Kumarin ve Kumarin Taç Eter Grupları İçeren Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması

Proje No: 107T347

Prof. Dr. Mustafa BULUT
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Dr. Zafer ODABAŞ
Dr. Cihan GÜNDÜZ
Meryem ÇAMUR
Aliye Aslı ESENPINAR

EKİM 2009

İSTANBUL

Önsöz

Tübitak tarafından desteklenen 107T347 no'lu proje kapsamında şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni 6-alkiloksikumarin, 7-alkiloksikumarin, 8- alkiloksikumarin, 7,8-dialkiloksikumarin, okta-7-tiyo-4-metilkumarin, okta-7-okso-4-metilkumarin, tetra-7-etiltiyo-4-metilkumarin, okta-7-etiltiyo-4-metilkumarin, tetra-7-etilokso-4-metilkumarin ve okta-7-etilokso-4-metilkumarin türevlerini içeren ftalosiyaninler sentezlenerek özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yeni 7,8-dihidroksikumarin türevlerinin 4-, 5-, 6- oksijen atomu içeren taç eter türevleri sentezlenmiş ve kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca bu yeni kumarin grubu içeren ftalosiyaninlerin kumarin lakton halkası tarafımızdan ilk olarak kullanılan metotla açılmış ve oluşan hidroksil grubu hekzillenmiştir. Bu orjinal ftalosiyaninlerin metalsiz ve metalli (M: Zn, Co, Ni, Cu) kompleksleri bu kapsamda sentezlenmiştir. Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için projenin kapsamında istenen florimetre, masaüstü santrifüj, etüv, ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, erime noktası tayin cihazı, buzdolabı, azot ve argon gazları, kimyasal ve cam malzeme, hizmet alımı temin edilmiştir.

24 aylık olan bu projenin ilk 12 ayı senteze ayrılmış, geri kalan zaman yeni bileşiklerin yapılarının tayini ve yazma işlemlerinin tamamlanmasına harcanmıştır. Yeni bileşiklerin karakterizasyonunda Kütle Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ölçümleri kullanıldı. 6-Alkiloksikumarin, 8-alkiloksikumarin, 7,8-dialkiloksikumarin türevi metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerle ilgili çalışmalar yayınlanmıştır. Diğer bileşiklerle ilgili çalışmalar ise yayına hazırlanmaktadır.

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents",Polyhedron, Volume 28,(**2009**), 233-238.

2. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives", Supramolecular Chemistry, 21 (7), (**2009**), 624-631.

3. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Volume 13, (**2009**), 691-701.

4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, "Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene, Journal of Organometallic Chemistry, 10.1016/j.jorganchem.2009.09.025, (**Baskıda**).

5. A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, "A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities" Journal of Porphyrine and Phthalocyanines, 13, (**2009**), 739-746.

6. Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, "Synthesis and characterization of novel α- or β-tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines" Polyhedron, 28, (**2009**), 3129-3137.

7. Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut**,** "Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing queternizable coumarin", Polyhedron, 27, *(***2008**), 3625-3630.

8. Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, "Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives", Polyhedron, 28, (**2009**), 33-42.

9. Aydın Alemdar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, "Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines", Polyhedron, 28, (**2009**), 3788-3796.

10. Cihan Gündüz, Ümit Salan, Mustafa Bulut, “The synthesis of novel 4-(3,4-dimethoxyphenyl)chromenone-crown ethers and their cation bindings, as determined using fluorescence spectra”, Supramolecular Chemistry, 21, (**2009**), 724-731.

11. Cihan Gündüz, Mustafa Bulut, “Synthesis of 7,8-Dihydroxy-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2H-chromen-2-one derivatives of crown ethers”, J. Heterocyclic Chemistry, 46, (**2009**), 105-107.

İçindekiler

Önsöz.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
İçindekiler..... 4
Şekil Listesi..... 7
Özet..... 15
Abstract..... 17
Giriş..... 19
Genel Bilgiler..... 20
II.1. KUMARİN SENTEZ METODLARI..... 20
II.1.1. Perkin Kumarin Sentezi..... 20
II.1.2. Pechmann Kumarin Sentezi..... 21
II.1.3. Knoevenagel Kumarin Sentezi..... 22
II.1.4. Houben-Hoesch Kumarin Sentezi..... 22
II.1.5. Reformatsky Kumarin Sentezi..... 22
II.2. Kumarin Taç Eterlerin Sentezi..... 23
II.3. FTALOSİYANİNLER..... 24
II.3.1. FTALOSİYANİNLERİN ÖNEMLİ ÖZELLİKLERİ..... 24
II.3.2 FTALOSİYANİN SENTEZ YÖNTEMLERİ..... 25
II.3.3. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ..... 25
II.3.4. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI..... 26
GEREÇ VE YÖNTEM..... 26
III.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER..... 27
III.1.1. 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril (1)..... 27
III.1.2. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin (1a)..... 28
III.1.3. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko (1b)..... 29
III.1.4. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato bakır (1c)..... 31
III.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato nikel (1d)..... 31
III.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato kobalt (1e)..... 31
III.1.7. 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril (2)..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
III.1.8. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin (2a)..... 34
III.1.9. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato

çinko (2b) 35
III.1.10. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato bakır (2c) 36
III.1.11. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato nikel (2d) 37
III.1.12. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato kobalt (2e) 37
III.1.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (3) 38
III.1.14 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo)) ftalosiyanin (3a) 40
III.1.15 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko (3b) 41
III.1.16 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt (3c) 43
III.1.17 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (4) 43
III.1.18 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyanin (4a) 45
III.1.19 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko (4b) 46
III.1.20 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt (4c) 47
III.1.21 p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (5) 48
III.1.22 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6) 48
III.1.23 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (7) 50
III.1.24 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (7a) 51
III.1.25 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (7b) 52
III.1.26 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (7c) 53
III.1.27 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (8) 54
III.1.28 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (9) 55
III.1.29 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10) 58
III.1.30 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11) 59
III.1.31 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (11a) 61
III.1.32 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (11b) 61
III.1.33 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (11c) 62

III.1.34 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (12) 64
III.1.35 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (13) 64
III.1.36 7-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (14) 66
III.1.37 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (15) 67
III.1.38 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (15a) 68
III.1.39 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (15b) 68
III.1.40 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (15c) 68
III.1.41 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato nikel (15d) 68
III.1.42 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (15e) 69
III.1.43 4,5-Bis (2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (16) 70
III.1.44 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin (16a) 72
III.1.45 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko (16b) 73
III.1.46 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt (16c) 74
III.1.47 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (17) 75
III.1.48 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko (17a) 77
III.1.49 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt (17b) 78
III.1.50 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (18) 80
III.1.51 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (19) 81
III.1.52 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (19a) 82
III.1.53 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (19b) 84
III.1.54 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (19c) 85
III.1.55 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko (20) 86
III.1.56 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko (21) 88
III.1.57 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (22) 90
III.1.58 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (22a) ... 91

III.1.59 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (22b) 92
III.1.60 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (23) 95
III.1.61 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (23a) 98
III.1.62 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (23b) 97
BULGULAR, SONUÇ/TARTIŞMA ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Yararlanılan kaynaklar 109
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU 110

Şekil Listesi

Şekil I.1 α-Piron, γ-Piron ve Kumarin Halkaları 19
Şekil I.2 Ftalosiyanin Genel Yapısı 20
Şekil II.1 Perkin Reaksiyonu 20
Şekil II.2 Perkin Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi 21
Şekil II.3 Pechmann Reaksiyonuyla 7-Hidroksi-4-metilkumarin Sentezi 21
Şekil II.4 Knoevenagel Kumarin Sentezi 22
Şekil II.5 Houben-Hoesch Yöntemiyle 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi 22
Şekil II.6 3,4-Dialkil Sübstitüeli Kumarin Sentezi 22
Şekil II.7 DMF İçinde Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi 23
Şekil II.8 Asetonitril İçinde Kumarin Taç Eterlerin Sentezi 23
Şekil II.9 Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri 25
Şekil III.1 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu 27
Şekil III.2 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.3 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.4 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.5 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin Floresans Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.6 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu 30
Şekil III.7 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato

çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 30
Şekil III.8 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu 31
Şekil III.9 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu 32
Şekil III.10 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril UV-VIS Spektrumu……33
Şekil III.11 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.12 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril Floresans Spektrumu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.13 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.14 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.15 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.16 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.17 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.18 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.19 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve 4,5-Bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril, Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.20 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.21 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.22 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans Spektrumu 40
Şekil III.23 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu 40

Şekil III.24 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin Floresans Spektrumu 41
Şekil III.25 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko UV- VIS Spektrumu 41
Şekil III.26 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 42
Şekil III.27 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu 42
Şekil III.28 2,9,16 ,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato kobalt UV- VIS Spektrumu **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.29 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.30 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.31 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.32 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.33 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalosiyanin Floresans Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.34 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.35 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.36 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu ... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.37 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril ve 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril, Metalli / Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.38 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.39 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil III.40 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu..... 50
Şekil III.41 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 50
Şekil III.42 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu 51
Şekil III.43 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu ... 51
Şekil III.44 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 52
Şekil III.45 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu 52
Şekil III.46 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 53
Şekil III.47 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu 53
Şekil III.48 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.49 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi…….54
Şekil III.50 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.51 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.52 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.53 7a, 7b, 8 ve 9'un DMSO'da Uyarma (A) ve Emisyon (B) Spektrumu (Emisyon 380 nm'de uyarıldı).Uyarma spektrumu 460 nm'de emisyon piki olarak kaydedildi.**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.54 7a, 7b, 8 ve 9'un DMSO'da Uyarma (A) ve Emisyon (B) Spektrumu (Emisyon 610 nm'de uyarıldı).Uyarma spektrumu 730 nm'de emisyon piki olarak kaydedildi.**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.55 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-

(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.56 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.57 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.58 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.59 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 60
Şekil III.60 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu 60
Şekil III.61 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu ... 60
Şekil III.62 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 60
Şekil III.63 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu 61
Şekil III.64 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 61
Şekil III.65 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu 62
Şekil III.66 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu 62
Şekil III.67 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.68 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.69 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.70 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.71 11, 11a, 11b, 12 ve 13'ün DMSO içinde ki Uyarma Spektrumu. İçteki: 460 nm ve 730 nm'de Emisyon Olarak Kaydedilen Uyarma Spektrumu..... **Hata! Yer işareti**

tanımlanmamış.
Şekil III.72 11, 11a, 11b, 12 ve 13'ün DMSO içinde ki Emisyon Spektrumu (390 nm'de). İçteki: 620 nm'de Uyarma İle Elde Edilen Emisyon .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.73 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Türevlerinin UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.74 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.75 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 71
Şekil III.76 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS Spektrumu 71
Şekil III.77 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans Spektrumu 72
Şekil III.78 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu..... 72
Şekil III.79 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin Floresans Spektrumu 73
Şekil III.80 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.81 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.82 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.83 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.84 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.85 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.86 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.87 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil III.88 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.89 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.90 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril ve 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril, Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi 79
Şekil III.91 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 80
Şekil III.92 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu .. 80
Şekil III.93 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu. 81
Şekil III.94 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 81
Şekil III.95 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu 82
Şekil III.96 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu 82
Şekil III.97 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI- TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.98 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.99 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.100 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.101 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.102 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.103 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.104 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Metalsiz/Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil III.105 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.106 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko Sentezi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.107 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.108 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko Sentezi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.109 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu 90
Şekil III.110 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 90
Şekil III.111 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu 91
Şekil III.112 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu 91
Şekil III.113 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu 91
Şekil III.114 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Floresans Spektrumu 91
Şekil III.115 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu..... 93
Şekil III.116 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu..... 93
Şekil III.117 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu 93
Şekil III.118 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin , 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Sentezi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.119 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil III.120 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.121 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu……96
Şekil III.122 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.123 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt MS MALDI-TOF Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.124 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır UV-VIS Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.125 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır MS MALDI-TOF Spektrumu.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil III.126 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt ve 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır Sentezi.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Özet

Ftalosiyaninler (Pc), yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip mavi-yeşil renkli sentetik maddelerdir. İlk kez 1907'de *o*-siyanobenzamid'in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedildiğinden beri ftalosiyanin ve metal türevleri, periferal sübstitüeli türevleri çok yaygın olarak çalışılmaktadır. Ftalosiyaninlerin optik, elektriksel ve katalitik uygulamalarının farkına varılmasıyla sentez ve saflaştırma prosedürleri geliştirilmiştir. Son zamanlarda fotokopi makinelerinde fotoiletken ajan olarak, kimyasal sensörlerde sensing elementler olarak, elektrokromik gösterge cihazları olarak, kanser terapisi ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik maddeler olarak kullanılmaktadırlar.

Proje kapsamında sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri kumarin (2H-1-benzopiran-2-on) türevleri içermektir. Kumarinler benzopiranlar olarak bilinen bileşiklerin grubuna aittir. Bir piron halkasına bağlı bir benzen halkasından oluşur. Kumarin ilk kez 1820'de Tonka fasulyesi ve tatlı yonca bitkilerinden izole edilmiştir. Kumarin eldesi için klasik reaksiyon *o*-hidroksibenzaldehit ile sodyum asetat ve asetik anhidritin 180°C'de ısıtılmasını içeren Perkin reaksiyonudur. Perkin reaksiyonu 1868'de kumarin sentezi için kullanılan ilk reaksiyondur. Kumarinler antioksidanlar olarak, antikoagulantlar olarak, analizlerde, lazerlerde ve klinik uygulamalarda floresans işaretleyici olarak, parfümeri ve besinlerde katkı maddesi olarak önemli role sahip bir bileşik grubudur. Bu nedenle kumarin türevlerinin sentezine ilgi devam etmektedir. Ayrıca sentezlemeyi amaçladığımız ftalosiyanin bileşiklerinin bazıları taç eterleri de içerecektir. Taç eterler ilk kez 1967 yılında C.J.Pedersen tarafından sentezlenmiştir. İlk

bulunuşlarından itibaren taç eterler pek çok alanda, özellikle, organik ve anorganik katyon, anyon, nötr moleküllerin reseptörleri olarak kullanılmaktadır. Alkali metallerin (Na^+, K^+) iç oyuğa girmesi ile biyolojik sistemlerde membranlar boyunca iyon taşınımı mümkün olabilmiştir. Çeşitli özellikleri sayesinde farklı alanlarda kullanıma uygun çok çeşitli taç eterler sentezlenmiştir. Florojenik kumarin grupları taşıyan taç eterler floresans spektroskopisinde kullanılırlar. Ayrıca ftalosiyanin ve taç eter gibi önemli iki yapının kombinasyonundan oluşan ürünlerin ilginç farmakolojik özellikler gösterebilecekleri düşünülmektedir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı organik çözücüler ve sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Periferal pozisyonlarında taç eter makrohalkaları veya alkil/alkoksi gibi uzun zincirli gruplar içeren ftalosiyaninlerin organik solventlerdeki çözünürlüğünde artış görülmüştür. Ayrıca periferal pozisyonda karboksilik asit grupları içeren ftalosiyaninler suda çözünmekte ve bu çözünürlüğün kanserin fotodinamik tedavisine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Sunulan bu proje kapsamında şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni 6-alkiloksikumarin, 7-alkiloksikumarin, 8- alkiloksikumarin, 7,8-dialkiloksikumarin, okta-7-tiyo-4-metilkumarin, okta-7-okso-4-metilkumarin, tetra-7-etiltiyo-4-metilkumarin, okta-7-etiltiyo-4-metilkumarin, tetra-7-etilokso-4-metilkumarin ve okta-7-etilokso-4-metilkumarin türevlerini içeren ftalosiyaninler sentezlenerek özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yeni 7,8-dihidroksikumarin türevlerinin 4-, 5-, 6- oksijen atomu içeren taç eter türevleri sentezlenmiş ve kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca bu yeni kumarin grubu içeren ftalosiyaninlerin kumarin lakton halkası tarafımızdan ilk olarak kullanılan metotla açılmış ve oluşan hidroksil grubu hekzillenmiştir. Bu orjinal ftalosiyaninlerin metalsiz ve metalli (M: Zn, Co, Ni, Cu) kompleksleri bu kapsamda sentezlenmiştir. Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için projenin kapsamında istenen florimetre, masaüstü santrifüj, etüv, ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, erime noktası tayin cihazı, buzdolabı, azot ve argon gazları, kimyasal ve cam malzeme, hizmet alımı temin edilmiştir.

24 aylık olan bu projenin ilk 12 ayı senteze ayrılmış, geri kalan zaman yeni bileşiklerin yapılarının tayini ve yazma işlemlerinin tamamlanmasına harcanarak projenin zamanında tamamlanması sağlanmıştır. Yeni bileşiklerin karakterizasyonunda Kütle Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ölçümleri kullanıldı. 6-Alkiloksikumarin, 8- alkiloksikumarin, 7,8-dialkiloksikumarin türevi metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerle ilgili çalışmalar yayınlanmıştır. Bu proje ile ilgili şimdiye kadar 11 makale yayınlanmıştır. Üzerinde çalıştığımız birkaç makaleyı daha literatüre kazandıracağız. Toplam Bu proje kapsamında yapılan yayınlar:

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”,Polyhedron, Volume 28,(**2009**), 233-238.

2. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, “Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives”, Supramolecular Chemistry, 21 (7), (**2009**), 624-631.

3. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Volume 13, (**2009**), 691-701.

4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, “Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene, Journal of Organometallic Chemistry, 10.1016/j.jorganchem.2009.09.025, (**Baskıda**).

5. A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities” Journal of Porphyrine and Phthalocyanines, 13, (**2009**), 739-746.

6. Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel α- or β-tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines” Polyhedron, 28, (**2009**), 3129-3137.

7. Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut**,** "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Queternizable Coumarin", Polyhedron, 27, *(***2008**), 3625-3630.

8. Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, Polyhedron, 28, (**2009**), 33-42.

9. Aydın Alemdar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, Polyhedron, 28, (**2009**), 3788-3796.

10. Cihan Gündüz, Ümit Salan, Mustafa Bulut, “The synthesis of novel 4-(3,4-dimethoxyphenyl)chromenone-crown ethers and their cation bindings, as determined using fluorescence spectra”, Supramolecular Chemistry, 21, (**2009**), 724-731.

11. Cihan Gündüz, Mustafa Bulut, “Synthesis of 7,8-Dihydroxy-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2H-chromen-2-one derivatives of crown ethers”, J. Heterocyclic Chemistry, 46, (**2009**), 105-107.

Diğer bileşiklerle ilgili çalışmalar ise yayına hazırlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Kumarin, Taç Eter, Pechmann Sentezi, Perkin Sentezi, Çinko, Kobalt, Nikel, Bakır.

Abstract

Phthalocyanines (Pcs) are blue-green coloured synthetic compounds with high chemical and physical stability. The compound and its metal and peripherally substituted derivatives have been studied very extensively since its first discovery in 1907 as a by-product in the synthesis of *o*-cyanobenzamide. As their optical, electrical, and catalytic applications were realized, improved synthetic and purification procedures developed. Recently, they have been used as photoconducting agents in photocopying machines, as sensing elements in chemical sensors, as electrochromic display devices, as photodynamic reagents for cancer therapy, and for other medical applications.

On the other hand, in the realm of this Project ,we aimed to synthesize phthalocyanines bearing coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) moieties. The coumarins belong to a group of compounds known as the benzopyrones, all of which consist of a benzene ring joined to a pyrone. In 1820, coumarin was first isolated from Tonka bean and sweet clover. The classical reaction for the formation of coumarin –the Perkin reaction- involves heating *o*-hydroxybenzaldehyde with sodium acetate and acetic anhydride at 180°C. This reaction was first used for the preparation of coumarin in 1868. Coumarins are a group of compounds that have important roles as antioxidants; as anticoagulants; as fluorescent markers for use in analysis, in lasers and clinical use; as additives in food and cosmetics. For these reasons, the synthesis of coumarin derivatives is an exciting area for further

development.

Also, we aimed to synthesize phthalocyanines containing crown ether moieties. Crown ethers was first synthesized in 1967 by C.J.Pedersen. The ability of crown ethers to form stable complexes with cations, mainly with alkali and alkaline earth cations, has spurred interest in these compounds. Crown ethers bearing fluorogenic coumarin groups use in fluorescence spectroscopy. A combination of two potentially promising units (i.e. phthalocyanines and crown ethers) has yielded products showing interesting properties.

A major disadvantage of phthalocyanines and metallophthalocyanines are their low solubility in organic solvent or water. Crown ether or long chain groups, such as alkyl/alkoxy substitution enhances the solubility of phthalocyanines in common organic solvents. Also containing carboxylic acid groups on the peripheral position of phthalocyanines enhances the solubility. The solubility in water will be provide searching of photodynamic therapy of cancer.

In this project, we sytnhesized new metal-free and metallo (M: Zn, Co, Ni, Cu) phthalocyanines bearing 6-alkyloxycoumarin, 7-alkyloxycoumarin, 8-alkyloxycoumarin, 7,8-dialkyloxycoumarin, octa-7-thio-4-methylcoumarin, octa-7-oxo-4-methylcoumarin, tetra-7-ethylthio-4-methylcoumarin, octa-7-ethylthio-4-methylcoumarin, tetra-7-ethyloxo-4-methylcoumarin and octa-7-ethyloxo-4-methylcoumarin moieties and investigate their properties. Crown ethers containing 4-, 5-, 6- oxygen atoms synthesized from 7,8-dihydroxycoumarin derivatives. In addition, the lactone ring of the phthalocyanines with coumarin moieties opened and the released hydroxyl groups hexylated. The properties of newly obtained phthalocyanines bearing coumarin / coumarin derivative of crown ethers are very important compounds.

In the frame of this project we have got Fluorescence Spectrometer, laboratory equipments and chemicals.

This project continued two years and project provided on time. We synthezised the compounds needed in the first one year. In the rest time, the characterization of the structure of the new compounds and writing article were completed. The newly prepared compounds were characterized by Mass Spectroscopy, FT-IR, UV-Vis and Nuclear Magnetic Rezonans Spectroscopy. In the realm of this project 11 articles are published,and we are preparing some other articles also in the scope of this Project :

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, “Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents”,Polyhedron, Volume 28,(**2009**), 233-238.

2. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, “Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives”, Supramolecular Chemistry, 21 (7), (**2009**), 624-631.

3. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Volume 13, (**2009**), 691-701.

4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, “Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene, Journal of Organometallic Chemistry, 10.1016/j.jorganchem.2009.09.025, (Baskıda).

5. A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities” Journal of Porphyrine and Phthalocyanines, 13, (**2009**), 739-746.

6. Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel α- or β-tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines” Polyhedron, 28, (**2009**), 3129-3137.

7. Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut**,** "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Queternizable Coumarin", Polyhedron, 27, *(***2008**), 3625-3630.

8. Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, "Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives", Polyhedron, 28, (**2009**), 33-42.

9. Aydın Alemdar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, "Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines", Polyhedron, 28, (**2009**), 3788-3796.

10. Cihan Gündüz, Ümit Salan, Mustafa Bulut, "The synthesis of novel 4-(3,4-dimethoxyphenyl)chromenone-crown ethers and their cation bindings, as determined using fluorescence spectra", Supramolecular Chemistry, 21, (**2009**), 724-731.

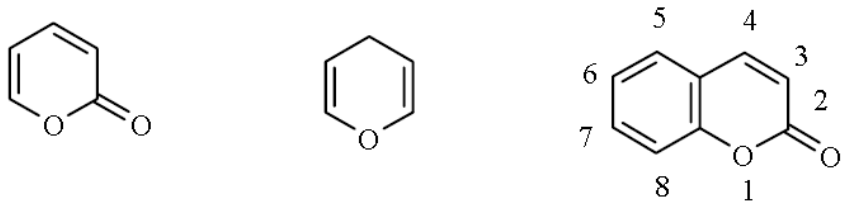
11. Cihan Gündüz, Mustafa Bulut, "Synthesis of 7,8-Dihydroxy-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2H-chromen-2-one derivatives of crown ethers", J. Heterocyclic Chemistry, 46, (**2009**), 105-107.

Keywords: Phthalocyanine, Coumarin, Crown Ether, Pechmann Synthesis, Perkin Synthesis, Zinc, Cobalt, Nickel, Copper.

Giriş

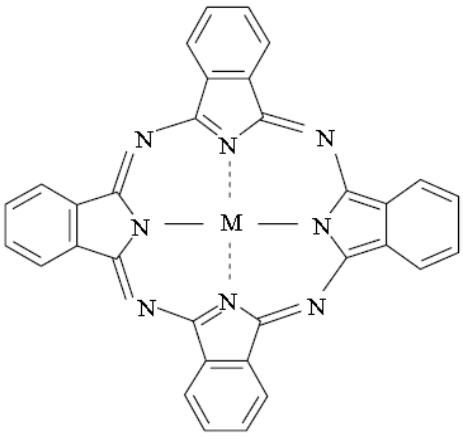
Kumarin ve türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Kumarin ve türevleri gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç alanlarında, böcek ilaçlarının ve optik parlatıcıların hazırlanmasında, fluoresans yayımında, lazer boyalarında, optoelektronik materyal alanında ...vs. çok geniş bir alanda kullanılırlar. Bu nedenle kumarin ve türevlerinin sentezi çok ilgi çeker [1,2].

Kumarinler benzopironlar olarak bilinen bileşiklerin grubuna aittir. Bir piron halkasına (bir oksijen atomu ve beş sp^2 hibrit karbonları içeren altı üyeli heterohalka) bağlı benzen halkasından oluşur. Oksijen atomunun pozisyonuna göre α- ve γ-pironlar mevcuttur. Kumarinler benzo-α-pironlardır[3].



Şekil I.1 α-Piron, γ-Piron ve Kumarin Halkaları

Kumarin'in ilk kimyasal sentezi 1868'de Perkin tarafından yapılmıştır[3]. Kumarin Vogel tarafından, 1822'de , Tonka baklası (Semen Tonca) adı verilen drogtan izole edilmiştir. Drog Güney Amerika'da yetişen Fabaceae familyasından Dipteryx odorata (Coumarouna odorata) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarıdır[4]. Kumarin, tonka baklası, lavanta, tatlı yonca otu ve meyan kökü gibi çeşitli bitkilerde; çilek, kiraz, kayısı ve tarçın gibi yiyeceklerde bulunur[5]. Kumarinler absorbsiyon spektrumu ile iyi tanımlanırlar ve ultraviyole ışıkla uyarılınca karakteristik bir fluoresans gösterirler. Ayrıca geniş bir fizyolojik aktiviteye sahiptirler[3]. Sentetik makrohalkalı bir bileşik olan ftalosiyanin (Pc), ftalamid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid'in hazırlanması sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. İlk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından bildirilmiştir. Ftalosiyanin bakır kompleksi (CuPc), 1927'de Diesbach ve Von der Weid tarafından, piridin içinde CuCN ve o-dibromobenzen'in reaksiyonundan elde edilmiştir. Diesbach ve Von der Weid, ayrıca bu bileşiğin sıra dışı kararlılığını gözlemiştir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları, Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışmadan sonra 1934'de yayımlanmıştır. Robertson tarafından X-ray dağılım analizleri yapılmıştır. Aynı zamanlarda Periyodik tablodaki hemen hemen tüm metal iyonları kullanılarak pek çok metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır[6].



M= 2H, Metalsiz Ftalosiyanin

M= Metal, Metalli Ftalosiyanin

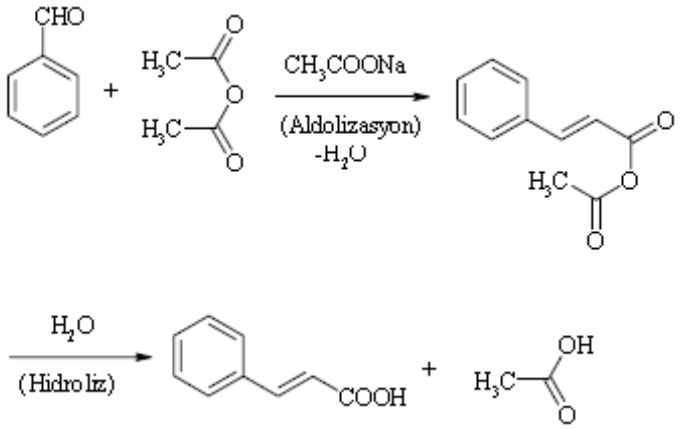
Şekil I.2 Ftalosiyanin Genel Yapısı

Genel Bilgiler

II.1. KUMARİN SENTEZ METODLARI

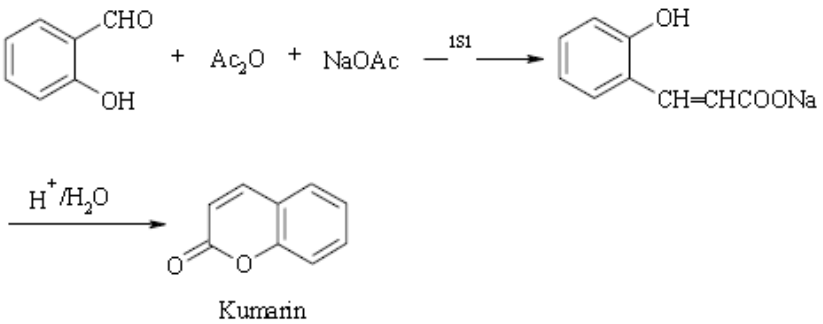
II.1.1. Perkin Kumarin Sentezi

Perkin Reaksiyonu, bir asitin alkali tuzu varlığında, aromatik aldehitler ve asit anhidritlerin aldol kondenzasyonundan α,β-doymamış karboksilik asitlerin oluşmasıdır[7].



Şekil II.1 Perkin Reaksiyonu

Kumarin sentezi için klasik reaksiyon, o-hidroksibenzaldehit ile sodyum asetat ve asetik anhidrit'in 180 ^{0}C'de ısıtılmasını içeren Perkin reaksiyonudur[3].

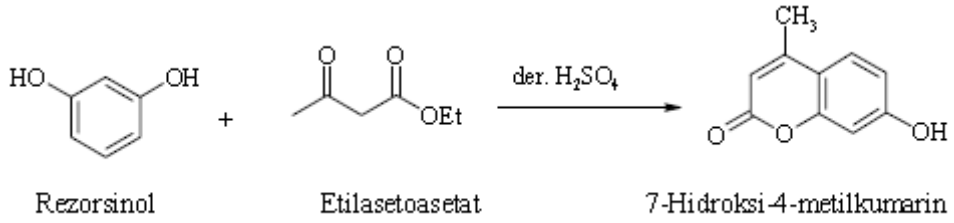


Şekil II.2 Perkin Reaksiyonuyla Kumarin Sentezi

Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldığında kendiliğinden lakton halkasına dönüşen bir ara ürün olan orto-hidroksisinnamik asit türevinin oluşumuyla gerçekleşir[8]. 1868'de kumarin sentezi için ilk olarak kullanılan bu reaksiyona kadar, birçok doğal kumarin kimyasal olarak sentezlendi. Veriminin düşük olmasına rağmen Perkin reaksiyonu, metoksi veya hidroksil gruplu basit kumarinlerin sentezinde hala kullanılmaktadır[3]. Kumarinin kimyasal sentezinde piron halkasının oluşumu en önemli adımdır. Çeşitli metodlar bu yapıya fonksiyonel gruplar yerleştirmeyi amaçlamıştır. Bunun için bir yaklaşım da piron halkası oluşmadan önce kumarinin istenilen sübstitüentini içeren bir fenolü hazırlamaktır. Diğer bir alternatif yaklaşım ise ilk olarak sübstitüent taşımayan kumarin çekirdeğini sentezlemek ve ardından istenilen bileşiği elde etmek için C- veya O- alkilasyon gerçekleştirilir[3].

II.1.2. Pechmann Kumarin Sentezi

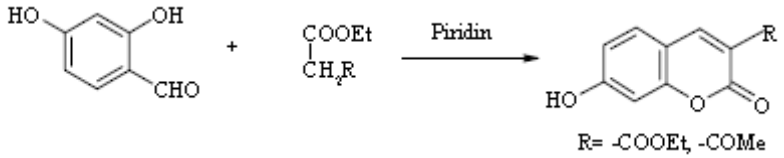
Pechmann reaksiyonu kumarinlerin sentezi için kullanılan en kolay metodlardan biridir. Genel olarak metot fenoller ile β-ketoesterlerin kondenzasyonundan oluşur ve iyi verimle 4-sübstitüe kumarinleri verir. Pechmann reaksiyonunda sülfürik asit, alüminyum klorür, fosfor pentaoksit ve trifloroasetik asit gibi katalizörler kullanılır[2].



Şekil II.3 Pechmann Reaksiyonuyla 7-Hidroksi-4-metilkumarin Sentezi

II.1.3. Knoevenagel Kumarin Sentezi

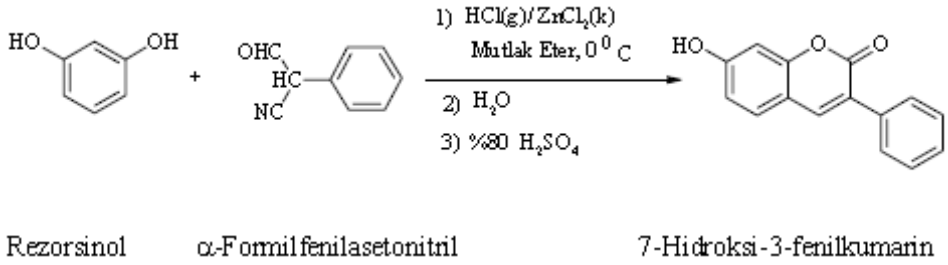
Piperidin, piridin ve diğer organik bazlar varlığında o-hidroksialdehitlerden etil malonat, etilasetoasetat, etilsiyanoasetat ile kondenzasyonla birçok kumarin türevi sentezlenmektedir[8].



