelliğinden dolayı ideal bir bileşiktir.



Şekil 3.11. 1,3-Difenilizobenzofuran bileşiğinin singlet oksijenle verdiği reaksiyonun şeması

Belirli dalgaboyundaki bir ışımaya maruz kalan 1,3-difenilizobenzofuran, orta tekli oksijen ¹O₂ ile reaksiyona girerek 1,2-dibenzoilbenzene ayrışır. UV-Görünür bölge

spektrumunda DPBF absorpsiyon bandının azalması ortamda singlet oksijen oluştuğunu ve DPBF ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Bu çalışmadaki kumarin-ftalosiyanin türevlerinin (**17-25**) her birinden oluşturulan ftalosiyanin-DPBF karışımlarının (2:1 oranında ve DMF içerisinde) aynı şartlar altındaki bozunma oranları, ışığa karşı duyarlılık özelliklerinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Bu analiz için, her bir ftalosiyanin karışımı 600-40-75 T-HBD ve 670-40-75 T-LWP fotodiyot filtre varlığında 300 W – 120 V optik halojen lamba ile 15 V'da sırasıyla ortalama 0, 5, 10, 15, 20, 25 saniye ışığa maruz bırakılmış ve sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin (Q bandının 669 nm'deki absorpsiyonu ~ 1,27 ve DPBF'in 414 nm'deki absorpsiyonu ~ 0,9) için elde edilen sonuçlar şekil 3.10'da örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.

Singlet oksijen kuantum verimi, aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$\boldsymbol{\Phi}_{\Delta} = \boldsymbol{\Phi}_{\Delta}^{ZnPc} \times \frac{R \times I_{abs}^{2nPc}}{R^{ZnPc} \times I_{abs}}$$

 $\boldsymbol{\Phi}_{\Delta}$: Örnek maddenin singlet oksijen kuantum verimi

 Φ_{Δ}^{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi (DMF için $\Phi_{\Delta} = 0,56$ kullanılmıştır.)

R_{DPBF}: Örnek madde varlığında DPBF absorbans değişimi

R^{ZnPc}_{DPBF}: Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin bileşiği varlığında DPBF absorbans değişimi

Iabs: Örnek maddenin absorpladığı ışığın miktarı

 I^{ZnPc}_{abs} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin bileşiğinin absorpladığı ışığın miktarı



Şekil 3.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.15. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**19**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.17. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24-tetrakis [7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.20. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.21. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**25**) - DPBF karışımının singlet oksijen kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.

3.1.1.2.2. Fotobozunma kuantum verimi Φ_d

Fotouyarıcıların fotodinamik terapide kullanılabilirliklerinin araştırılması sürecinde en önemli noktalardan bir diğeri de UV-görünür bölge ışımasına maruz kaldıktan sonraki fotobozunma kuantum verimidir (Φ_d). Bu özelliği belirlemek amacıyla, sentezlenen ftalosiyanin türevi bileşiklerin (**17-25**) ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmektedir. Kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin (**17-25**) her birinin Q bandında oluşan bozunma oranları, aynı koşullar altında ölçülmüş 1x10⁻⁵ M sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmadaki kumarin-ftalosiyanin türevlerinin (**17-25**) her birinin aynı şartlar altındaki Q bandı bozunma oranları, ışığa karşı duyarlılık özelliklerinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Bu analiz için, her bir ftalosiyanin karışımı 600-40-75 T-HBD ve 670-40-75 T-LWP fotodiyot filtre varlığında 300 W – 120 V optik halojen lamba ile 50 V'da sırasıyla belirli bir süre ışığa maruz bırakılmış. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin (Q bandının 669 nm'deki absorpsiyonu ~ 1,27) için elde edilen sonuçlar şekil 3.20'de örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.

Fotobozunma kuantum verimi, aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$\boldsymbol{\Phi}_{d} = \frac{\Delta A}{\Delta t} \times \frac{V}{\varepsilon} \times \frac{1}{I_{abs}}$$

 $\boldsymbol{\Phi}_d$: Örnek maddenin fotobozunma kuantum verimi

 $\frac{\Delta A}{\Delta t}$: Zaman-absorbans grafiği eğimi

- V: Çözelti hacmi (sabit: 2x10⁻³ M)
- $\boldsymbol{\varepsilon}$: Absorbans-konsantrasyon grafiği eğimi
- Iabs: Örnek maddenin absorpladığı ışığın miktarı



Şekil 3.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (**18**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.25. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.26. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.27. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**21**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**22**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.29. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (**23**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.30. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.