Şekil II.4 Knoevenagel Kumarin Sentezi

II.1.4. Houben-Hoesch Kumarin Sentezi

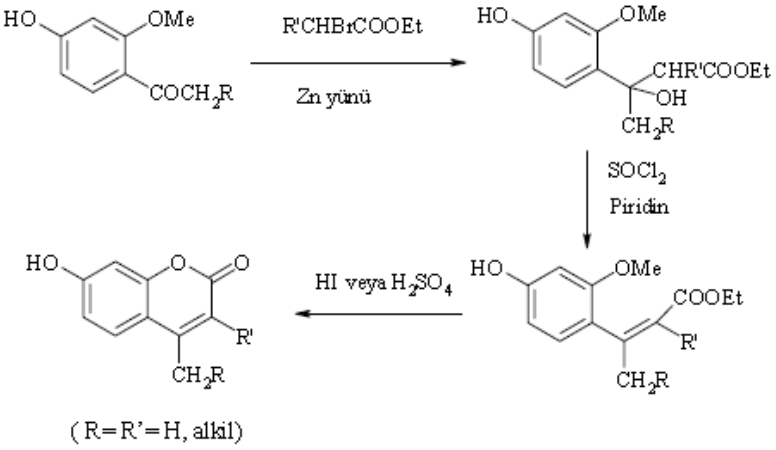
α-Formilfenilasetonitrilin rezorsinol ile hidroklorik asit ve çinkoklorür varlığında kondense edilmesiyle 7-hidroksi-3-fenil kumarin meydana gelir[8].



Şekil II.5 Houben-Hoesch Yöntemiyle 7-Hidroksi-3-fenilkumarin Sentezi

II.1.5. Reformatsky Kumarin Sentezi

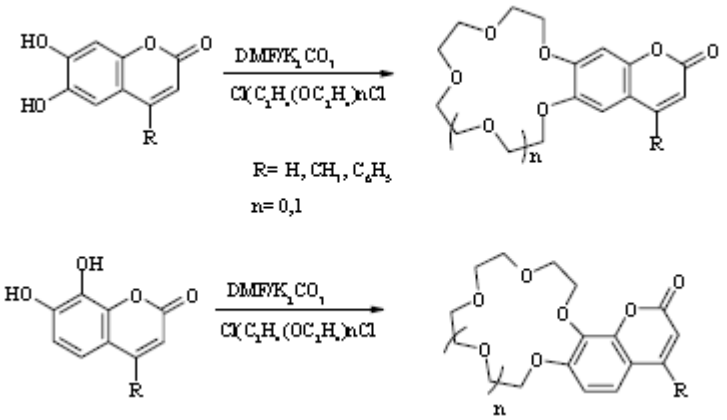
3,4-Dialkil sübstitüeli kumarinlerin sentezlenebilmesi için uygun bir metod geliştirilmiştir. Reformatsky reaksiyon şartları altında o-hidroksiaril alkil ketonlar kumarin türevlerine dönüşürler[8].



Şekil II.6 3,4-Dialkil Sübstitüeli Kumarin Sentezi

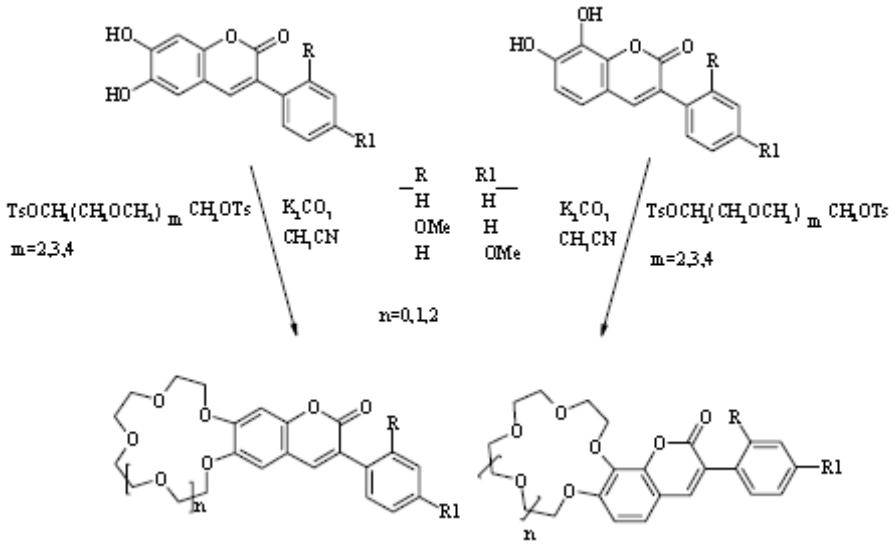
II.2. Kumarin Taç Eterlerin Sentezi

Na_2CO_3 / DMF içinde kumarin taç eterler, orto-dihidroksikumarinler (6,7-dihidroksikumarin, 6,7-dihidroksi-4-metilkumarin, 6,7-dihidroksi-4-fenilkumarin,7,8-dihidroksikumarin, 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin, 7,8-dihidroksi-4-fenilkumarin) ile polietilen glikolün diklorürlerinin kondenzasyonuyla elde edilir[9]



Şekil II.7 DMF İçinde Kumarin Taç Eter Türevlerinin Sentezi

Kumarin taç eter türevlerinin sentezi için kullanılan diğer bir yöntem ise şöyledir: kumarin orto-dihidroksi türevlerinin asetonitril içinde çözülmesi, elde edilen bu çözeltilerin polietilenglikolditosilat ve potasyum karbonat ile 70-85^{0}C'de, 35 saat, azot atmosferinde muamele edilmesidir[10].



Şekil II.8 Asetonitril İçinde Kumarin Taç Eterlerin Sentezi

II.3. FTALOSİYANİNLER

II.3.1. FTALOSİYANİNLERİN ÖNEMLİ ÖZELLİKLERİ

1) Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500^{0}C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900^{0}C'den önce

dekompoze olmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur[11].

2) Ftalosiyaninler 18 π(4n+2) elektronu konjuge sistemine sahiptir[12]. UV bölgesinde 18 π elektronu sisteminin π→π* geçişinden kaynaklanan 600-700 nm'de Q Bandı ve 300-350 nm'de B Bandı gösterirler[13].

3) Yetmişten fazla farklı metal iyonları ile metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Değişimler makrohalka üzerinde hem farklı merkez iyonlarının girişiyle hem de halka üzerine fonksiyonel grupların sübtitüe olmasıyla yapılabilir. Ayrıca diğer bir heterohalkaya bir veya daha fazla izoindol biriminin uygun sübstitüsyonu ftalosiyanin analoglarını meydana getirir[12].

4) Ftalosiyaninlerin uygulamalarda kullanılabilmesi için çözünürlük çok önemlidir. Ftalosiyaninler hem büyük hem de düzlemsel olduğu için moleküller kolayca kümelenirler. Bu nedenle ftalosiyaninler su veya organik solventlerde zayıf çözünürler[14]. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır. Ftalosiyanin iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar ilavesiyle çözünürlük arttırılabilir[13].

5) Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden, veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır[12].

6) Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür [12].

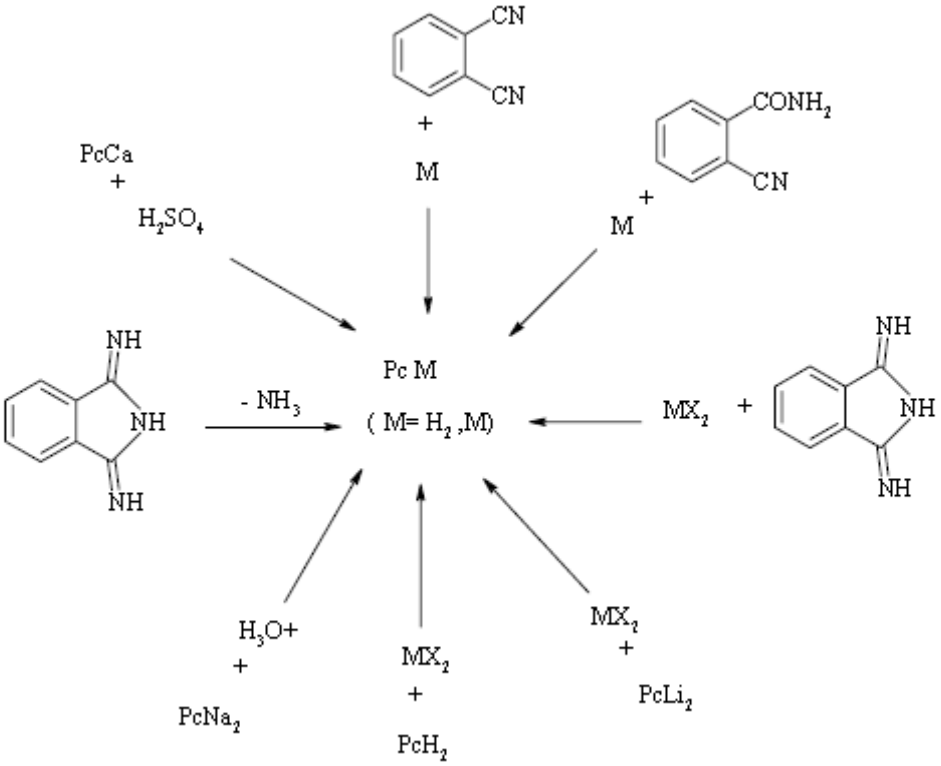
7) Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan iminoizoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani "elektrovalent ftalosiyaninler" genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir. İkinci tip "kovalent ftalosiyanin" kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500^{0}C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olmasıdır[12].

8) Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 ^{0}A'dur. Metalin iyon çapı bu değerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir[12].

9) Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir[12].

II.3.2 FTALOSİYANİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil II.39'da görülmektedir [12]:



Şekil II.9 Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri

II.3.3. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

Ftalosiyaninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 10-4-10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/VIS ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π-π* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metallo ftalosiyaninler tek bir band verirler. π-π* geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir [14]. Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir[14]. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark ftalosiyanin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanır. Metalsiz ftalosiyaninde 3280 cm^{-1}'de zayıf bir -NH bandı görülür[15]. Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. ^{1}H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18-π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [11].

II.3.4. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Harika mavi ve yeşil boyar madde olan ftalosiyaninler, tükenmez kalemlerde, tekstilde kumaş boyası olarak, plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında kullanılırlar. Son zamanlarda fotokopi makinalarında fotoiletken ajan olarak, kimyasal sensörlerde sensing elementler olarak, elektrokromik display cihazları alanında, kanser terapisi ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik maddeler olarak kullanıldılar. Diğer kullanım alanları; optik bilgisayar okuma-yazma diskleri ve ilgili bilgi depolama sistemleri, lazer boyaları, sıvı-kristal renk display uygulamaları, fotovoltaik pil elementleri, düşük sıcaklıkta doymuş hidrokarbonları oksitleme, benzinin oktan sayısını artırma[6], elektrokatalizörler, Langmuir-Blodget filmler şeklindedir. Bu kullanım alanlarının çoğu ftalosiyaninlerin geniş ve düz π-konjügasyon sistemiyle olduğu kadar merkez metal atomunun cinsiyle de ilgilidir[16]. Metalli ftalosiyaninler yarı iletkenlik ve nonlineer optik özellikler gösterdiği için özel elektronik ve yapısal karakteristikleri ile çok amaçlı sentetik elektroaktif maddelerdir. Sentetik elektroaktif madde terimi hem statik elektrik alan hem de elektromagnetik alan altında özel bir aktiviteye sahip olan sentetik organik moleküller yada makromolekülleri kapsar. Yük transfer kompleksleri, polimerler, metalli makrohalkalar ve ferroelektrik sıvı-kristaller bu çeşit maddelere örnektir [12]. Bunlar dikkate alındığında ftalosiyaninlerin teknolojinin birçok alanında etkili kullanımının artması olasıdır[6]. Günümüzde ftalosiyanin kimyası ile ilgili laboratuar araştırmalarının sayısında bir büyüme vardır. İlgi, yeni tip çözünür asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi, polinükleer, köprülü ve polimerik türlerin sentezinde yeni yaklaşımların gelişimi, elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektrokatalitik ve fotokatalitik reaktiflikleri üzerine odaklanmıştır[17].

GEREÇ VE YÖNTEM

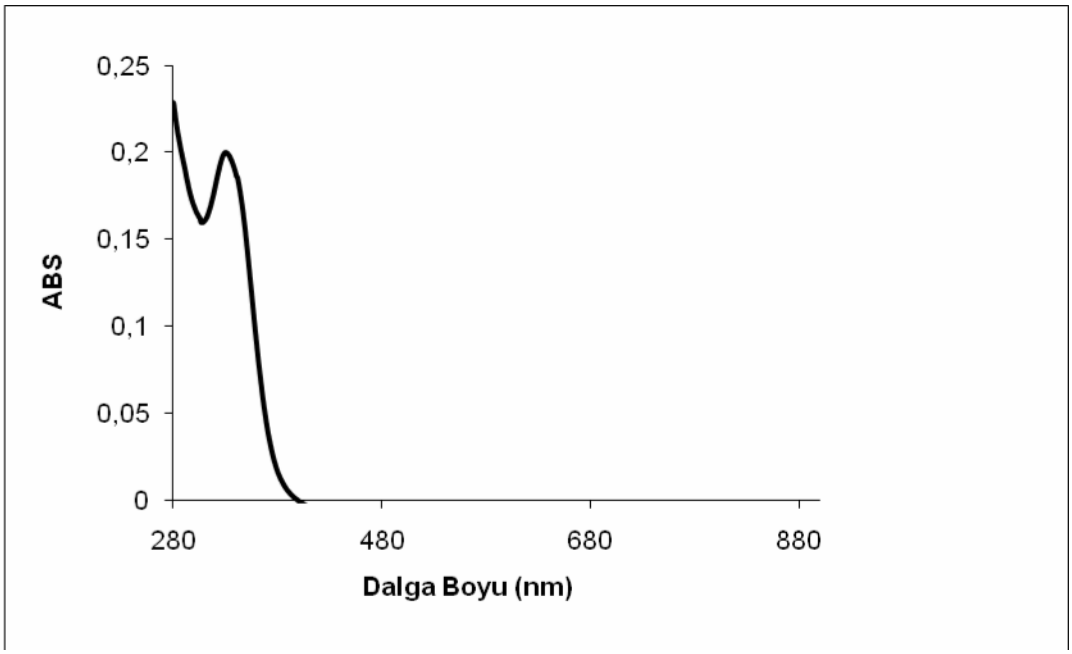
Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Schorpp Geratetechnik MPM-H1 erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir. Infrared spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum RX1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır. UV spektrumları, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE Spektrofotometre cihazında DMSO, DMF, THF ve $CHCl_3$ çözücüleri kullanılarak alınmıştır. Floresans ölçümleri HITACHI F-7000 floresans spektrofotometre cihazında, ^{1}H-NMR spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR Spektrometre cihazında DMSO ve $CDCl_3$ çözücüleriyle alınmıştır. İnternal çözücü olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Ftalosiyanin komplekslerinin sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril ve p-[(3,4-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuarı'nda sentezlendi ve saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanin kompleksleri çeşitli çözücülerle yıkanarak ve silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

III.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

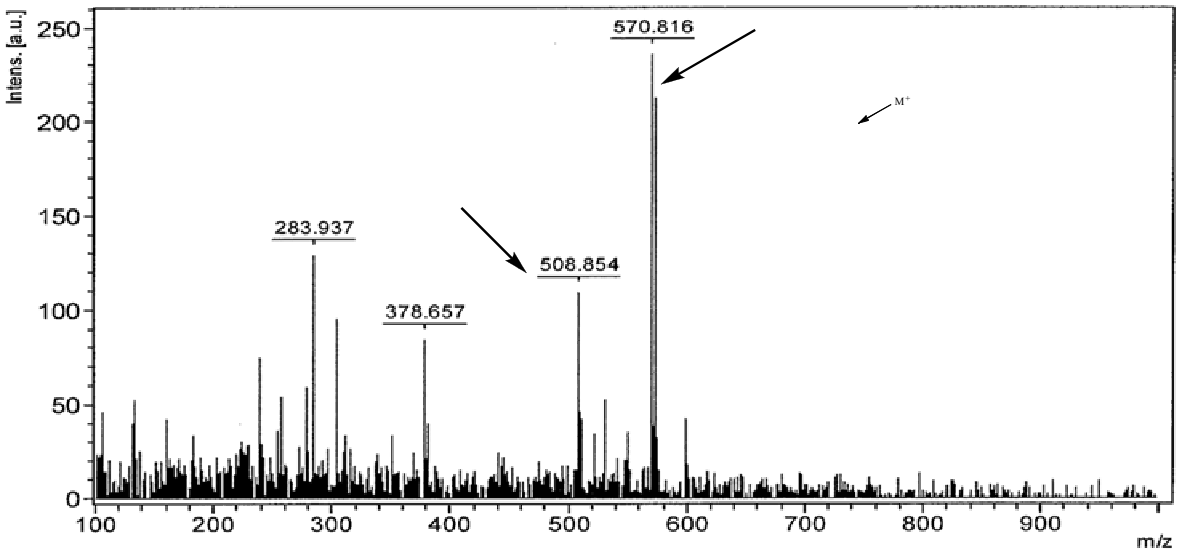
III.1.1. 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril **(1)**

100 ml'lik bir balona 2g (0.010 mol) 7-merkapto-4-metilkumarin, 1.026g (0.005 mol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ve 2.875g (0.020 mol) K_2CO_3 ilave edilir üzerine 60 ml DMF eklenerek vakum altında oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar

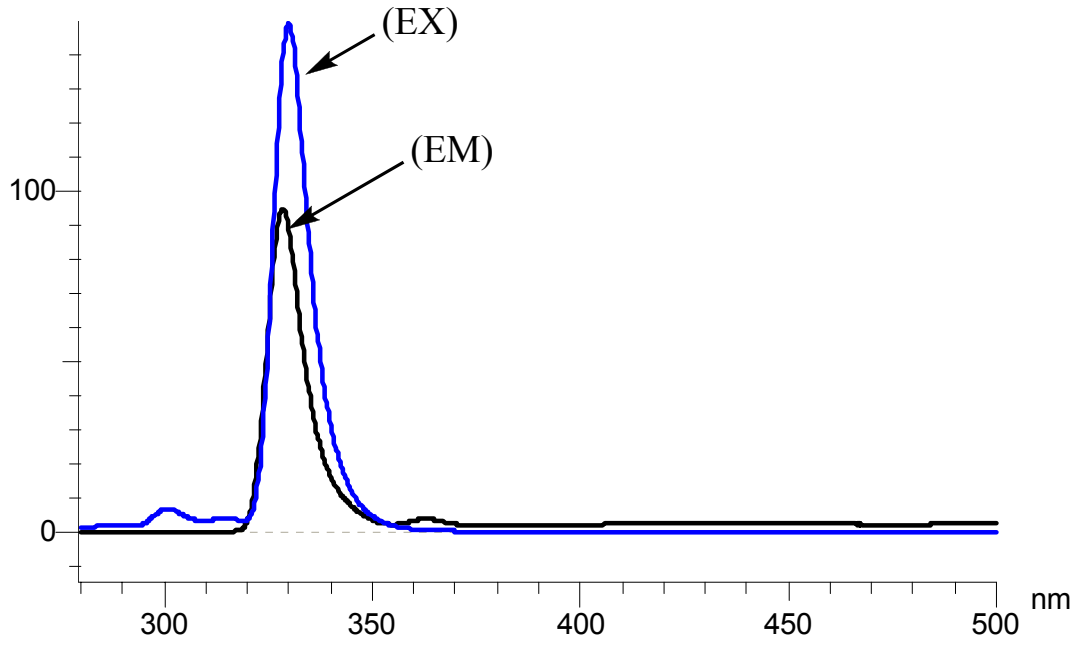
asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf suyla yıkanır. 50 ^{0}C de vakum etüvünde kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{28}H_{16}N_2O_4S_2$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C**, Verim:** 2.1g (%80) **Renk:** Açık sarı toz, **Çözünürlük:** Kloroform, THF, DMF, DMSO, **M_A:** 508g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3051 (aril CH), 2993 (alkil CH), 2218 (C≡N), 1728 (C=O), 1600 (C=C), 1245 (Ar–O–C)**, ^{1}H-NMR δ_H ($CHCl_3$)**: 7.39 (s, 2H, Ar–H_a), 7.26 (d, 2H, Ar–H_b), 7.34 (d, 2H, Ar–H_c), 7.69 (d, 2H, Ar–H_d), 6.39 (s, 2H, Ar–H_e), 2.48 (s, 6H, $CH_{3\,(f)}$); **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 325 (4.30)**, Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 328, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 330, (5 slitt) (DMF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=3, **MS (MALDI-TOF) *m/z***:508 $[M]^+$



Şekil III.1 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in UV-VIS Spektrumu



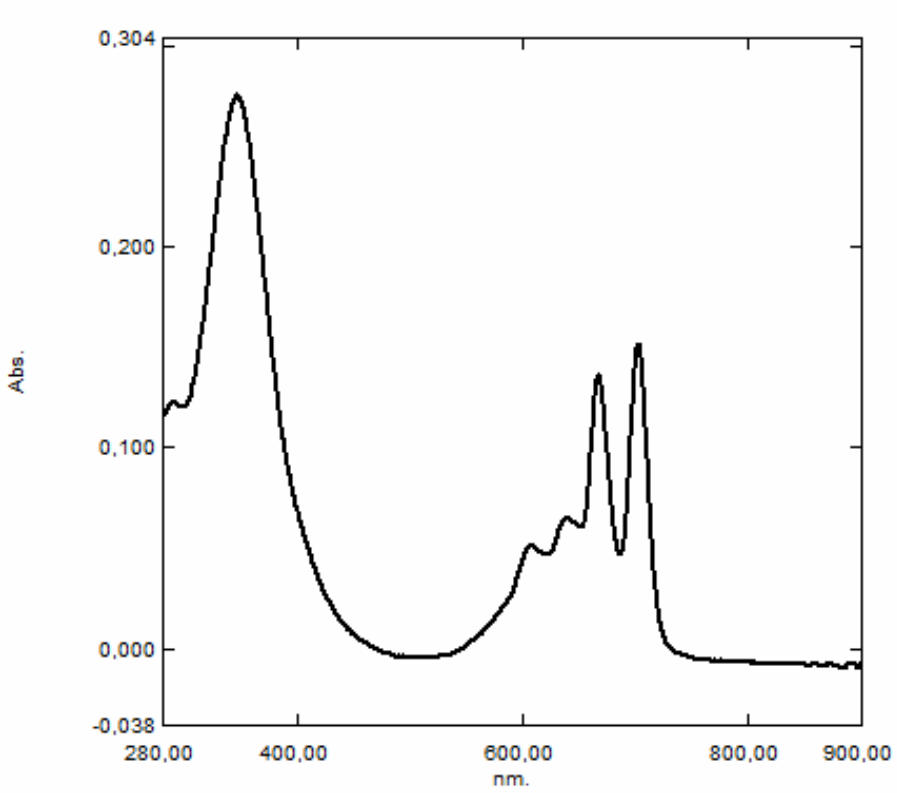
Şekil III.2 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



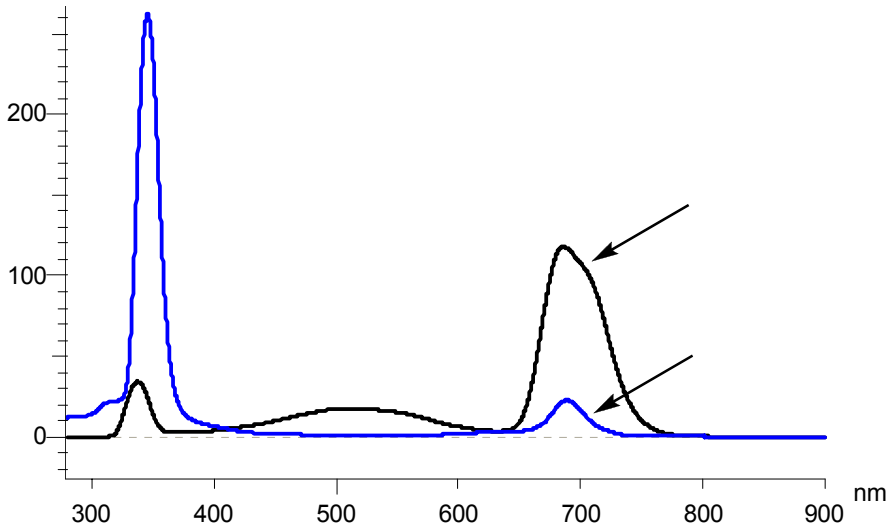
Şekil III.3 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in Floresans Spektrumu

III.1.2. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin (1a)

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün aseton, etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Kurumaya bırakılır. Molekül Formülü: $C_{112}H_{66}N_8O_{16}S_8$, Erime Noktası: >300 ^{0}C, Verim: 0.062 (%62), Renk: Koyu Yeşil, Çözünürlük: DMF (ısı) ve DMSO (ısı), M_A: 2034g/mol, IR γ_{max} (cm^{-1}): 3051 (aril CH), 2947 (alkil CH), 3290 (NH), 1720 (C=O), 1593 (C=C), 1242 (Ar–O–C), UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm): 702 (4.18), 667 (4.13), 637 (3.81), 607 (3.70), 347 (4.44), Floresans Data: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 685, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 689 (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=17



Şekil III.4 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

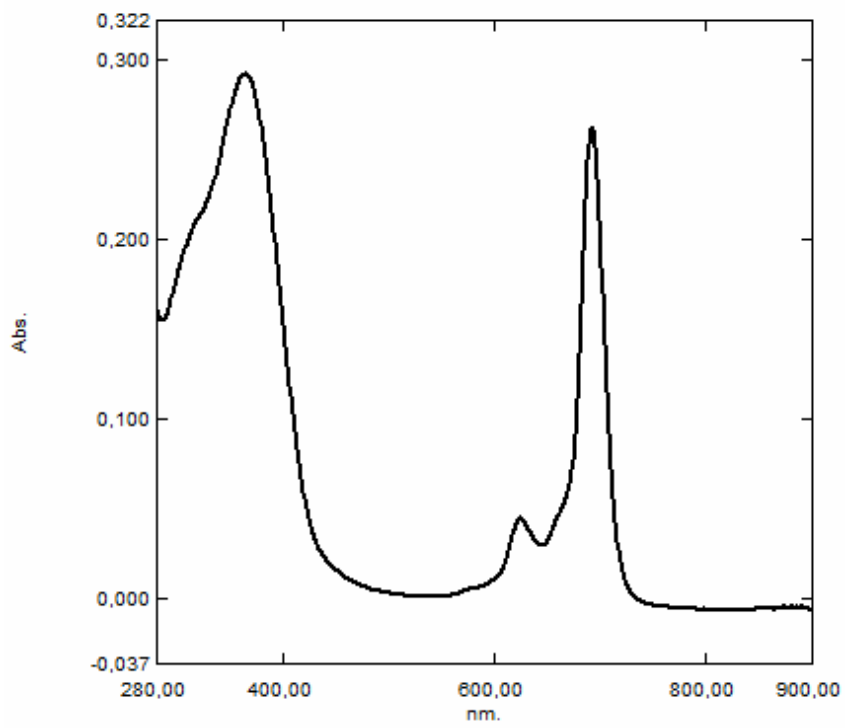


Şekil III.5 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin Floresans Spektrumu

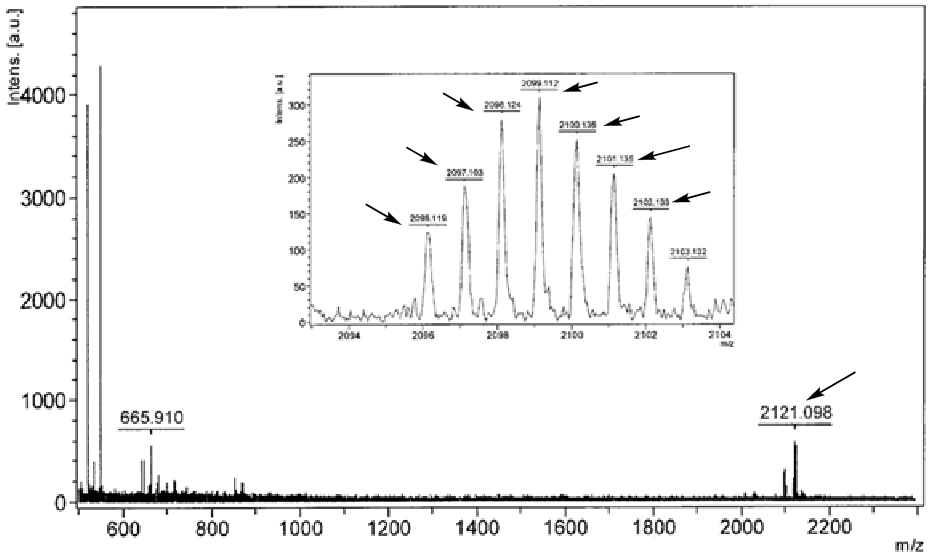
III.1.3. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko (1b)

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.01g (0.00005 mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etil asetat, etanol, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{16}S_8Zn$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.062g (%60), **Renk:** Yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı), **M_A:** 2097g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2923-2858 (alkil

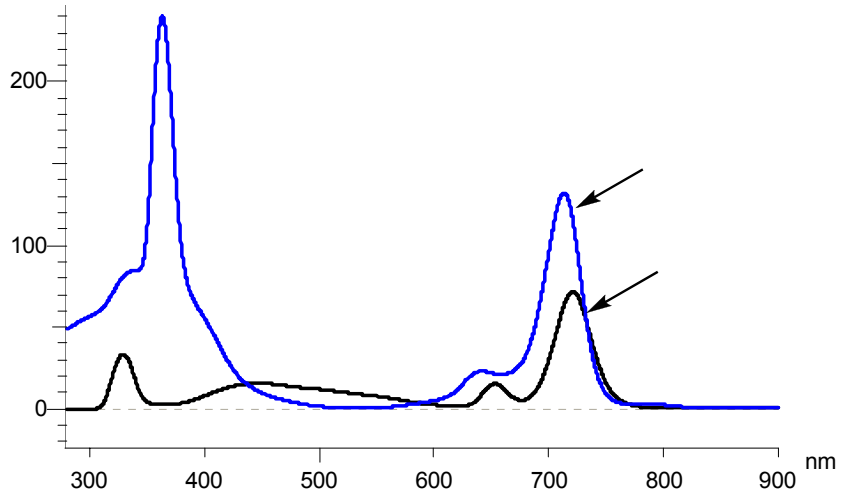
CH), 1724 (C=O), 1600 (C=C), 1242 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 693 (4.42), 364 (4.61), **MS (MALDI-TOF) *m/z***:2097 $[M]^+$**, Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 721, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 713.



Şekil III.6 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



Şekil III.7 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil III.8 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.4. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato bakır (1c)

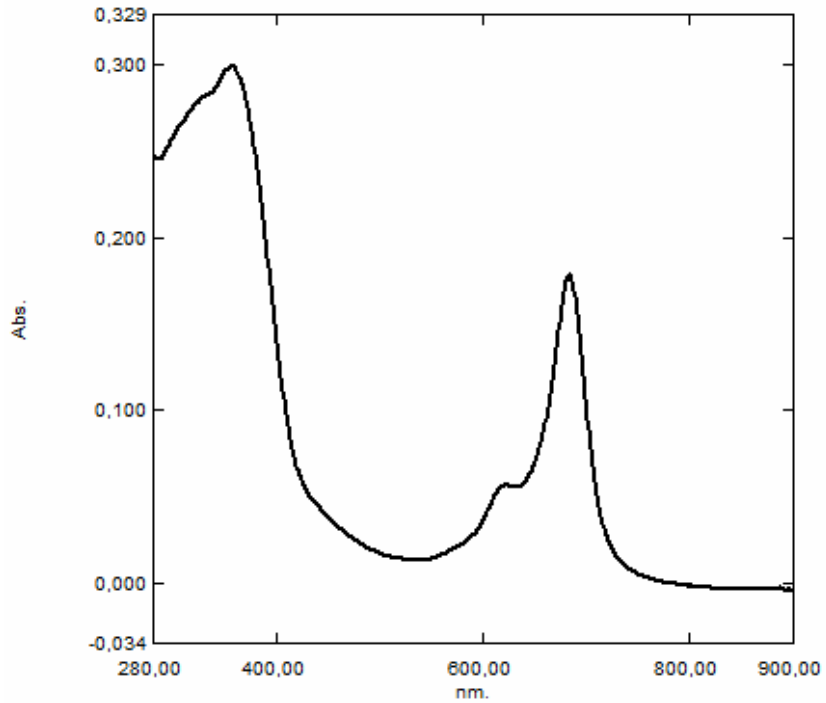
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.05g (0.00005 mol) $Cu(CH_3COO)_2$ ve üzerine 2 ml hekzanol 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{16}S_8Cu$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.062g (%60), **Renk:** Yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı), **M_A:** 2096g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1724 (C=O), 1600 (C=C), 1245 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-4}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 720 (3.47), 663 (3.41), 339 (4.06).

III.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato nikel (1d)

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.0117g (0.00005 mol) $NiCl_2.6H_2O$ ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat refluks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{16}S_8Ni$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.062g (%60), **Renk:** Koyu yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı), **M_A:** 2091g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1724 (C=O), 1600 (C=C), 1242(Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 724 (4.30), 649 (4.22), 341 (4.74)

III.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato kobalt (1e)

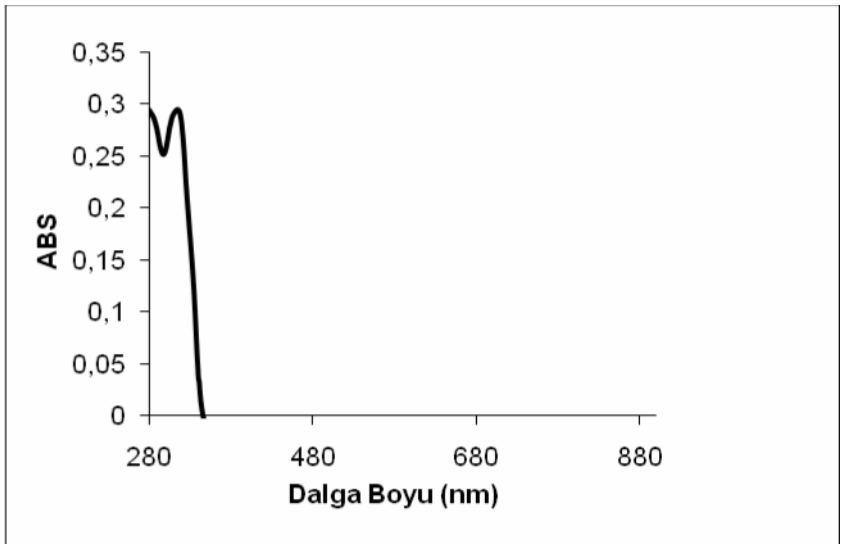
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril, 0.0123g (0.00005 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ ve üzerine 2 ml kinolin ilave edilerek vakum altında 190 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{16}S_8Co$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.062g (%60), **Renk:** Yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı), **M_A:** 2093g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066 (aril CH), 2977 (alkil CH), 1718 (C=O), 1595 (C=C), 1242(Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 683 (4.25), 357 (4.47)



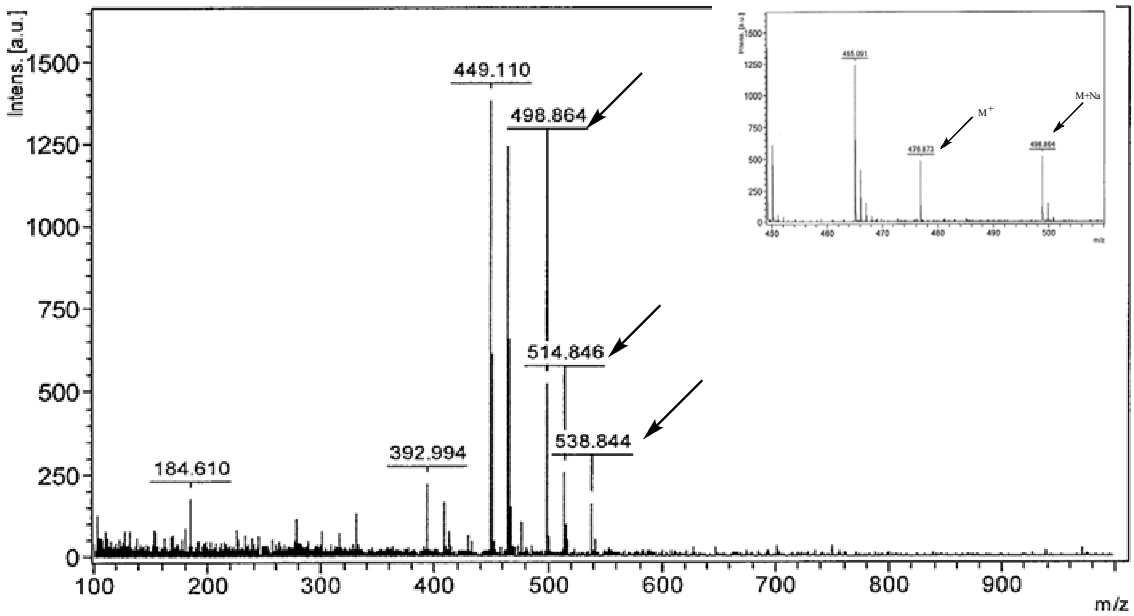
Şekil III.9 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu

III.1.7. 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril (2)

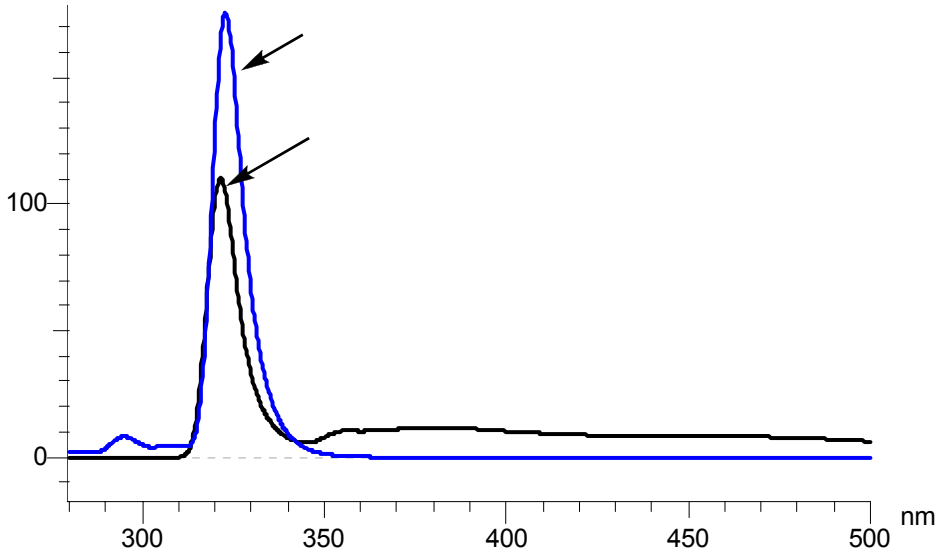
100 ml'lik bir balon içine 2g (0.011 mol) 7-hidroksi-4-metilkumarin, 1.12g (0.0056 mol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ve 3.136g (0.022 mol) K_2CO_3 ilave edilerek üzerine 20 ml DMF eklenir, reaksiyon vakum altında oda sıcaklığında 7 gün karıştırılır. 7 gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf suyla yıkanır. 50 ^{0}C de vakum etüvünde kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{28}H_{16}N_2O_6$, **Erime Noktası:** 300-303 ^{0}C, **Verim:** 1.6g (%59), **Renk:** Bej rengi, **Çözünürlük:** Kloroform (ısı), THF (ısı), DMF, DMSO, **M_A:** 476g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066-3043 (aril CH), 2923 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1724 (C=O), 1620 (C=C), 1265 (Ar–O–C), **^{1}H-NMR δ_H (DMSO)**: 7.98 (s, 2H, Ar–H_a), 7.23 (d, 2H, Ar–H_b), 7.08 (dd, 2H, Ar–H_c), 7.16 (dd, 2H, Ar–H_d), 6.30 (s, 2H, Ar–H_e), 2.42 (s, 6H, $CH_{3\,(f)}$), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 318 (4.46), **Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 321, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 323, (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=3**, MS (MALDI-TOF) *m/z***:476 $[M]^+$, 498 [M+Na]



Şekil III.10 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



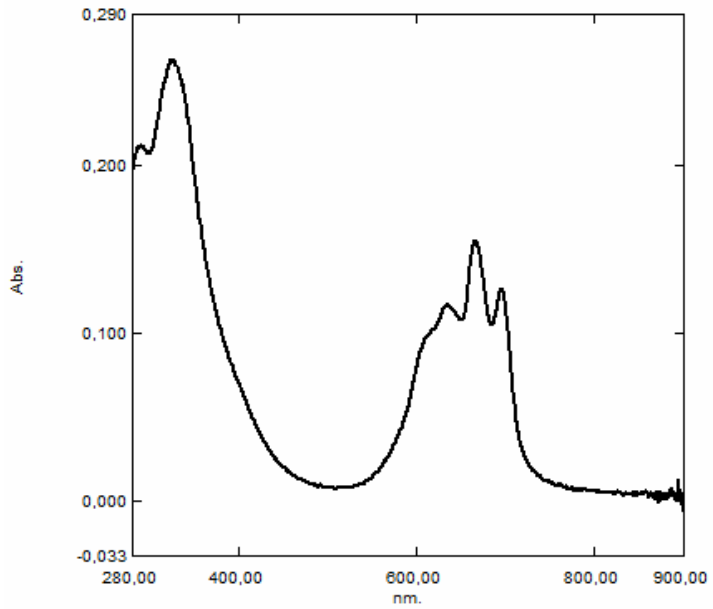
Şekil III.11 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



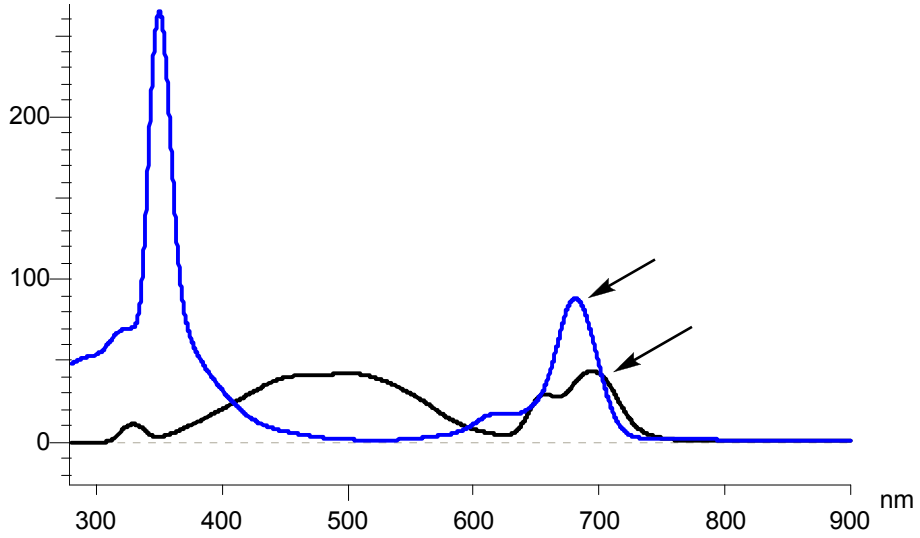
Şekil III.12 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.1.8. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin (2a)

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril ve üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{66}N_8O_{24}$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.072g (%72), **Renk:** Koyu yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı), **M_A:** 1906g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2916 (alkil CH), 3282 (NH), 1716 (C=O), 1608 (C=C), 1265 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 697 (4.10), 667 (4.19), 635 (4.06), 327 (4.41), **Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 667, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 681, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=30.



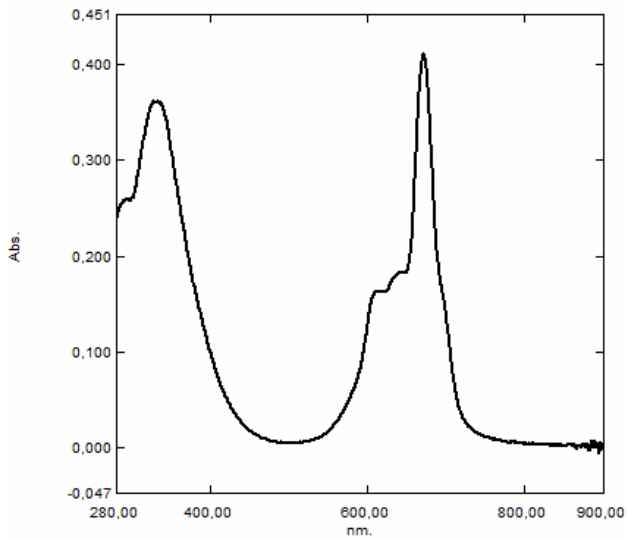
Şekil III.13 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



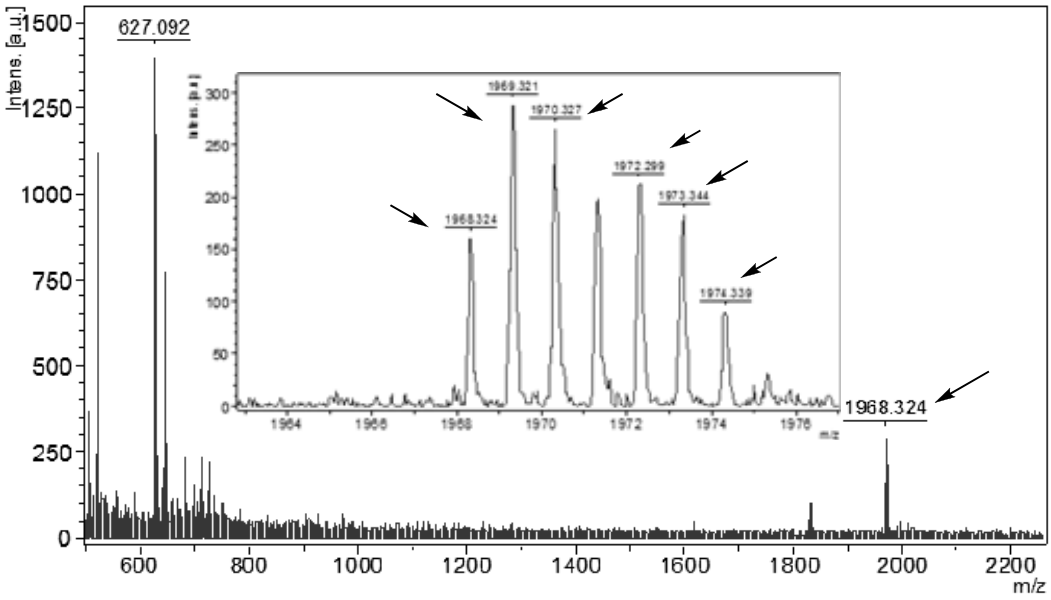
Şekil III.14 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.9. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato çinko (2b)

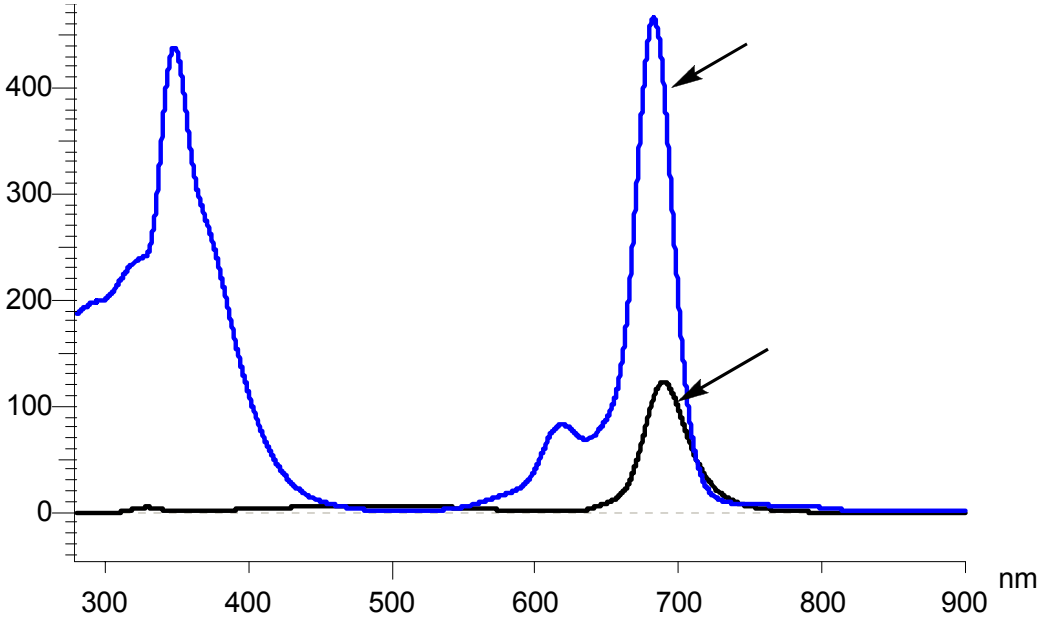
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.011g (0.00005 mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ve üzerine 2 ml hekzanol 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır. **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{24}Zn$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.0745g (%72), **Renk:** Koyu yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı), **M_A:** 1969g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3074 (aril CH), 2923-2858 (alkil CH), 1724 (C=O), 1608 (C=C), 1272 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 672 (4.61), 333 (4.55)**, Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 689, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 682, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=17, **MS (MALDI-TOF) *m/z***:1969 $[M]^+$.



Şekil III.15 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



Şekil III.16 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil III.17 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.10. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato bakır (2c)

Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.0052g (0.00005 mol) $Cu(CH_3COO)_2$ ve üzerine 2 ml hekzanol 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır. **UV-VIS (DMF, 1.10^{-4}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 677 (4.03), 323 (3.77), **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{24}Cu$, **Erime Noktası:** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.078g (%76), **Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı), **M_A:** 1968g/mol, **IR**

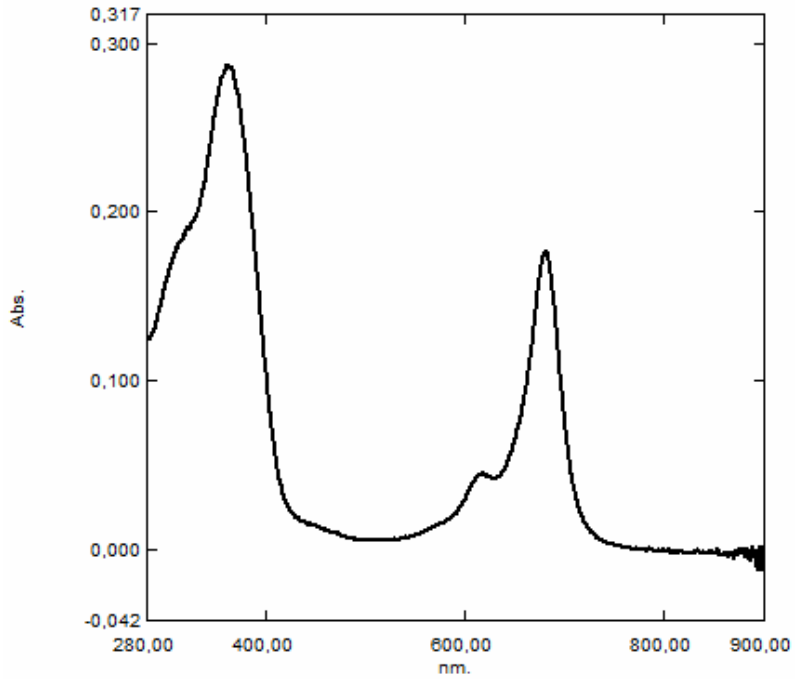
γ_{max} **(cm^{-1})**: 3074 (aril CH), 2939-2866 (alkil CH), 1724 (C=O), 1604 (C=C), 1276 (Ar–O–C).

III.1.11. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato nikel (2d)

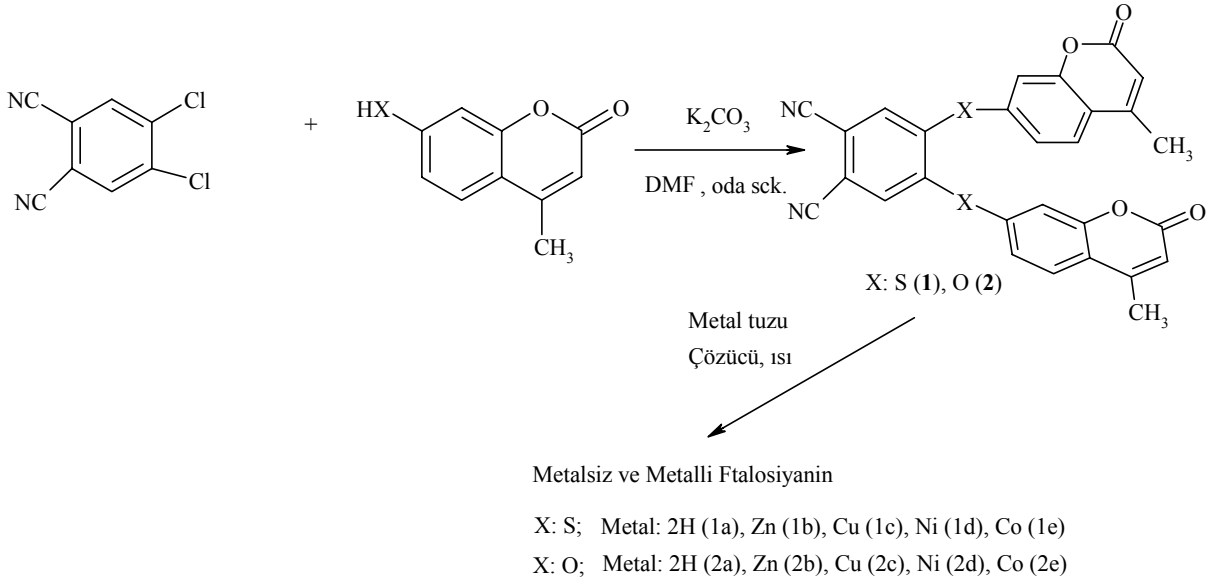
Schlenk tüpü içine 0.1g (0.0002 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.0125g (0.00005 mol) $NiCl_2.6H_2O$ ve üzerine 2 ml hekzanol, 5-6 damla DBU ilave edilerek vakum altında 160 ^{0}C de 24 saat refluks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü aseton, etanol, etil asetat, metanol ve THF ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Ürün kurumaya bırakılır. **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 680 (3.94), 635 (3.97), 320 (4.69) **Molekül Formülü:** $C_{112}H_{64}N_8O_{24}Ni$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.067g (%65)**, Renk:** Koyu yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı), **M_A:** 1963g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066(aril CH), 2923-2866 (alkil CH), 1724 (C=O), 1612 (C=C), 1272 (Ar–O–C).

III.1.12. 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato kobalt (2e)

Ftalosiyanin tüpü içine 0.1g (0.0002100840336 mol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril, 0.0130g (0.0000525210084 mol) $Co(CH_3COO)_2x4H_2O$ ve üzerine 2 ml quinoline ilave edilerek vakum altında 190 ^{0}C de 24 saat refluks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etanole dökülür çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklar ise ürünü etil asetat, metanol, etanol, aseton ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Renk: Koyu yeşil, E.N. : >300 ^{0}C, Verim: 0.058g (%56), Çözünürlük:DMF (ısı), DMSO (ısı), Ma: 1963g/mol. IR γ_{max} (cm^{-1}): 30588 (aril CH), 2923 (alkil CH), 1720 (C=O), 1604 (C=C), 1272 (Ar–O–C); UV-vis (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm): 686 (4.90), 635 (4.87), 320 (5.54).



Şekil III.18 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu



Şekil III.19 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve 4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril, Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

III.1.13 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (3)

a. 4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril

3g (0.017 mol) 4-nitroftalonitril, 1.21ml (1.35g, d:1.115g/ml, 0.017 mol) 2-merkapto etanol ve 4.78g (0.0348 mol) K_2CO_3 100 ml'lik balona konur üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır, 7. gün sonunda oluşan kırmızı renkli ürün buzlu su içine dökülerek ortam asitlendirilir (pH~5) ve ürünün çökmesi sağlanır. Saf su ile yıkanır ve kurutulur. Ürün saflaştırılma aşamasında Etil alkolden kristallendirilir. **Molekül Formülü:** $C_{10}H_8N_2OS$**, Erime Noktası:** - (vaks ürün), **Verim:** 0.700g (%20)**, Renk:** Kırmızı, **Çözünürlük:** Aseton, etil asetat, etil alkol, metil alkol, THF, $\mathbf{M_A}$**:** 204g/mol.

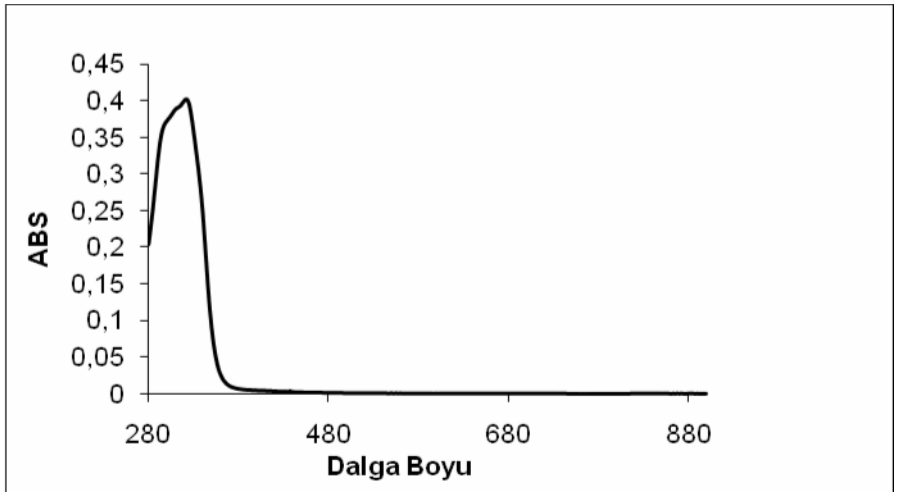
b. 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril

4-(2-Hidroksi etiltiyo)ftalonitril (0.700g) (0.0018mol) 10 ml DMF de çözülerek üzerine 2ml $SOCl_2$ ilave edilir ve inert atmosferde (vakumda) buz banyosunda 0 ^{0}C de 24 saat reaksiyon devam ettirilerek 4-(2-hidroksi etiltiyo)ftalonitril elde edilir. **Molekül Formülü:** $C_{10}H_7N_2SCl$, **Erime Noktası:** 178 ^{0}C, **Verim:** 0.650g (%85), **Renk:** Açık kahve, **Çözünürlük:** Aseton, asetonitril, etil asetat, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, DMSO, $\mathbf{M_A}$**:** 222,5 g/mol.

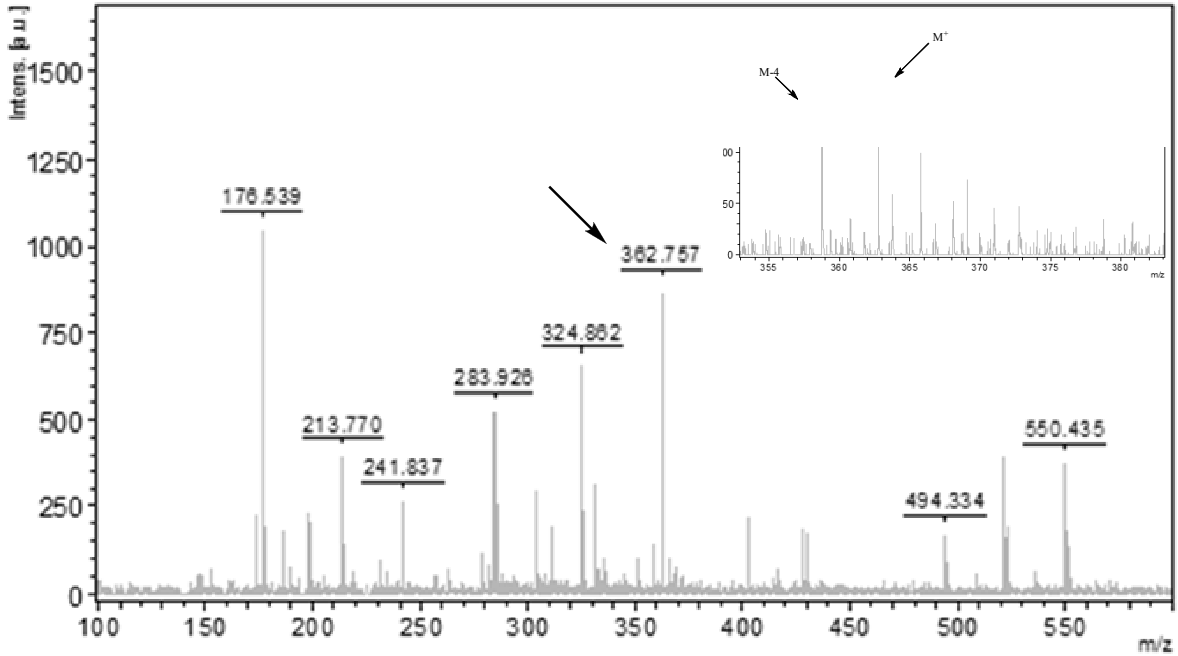
4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril (3)

4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril (0.500g) 15 ml DMF de çözülür üzerine 0.396g 7-hidroksi-4-metilkumarin ve 0.465g K_2CO_3 ilave edilerek reaksiyon 60 ^{0}C de 48 saat devam ettirilir. Oluşan ürün buzlu su içine dökülür, ortam pH~5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Saflaştırılma amacı ile ürüne $CHCl_3$ ile kolon yapılır. **Molekül Formülü:** $C_{20}H_{14}N_2O_2S_2$**, Erime Noktası:** 85-90 ^{0}C**, Verim:** 0.670g (%82), **Renk:** Kahverengi**, Çözünürlük:** Etil asetat, THF, $CHCl_3$,DMF, DMSO**,** $\mathbf{M_A}$**:** 362g/mol**, IR** γ_{max} **(cm^{-1})**: 3097-3043 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1708 (C=O), 1600 (C=C), 1242 (Ar–O–C)**,**

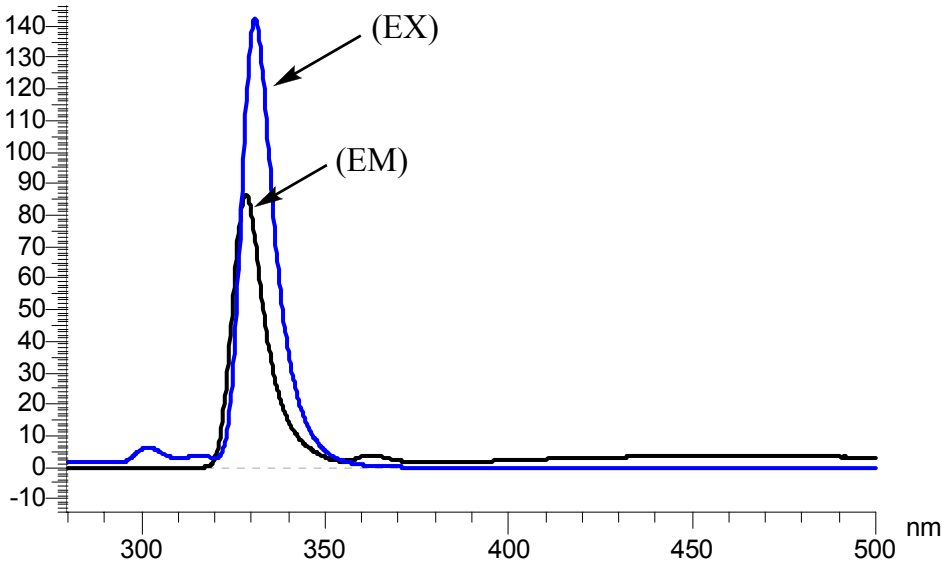
^{1}H-NMR δ $_H$ (CHCl$_3$): 7.55 (d, 1H, Ar–H$_a$), 6.49 (d, 1H, Ar–H$_b$), 7.65 (dd, 1H, Ar–H$_c$), 5.82 (d, 1H, Ar–H$_d$), 5.79 (d, 1H, Ar–H$_e$), 6.53 (d, 1H, Ar–H$_f$), 6.23 (s, 1H, Ar–H$_g$), 2.42 (s, 3H, CH$_{3(h)}$) 1.45 (t, 2H, H$_1$), 4.06 (t, 2H, H$_2$)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ $_{max}$ (log ε) (nm)**: 325 (4.59)**, Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ$_{em}$: 328, (EX) (1.10^{-6}M) λ$_{ex}$: 330, (5 slitt) (DMF), Δ$_{Stokes}$: Δ$_{Em}$-Δ$_{Qmax}$=3**, MS (MALDI-TOF) *m/z***:362 [M]$^+$.



Şekil III.20 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



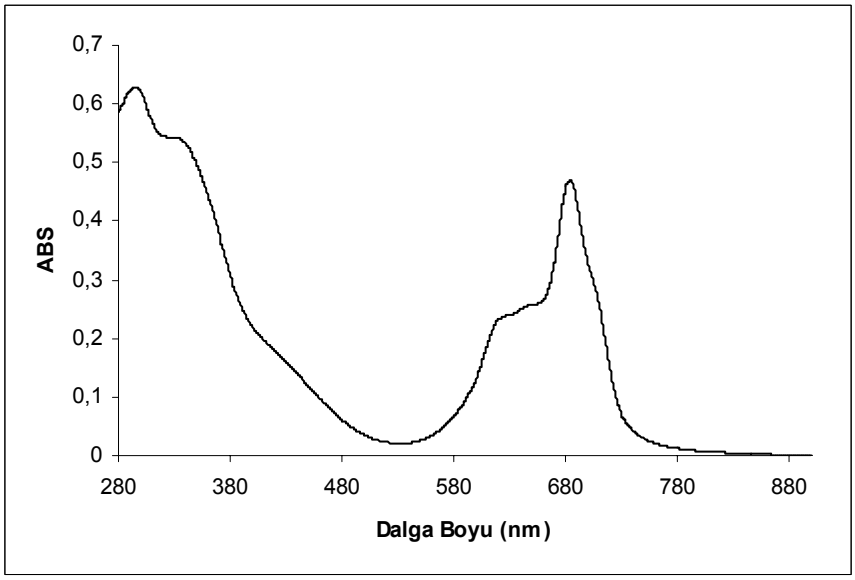
Şekil III.21 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



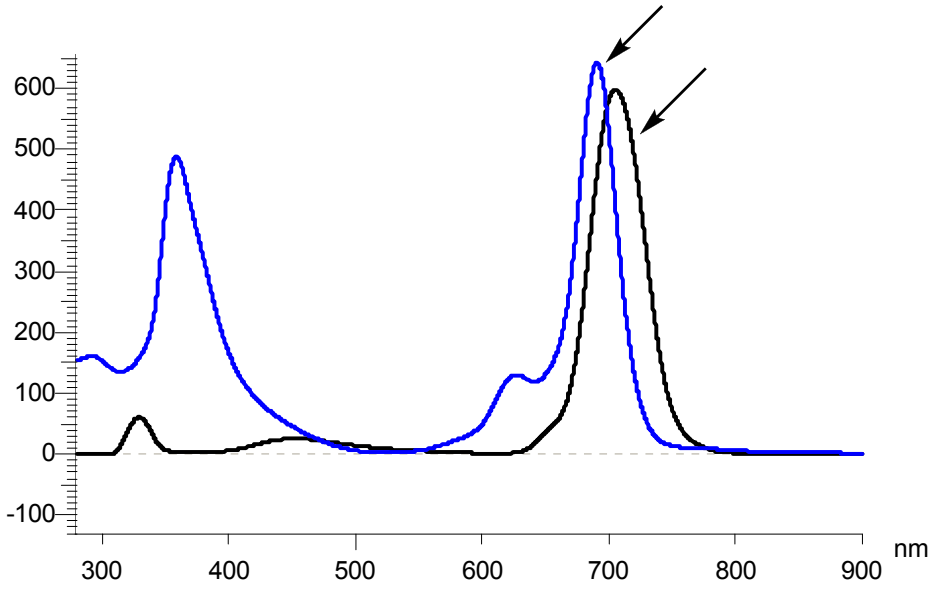
Şekil III.22 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.1.14 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin (3a)

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) başlangıç maddesinden konarak üzerine N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek 160 ^{0}C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür, ürünün çökmesi sağlanır. Ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanarak saflaştırılır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{58}N_8O_{12}S_4$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.025g (%25)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı)**, M_A:** 1450g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066 (aril CH), 2923 (alkil CH), 3282 (NH), 1708 (C=O), 1600 (C=C), 1265 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 680 (4.65), 633 (4.38), 325 (4.73)**, Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 705, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 690, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=25.