Şekil 3.31. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Görünür bölge ölçüm grafiği.

3.1.1.2.3. p-benzokinon ile floresans söndürme

Fotouyarıcılardaki enerji transferinin incelenmesi amacıyla floresans söndürme çalışmaları yapılır. Floresans ışığı altında enerji alarak uyarılan fotouyarıcı moleküller enerjilerini söndürücü moleküllere aktarır. Fotodinamik terapi çalışmalarında floresans söndürme çalışmaları oldukça önemlidir. Bu ölçümde organik çözücülerde (DMF, DMSO) çözünen ftalosiyanin bileşikleri için p-benzokinon kullanılır. Suda çözünen ftalosiyanin bileşikleri için ise bir protein olan BSA (Bovine Serum Albumin) söndürücü olarak kullanılır.

Kumarin-ftalosiyanin türevlerinin (**17, 20, 22, 24**) floresans söndürme ölçümleri, farklı konsantrasyonlarda p-benzokinon çözeltisinin sabit konsantrasyondaki (1x10⁻⁵ M) örnek maddeye eklenmesiyle ölçülmüştür. Her bir p-benzokinon-kumarin-ftalosiyanin çözeltisinin floresans spektrumları alındıktan sonra floresans şiddetindeki değişimler Stern-Volmer eşitliğine göre hesaplandı.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[BQ]$$

 I_0 : Benzokinon yokluğunda numunenin floresans şiddeti

I : Benzokinon varlığında numunenin floresans şiddeti

[BQ] : Söndürücü konsantrasyonu

 K_{sv} : Bimoleküler söndürme sabiti (**kq**) ve floresans ömrünün (τ_F) ürünü olan Stern-Volmer sabiti

$$K_{sv} = k_q \times \tau_F$$

 K_{sv} ve I₀/I hesaplandıktan sonra grafikler I₀/I ve [BQ] oranlarına göre çizilmiştir.ü



Şekil 3.32. Sübstitüentsiz çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği (λ em: 676 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁵ M).



Şekil 3.33. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**17**) bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği (λem: 684 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁵ M).



Şekil 3.34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**20**) bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği (λem: 661 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁵ M).



Şekil 3.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği (λ em: 650 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁵ M).



Şekil 3.36. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (**24**) bileşiğinin p-benzokinon floresans söndürme spektrum grafiği (λem: 644 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁵ M).



Şekil 3.37. (17), **(20)**, **(22)** ve **(24)** numaralı bileşiklerin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki p-benzokinon floresans söndürmesi için Stern-Volmer grafiği.

3.1.1.3. Fotofiziksel ölçümler

3.1.1.3.1. Floresans kuantum verimi Φ_F

Sentezlenen tüm kumarin-ftalosiyanin türevlerinin (**17-25**) floresans spektrumları ölçülmüştür. Spektrum grafikleri kullanılarak elde edilen floresans kuantum verimleri (Φ_F) ve ömürleri aşağıdaki denklemler kullanılarak karşılaştırmalı yöntemle belirlenmiştir. Floresans kuantum verimi için;

$$\boldsymbol{\Phi}_{F} = \boldsymbol{\Phi}_{F}^{ZnPc} \frac{F \times A_{ZnPc} \times \eta^{2}}{F_{ZnPc} \times A \times \eta_{ZnPc}^{2}}$$

 $\boldsymbol{\Phi}_{F}$: Örnek maddenin floresans kuantum verimi

 $\boldsymbol{\Phi}_{F}^{ZnPc}$: Sübstitüentsiz çinko ftalosiyaninin floresans kuantum verimi

F: Örnek maddenin floresans emisyon eğrisinin altında kalan alan

 F_{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyaninin floresans emisyon eğrisinin altında kalan

alan

A : Örnek maddenin eksitasyon dalgaboyunda göreceli absorbansı

 A_{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyaninin eksitasyon dalgaboyunda göreceli absorbansı

 η^2 : Örnek madde için kullanılan çözücünün kırılma indisi

 $\eta^2_{\textit{ZnPc}}$: Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin için kullanılan çözücünün kırılma indisi