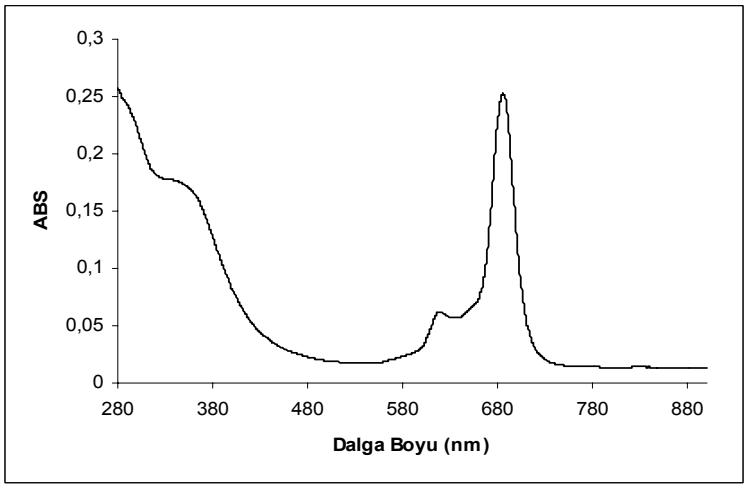
Şekil III.23 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



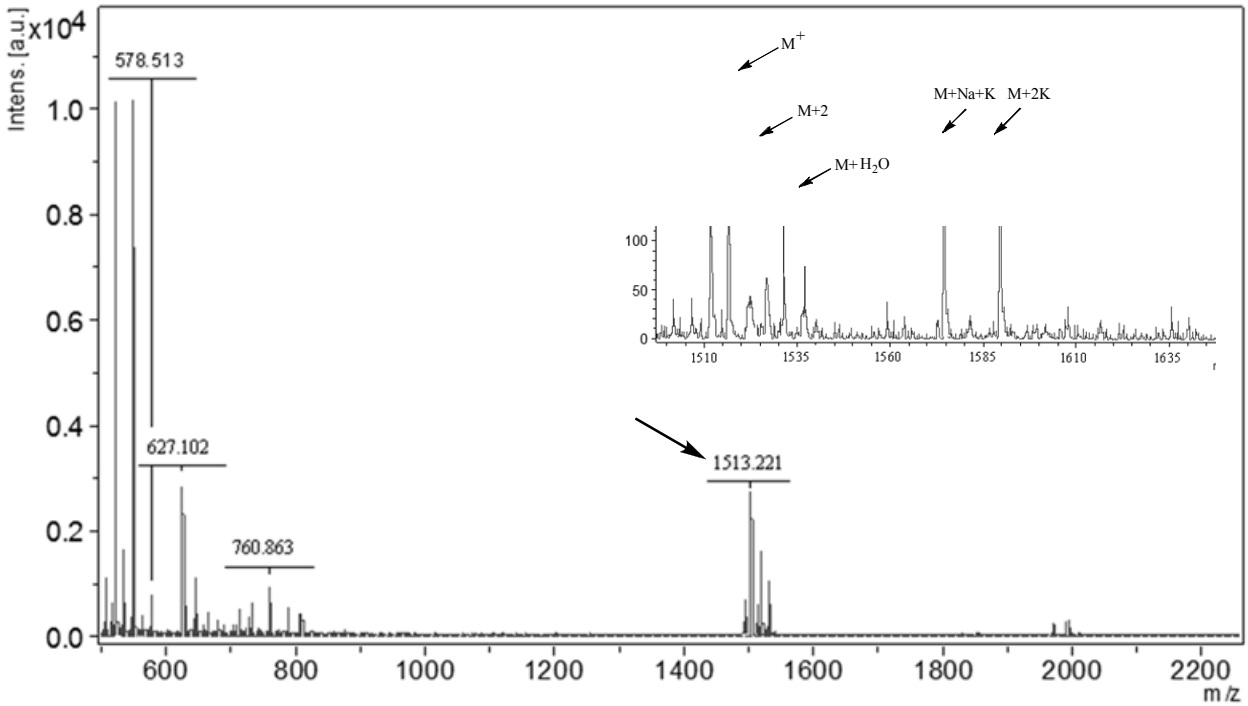
Şekil III.24 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.15 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko (3b)

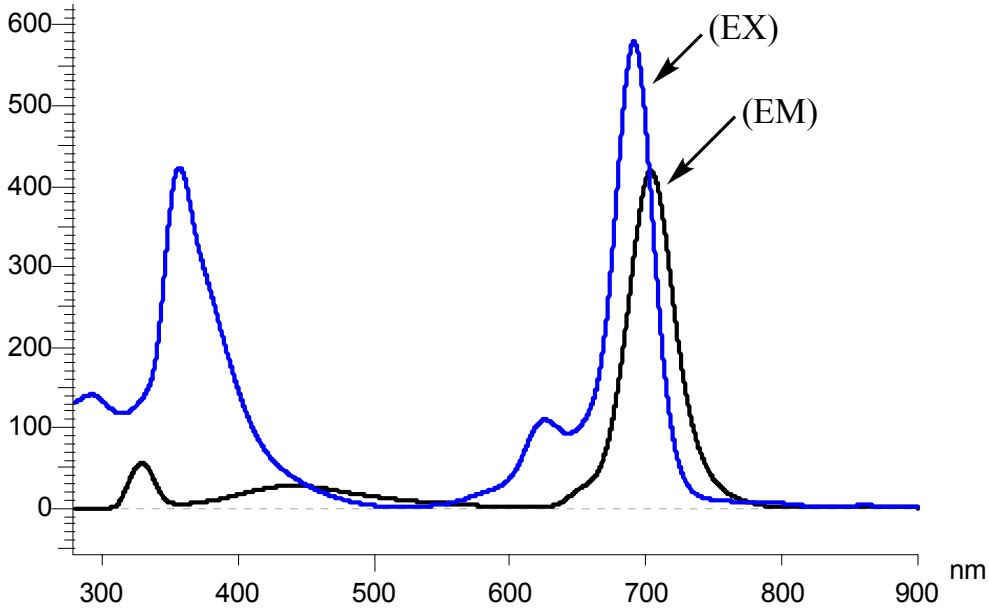
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) başlangıç maddesi ve 0.0151g(0.00007 mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat MeOH, EtOH ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.046g (%44)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı)**, M_A:** 1513g/mol**, IR** γ_{max} **(cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2916-2858 (alkil CH), 1700 (C=O), 1593 (C=C), 1265 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 683 (4.51), 346 (4.21)**, Floresans Data**: (EM), (1.10^{-5}M) λ_{em}: 703, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 691, (20 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=20, **MS (MALDI-TOF) *m/z***:1513 $[M]^+$.



Şekil III.25 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko UV- VIS Spektrumu



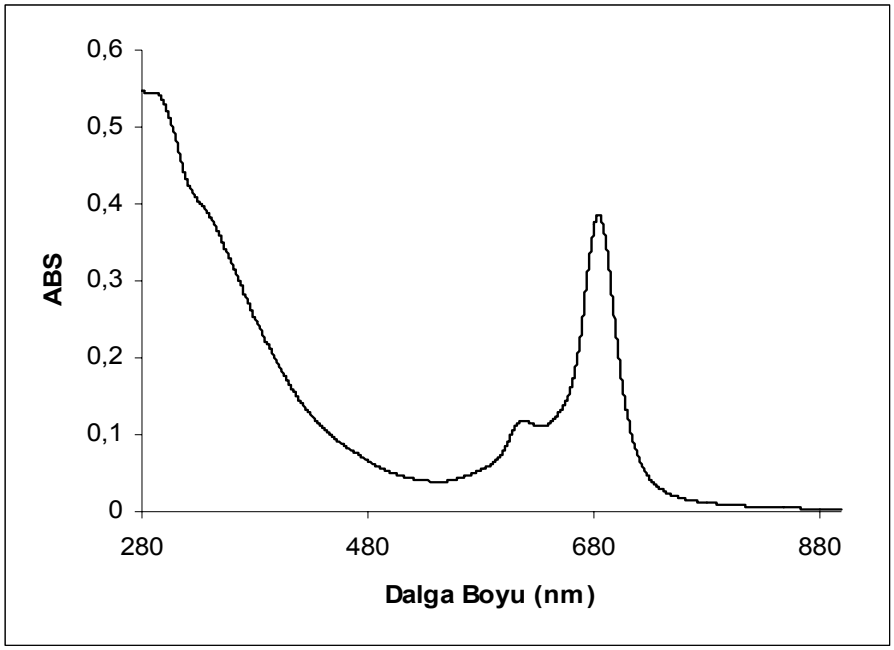
Şekil III.26 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil III.27 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.16 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt (3c)

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.00013 mol) başlangıç maddesi ve 0.0085g (0.000034 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesini sağlamak için santrifüj edilir; daha sonra içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ile yıkanır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Co$**, Erime Noktası:** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.031g (%30)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı)**, M_A:** 1507g/mol; **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3055 (aril CH), 2931-2858 (alkil CH), 1704 (C=O), 1604 (C=C), 1265 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-4}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 681 (4.56), 334 (4.60).



Şekil III.28 2,9,16 ,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyaninato kobalt UV- VIS Spektrumu

III.1.17 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (4)

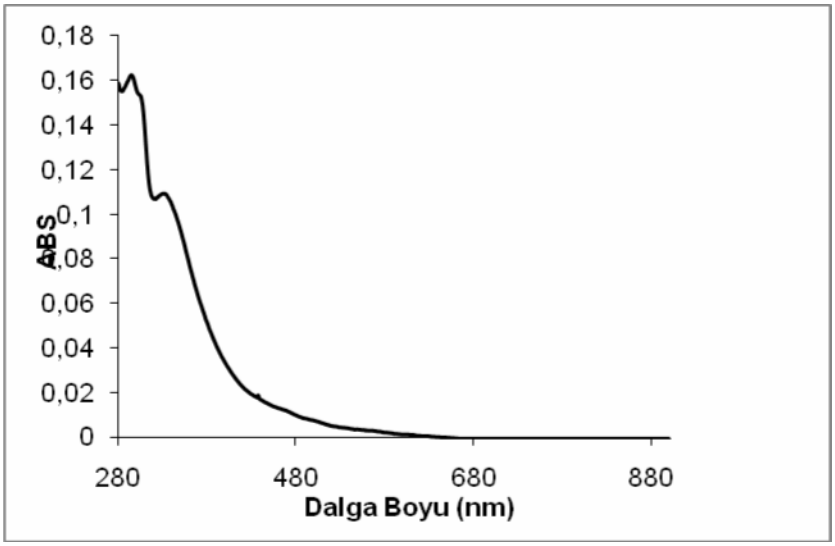
a. 4-(2-Kloroetoksi)ftalonitril

100 ml'lik bir balon içine 2g (0.011 mol) 4-nitroftalonitril ve 0.930g (d: 1.202g/mol, 0.774 ml, 0.011 mol) 2-kloroetanol ve 3.19g (0.022 mol) K_2CO_3 ilave edilerek üzerine 20 ml DMF eklenir, vakum altında oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülerek pH'ı 5 olana kadar asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{10}H_7N_2OCl$, **Erime Noktası:** 182 ^{0}C, **Verim:** 0.900g (%38), **Renk:** Kahverengi, **Çözünürlük:** DMF, DMSO, Asetonitril, **M_A:** 206g/mol.

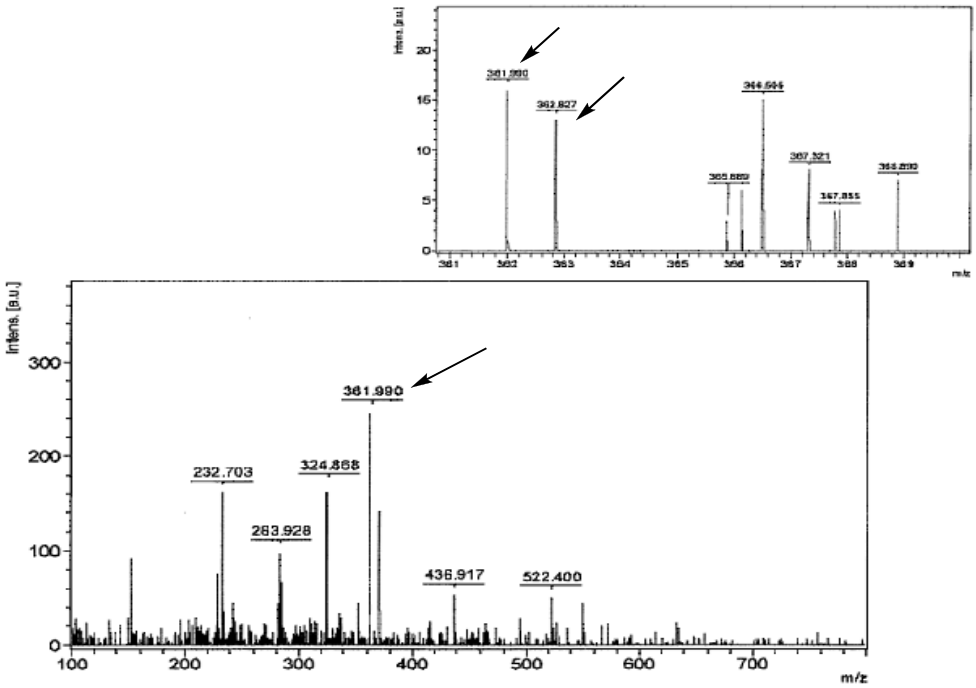
4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iltiyo)etoksi)ftalonitril (4)

50 ml'lik bir balon içine 0.800g (0.0016 mol) 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril ve 0.323g (0.0016 mol) 7-merkapto-4-metilkumarin (192g/mol), 0.348g (0.0025 mol) K_2CO_3 konarak üzerine 20 ml DMSO ilave edilir, reaksiyon 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür ve seyreltik HCl ile asitlendirilir; süzülür ve nötralleşene kadar saf su ile yıkanır kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{20}H_{14}N_2O_3S$, **Erime Noktası:** 200-205 ^{0}C, **Verim:** 0.543g (%39), **Renk:** bej, **Çözünürlük:** DMF, DMSO, **M_A:** 362g/mol, **IR γ_{max}**

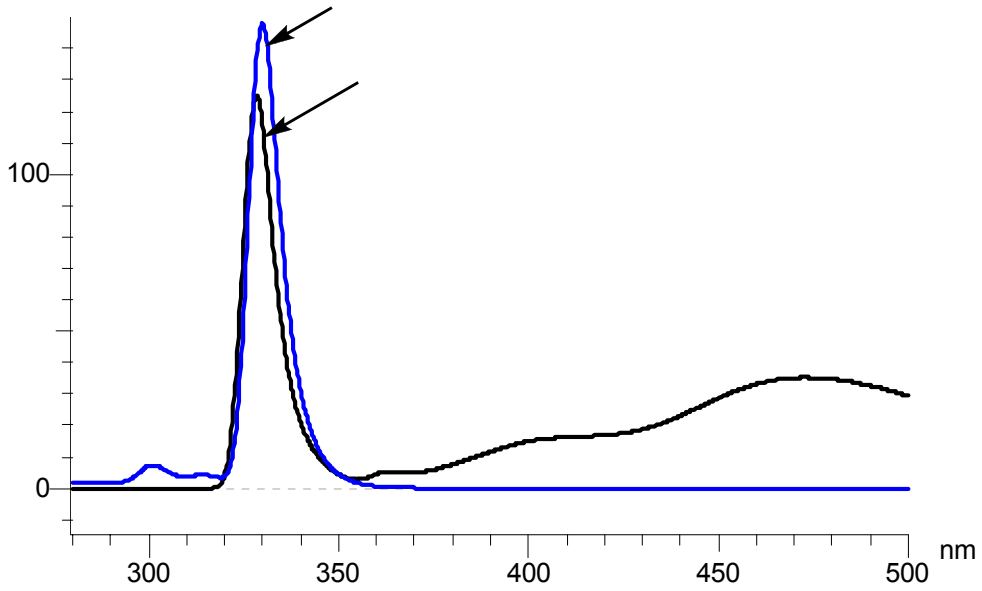
(cm^{-1}): 3089 (aril CH), 2916-2858 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1716 (C=O), 1593 (C=C), 1249 (Ar–O–C), **^{1}H-NMR δ$_H$ (DMSO)**: 8.02 (dd, 1H, Ar–H_a), 8.20 (d, 1H, Ar–H_b), 7.68 (dd, 1H, Ar–H_c), 7.80 (d, 1H, Ar–H_d), 7.47 (dd, 1H, Ar–H_e), 8.04 (d, 1H, Ar–H_f), 6.46 (s, 1H, Ar–H_g), 2.42 (s, 3H, $CH_{3(h)}$), 4.06 (t, 2H, H_1), 2.86 (t, 2H, H_2), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ$_{max}$ (log ε) (nm)**: 321 (4.03), **Floresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 328, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 330, (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=7, **MS (MALDI-TOF) *m/z***:362 $[M]^+$.



Şekil III.29 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



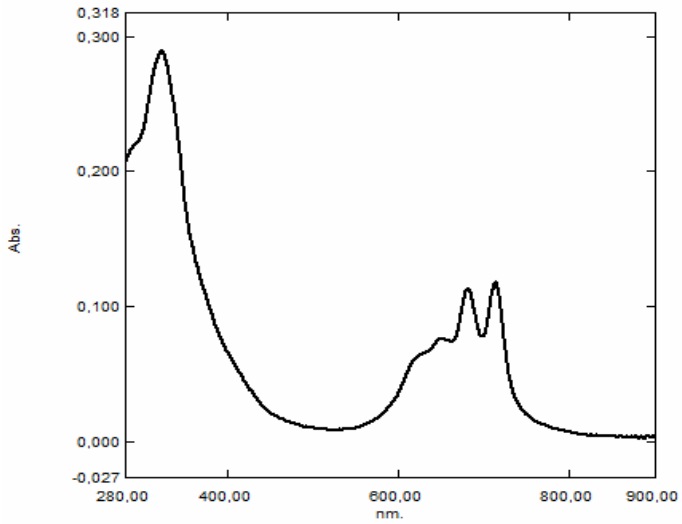
Şekil III.30 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



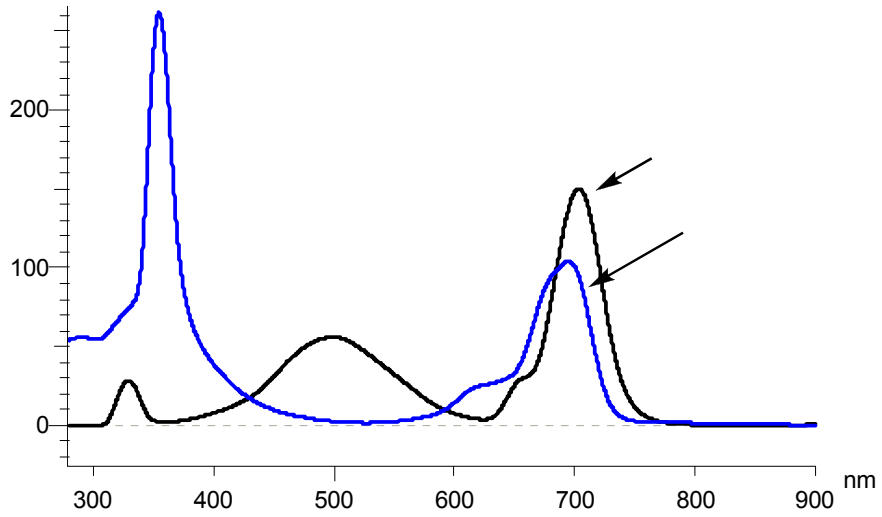
Şekil III.31 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.1.18 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyanin (4a)

Schelenk tüpü içine 0.1g (0.00027 mol) başlangıç maddesinden konarak üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol ilave edilir, 160 ^{0}C de 48 saat vakum altında reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülerek çöktürülür, çöken ürün santrifüj edilir. İçerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, etil asetat, diklorometan, kloroform, su, EtOH ve MeOH ile yıkanarak saflaştırılır, kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{58}N_8O_{12}S_4$**, Erime Noktası: : >**300 ^{0}C **, Verim:** 0.069g (%69)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı)**, M_A:** 1450g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2954-2850 (alkil CH), 3276 (NH), 1714 (C=O), 1695 (C=C), 1238 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 712 (4.10), 682 (4.05), 321 (4.45)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 703, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 694, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=9



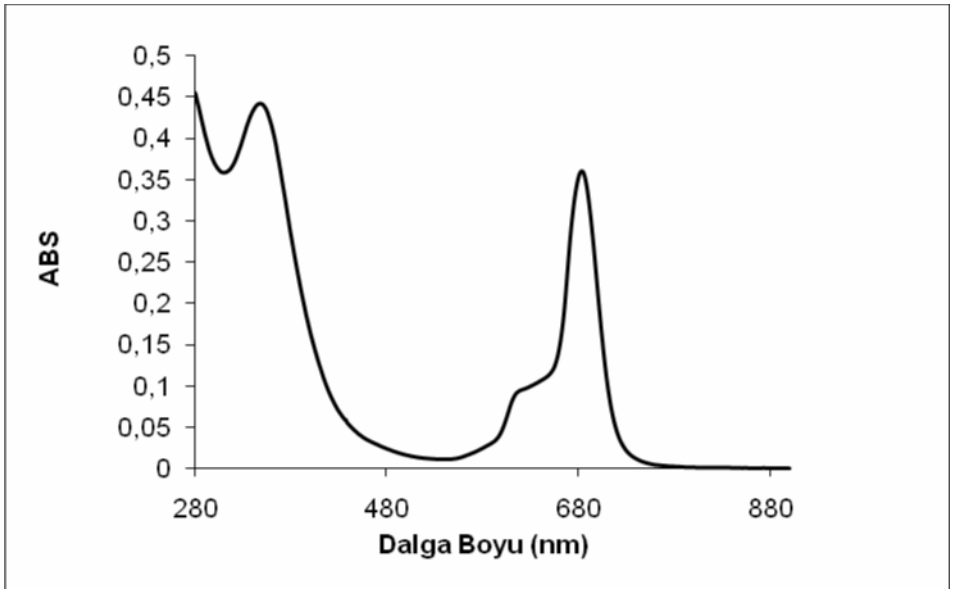
Şekil III.32 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



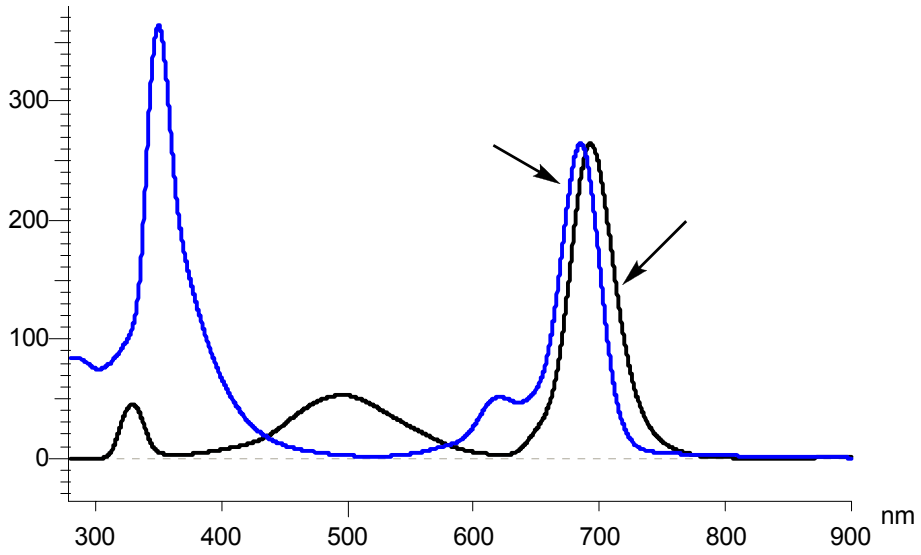
Şekil III.33 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.19 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko (4b)

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00027 mol) başlangıç maddesi ve 0.0153g (0.00007 mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çökmesi sağlanır, çöken ürün santrifüj edilir, içerdiği safsızlıklardan arındırılmak üzere aseton, etil asetat, su, EtOH, MeOH, CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ ile yıkanır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Zn$**, Erime Noktası: : >**300 ^{0}C **, Verim:** 0.097g (%93)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı), **M_A:**1513g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3051 (aril CH), 2931 (alkil CH), 1716 (C=O), 1600 (C=C), 1269 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 680 (4.54), 340 (4.63), **Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 692, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 684, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=12.



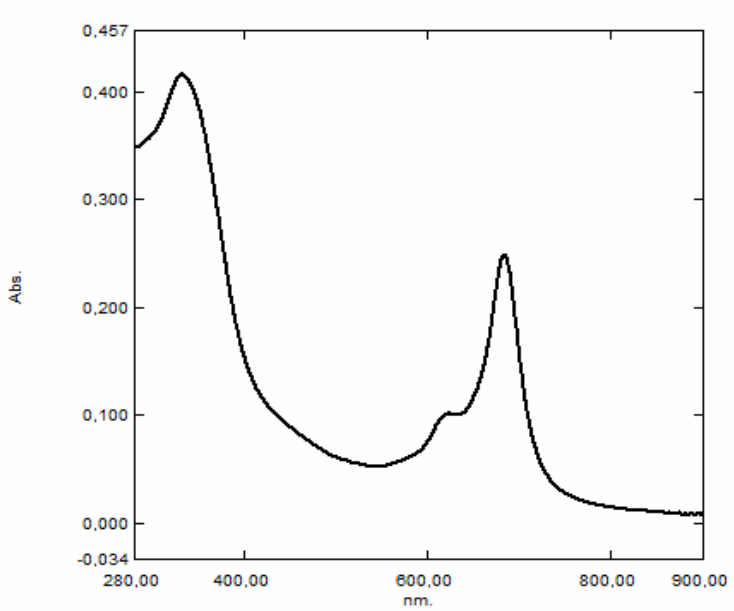
Şekil III.34 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



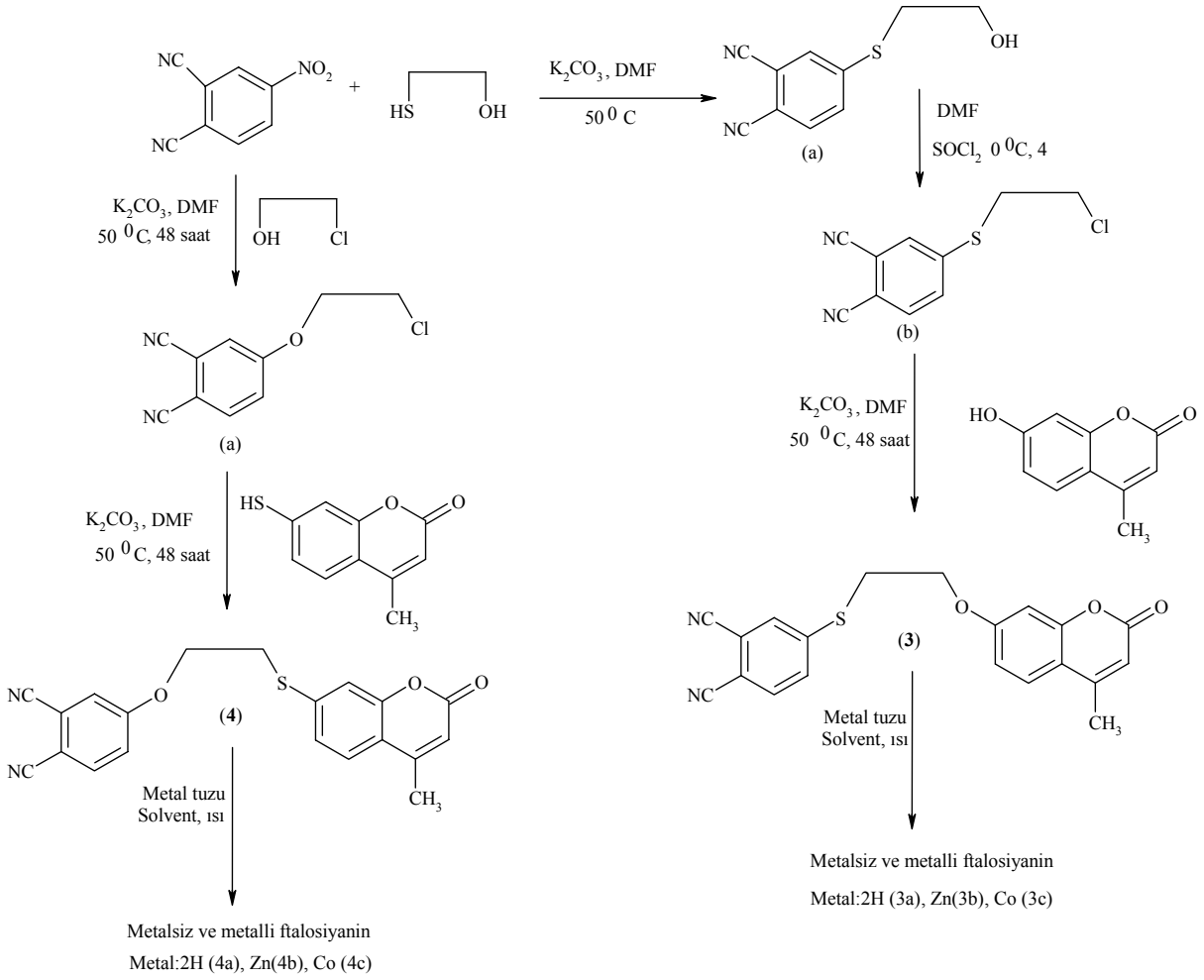
Şekil III.35 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.20 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt (4c)

Schlenk tüpü içine 0.05g (0.00013 mol) başlangıç maddesi ve 0.0086g (0.000034 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve 5-6 damla DBU eklenir, 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöktürülür, çöken ürün santrifüj edilir; daha sonra içerdiği safsızlıklardan kurtarmak için aseton, etil asetat, su, MeOH ve EtOH ile yıkanır, kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{80}H_{56}N_8O_{12}S_4Co$, **Erime Noktası: :** >300 ^{0}C, **Verim:** 0.031g (%30), **Renk:** Yeşil, **Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı), **M_A:** 1507g/mol, **IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2923-2858 (alkil CH), 1712 (C=O), 1604 (C=C), 1269 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 684 (4.40), 333(4.61).



Şekil III.36 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu



Şekil III.37 4-(2-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril ve 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril, Metalli / Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

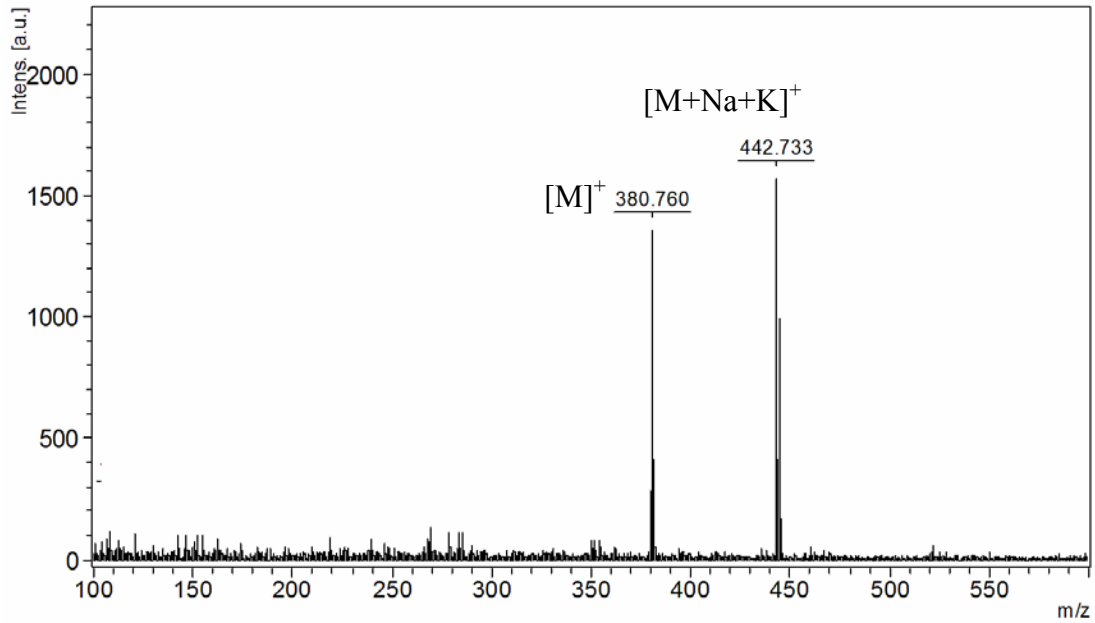
III.1.21 p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (5)

1g (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril, 0,8786g (5,78 mmol) 4-hidroksifenilasetik asit , 1,5953g (11,56 mmol) potasyum karbonat ve 100ml kuru DMF karışımı, 250ml'lik tek boyunlu balonda, azot atmosferinde, 50-60^{0}C'de, 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken saf ürün (1) süzüldü, nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR, UV/VIS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alındı. Verim: %50,73, E.N.: 177-180^{0}C, FT-IR ($\gamma_{max/cm}^{-1}$, KBr Tablet): 3500 (karboksilik asit –OH), 3050-3067 (Ar-CH), 2918-2930 (-CH_2-), 2231 (-CN), 1703 (asit C=O), 1488-1588 (C=C), 1246 (Ar-O-Ar). ^{1}H NMR (d-DMSO 500 MHz): 12.36 (s, 1H, COOH), 8.09 (d, 1H, Ar-H), 7.77 (d, 1H, Ar-H), 7.39 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (dd, 2H, Ar-H), 7.15 (dd, 2H, Ar-H), 3.63 (s, 2H, CH_2). ^{13}C NMR (d-DMSO 500 MHz): 173.20 (acid C=O), 161.83 (Ar-C), 153.17 (Ar-C), 137.02(Ar-C), 133.38(Ar-C), 132.28(Ar-C), 123.38(Ar-C), 122.58(Ar-C), 120.81(Ar-C), 117.40(Ar-C), 116.61(C≡N), 116.09(C≡N), 108.80(Ar-C). MS (MALDI-TOF) m/z: 278 [M^+]. UV-Vis λ_{max} (nm) (log ε) $CHCl_3$: 306 (3.73).

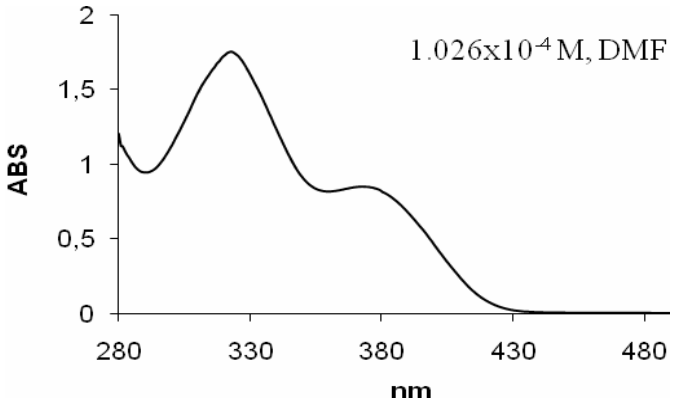
III.1.22 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (6)

2g (7,194 mmol) p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (5), 0,9928g (7,194 mmol) 2,5-dihidroksibenzaldehit, 2,9496g (35,95 mmol) susuz sodyum asetat, 15ml asetik anhidrit karışımı sızdırmaz bir

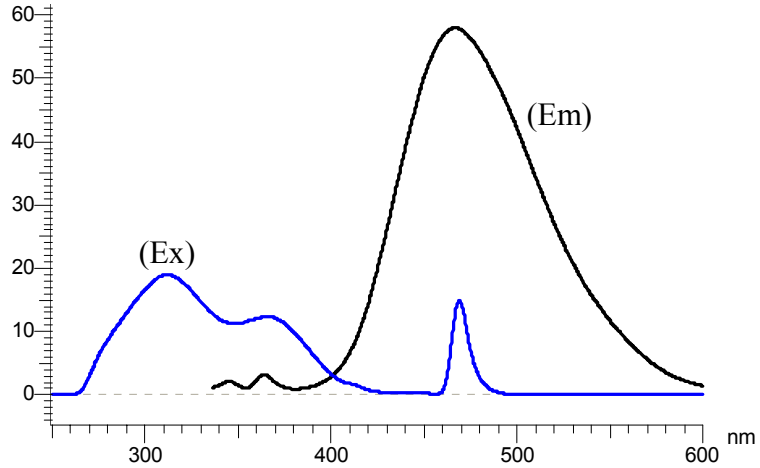
cam tüpte, 160-170^{0}C arasında, N_2 atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 6-asetoksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65^0 C'de, 4 saat refluks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %59; E.N.: 284-286 ^{0}C. IR ν(cm^{-1}): 3440 (OH), 3105-3044 (Ar-H), 2924-2843 (alkil-CH), 2229 (-C≡N), 1709 (C=O lakton), 1626 (C=C), 1589-1488 (Ar C=C), 1258 (Ar-O-Ar). ^{1}H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H: 9.82 (s, 1H, -OH), 8.28 (s, 1H, lakton 4-H), 8.18 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.91 (bd, J=8 Hz, 3H, Ar-H), 7.51 (dd, J=9 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, J=9 Hz, 3H, Ar-H), 7.16 (d, J=3 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H). UV-vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ε): 326 (4.22), 380 (3.90). MS (Maldi-Toff) m/z: 380 $[M]^+$, 381 $[M+1]^+$, 442 $[M+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 467, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 311, 366 (2,5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}= 87.



Şekil III.38 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



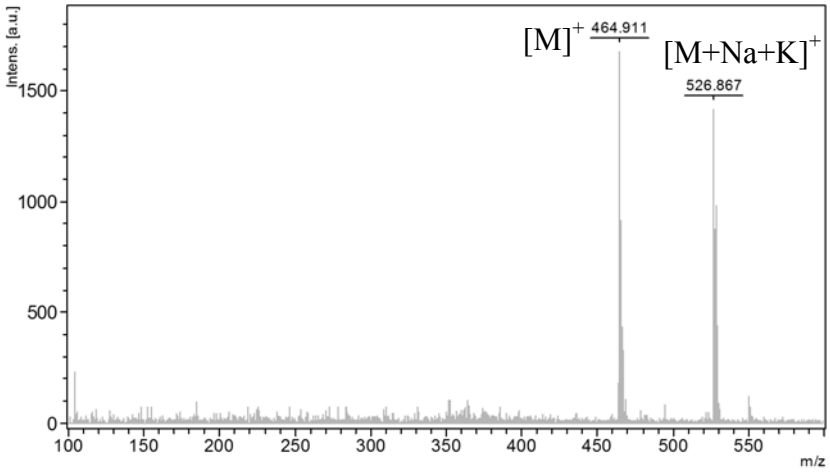
Şekil III.39 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



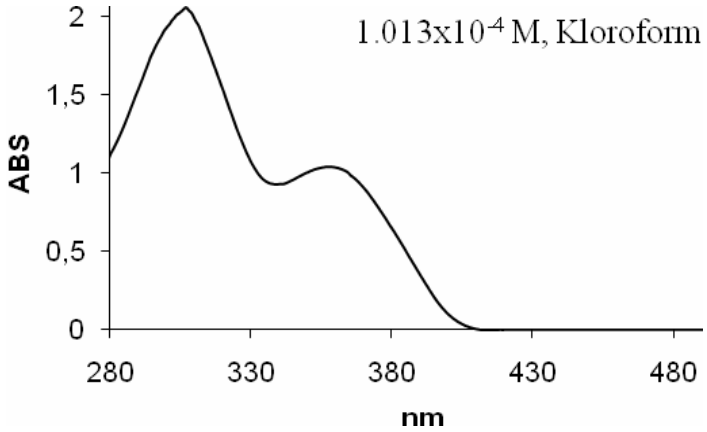
Şekil III.40 6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.23 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (7)

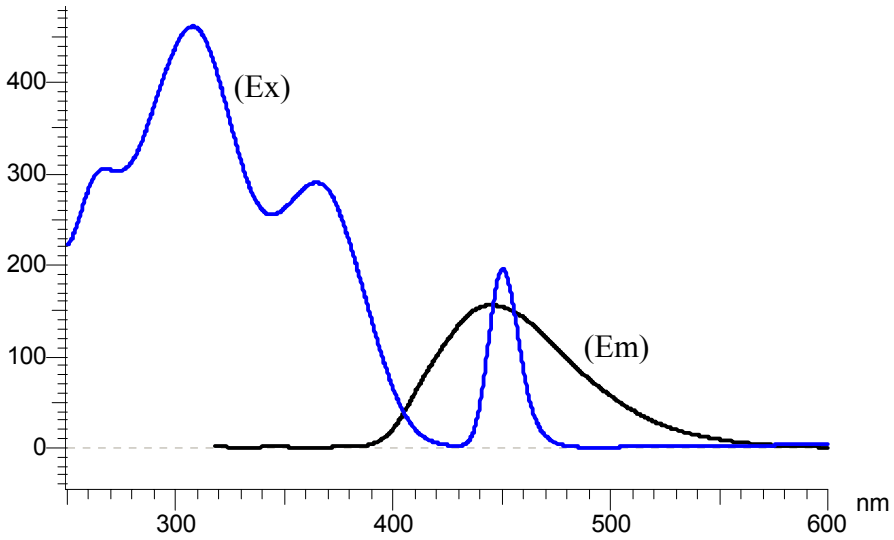
1,61g (4,24 mmol) 6-hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 50ml DMF'de çözüldü ve 0,70 g (4,24 mmol) 1-bromohekzan, 0,6g (4,3421 mmol) potasyum karbonat, spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 5 gün refluks edildi. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %89.0; E.N.: 164-166 ^{0}C. IR ν(cm^{-1}): 3090-3044 (Ar-H), 2962-2858 (alkil-CH), 2226 (-C≡N) , 1701 (C=O lakton), 1607 (C=C), 1585-1496 (Ar C=C), 1281 (Ar-O-Ar), 1242-1130(Ar-O-C). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H: 7.88 (s, 1H, lakton 4-H), 7.85 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 4.04 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 1.87-1.85 (m, 2H, -$OCCH_2$), 1.53-1.51 (m, 2H, -$OCCCH_2$), 1.41-1.40 (m, 4H, -$OCCC(CH_2)_2$), 0.96 (t, J=6 Hz, 3H, -CH_3).UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 308 (4.30), 362 (4.01). MS (Maldi-Toff) m/z: 464 $[M]^+$, 465 $[M+1]^+$, 466 $[M+2]^+$, 526 $[M+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 445, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 308, 365 (2,5 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}= 83.



Şekil III.41 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



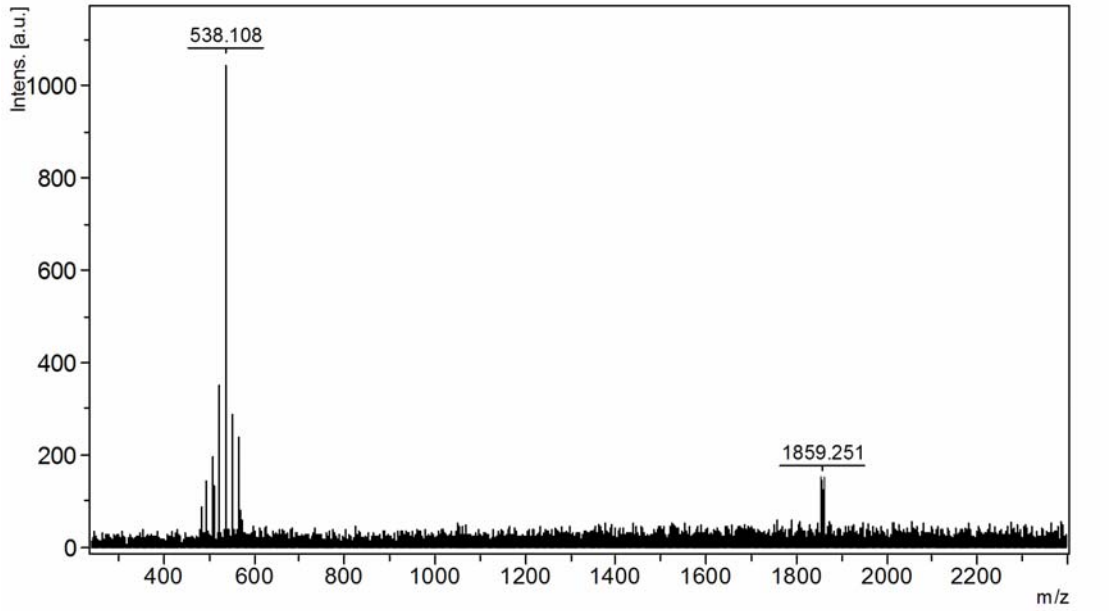
Şekil III.42 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



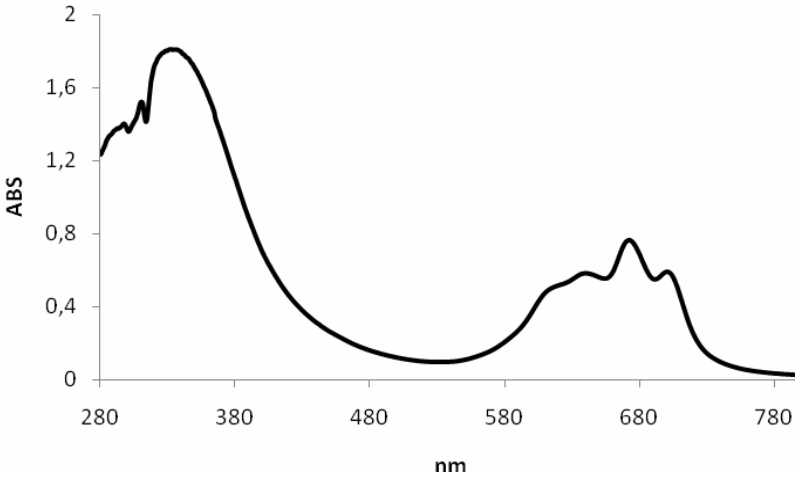
Şekil III.43 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.24 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (7a)

6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol) ve susuz 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 48 saat karıştırılarak reflüks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken yeşil renkli ürün santrifüjle toplandı ve su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %50; E.N.>300 ^{0}C. IR ν(cm^{-1}): 3283 (N-H), 3067-3044 (Ar-H), 2932-2851 (alkil-CH), 1713 (C=O lakton), 1593 (C=C), 1573-1431 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1095 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ε): 292 (4.37), 327 (4.35), 636 (3.75), 684 (3.84). MS (Maldi-Toff) m/z: 1859 $[M+H]^{+}$.



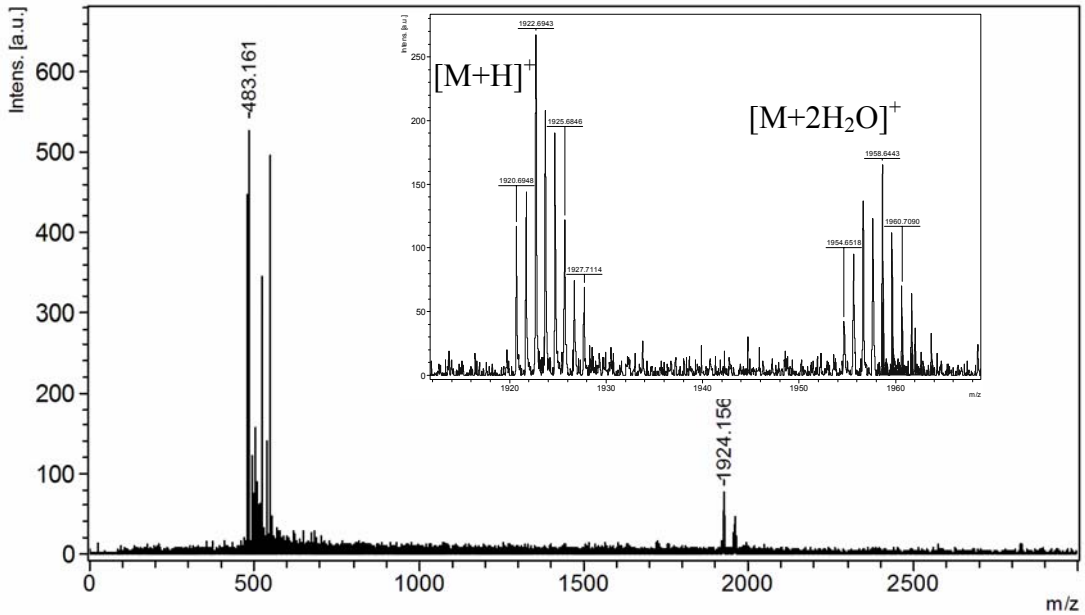
Şekil III.44 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



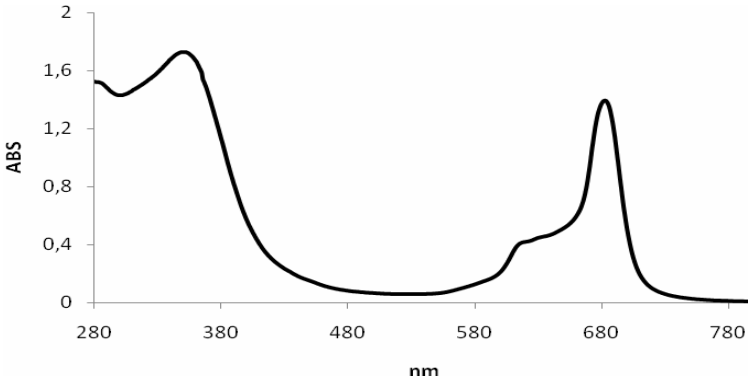
Şekil III.45 2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.1.25 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (7b)

0.10g (0,215 mmol) 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 0.012g (0,055 mmol) $Zn(AcO)_2.2H_2O$ ve 1 ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR, UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %60; E.N.>300 ^{0}C. IR ν(cm^{-1}): 3059-3044 (Ar-H), 2916-2866 (alkil-CH), 1717 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1477-1331 (Ar C=C), 1261-1231 (Ar-O-Ar), 1172-1092 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ε): 355 (4.18), 623 (omuz, 3.57), 685 (5.00). MS (Maldi-Toff) m/z: 1922 $[M+H]^+$, 1957 $[M+2H_2O]^+$.



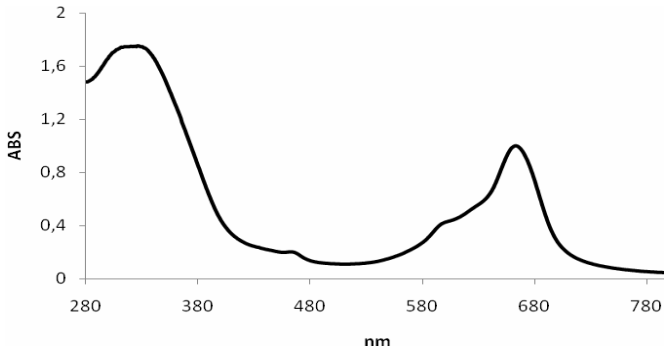
Şekil III.46 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



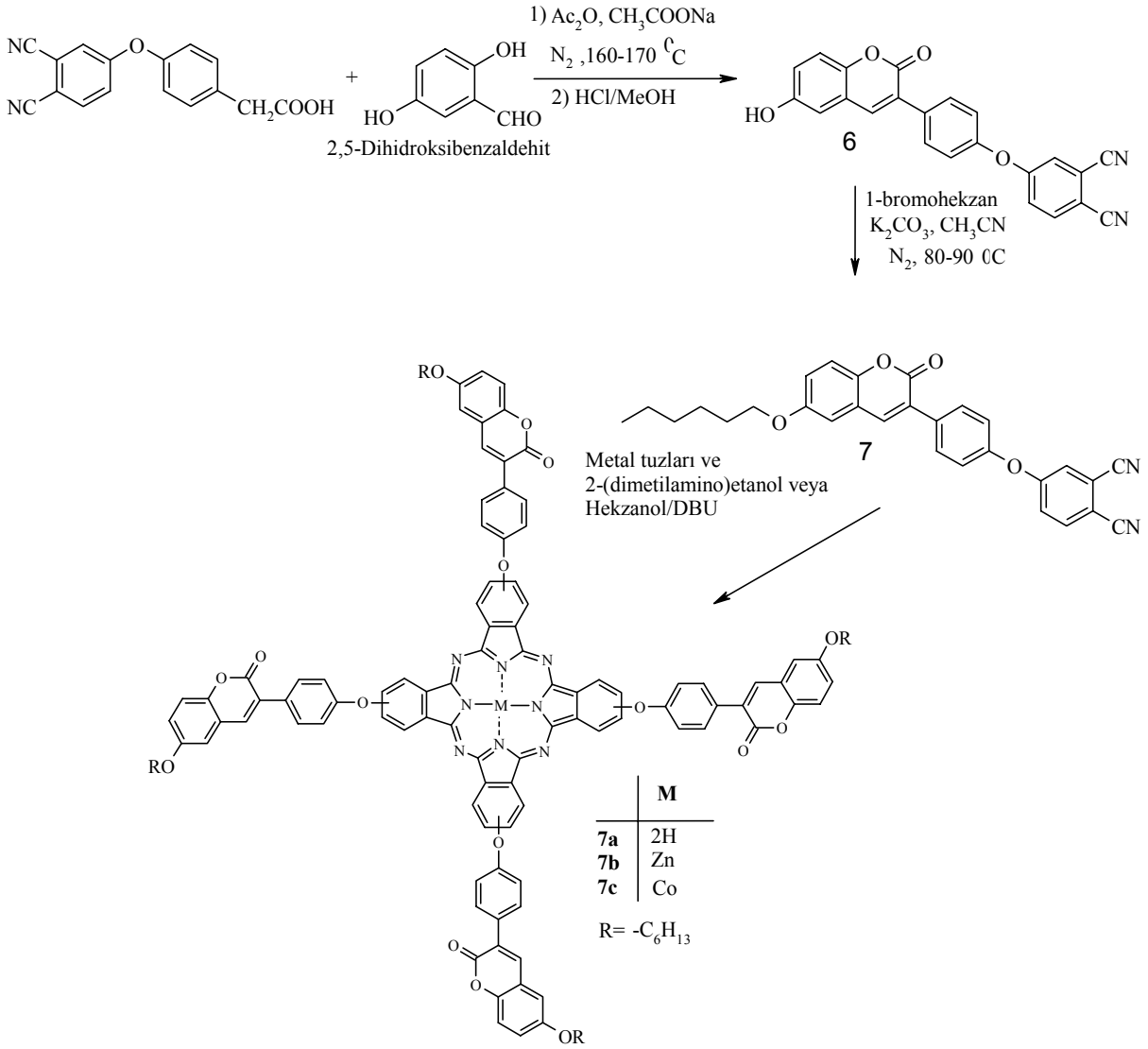
Şekil III.47 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu

III.1.26 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (7c)

0.10g (0,215 mmol) 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 0.034g (0,054 mmol) $CoCl_2.6H_2O$, 0.07 ml DBU (0.04 mmol) ve 1,5 ml hekzanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160^0C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %91; E.N.>300^0C. IR $\nu(cm^{-1})$: 3067-3036 (Ar-H), 2932-2858 (alkil-CH), 1713 (C=O lakton), 1601 (C=C), 1506-1469 (Ar C=C), 1323-1234 (Ar-O-Ar), 1191-1096 (Ar-O-C); UV-vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ε): 327 (4.20), 669 (4.02).



Şekil III.48 2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu

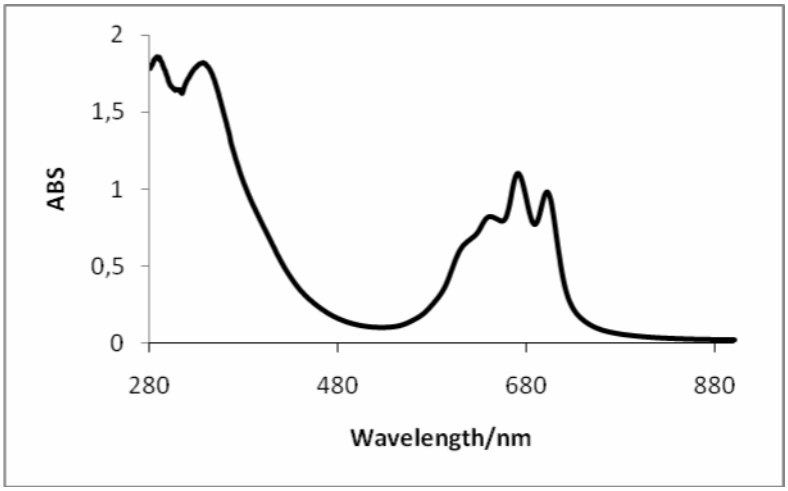


Şekil III.49 6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi

III.1.27 *2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (8)*

2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (0.025 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (5 ml) ve hekzanol (5 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50^0C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken

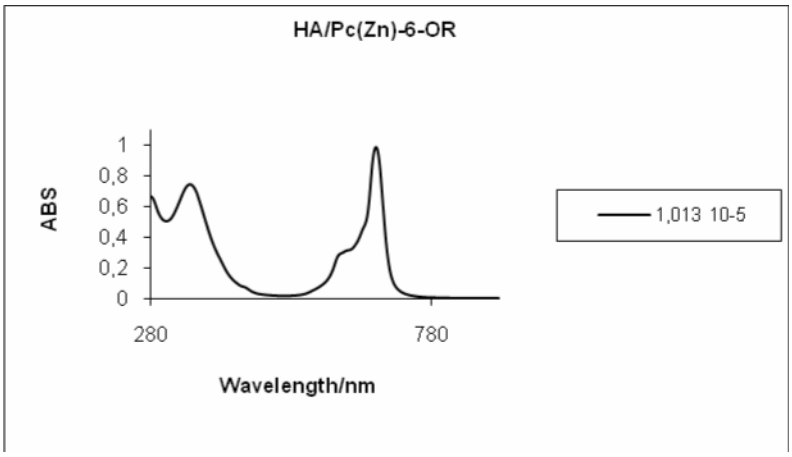
ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.015 g (%43); E.N.:>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3298 (N-H), 3058-3074 (Ar-H), 2916-2851 (alifatik CH), 1709 (C=O ester), 1597 (C=C), 1504-1466 (Ar C=C), 1269-1227 (Ar-O-Ar), 1165-1092 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 291 (4.33), 337(4.30), 643 (sh, 3.90), 677 (4.00), 704 (3.87).



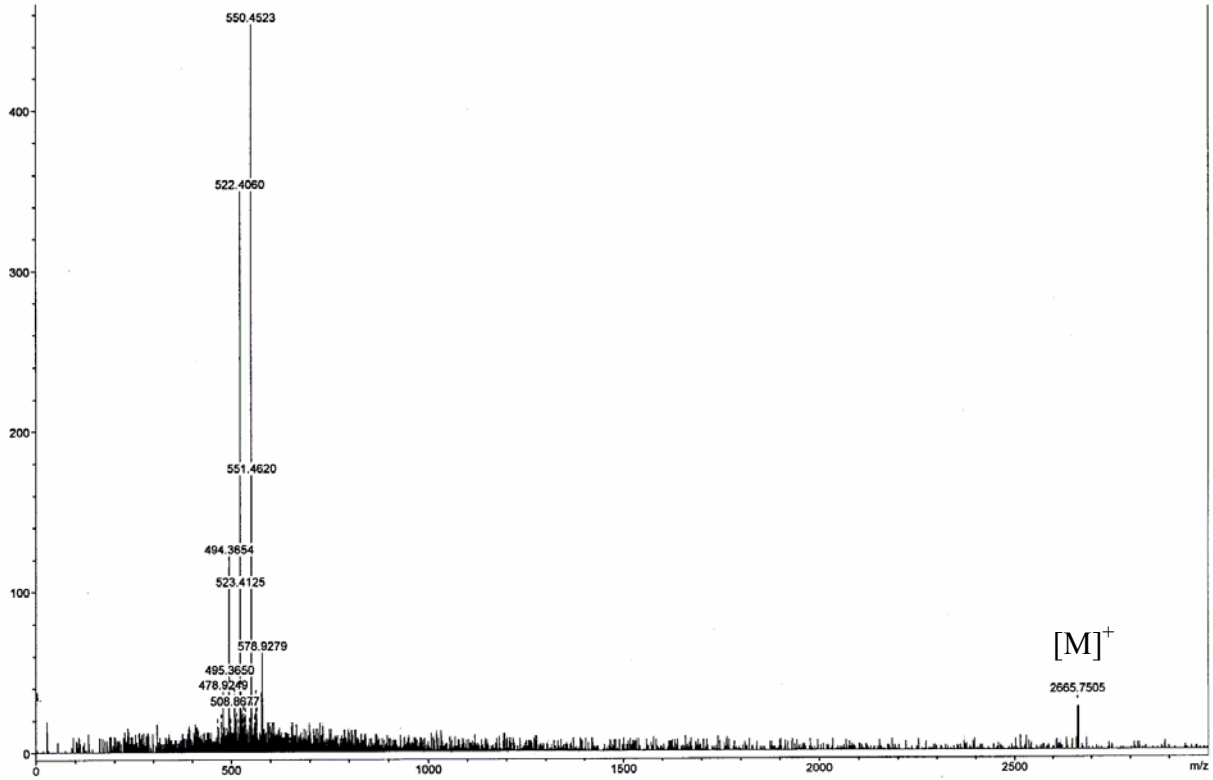
Şekil III.50 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.1.28 ***2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (9)***

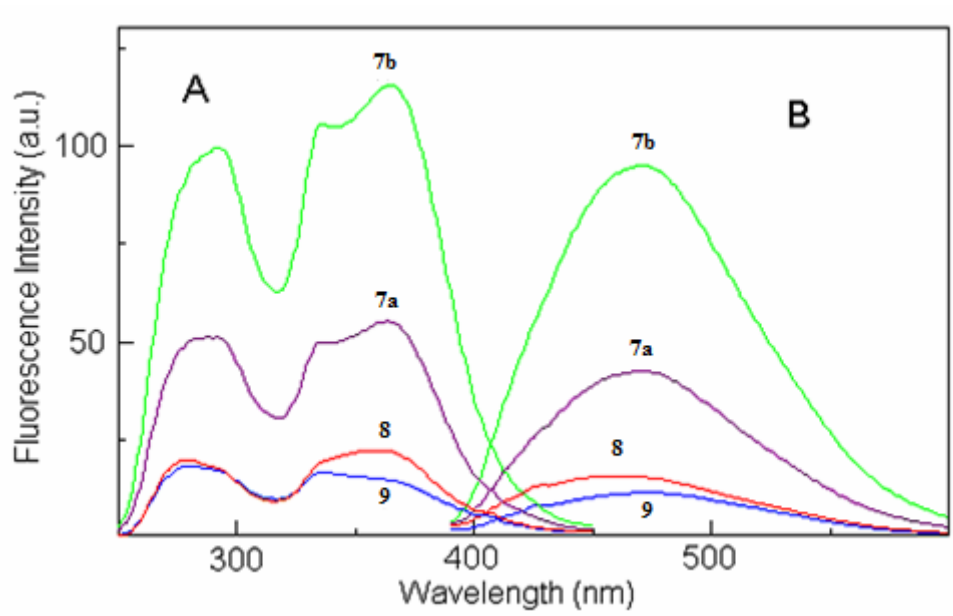
2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninatoçinko (0.030 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (5 ml) ve hekzanol (5 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50^{0}C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.009 g (%22);E.N.:>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3036-3074 (Ar-H), 2932-2866 (alifatik CH), 1709 (C=O ester), 1601 (C=C), 1501-1474 (Ar C=C), 1269-1231 (Ar-O-Ar), 1165-1096 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 356 (4.86), 684 (4.98). MS (MALDI-TOF) m/z: 2665 [M]$^+$, 2688 [M+Na]$^+$.