Sentezlenen kumarin-ftalosiyanin türevlerinin (17, 19, 21, 23, 25) floresans ömürleri (τ_F) cihazla ölçülmüştür. Elde edilen veriler Strickler–Berg denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{\Phi}_F = \frac{\boldsymbol{\tau}_F}{\boldsymbol{\tau}_0}$$

 $\boldsymbol{\Phi}_F$: Örnek maddenin floresans kuantum verimi

 τ_F : Floresans ömrü

 $\tau_0\,$: Doğal radyatif ömür



Şekil 3.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 684 nm, λ_{ex} : 678 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 688 nm, λ_{ex} : 689 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.40. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 680 nm, λ_{ex} : 677 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.41. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 700 nm, λ_{ex} : 694 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.42. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 709 nm, λ_{ex} : 695 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.43. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 684 nm, λ_{ex} : 678 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M)



Şekil 3.44. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 691 nm, λ_{ex} : 677 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.45. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 683 nm, λ_{ex} : 679 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).


Şekil 3.46. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25) bileşiğinin floresans spektrum grafiği (λ_{em} : 694 nm, λ_{ex} : 688 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).

3.1.1.3.2. Floresans ömrü (TF)

Floresans ömrü, bir fotonun yayılmasıyla bir floroforun uyarılmış halden temel hale dönmeden önce harcadığı sürenin bir ölçüsüdür. Floroforların ömürleri pikosaniyeden yüzlerce nanosaniyeye kadar değişebilmektedir. Floresans ömrü, büyük ölçüde floresans yoğunluğu ve florofor konsantrasyonundan bağımsız bir parametredir. Floresans ömür parametreleri, florofor yapısı, sıcaklık, polarite ve floresans söndürücülerin varlığı gibi dış faktörler tarafından değiştirilebilir. Bahsedilen bu faktörler floresans ömrünü uzatır.



Şekil 3.47. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17) bileşiğinin floresans ömür grafiği (λ_{em} : 684 nm, λ_{ex} : 678 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.48. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20) bileşiğinin floresans ömür grafiği (λ_{em} : 700 nm, λ_{ex} : 694 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M).



Şekil 3.49. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22) bileşiğinin floresans ömür grafiği (λ_{em} : 684 nm, λ_{ex} : 678 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶ M)



Şekil 3.50. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24) bileşiğinin floresans ömür grafiği (λ_{em} : 683 nm, λ_{ex} : 679 nm, Çözücü: DMF, Derişim: 1x10⁻⁶M)

3.2. Verilerin değerlendirilmesi

Bu yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen yeni kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin DMF çözücüsü kullanılarak fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ölçülmüş ve matematiksel hesapları formüller ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar (özellikle singlet oksijen verimi) bu bileşiklerin fotouyarıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

7. Pozisyonda hidroksil (-OH) grubu taşıyan kumarinlerin floresans özelliği ftalosiyanin bileşiğine takılınca azalmıştır. Çinko sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri (17, 20, 22, 24) floresans verirken indiyum sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri (18, 20, 22, 24) ve lütesyum sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri (18) çok az floresans vermiş veya hiç floresans vermemiştir. Çinko sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerine floresans söndürme yapılabilmiş fakat indiyum ftalosiyanin bileşiklerine floresans yapılamamıştır. Floresans vermeyen indiyum bileşiklerinin floresans ömürleri de ölçülememiştir.

Okta sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin fotofizikokimyasal özellikleri tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerine göre daha düşüktür. Bu, tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinde izomer oluşumu (C_{4h}, D_{2h}, C_s, C_{2v}) ve yüksek dipol momente sahip oluşlarından kaynaklanmaktadır.

Klor-okta sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri (22, 23) hariç geri kalan ftalosiyanin bileşikleri (17, 18, 19, 20, 21, 24, 25) oldukça yüksek singlet oksijen verimi değeri vermişlerdir.