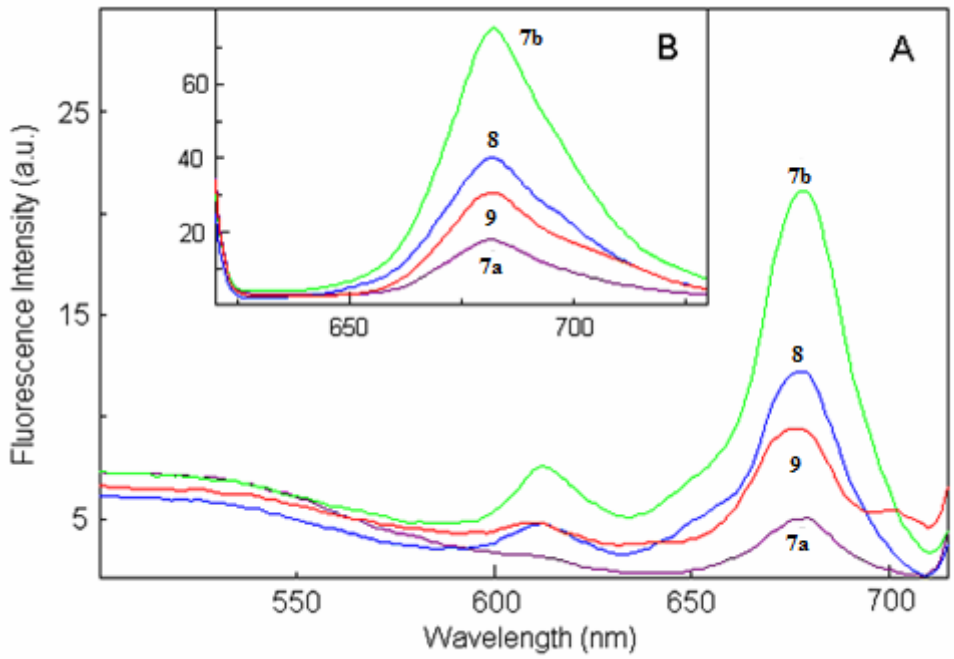
Şekil III.51 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



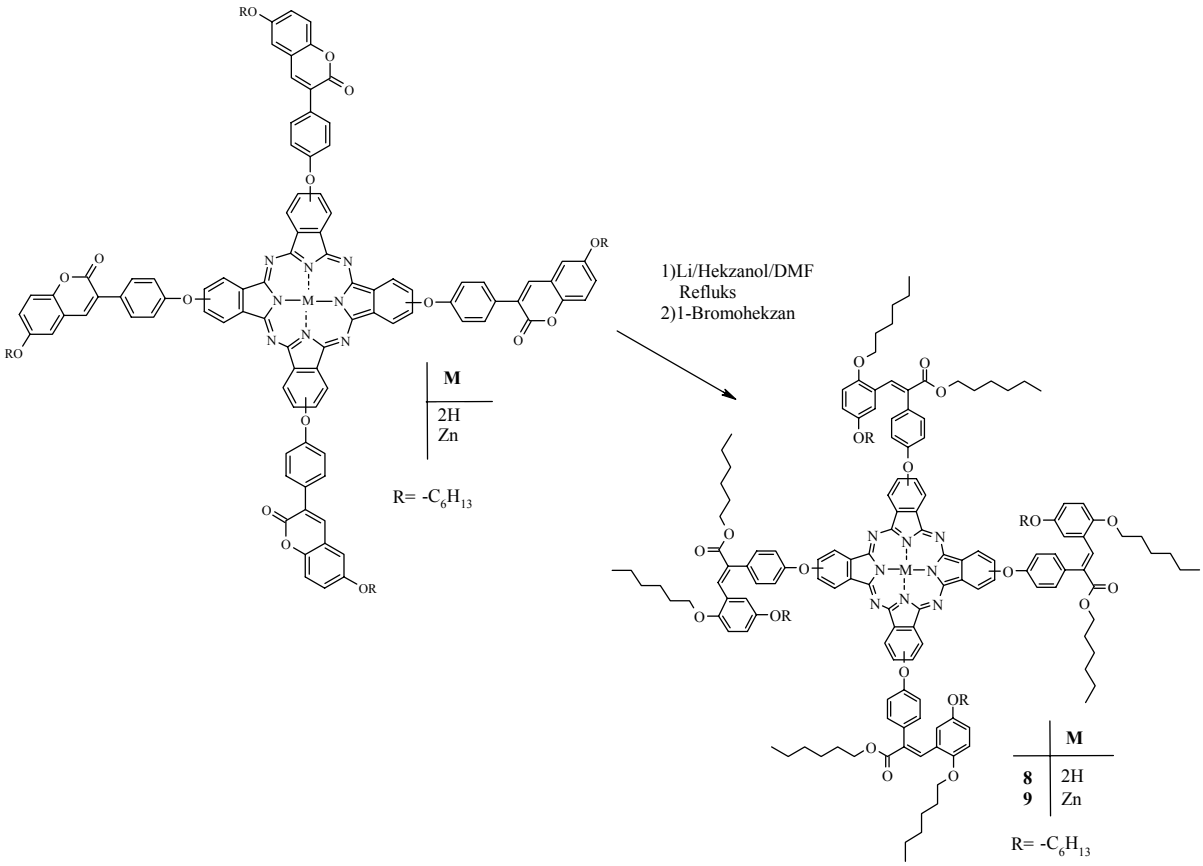
Şekil III.52 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



Şekil III.53 7a, 7b, 8 ve 9'un DMSO'da Uyarma (A) ve Emisyon (B) Spektrumu (Emisyon 380 nm'de uyarıldı). Uyarma spektrumu 460 nm'de emisyon piki olarak kaydedildi.



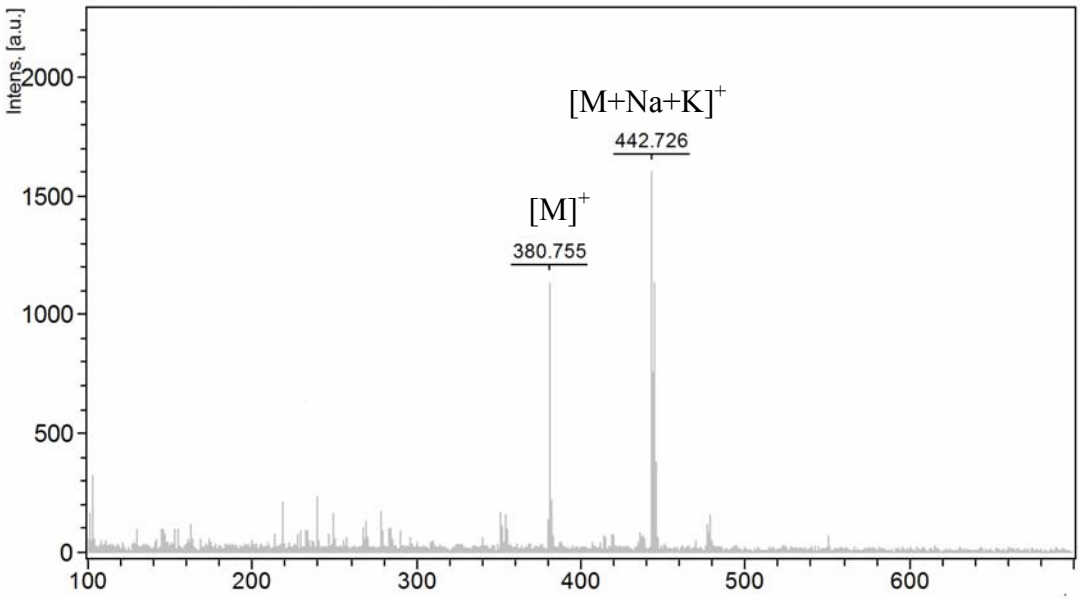
Şekil III.54 7a, 7b, 8 ve 9'un DMSO'da Uyarma (A) ve Emisyon (B) Spektrumu (Emisyon 610 nm'de uyarıldı). Uyarma spektrumu 730 nm'de emisyon piki olarak kaydedildi.



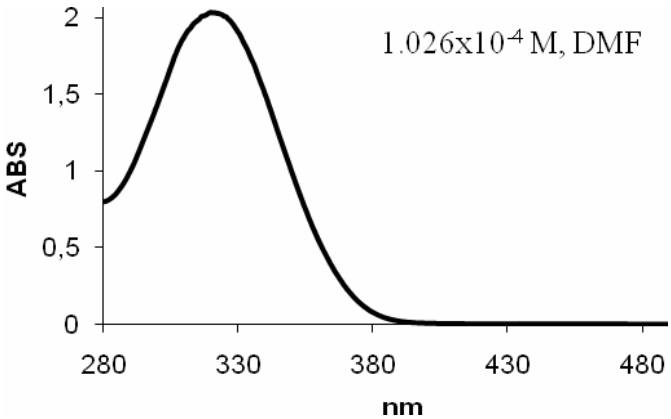
Şekil III.55 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko Sentezi

III.1.29 ***8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (10)***

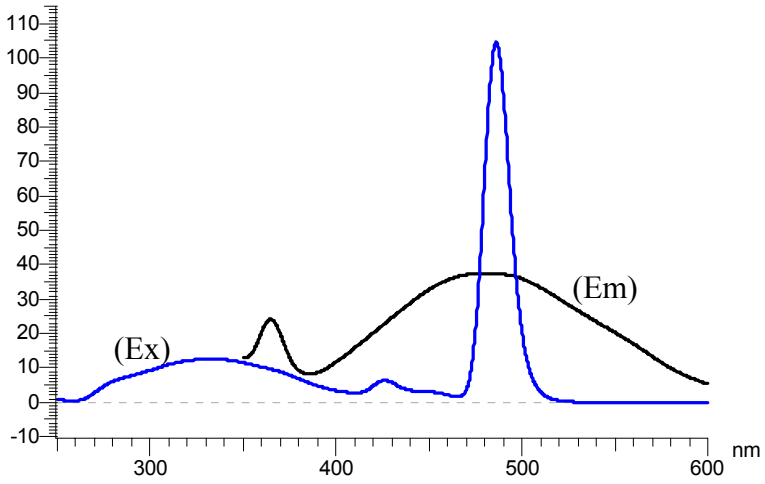
p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (2g, 7.194 mmol) , 2,3-dihidroksibenzaldehit (0,9928g, 7,194 mmol), susuz sodyum asetat (2,9496g, 35,95 mmol), asetik anhidrit (15ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170^{0}C arasında, N_2 atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 8-asetoksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65^0 C'de, 24 saat refluks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu, silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 1.45g, (%53); E.N.: 264-267 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3387 (OH), 3074-3044 (Ar-H), 2916-2851 (alifatik CH), 2237 (-C≡N), 1709 (lakton C=O), 1616 (C=C), 1589-1485 (Ar C=C), 1258 (Ar-O-Ar). ^{1}H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H: 10.41 (s, 1H, -OH), 8.41 (s, 1H, lakton 4-H), 8.27 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H). UV-vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ε): 326 (4.29). MS (MALDI-TOF) m/z: 380 $[M]^+$, 381 $[M+1]^+$, 382 $[M+2]^+$, 442 $[M+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 483, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 332 (2,5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}= 157.



Şekil III.56 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



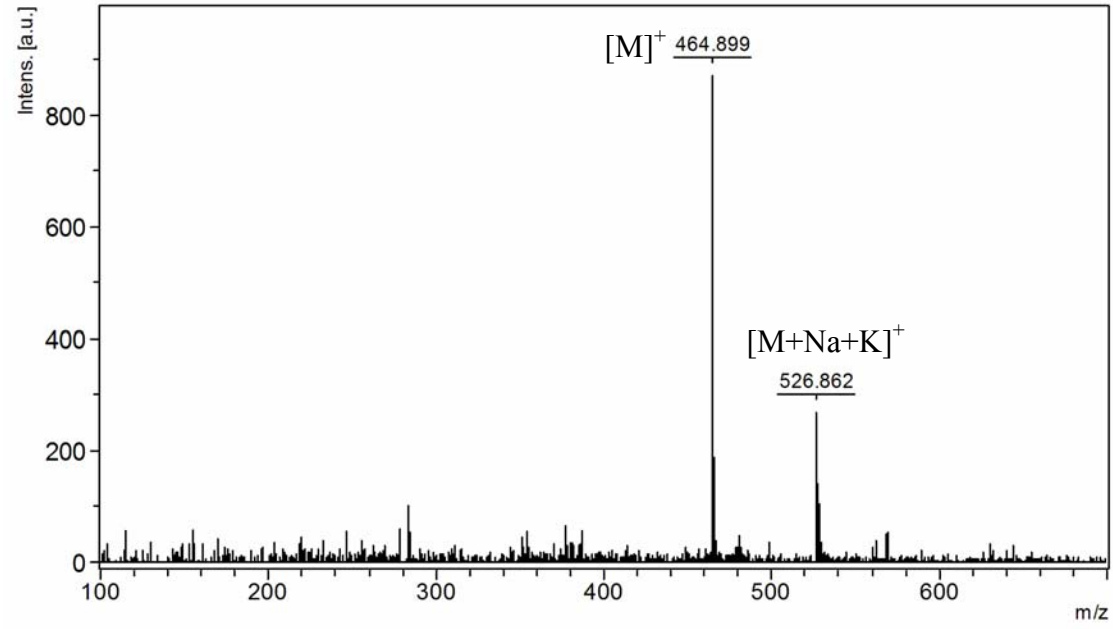
Şekil III.57 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



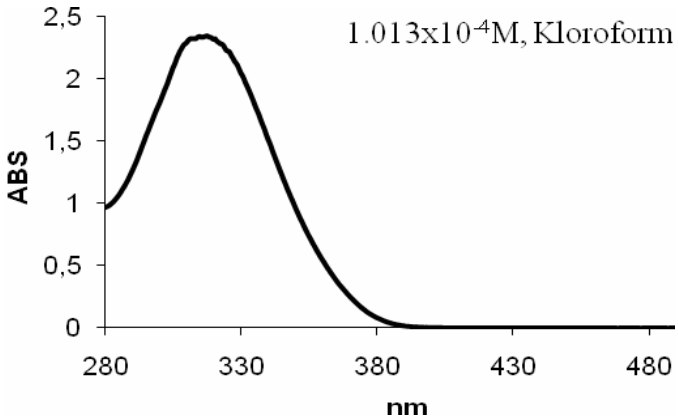
Şekil III.58 8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.30 ***8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (11)***

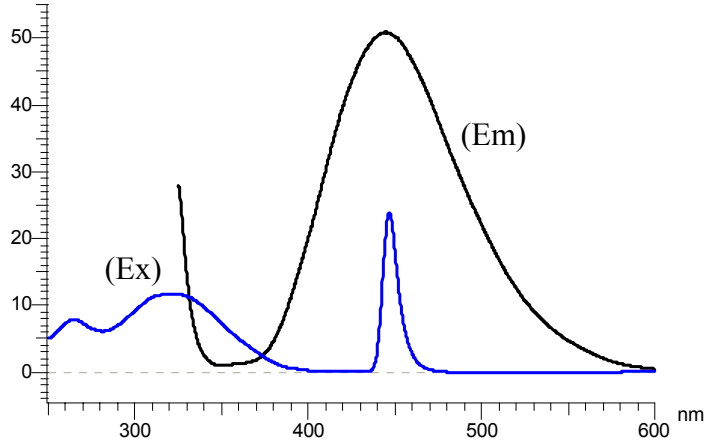
8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1,30g, 3.42 mmol), DMF'de (50ml) çözüldü ve 1-bromohekzan (0,57 g, 3.42 mmol), potasyum karbonat (0,47g, 3.42 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 5 gün refluks edildi. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün 8-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim:1.353 g, (%85); E.N.: 107-109 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3067-3051 (Ar-H), 2939-2851 (alifatik CH), 2230 (-C≡N) , 1720 (lakton C=O), 1605 (C=C), 1593-1481 (Ar C=C), 1277 (Ar-O-Ar), 1245-1169 (Ar-O-C). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H: 7.88 (s, 1H, lakton 4-H), 7.86 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (t, J=6 Hz, 1H, Ar-H), 4.18 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 1.96-1.93 (m, 2H, -$OCCH_2$), 1.57-1.55 (m, 2H, -$OCCCH_2$), 1.41-1.40 (m, 4H, -$OCCC(CH_2)_2$), 0.96 (t, J=6 Hz, 3H, -CH_3). UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm) (log ε): 320 (4.36). MS (MALDI-TOF) m/z: 464 $[M]^+$, 465 $[M+1]^+$, 526 $[M+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 445, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 265, 322 (2,5 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}= 83.



Şekil III.59 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



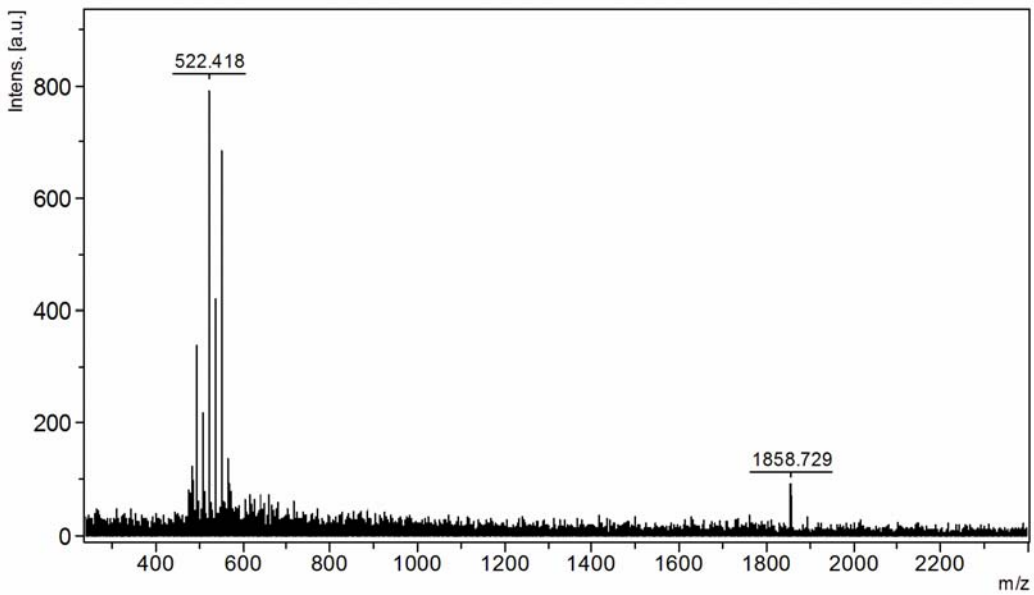
Şekil III.60 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



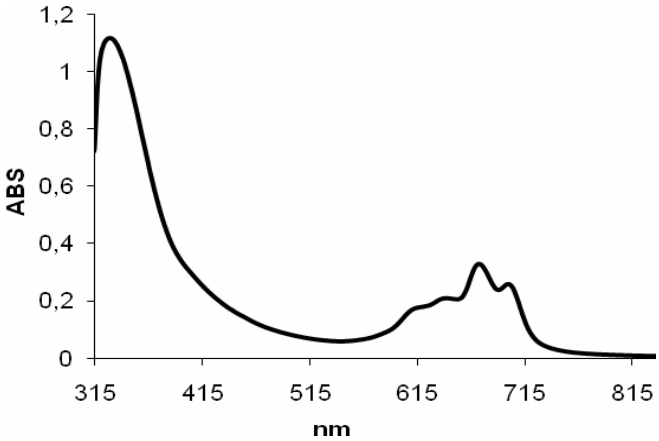
Şekil III.61 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.31 ***2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (11a)***

8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10 g, 0.215 mmol) ve susuz 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 48 saat karıştırılarak reflüks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken yeşil renkli ürün santrifüjle toplandı ve su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir.Verim:0.033g, (%33); E.N.>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3298 (N-H), 3051-3036 (Ar-H), 2924-2866 (alifatik CH), 1709 (lakton C=O), 1601 (C=C), 1504-1469 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1095 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 332 (4.77), 638 (3.99), 684 (4.09). MS (MALDI-TOF) m/z: 1858 $[M]^{+}$.



Şekil III.62 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

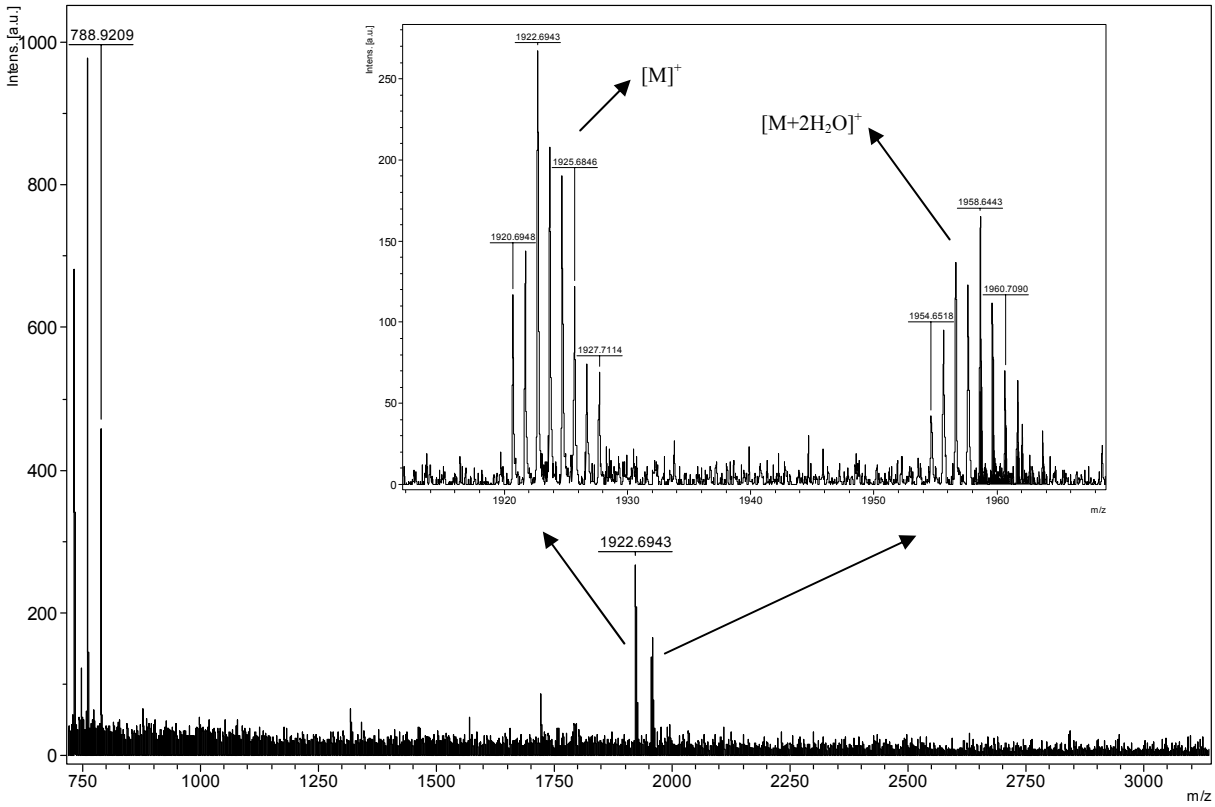


Şekil III.63 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

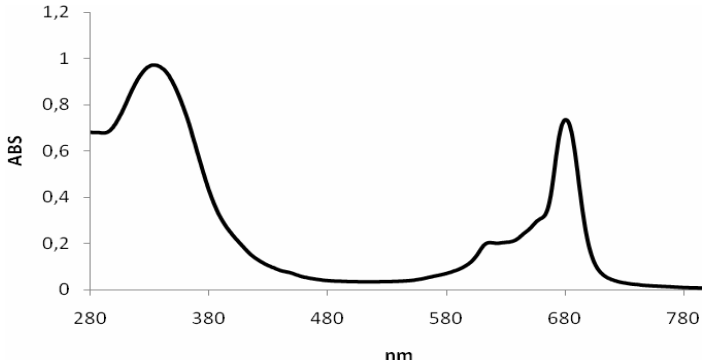
III.1.32 ***2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (11b)***

8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10g, 0,215 mmol), $Zn(AcO)_2.2H_2O$ (0.012g, 0,055 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı,

kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.076 (%73); E.N.>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3067-3044 (Ar-H), 2924-2843 (alifatik CH), 1720 (lakton C=O), 1601 (C=C), 1500-1358 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1173-1096 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 337 (4.66), 621 (sh, 3.96), 683 (4.56). MS (MALDI-TOF) m/z: 1921 $[M]^+$, 1922 $[M+1]^+$, 1958 $[M+1+2H_2O]^+$.



Şekil III.64 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu

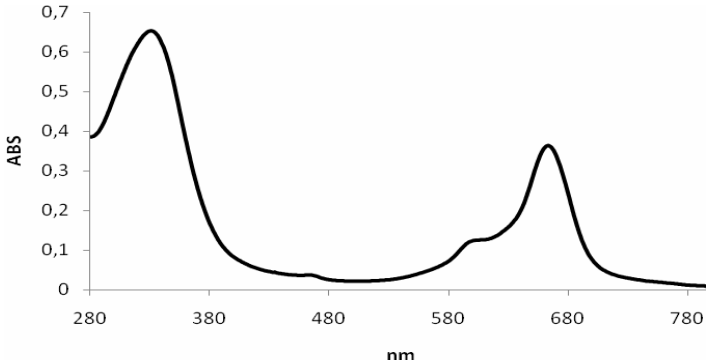


Şekil III.65 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu

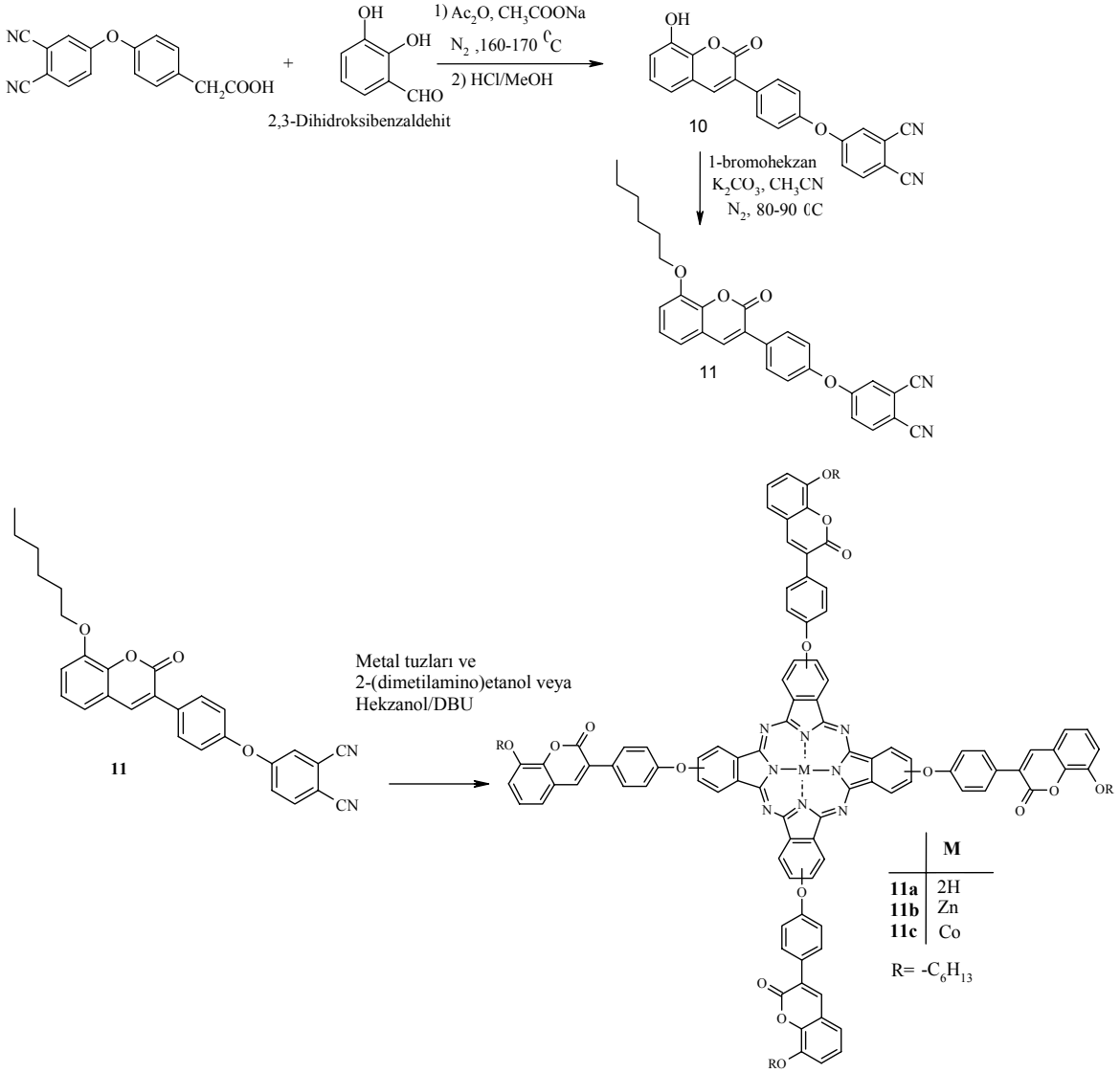
III.1.33 *2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (11c)*

8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10g, 0,215 mmol), $CoCl_2.6H_2O$ (0.0134g, 0,054 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1,5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim:0.087g (%84); E.N.>300^{0}C. FT-IR (KBr),

ν_{max}/(cm^{-1}): 3067-3036 (Ar-H), 2916-2866 (alifatik CH), 1720(lakton C=O), 1601 (C=C), 1504-1469 (Ar C=C), 1323-1234 (Ar-O-Ar), 1169-1096 (Ar-O-C); UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 335 (4.47), 606 (3,77), 669 (4.23).



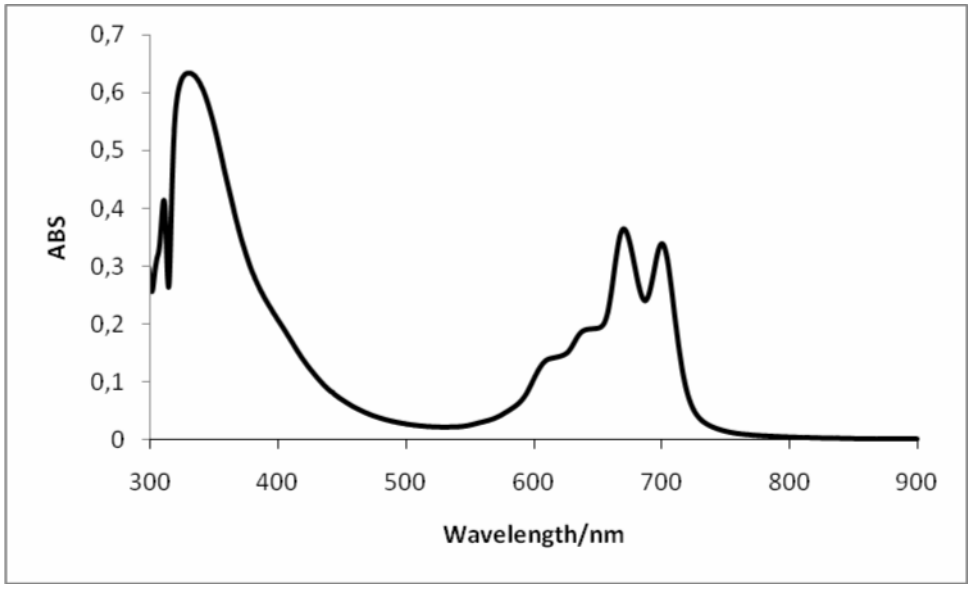
Şekil III.66 2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu



Şekil III.67 8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

III.1.34 ***2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (12)***

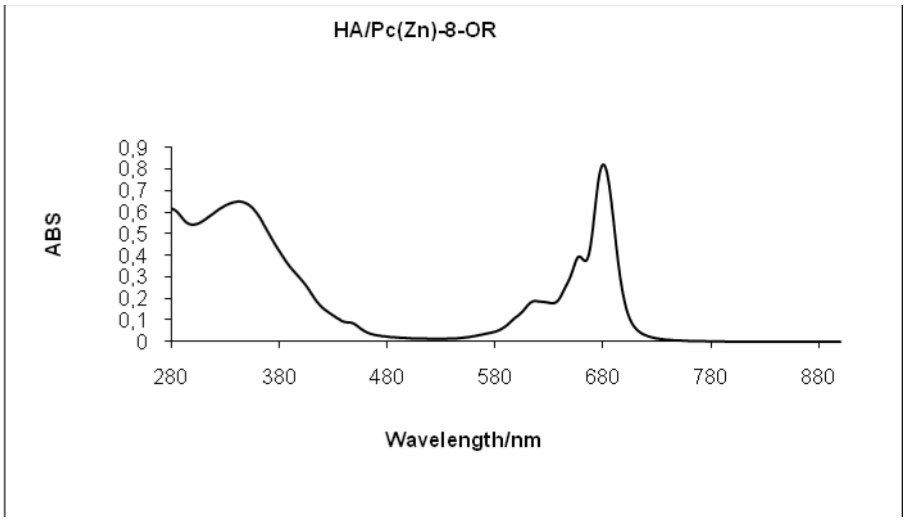
2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (0.025 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (5 ml) ve hekzanol (5 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50^0C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.005 g (%15); E.N.:>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3290 (N-H), 3067-3044 (Ar-H), 2932-2866 (alifatik CH), 1720 (C=O ester), 1597 (C=C), 1504-1474 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1165-1096 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 291 (4.78), 330 (4.79), 639 (sh, 4.21), 680 (4.33), 704 (4.15).



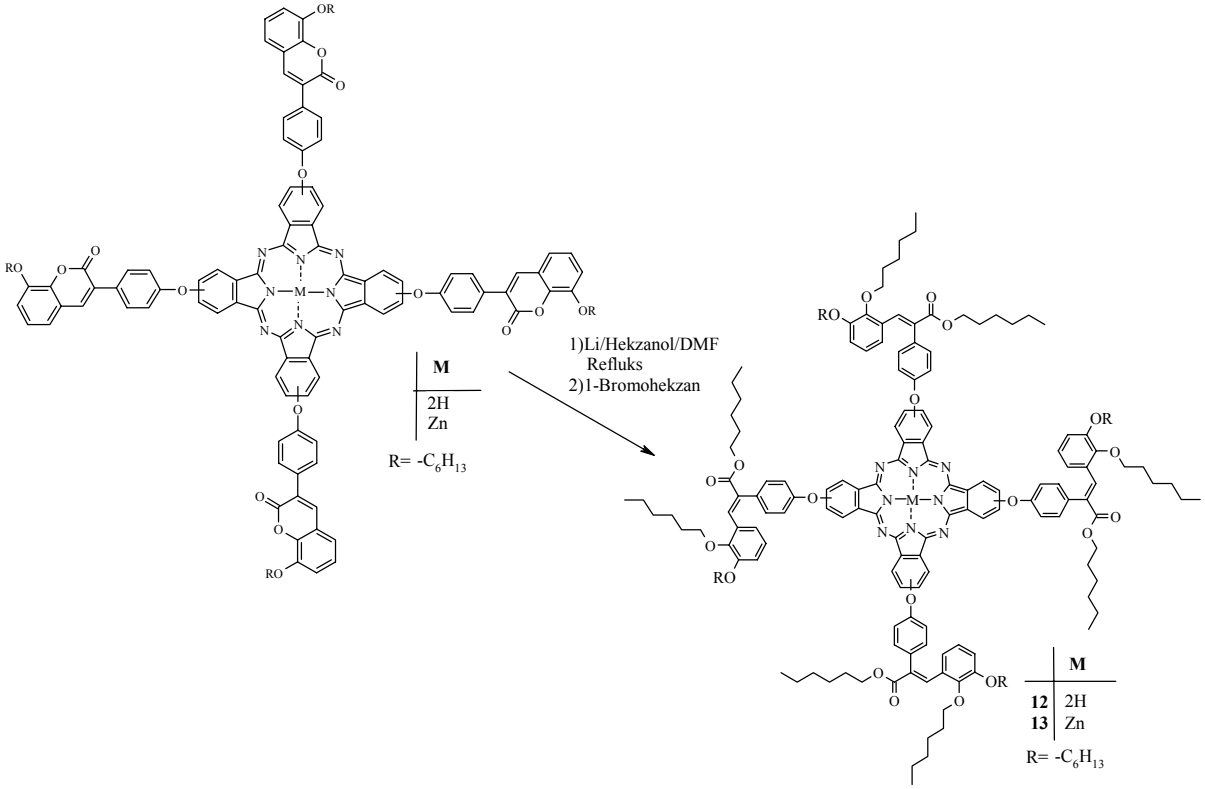
Şekil III.68 2.9.16.23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu

III.1.35 ***2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (13)***

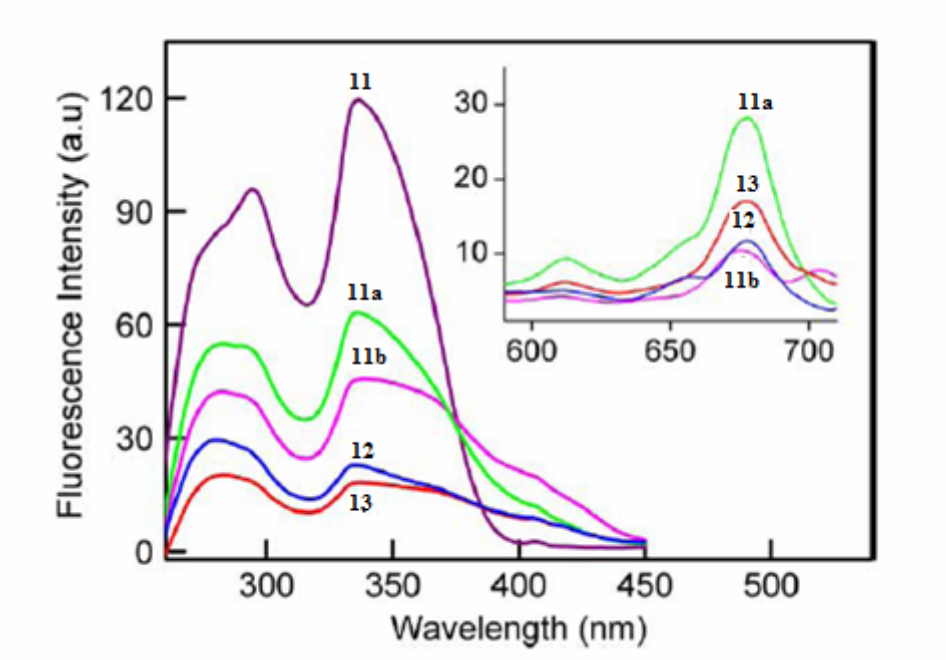
2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninatoçinko (0.030 g, 0.0135 mmol), kuru DMF (5 ml) ve hekzanol (5 ml)'de çözüldü ve lityum metali (0.0012g, 0.171 mmol) bu karışıma ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi, sonra oda sıcaklığına soğutularak içine 1-bromohekzan (0.3 ml) eklendi. Bu karışım vakumda, 50^0C'de 3 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buz banyosunda 2M HCl ile muamele edildi. Çöken ürün santrifüjle toplandı, su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürün THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.005 g (%12);E.N.:>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3036-3059 (Ar-H), 2932-2858 (alifatik CH), 1720 (C=O ester), 1601 (C=C), 1504-1466 (Ar C=C), 1269-1234 (Ar-O-Ar), 1161-1096 (Ar-O-C). UV-vis (DMSO) λ_{max} (nm) (log ε): 349 (4.80), 621 (sh, 4.27), 660 (sh, 4.59), 682 (4.90).



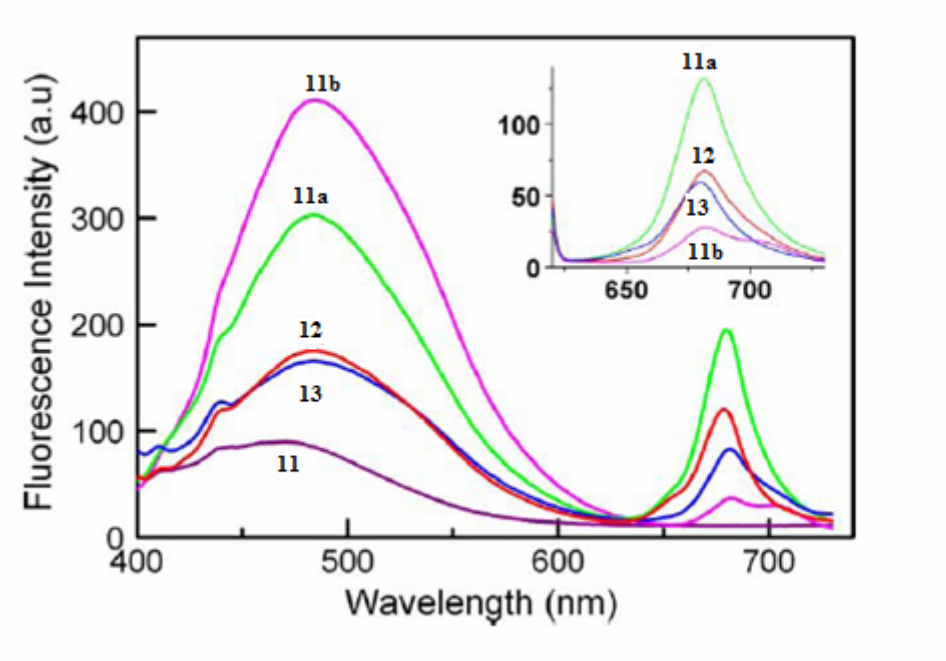
Şekil III.69 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



Şekil III.70 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko Sentezi



Şekil III.71 11, 11a, 11b, 12 ve 13'ün DMSO içinde ki Uyarma Spektrumu. İçteki: 460 nm ve 730 nm'de Emisyon Olarak Kaydedilen Uyarma Spektrumu



Şekil III.72 11, 11a, 11b, 12 ve 13'ün DMSO içinde ki Emisyon Spektrumu (390 nm'de). İçteki: 620 nm'de Uyarma İle Elde Edilen Emisyon

III.1.36 7-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (14)

2g (7,194 mmol) p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (5), 0,9928g (7,194 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,9496g (35,95 mmol) susuz sodyum asetat, 15ml asetik anhidrit karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170^{0}C arasında, N_2 atmosferinde, 8 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 7-asetoksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde

çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65^0 C'de, 4 saat refluks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/VIS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alındı.Verim: %63; E.N.>300 ^{0}C. IR ν(cm^{-1}): 3246 (OH), 3119-3038 (Ar-H), 2926-2843 (alkil-CH), 2224 (-C≡N), 1674 (C=O lakton), 1626 (C=C), 1583-1487 (Ar C=C), 1294 (Ar-O-Ar); ^{1}H NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_H: 10.60 (s, 1H, OH), 8.18 (s, 1H, lakton 4-H), 8.09 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.81 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 1H, Ar-H), 6.74 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H). ^{13}C NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_C: 162.07(Ar-C), 161.51(C=O lakton), 160.72(Ar-C), 155.64(Ar-C), 154.32(Ar-C), 141.89(Ar-C), 137.03(Ar-C), 133.21(Ar-C), 131.16(Ar-C), 130.74(Ar-C), 123.63(Ar-C), 122.95(Ar-C), 121.78(Ar-C), 120.62(Ar-C), 117.44(Ar-C), 116.56(C≡N), 116.05(C≡N), 114.17(Ar-C), 112.65(Ar-C), 109.10(Ar-C), 102.44(Ar-C); UV-vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ε): 347 (3.63).

III.1.37 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (15)

1,65g (4,3421 mmol) 7-hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 150ml asetonitrilde çözüldü ve 1ml (4,3421 mmol) 1-bromooktan, 0,6g (4,3421 mmol) potasyum karbonat, spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 4 gün refluks edildi. Ürün süzüldü. Asetonitril destillendi ve elde edilen ürün süzme sonucu elde edilen kısımla birleştirildi. Oluşan 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin diklorometanda çözüldü ve önce seyreltik HCl ile daha sonra nötralleşene kadar suyla ekstrakte edildi. Diklorometanın rota evaparatörde uzaklaştırılmasından sonra elde edilen ürün kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR, UV/VIS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alındı. Verim: %99, E.N.: 139-142^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet): 3038-3105(Ar-CH), 2866-2934(-CH_2-), 2232(-CN),1711 (C=O), 1481-1607 (C=C), 1281 (Ar-O-Ar), 1124-1217 (C-O). ^{1}H NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_H: 8.26 (s, 1H, lakton 4-H), 8.13 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (dd, J=9 Hz and 2 Hz, 1H, Ar-H), 4.10 (t, J=6 Hz, 2H, OCH_2), 1.80-1.74 (m, 2H, $OCCH_2$), 1.46-1.40 (m, 2H, $OCCCH_2$), 1.34-1.24 (m, 8H, $OCCC(CH_2)_4$), 0.87 (t, J=6 Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_C: 162.65(Ar-C), 161.50(C=O lakton), 160.65(Ar-C), 155.57(Ar-C), 154.48(Ar-C), 141.65(Ar-C), 137.06(Ar-C), 133.05(Ar-C), 131.23(Ar-C), 130.48(Ar-C), 123.69(Ar-C), 123.01(Ar-C), 122.71(Ar-C), 120.65(Ar-C), 117.47(Ar-C), 116.58(C≡N), 116.07(C≡N), 113.78(Ar-C), 113.62(Ar-C), 109.15(Ar-C), 101.40(Ar-C), 69.10(OCH_2), 31.93-22.78 (6C, CCH_2C), 14.65 (CH_3); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 347 (3.92).

III.1.38 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (15a)

0,5g (1,016 mmol) 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9) ve 3ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ham ürün silikajel kolonda kloroform ile saflaştırıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR, UV/VIS ve ^{1}H-NMR spektrumları alındı. Verim: %10, E.N.: >300^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet):3298(-NH), 3038-3066(Ar-CH), 2851-2926(-CH_2-), 1726 (C=O), 1425-1610 (C=C), 1234-1269 (Ar-O-Ar), 1094-1169 (C-O). ^{1}H NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_H: 8.20 (s, 4H, lakton 4-H), 6.78-7.77 (m, 44H, Ar-H), 3.95 (t, 8H, OCH_2), 1.73-1.81 (m, 8H, $OCCH_2$), 1.47-1.53 (m, 8H, $OCCCH_2$), 1.21-1.42 (m, 32H, $OCCC(CH_2)_4$), 0.87 (t, 12H, CH_3), -3.45 (b, s, 2H, NH); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 347 (5.31), 612 (sh,

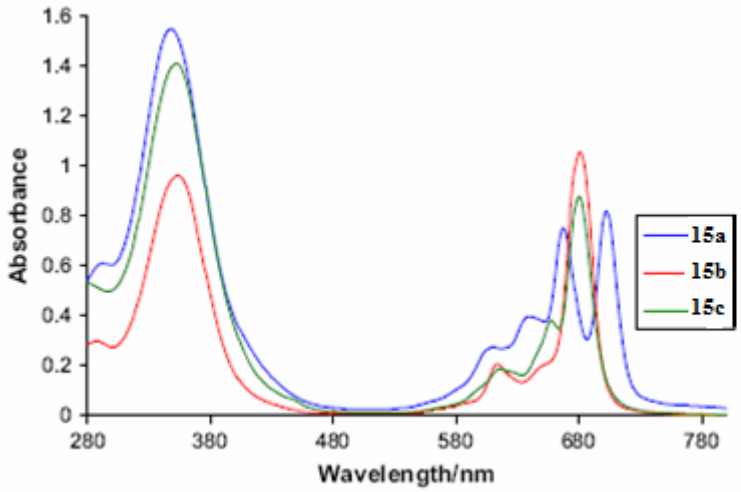
4.55), 642 (sh, 4.72), 667 (4.99), 702 (5.03); MS (Maldı-Toff) m/z: 1970 $[M]^+$, 1794 $[M-4.44]^+$.

III.1.39 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (15b)

75mg (0,1524 mmol) 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9), 8,35mg (0,0381 mmol) $Zn(AcO)_2.2H_2O$ ve 1,5ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR, UV/VIS ve ^{1}H-NMR spektrumları alındı. Verim: %20,3, E.N.: >300^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet):3038-3066(Ar-CH), 2843-2926(-CH_2-), 1718(C=O), 1469-1610 (C=C), 1235-1272 (Ar-O-Ar), 1091-1169 (C-O). ^{1}H NMR (d-DMSO 500 MHz) δ_H: 8.20 (s, 4H, lakton 4-H), 6.10-7.42 (m, 44H, Ar-H), 3.82 (t, 8H, OCH_2), 1.64-1.73 (m, 8H, $OCCH_2$), 1.50-1.59 (m, 8H, $OCCCH_2$), 1.21-1.28 (m, 32H, $OCCC(CH_2)_4$), 0.83 (t, 12H, CH_3); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 353 (5.01), 619 (sh, 4.29), 683 (5.05); MS (Maldı-Toff) m/z: 2033.8 $[M]^+$, 2034.1 $[M+1]^+$, 2035.3 $[M+2]^+$.

III.1.40 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (15c)

75mg (0,1524 mmol) 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9), 9,068mg (0,0381 mmol) $CoCl_2.6H_2O$, spatül ucuyla amonyum molibdat ve 1,5ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %17,16, E.N.: >300^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet):3038-3044(Ar-CH), 2851-2918(-CH_2-), 1718(C=O), 1462-1610 (C=C), 1232-1261 (Ar-O-Ar), 1091-1173 (C-O). UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 339 (5.01), 614 (sh, 4.33), 673 (4.69) ; MS (Maldı-Toff) m/z: 2027 $[M]^+$, 1851 $[M-4.44]^+$.



Şekil III.73 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Türevlerinin UV-VIS Spektrumu

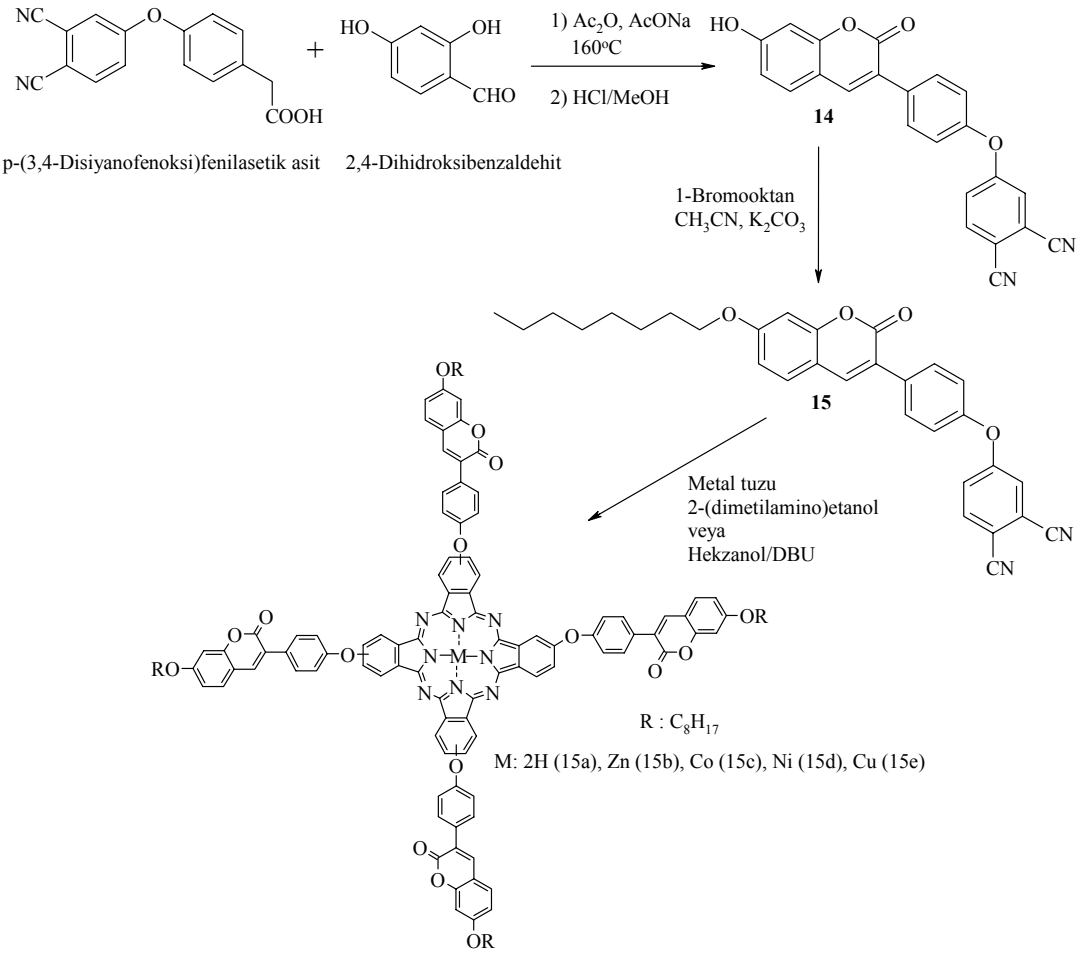
III.1.41 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato nikel (15d)

75mg (0,1524 mmol) 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9), 9,068mg (0,0381 mmol) $NiCl_2.6H_2O$ ve 1,5ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de,

24 saat, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %21, E.N.: >300^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet):3038-3052(Ar-CH), 2851-2926(-CH_2-), 1725(C=O), 1466-1603 (C=C), 1232-1272 (Ar-O-Ar), 1091-1173 (C-O). UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 347 (5.05), 614 (sh, 4.39), 673 (4.60).

III.1.42 2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (15e)

50mg (0,1016 mmmol) 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (9), 2,5mg (0,0254 mmol) CuCl ve 1,5ml 2-(dimetilamino)etanol karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün önce CuCl fazlasını uzaklaştırmak için %24'lük NH_4OH ile yıkandı. Sonra nötralleşene kadar su ile yıkandı. Metanol, asetonitril ve eterle yıkandı, kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV/VIS spektrumları alındı. Verim: %11,5, E.N.: >300^{0}C, FT-IR($\gamma_{max/cm^{-1}}$,KBr Tablet):3038-3052(Ar-CH), 2843-2933(-CH_2-), 1721(C=O), 1402-1607 (C=C), 1228-1272 (Ar-O-Ar), 1123-1176 (C-O). UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ε): 346 (5.02), 620 (sh, 4.37), 680 (4.64).



Şekil III.74 7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi

III.1.43 ***4,5-Bis (2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (16)***

a. 4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril

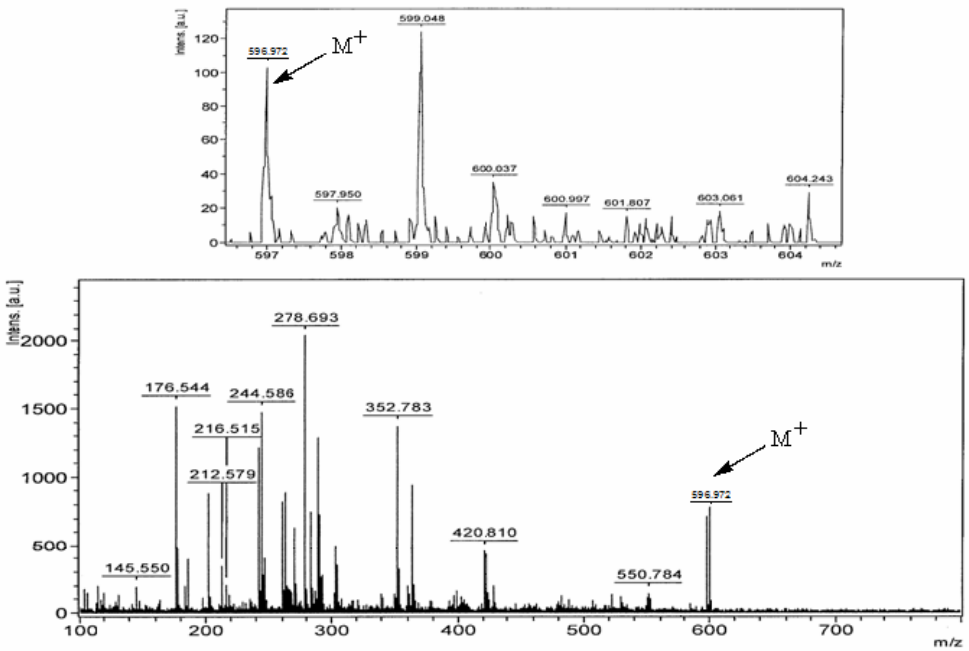
2g (0.010mol) 4,5-diklorodisiyanobenzen, 1.42 ml (1.58g, 0.020mol, d:1.115g/ml, 78g/mol) 2-merkaptoetanol ve 4g (0.030mol) K_2CO_3, 100 ml'lik balona konur, üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 5 gün oda sıcaklığında karıştırılır. 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür, asitliği pH~5 olana kadar HCl ile asitlendirilir, vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. **Molekül Formülü:** $C_{12}H_{12}N_2O_2S_2$**, Erime Noktası: :** 182 ^{0}C**, Verim:** 2g (%70)**, Renk:** Bej**, Çözünürlük:**, Aseton, $CHCl_3$, EtOAc, THF, EtOH, MeOH**,** **M_A:**280g/mol

b. 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril

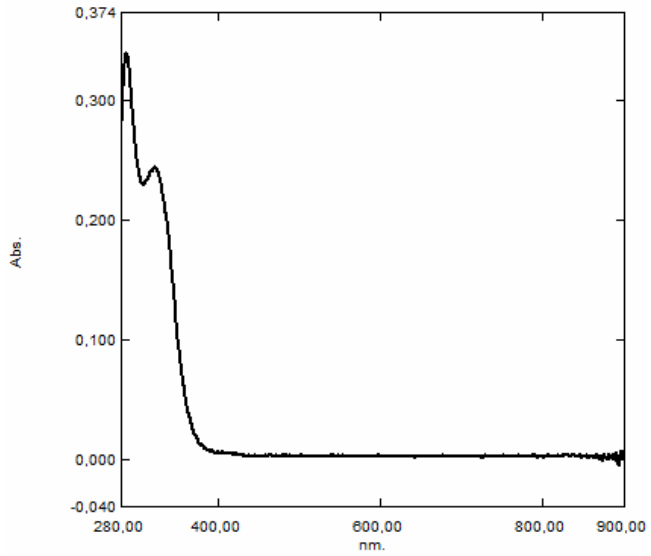
4,5-Bis(2-hidroksietiltiyo)ftalonitril (2g, 0.0078 mol) 100 ml'lik bir balona alınır ve üzerine 20 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, üzerine 1.35 ml $SOCl_2$ (1.63g/ml 118.97g/mol, 0.012 mol) ilave edilerek reaksiyon buz banyosu içinde 48 saat devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülerek çökmesi sağlanır, çöken ürün vakumda süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kuruması için desikatöre konur. **Molekül Formülü:** $C_{12}H_{10}N_2S_2Cl_2$**, Erime Noktası: :** 205 ^{0}C**, Verim:** 1.5g (%61)**, Renk:** Sarı**, Çözünürlük:** $CHCl_3$, EtOAc, THF **, M_A:** 317g/mol

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (16)

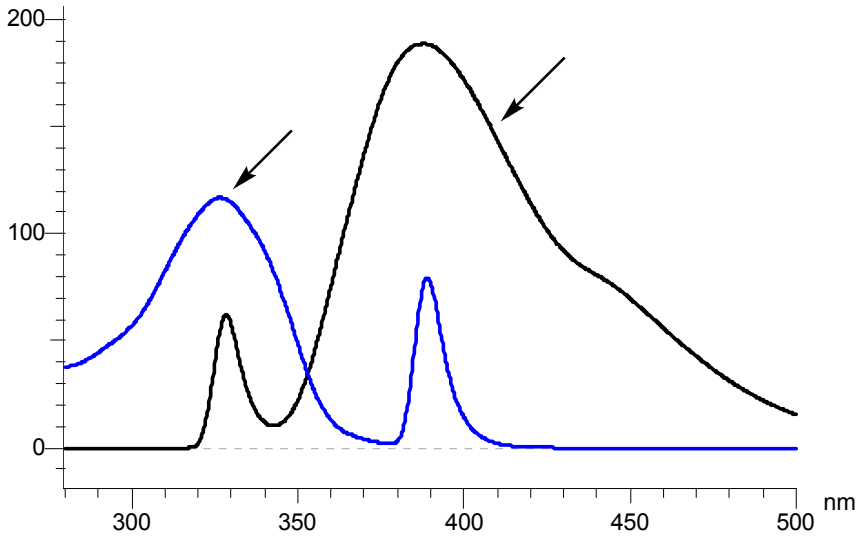
4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitrilden 1.5g (0.0047 mol) alınarak 100 ml'lik balona konur, üzerine 1.66g (0.0094 mol) 7-hidroksi-4-metilkumarin, 1.973g (0.014 mol) K_2CO_3, 50 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, reaksiyon vakumda 48 saat oda sıcaklığında devam ettirilir, 48 saat sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür, ortamı nötralleştirmek için üzerine biraz HCl ilave edilir, vakumda süzülür ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, kurumaya bırakılır. **Molekül Formülü:** $C_{32}H_{24}N_2O_6S_2$**, Erime Noktası: :** 105-110 ^{0}C**, Verim:** 1.43g (%51)**, Renk:** bej**, Çözünürlük:** DMF, DMSO**, M_A:**596g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3082 (aril CH), 3001-2947 (alkil CH), 2229 (C≡N), 1666 (C=O), 1593 (C=C), 1261 (Ar–O–C)**, ^{1}H-NMR δ_H (CHCl$_3$)**: 7.72 (s, 2H, Ar–H_a), 7.55 (d, 2H, Ar–H_b), 6.46 (dd, 2H, Ar–H_c), 7.47 (d, 2H, Ar–H_d), 6.23 (s, 2H, Ar–H_e), 2.39 (s, 6H, $CH_{3(f)}$), 4.06 (t, 4H, H_1), 2.94 (t, 4H, H_2), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 323 (4.38)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 387, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 389, (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=64**, MS (MALDI-TOF) *m/z***:596 $[M]^+$



Şekil III.75 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



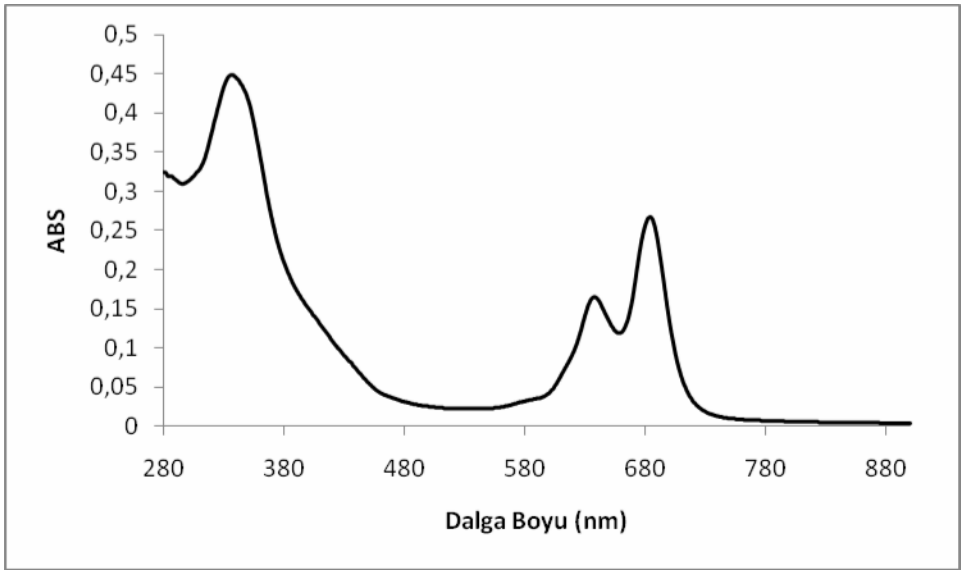
Şekil III.76 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



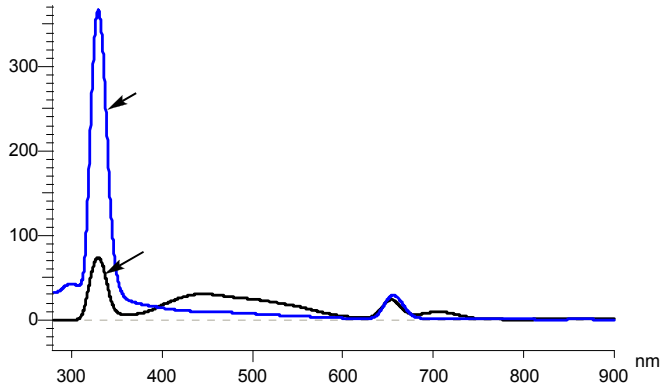
Şekil III.77 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.1.44 ***2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin (16a)***

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) başlangıç maddesi konur, üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenerek 160 ^{0}C de 48 saat reflüks edilir. 48 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilir; içerdiği safsızlıklardan ise su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak arındırılır, kuruması için desikatöre konur. **Molekül Formülü:** $C_{128}H_{98}N_8O_{24}S_8$**, Erime Noktası: :** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.045g (%45)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı), DMSO (ısı)**, M_A:** 2386g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066 (aril CH), 2918 (alkil CH), 3282 (NH), 1705 (C=O), 1583 (C=C),1234 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 679 (4.40), 632 (4.18), 332 (4.64)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 707, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 656, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=28



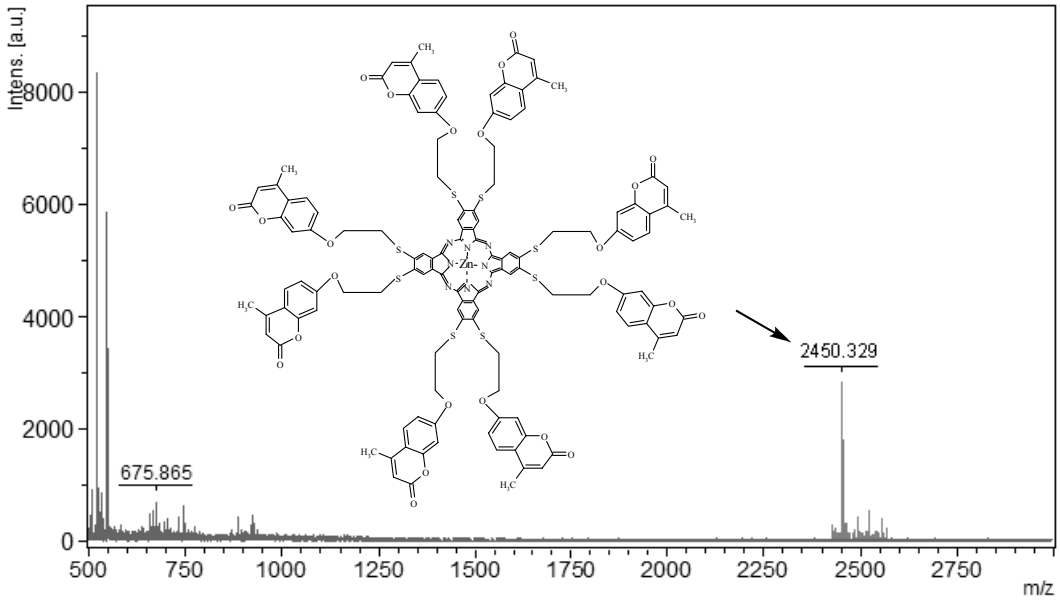
Şekil III.78 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



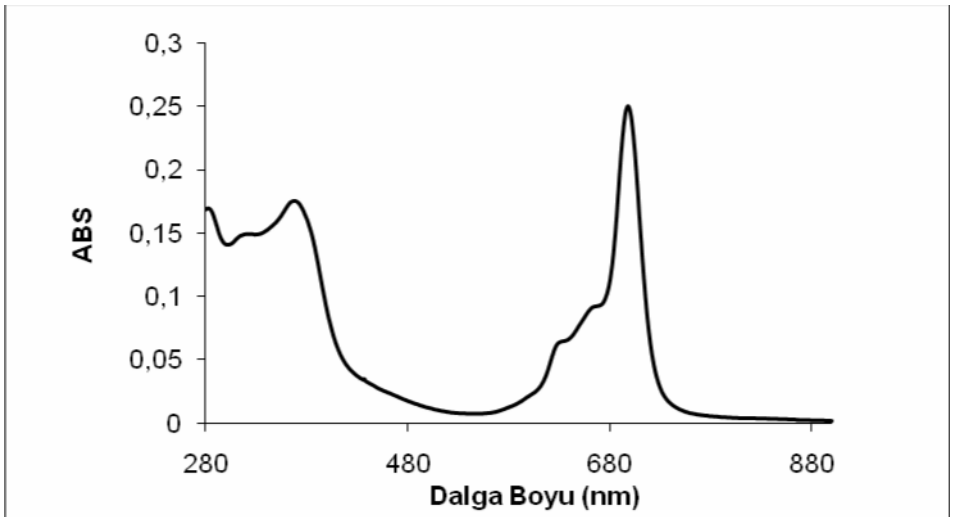
Şekil III.79 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.45 ***2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))*** **ftalosiyaninato çinko** ***(16b)***

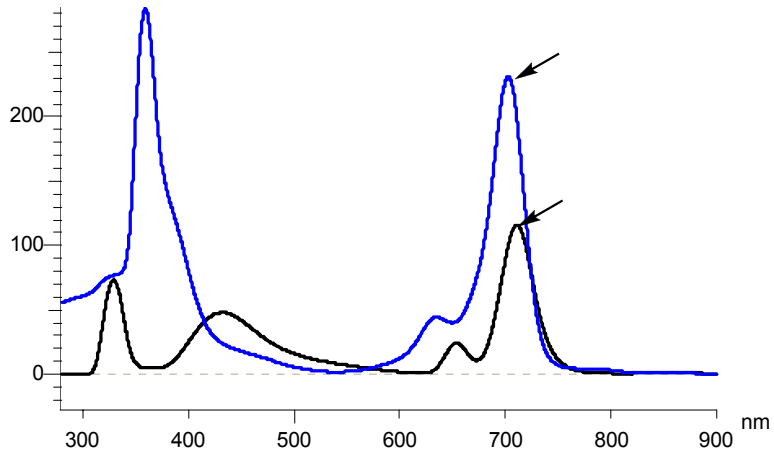
Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) başlangıç maddesi ve 0.0091g (0.000041 mol) $Zn(CH_3COO)_2x2H_2O$ konarak üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenerek 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur. **Molekül Formülü:** $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Zn$**, Erime Noktası: :** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.054g (%53)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF ve DMSO (ısı)**, M_A:** 2449g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3051 (aril CH), 2926-2854 (alkil CH), 1707 (C=O), 1587 (C=C), 1286 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 696 (4.39), 358 (4.23)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 710, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 702, (20 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=14**, MS (MALDI-TOF)** ***m/z***:2450[M+1].