No	Q	λ _{ex}	λ _{em}	$oldsymbol{\Phi}_{arDelta}$	Φ _d (x10 ⁻⁵)	${oldsymbol{\Phi}}_F$	τ _{<i>F</i>}
	bandı						
	λ _{max} ,						
	(logɛ)						
17	677	678	684	0,92	1,82	0,036	2,88
1/	(5,02)						
18	678	689	688	0,84	5,16	0,001	-
	(4,87)						
19	686	677	680	0,88	8,05	0,014	-
	(5,01)						
20	691	694	700	0,95	1,67	0,032	2,66
	(5,10)						
21	709	695	709	0,99	9,21	0,009	-
	(5,02)						
22	678	678	684	0,38	0,56	0,018	2,57
	(5,10)						
23	690	677	691	0,46	27,53	0,002	-
	(5,09)						
24	677	679	683	0,84	2,69	0,020	2,73
	(5,06)						
25	690	688	694	0,96	3,64	0.005	_
	(5,08)					.,	
Std Zn Pc	670	670	676	0,56	0,023	0,17	3,69
	(5,37)						
Std	683	690	693	0,75	0,54	0,019	1 66
In(OAc)Pc ^[30]	(4,93)						1,00

Tablo 3.1. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin içeren ftalosiyanin bileşiklerinin(17-25) ölçüm değerleri.

Tablo 3.2. 7-Hidroksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin içeren ftalosiyanin bileşiklerinin(17, 20, 22, 24) floresans söndürme ölçüm değerleri.

No	K _{sv}	k_q
17	23,469	8,14
20	30,87	11,87
22	29,301	11,04
24	26,887	9,84
Std ZnPc	21,278	5,77

3.3. Tartışma

Bu tez çalışmasında, ilk olarak yeni kumarin bileşiği ve ardından kumarinftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kumarin-ftalonitril bileşiklerinden yola çıkarak da polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip metalli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiş, saflaştırılmış ve yapıları doğrulanmıştır.

Sentezlenen kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3200 cm⁻¹ civarlarında hidroksi bandının görülmesi, ¹H-NMR spektrumunda hedef bileşiğe uygun pikler çıkması bu bileşiğin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Daha sonra kumarin bileşiğinin (12) ftalonitril türevleriyle reaksiyona sokulmasıyla elde edilen kumarin-ftalonitril bileşiklerinin (13-16) FT-IR spektrumunda 2230 cm⁻¹ civarlarında keskin -C≡N pikinin varlığı, ¹H-NMR spektrumunda hedef bileşiğe uygun piklerin çıkması bu bileşiğin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Kumarin-ftalonitrillerden elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin (**17-25**) UV-Görünür bölge spektrumunda tipik ftalosiyanin bantları olan 650-750 nm arasındaki Q bandı ve 300-400 nm arasındaki B bandının görülmesi, FT-IR spektrumundaki 2230 cm⁻¹ civarlarındaki nitril pikinin kaybolması ve kütle spektrumlarında elde edilen pikler kumarin türevi ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin farklı çözücülerde çözünürlük, metal farklılığı ve konum farklılığına göre UV-Görünür bölge spektrumları aşağıda tartışılacaktır.

Aynı konumdaki bileşikler incelendiğinde,



Şekil 3.51. (17), (18) ve (19) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Periferal ftalosiyanin bileşiklerinin (17-19) spektrum grafiğine bakıldığında (19) bileşiği, (17) ve (18) bileşiklerine kıyasla 7 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift). (17) ve (18) bileşikleri aynı dalgaboyunda absorpsiyon yapmışlardır, iki bileşik de ftalosiyanin merkezine tam oturduğu için batokromik kayma yaşanmamıştır.



Şekil 3.52. (20) ve (**21**) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Periferal olmayan ftalosiyanin bileşiklerinin (20, 21) spektrum grafiğine bakıldığında (21) bileşiği, (20) bileşiğine kıyasla 17 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift).



Şekil 3.53. (22) ve (23) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Klor-okta ftalosiyanin bileşiklerinin (22, 23) spektrum grafiğine bakıldığında (23) bileşiği (22) bileşiğine kıyasla 12 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift).



Şekil 3.54. (24) ve (**25**) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Okta ftalosiyanin bileşiklerinin (24, 25) spektrum grafiğine bakıldığında (24) bileşiği (25) bileşiğine kıyasla 13 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift).

İndiyum ftalosiyanin bileşiklerinin çinko ftalosiyanin bileşiklerinden daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmasının (kırmızıya kayma - red shift) sebebi batokromik etkidir.

Aynı metalli bileşikler incelendiğinde,



Şekil 3.55. (17), (20), (22) ve (24) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

Çinko ftalosiyanin bileşiklerinin (17, 20, 22, 24) spektrum grafiğine bakıldığında (17) ve (24) bileşikleri aynı dalgaboyunda absorpsiyon yapmışlardır. (17) ve (24) bileşiklerine kıyasla (22) bileşiği 1 nm ve (20) bileşiği 15 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift).



Şekil 3.56. (19), (21), (23) ve (**25**) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisindeki UV-Görünür bölge spektrum grafiği.

İndiyum ftalosiyanin bileşiklerinin (19, 21, 23, 25) spektrum grafiğine bakıldığında (23) ve (25) bileşikleri aynı dalgaboyunda absorpsiyon yapmışlardır. (19) bileşiğine kıyasla (23) ve (24) bileşikleri 6 nm ve (21) bileşiği 25 nm daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmıştır (kırmızıya kayma - red shift).

Periferal olmayan ftalosiyanin bileşiğinin daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmasının sebebi batokromik etkidir. Yani periferal türevlerine kıyasla periferal olmayan ftalosiyaninlerde sübstitüentlerin ftalosiyanin merkezine yakın olması ve elektronların ftalosiyanin yapısına kolayca geçebilmesinden kaynaklı periferal olmayan ftalosiyanin bileşiğinin HOMO-LUMO orbitalleri ($a_{1u} - e_g$) arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkı (ΔE), periferal ftalosiyanin bileşiğine göre daha düşüktür. Bu sebeple periferal olmayan ftalosiyanin bileşikleri daha yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yapmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumları incelenmiş olup, farklı çözücülerdeki absorpsiyon ve dalgaboyları tipik şekilde gelmiş ufak tefek agregasyonlar olmuştur. Farklı konsantrasyon grafikleri incelendiğinde ise göze batan hiçbir sapma yaşanmamış, eğim grafikleri çizildiğinde Lambert-Beer yasasına uygun oldukları görülmüştür. Bu grafiklerin incelenmesinin sonucunda bileşiklerin DMF çözücüsü içerisinde agregasyon yapmadıkları anlaşılmıştır.

Tablo 3.1 incelendiğinde klor-okta sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin (22, 23) singlet oksijen verimi, türevlerine (17, 18, 19, 20, 21, 24, 25) göre oldukça düşük çıkmıştır. Çinko türevi ftalosiyaninler floresans verirken, indiyum ve lutesyum türevi ftalosiyaninler çok düşük floresans vermiş veya hiç vermemiştir. Bunun nedeni ise indiyum metalinin çinko metaline göre daha büyük olması ve ftalosiyanin merkezine tam oturmamasıdır.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yeni 1 adet 7-hidroksikumarin türevi, 4 adet kumarinftalonitril türevi ve polar çözücülerde iyi çözünen 9 adet metalli kumarin-ftalosiyanin türevi sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilip fotofizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kumarin bileşiğinin 7. Pozisyonundaki hidroksi (-OH) grubu, 4. pozisyonundaki metil grubu, 3. Pozisyonundaki etil grubu ve 6. Pozisyonundaki hekzil grupları lipofilik özelliklerinden dolayı komplekslerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini artırmış, bu durum ideal fotouyarıcılarda bulunması gereken özellikleri yapıya ilave etmiş veya var olanları artırmış ve sentezlenen komplekslerin Fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilirliklerini artırmıştır.

Hedeflendiği gibi biyoaktif kumarinlerde fotouyarıcı ftalosiyaninlerin birleştirilmesi olumlu sonuçlar vermiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen kumarinftalosiyanin bileşiklerinin fotofizikokimyasal ölçüm sonuçları, üç kısımda incelenebilir. Birkaç bileşiğin (örn. İndiyum metalli ftalosiyanin bileşikler) singlet oksijen verimi üst düzey çıkarken birkaç bileşiğin (Periferal konumlarda klor atomu bulunduran ftalosiyaninler) singlet oksijen verimi bakımından zayıf kalmıştır. Bu durum hedefe yönelik yeni maddeler sentezlemede de faydalı olacaktır.

Bu tez çalışmasındaki bileşiklerin fotouyarıcı olarak kullanılabilirlikleri fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin ölçülmesiyle umut verici olmuştur fakat singlet oksijen verimi yüksek olan maddelerin *in vivo/in vitro* hücre çalışmalarının da yapılması gerekmektedir.



Sentezlenen özgün bileşiklerin kimyasal yapıları



4-Kloro-5-(7-oksi-3-etil-6-hekzil-4metilkumarin)ftalonitri l (15)

4,5-Bis(7-oksi-3-etil-6hekzil-4metilkumarin)ftalonitri l (16)



2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (17)



2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato lutesyum(III) asetat (18)



2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (19)



1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (20)



1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (21)

2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (22)



2(3),9(10),16(17),23(24)tetrakis(kloro)-(2)3,(9)10,(16)17,(23)24tetrakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (23)



2,3,9,10,16,17,23,24oktakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (24)



2,3,9,10,16,17,23,24oktakis[7-oksi-3-etil-6hekzil-4-metilkumarin] ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (25)

KAYNAKÇA

[1] **Bruneto J.** 1999. "Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants, 2nd Ed. Intercept Ltd., Hampshire, UK.", 263-277.

[2] Vogel, A. 1820. Annalen der Physik, 64 (2), 161.

[3] **O'Kennedy R.,** Thornes R. D. 1997. "In Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action", John Wiley & Sons Ltd: England, 1–336.

[4] **Ojala T.** 2001. "Biological Screening of Plant Coumarins.", PhD Thesis, University of Helsinki, Helsinki, Finland.

[5] **Lacy A**, O'Kennedy R. 2004. "Studies On Coumarins And Coumarin-Related Compounds to Determine Their Therapeutic Role In The Treatment of Cancer.", Current Pharmaceutical Design, 10, 3797-3811.

[6] **Vyas, K. B.**, Nimavat, K. S., Jani, G. R., Hathi, M. V. 2008. "Synthesis and characterization of biologically active metal complexes of coumarın derivatives ", International Journal of Chemical Sciences, 6(4), 2028-2037.

[7] **Wrigley T. C.** 1960. "Ayapin, Scopoletin and 6,7-dimethoxy-coumarin from Dendrobium thyrflorum", Nature, 4756(188): 1108.

[8] **Yan, Z.,** Loushan, X., Zhengtao, W., Chaoying, Z. 2009. "Variation in coumarin accumulation by stem age in Dendrobium thyrsiflorum (Orchidaceae) at different developmental stages", African Journal of Biotechnology, 8 (5), pp. 794-800.

[9] **Bourgaud, F.,** Poutaraud, A., Guckert, A. 1994. "Extraction of Coumarins from Plant Material (Leguminosae).", Phytochemical Analysis, 5, 127-132.

[10] Gray, A. L., Waterman, G. P. 1978. "Coumarins in the Rutaceae", Phytochemistry, 17, 845-864.

[11] **Feuer, G.** 1974. "The Metabolism and Biological Actions of Coumarins", Progress in Medicinal Chemistry, 10, 85-158.

[12] Vekariya, R. H., Patel, H. D. 2014. "Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives via Knoevenagel Condensation: A Review", Synthetic Communications, 44, 2756–2788.

[13] Aslam, K., Khosa, M. K., Jahan, N., Nosheen, S. 2010. "Synthesis and applications of coumarin", Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, 23, 4, 449-454.
[14] Kalita, P., Kumar, R. 2012. "Solvent-free coumarin synthesis via Pechmann"

reaction using solid catalysts.", Microporous and Mesoporous Materials, 149(1), 1–9.

[15] Belavagi, N. S., Deshapande, N., Sunagar, M. G., Khazi, M. A. I. 2014. "A

practical one-pot synthesis of coumarins in aqueous sodium bicarbonate via

intramolecular Wittig reaction at room temperature", RSC Advances, 4, 39667.

[16] **Dutta, L. N.,** Bhattacharyya, M., Sarkar, A. K. 1995. "A study of the Reformatsky reaction on formylcoumarins", Canadian Journal of Chemistry, 73: 1556-1562.

[17] **Vekariya, R. H.,** Patel, H. D. 2014. "Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives via Knoevenagel Condensation: A Review.", Synthetic Communications, 44(19), 2756–2788.

[18] **De, S. K.,** Gibbs, R., A. 2005. "An Efficient and Practical Procedure for the Synthesis of 4-Substituted Coumarins.", Synthesis, (8), 1231–1233.

[19] **Perkin, W. H.** 1868. "VI—On the artificial production of coumarin and formation of its homologues.", Journal of the Chemical Society, 21,181.

[20] Khan, D., Mukhtar, S., Alsharif, M. A., Alahmdi, M. I., Ahmed, N. 2017.
"PhI(OAc) 2 mediated an efficient Knoevenagel reaction and their synthetic application for coumarin derivatives.", Tetrahedron Letters, 58(32), 3183–3187.

[21] Masrani, K. V., Rama, H. S., Bafna, S. L.(2007. "Ultraviolet absorption spectra: Some substituted coumarins.", Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 24(6), 331–341.

[22] Porter, Q. N. 1985. "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, 2nd ed.",John Wiley & Sons, New York.

[23] **Ghate, M.,** Kusanur, R., Kulkarnı, M. 2005. "Synthesis and in vivo analgesic and anti-inflammatory activity of some bi heterocyclic coumarin derivatives.", European Journal of Medicinal Chemistry, 40(9), 882–887.

[24] Medimagh-Saidana, S., Romdhane, A., Daami-Remadi, M., Jabnoun-Khiareddine, H., Touboul, D., Jannet, H. B., Hamza, M. A. 2015. "Synthesis and antimicrobial activity of novel coumarin derivatives from 4-methylumbelliferone.", Medicinal Chemistry Research, 24(8), 3247–3257.

[25] Klenkar, J., Molnar, M. 2015. "Natural and synthetic coumarins as potential anticancer agents.", Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(7):1223-1238.
[26] Al-Majedy, Y., Al-Amiery, A., Kadhum, A. A., Mohamad, A. 2017. "Antioxidant Activity of Coumarins.", Systematic Reviews in Pharmacy, 8(1):24-30.

[27] Braun, A., Tcherniac, J. 1907. "Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.

[28] **De Diesbach, H.,** Von Der Weid, E. 1927. "Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine", Helvetica Chimica Acta, 10, 886-887.

[29] **Linstead, R. P.** 1934. "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters.", Journal of the Chemical Society, 1016-1017.

[30] Gumrukcu, G., Karaoglan, G. K., Erdogmus, A., Gul, A., Avciata, U. 2014.

"Photophysical, Photochemical, and BQ Quenching Properties of Zinc Phthalocyanines with Fused or Interrupted Extended Conjugation.", Journal of Chemistry, 2014, 11.

ÖZGEÇMİŞ

Adı – Soyadı: Mücahit ÖZDEMİR Doğum Yeri ve Tarihi: Silivri – 08.08.1992 Mail: <u>mozdemir17@marun.edu.tr</u>

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans: Marmara Üniversitesi	(2017-2019)
Lisans: Hacettepe Üniversitesi	(2010-2016)
Lise: Bayrampaşa İnönü Lisesi	(2006-2010)

Proje

-Yeni 7-oksi-3-etil-4-metil-6-hekzilkumarin içeren metal ftalosiyanin komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. (FEN-C-YLP-200318-0121 Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, BAPKO).

-Marmara Denizi'nin Değişen Oşinografik Şartlarının İzlenmesi Projesi (MAREM)

Eserler

Uluslararası Bildiriler:

-M., Özdemir, B., Yalçın, M., Bulut "Zinc(II) And Chloroindium(III) Phthalocyanines Bearing 7-oxy-3-ethyl-4-methyl-6-hexylcoumarin Groups: Synthesis, Characterization and Investigation of Their Photophysicochemical Properties, ICPP-10 Tenth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 1-6 July 2018, Munich, Germany.

-M., Özdemir, B., Yalçın, Ü., Salan, B., Karapınar, G. Ö., Artuç M., Bulut "Synthesis and characterization of novel α - and β -tetra[2-benzylphenoxy]-substituted metallophthalocyanines, 4. Organik Kimya Kongresi, 4-7 Ekim 2018, Side, Antalya.

Ulusal Bildiriler:

-M., Özdemir, B., Yalçın, Ü., Salan, B., Karapınar, G. Ö., Artuç M., Bulut " Tetra-[bis(trimetilsilil)amin] sübstitüe metal ftalosiyaninlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı fizikokimyasal ölçümlerinin incelenmesi, 30. Ulusal Kimya Kongresi, 5-8 Kasım 2018, Gazimağusa, KKTC.