Şekil III.80 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



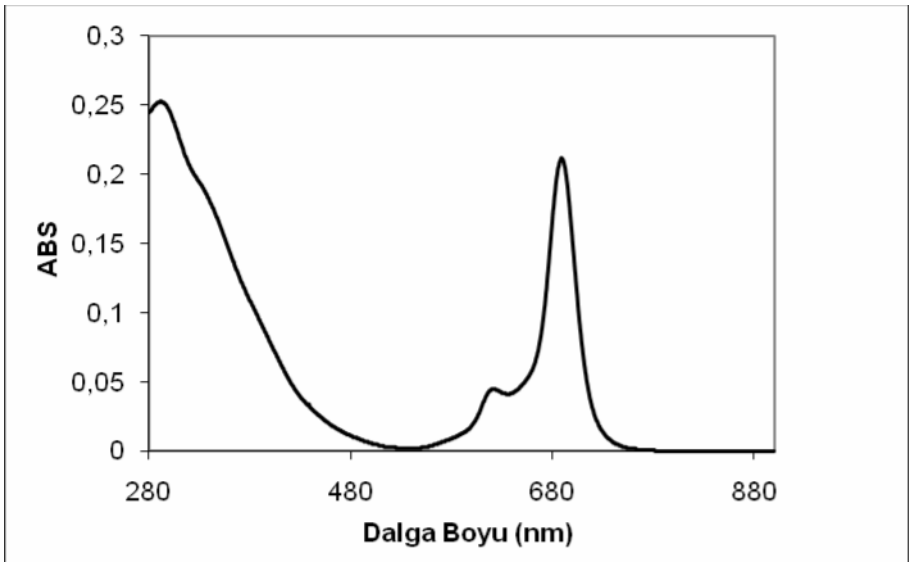
Şekil III.81 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



Şekil III.82 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.46 ***2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))*** **ftalosiyaninato kobalt** ***(16c)***

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) başlangıç maddesi ve 0.0104g (0.000041 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ konarak üzerine 2 ml N-N,dimetilaminoetanol eklenir, 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilir; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur **Molekül Formülü:** $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Co$**, Erime Noktası: :** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.046g (%45)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF ve DMSO (ısı)**, M_A:** 2443g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3058 (aril CH), 2924-2856 (alkil CH), 1707 (C=O), 1585 (C=C), 1269 (Ar–O–C), **UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 686 (4.31), 323 (4.39).



Şekil III.83 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu

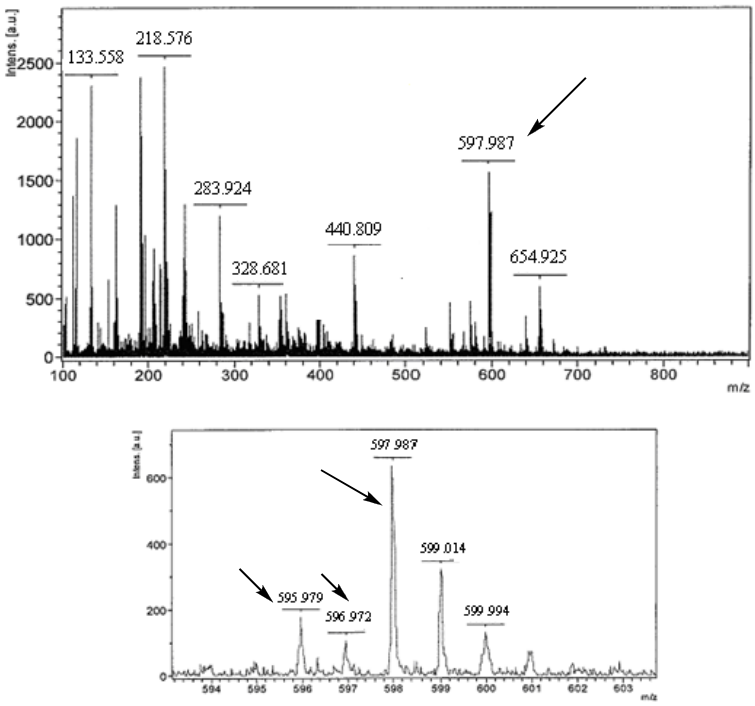
III.1.47 ***4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (17)***

a. 4,5-Bis(2-kloroetoksi)ftalonitril

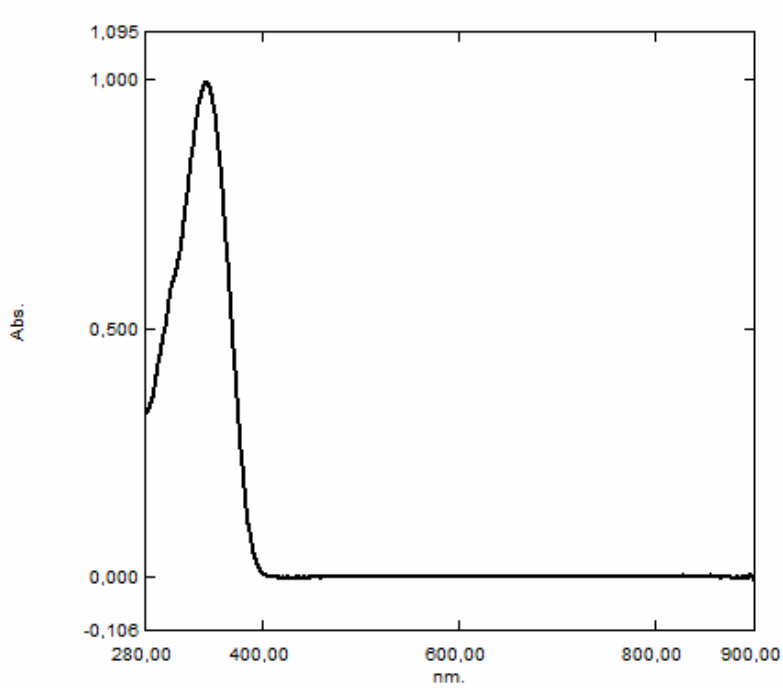
2g (0.0101mol, 197g/mol) 4,5-diklorodisiyanobenzen, 1.36 ml (1.63g, 0.0203mol, d:1.202g/ml, 80.5g/mol) 2-kloroetanol ve 4.20g (0.030mol) K_2CO_3, 100 ml'lik balona konur, üzerine 20 ml kuru DMF ilave edilerek 7 gün oda sıcaklığında karıştırılır. 7.gün sonunda oluşan ürün buzlu su içine dökülür, asitliği pH~5 olana kadar HCl ile muamele edilir, çöken ürün süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. **Molekül Formülü:** $C_{12}H_{10}N_2O_2Cl_2$**, Erime Noktası: :** 207-210 ^{0}C**, Verim:** 1.9873g (%69)**, Renk:** Kahverengi**, Çözünürlük:** DMF, DMSO**, M_A:**285g/mol.

4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (17)

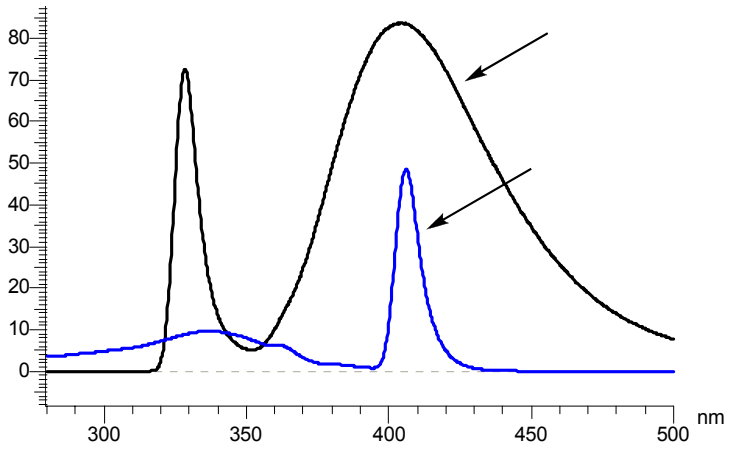
1.98g (0.0069mol) 4,5-bis(2-kloroetoksi)ftalonitril alınarak 100 ml'lik balona konur, üzerine 2.68g (0.0034 mol, 192g/mol) 7-merkapto-4-metilkumarin, 2.90g (0.020 mol) K_2CO_3, 70 ml DMF eklenerek çözünmesi sağlanır, reaksiyon vakumlu ortamda 5 gün oda sıcaklığında devam ettirilir, 5.gün sonunda oluşan ürün buzlu suya dökülür, pH'ı~5 olana kadar HCl ile asitlendirilir, çöken ürün vakumda süzülür ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır, kurumaya bırakılır. Oluşan ürünü saflaştırmak için $CHCl_3$ ile kolon kromatografisi yapılır. **Molekül Formülü:** $C_{32}H_{24}N_2O_6S_2$**, Erime Noktası: :** 230-235 ^{0}C**, Verim:** 3.585g (%86)**, Renk:** Sarı, **Çözünürlük:** DMF, DMSO**, M_A:**596g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3066 (aril CH), 2939-2904 (alkil CH), 2225 (C≡N), 1724 (C=O), 1593 (C=C), 1253 (Ar–O–C)**, ^{1}H-NMR δ_H (DMSO)**: 7.85 (s, 2H, Ar–H_a), 7.38 (d, 2H, Ar–H_b), 7.77 (d, 2H, Ar–H_c), 7.55 (d, 2H, Ar–H_d), 6.26 (s, 2H, Ar–H_e), 2.39 (s, 6H, $CH_{3(f)}$), 4.18 (t, 4H, H_1), 3.18 (t, 4H, H_2)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 343 (4.99)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 404, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 406**,** (5 slitt) (DMF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=61**, MS (MALDI-TOF) *m/z***:596 $[M]^+$.



Şekil III.84 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



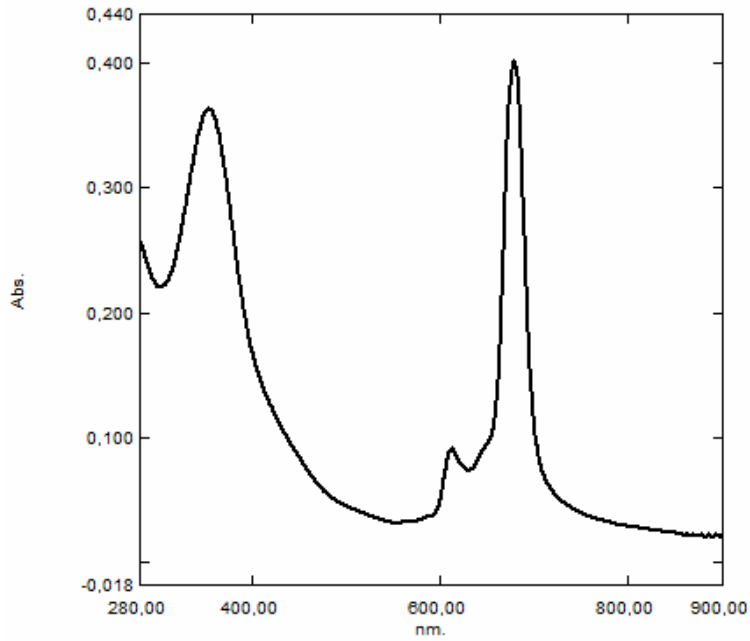
Şekil III.85 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril UV-VIS Spektrumu



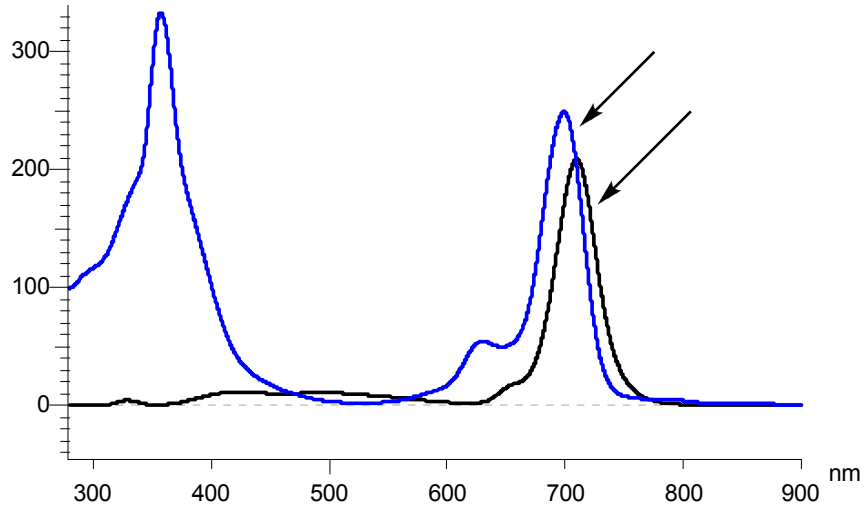
Şekil III.86 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril Floresans Spektrumu

III.1.48 ***2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))*** **ftalosiyaninato çinko** ***(17a)***

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) (M_A:596 g/mol) başlangıç maddesi ve 0.0091g (0.000041 mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (219g/mol) konarak üzerine 2 ml hekzanol ve birkaç damla DBU eklenerek 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH ve THF ile yıkanarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur. **Molekül Formülü:** $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Zn$**, Erime Noktası: :** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.019g (%18)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı)**, M_A:** 2449g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1})**: 3063 (aril CH), 2926-2858 (alkil CH), 1716 (C=O), 1587 (C=C), 1244 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 678 (4.60), 355 (4.56)**, Fluoresans Data**: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 710, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 699, (20 slitt) (DMF) Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=32



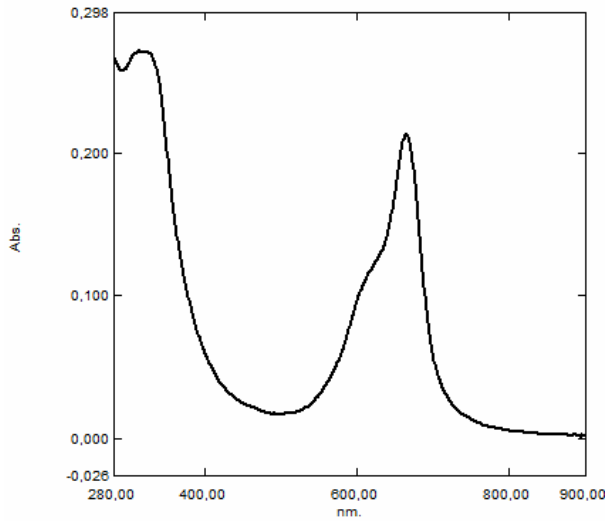
Şekil III.87 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



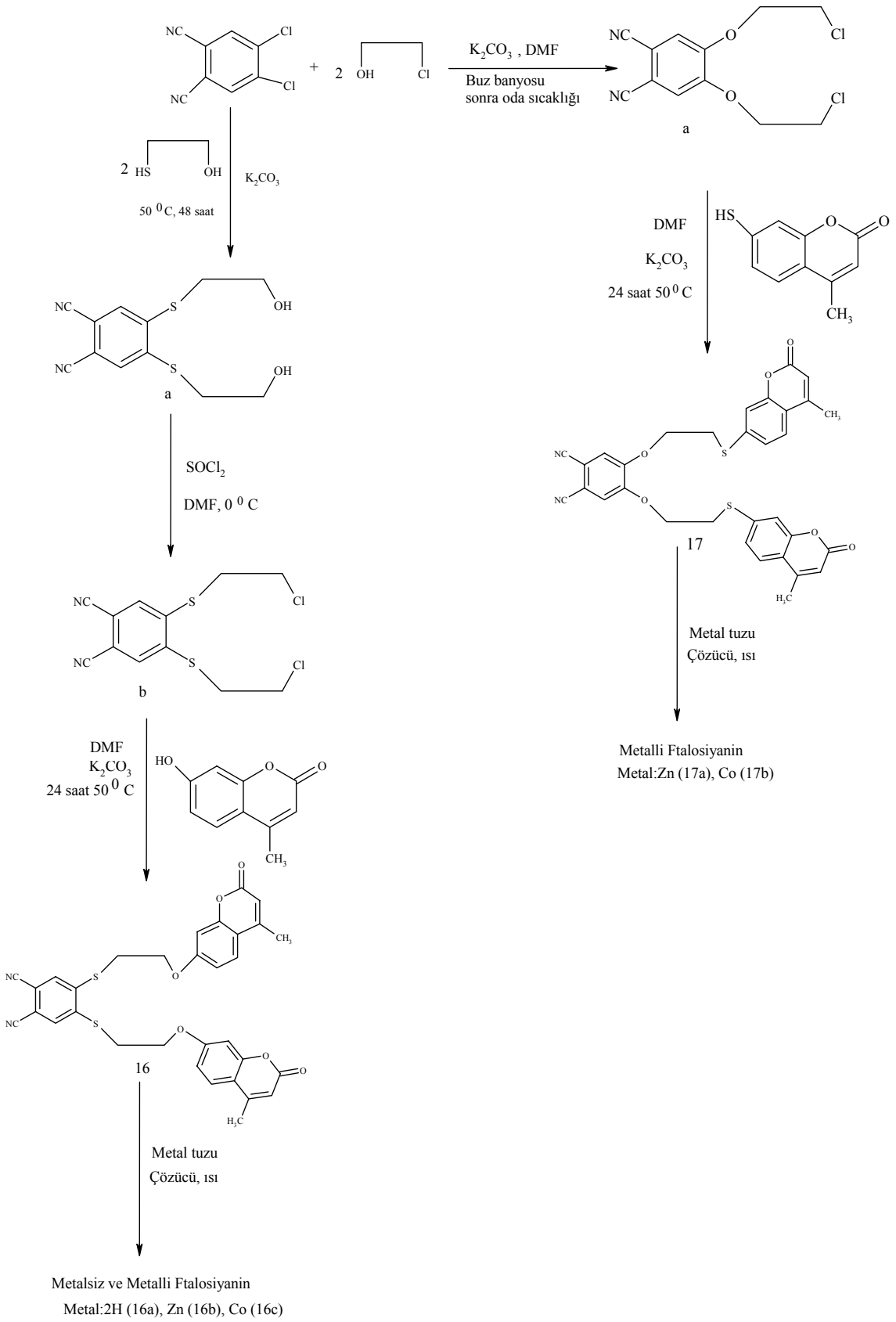
Şekil III.88 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.49 ***2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))*** **ftalosiyaninato kobalt** ***(17b)***

Schlenk tüpü içine 0.100g (0.00016 mol) başlangıç maddesi ve 0.010g (0.000041 mol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (249g/mol) konarak üzerine 2 ml N,N-dimetilaminoetanol eklenerek 160 ^{0}C de 24 saat reflüks edilir. 24 saat sonunda oluşan ürün etil alkol içine dökülür ve çöken ürün santrifüj edilerek; su, aseton, etil asetat, MeOH, EtOH, ve THF ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır ve kuruması için desikatöre konur. **Molekül Formülü:** $C_{128}H_{96}N_8O_{24}S_8Co$**, Erime Noktası: :** >300 ^{0}C**, Verim:** 0.025g (%24)**, Renk:** Yeşil**, Çözünürlük:** DMF (ısı) ve DMSO (ısı)**, M_A:** 2443g/mol**, IR γ_{max} (cm^{-1}):** 3068 (aril CH), 2926 (alkil CH), 1716 (C=O), 1585 (C=C), 1244 (Ar–O–C)**, UV-VIS (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm)**: 665 (4.32), 320 (4.43).



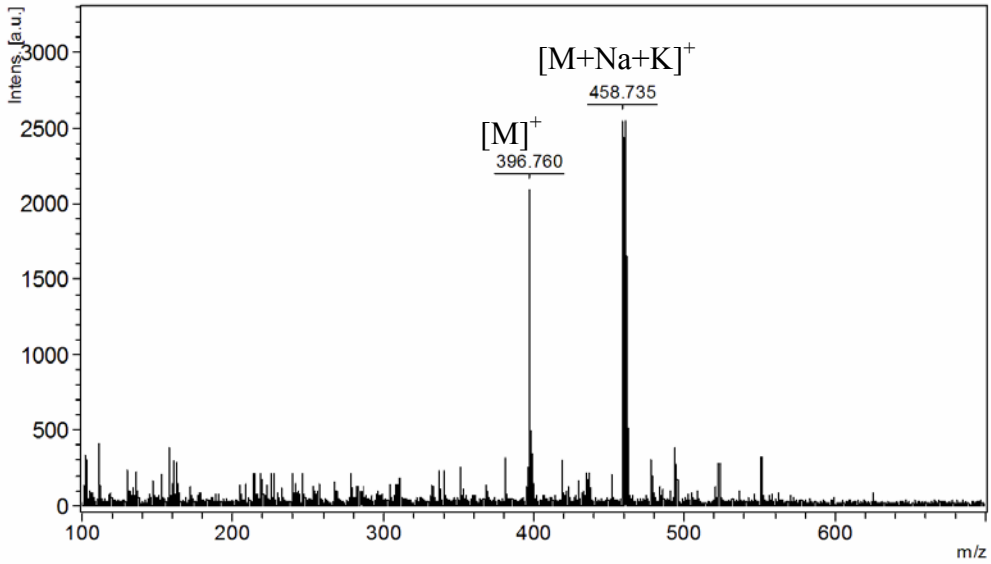
Şekil III.89 2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu



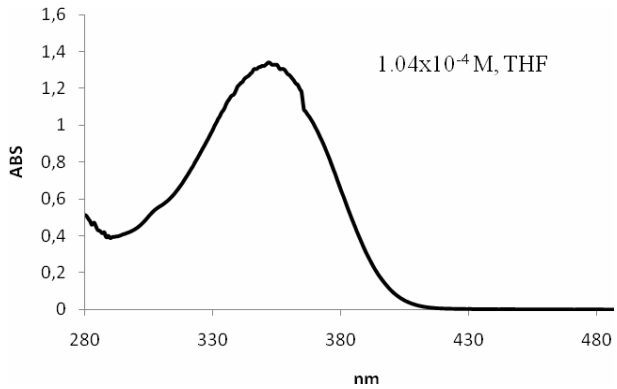
Şekil III.90 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril ve 4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril, Metalsiz / Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

III.1.50 ***7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (18)***

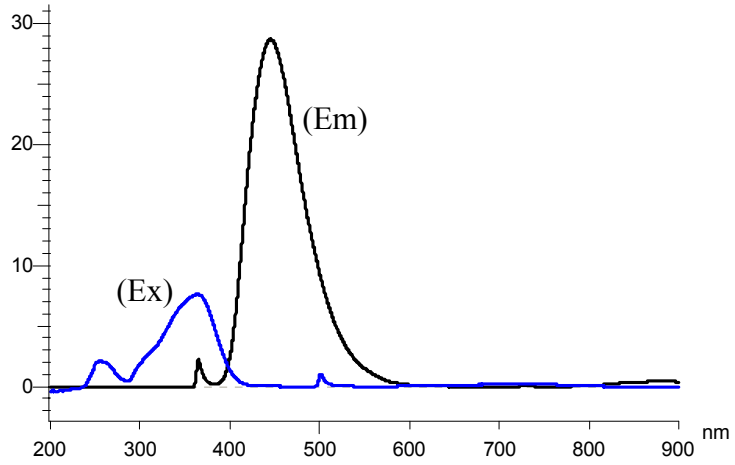
p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (2.7078 g, 9.74 mmol), 2,3,4-trihidroksibenzaldehit (1.50g, 9.74 mmol), susuz sodyum asetat (3.9935g 48.70 mmol), asetik anhidrit (15ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, 160-170^{0}C arasında, N_2 atmosferinde, 9 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oluşan 7,8-diasetoksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiği hidroliz edildi. Süzülüp, kurutulan ürün metanolde çözüldü ve %10'luk HCl ile asitliği pH=3 olarak ayarlandı. Karışım 60-65^0 C'de, 24 saat refluks edilerek deasetilleme ürünü elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.850g (%51); E.N.>300 ^{0}C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3499, 3267 (OH), 3105-3036 (Ar-H), 2924-2845 (alifatik CH), 2237 (-C≡N), 1678 (C=O lakton), 1612 (C=C), 1596-1489 (Ar C=C), 1319 (Ar-O-Ar). ^{1}H-NMR (d-DMSO, 500 MHz) δ_H: 10.16 (s, -OH), 9.54 (s, -OH), 8.22 (s, 1H, lakton 4-H), 8.17 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (bd, J=9 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.49 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d, J=8 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H). UV-vis (THF) λ_{max} (nm) (log ε): 356 (4.424). MS (MALDI-TOF) m/z: 396 $[M]^+$, 397 $[M+1]^+$, 398 $[M+2]^+$, 458 $[M+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 444, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 363, (5 slitt) (DMF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=88.



Şekil III.91 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



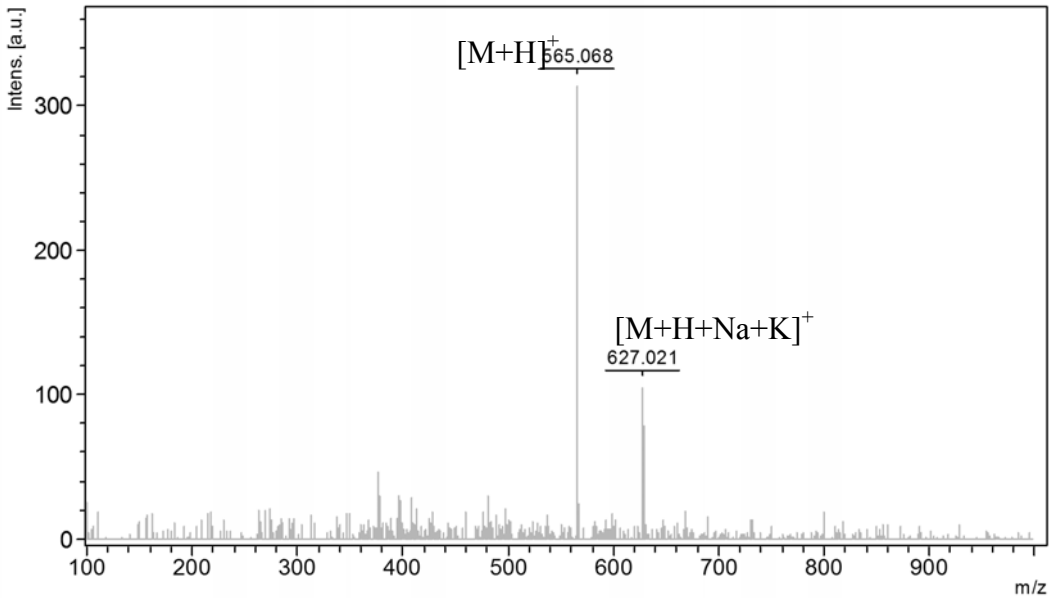
Şekil III.92 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



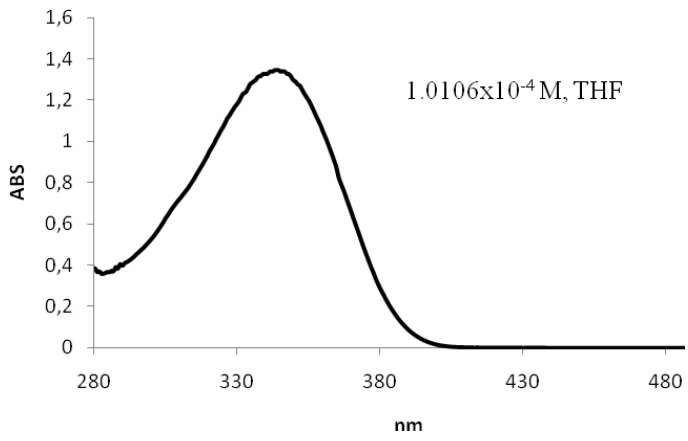
Şekil III.93 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.51 ***7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (19)***

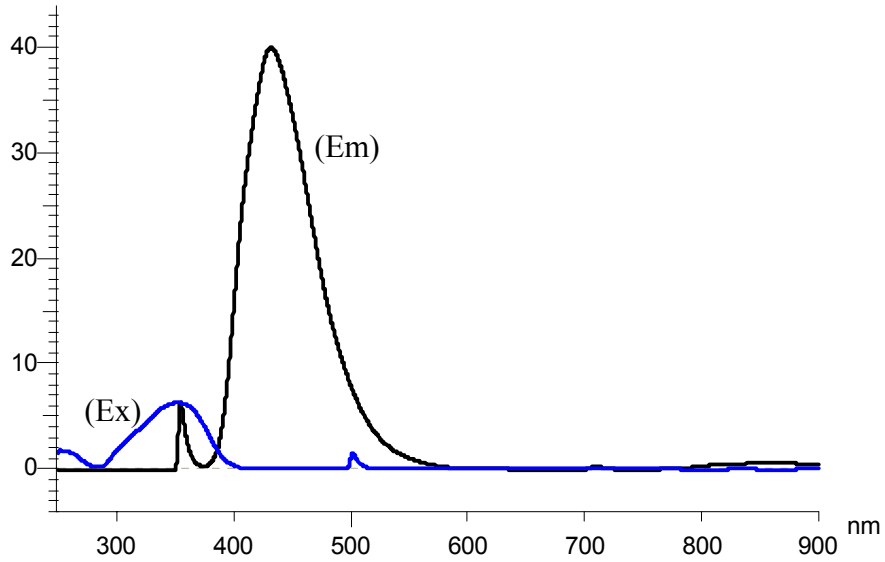
7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.80g, 2.02 mmol), DMF'de (50ml) çözüldü ve 1-bromohekzan (0.665g, 4.04 mmol), potasyum karbonat (0,5562g 4.04 mmol), spatül ucuyla faz transfer katalizi eklenerek, N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 5 gün refluks edildi. Reaksiyon karışımı buza döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Çöken ürün süzüldü, suyla nötralleşene kadar yıkandı ve kurutuldu. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.865g (%76), E.N.: 107-110^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3074 (Ar-CH), 2924-2858(alifatik CH), 2230(-CN),1713 (lakton C=O), 1605-1481 (C=C), 1288 (Ar-O-Ar), 1250-1076 (C-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H: 7.80 (dd, J=3 Hz , 2H, Ar-H), 8.77 (s, 1H, lakton 4-H), 7.74 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (dd, J=3 Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (d, J=9 Hz, 1H, Ar-H), , 7.13 (dd, J=3 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 4.16 (t, J=6 Hz, 2H, OCH_2), 4.09 (t, J=6 Hz, 2H, OCH_2), 1.80-1.90 (m, 4H, $OCCH_2$), 1.49-1.55 (m, 4H, $OCCCH_2$), 1.30-1.40 (m, 8H, $OCCC(CH_2)_2$), 0.92 (t, J=6 Hz, 3H, CH_3), 0.91 (t, J=6 Hz, 3H, CH_3). UV-vis (THF) λ_{max} (nm) (log ε): 347(4.436). MS (MALDI-TOF) m/z: 565 $[M+1]^+$, 566 $[M+2]^+$, 627 $[M+H+Na+K]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 431, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 353, (5 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=84.



Şekil III.94 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



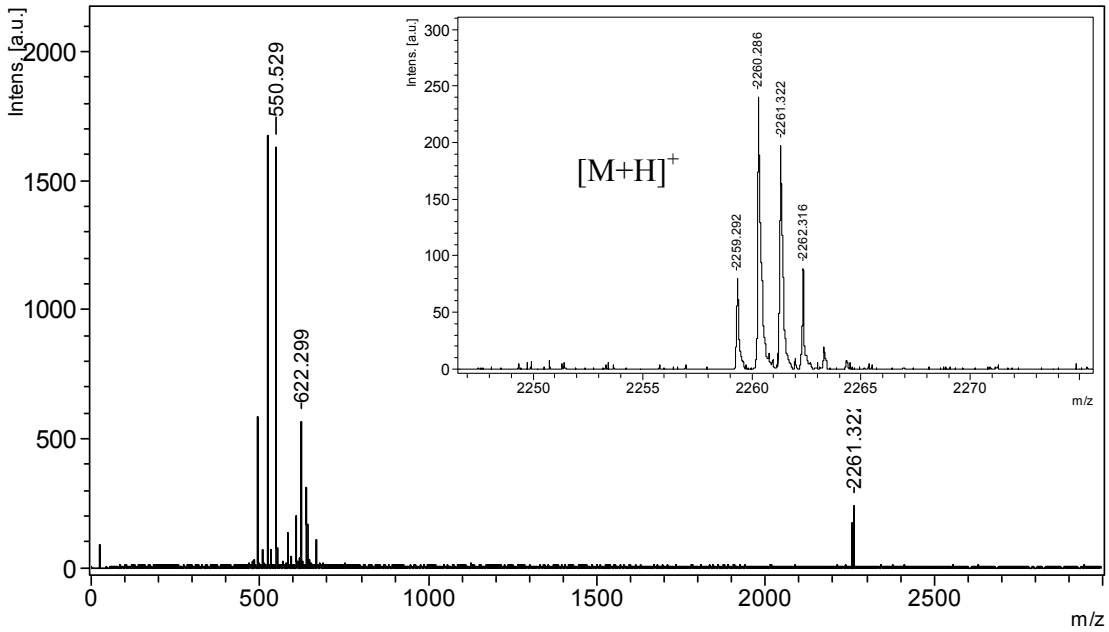
Şekil III.95 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



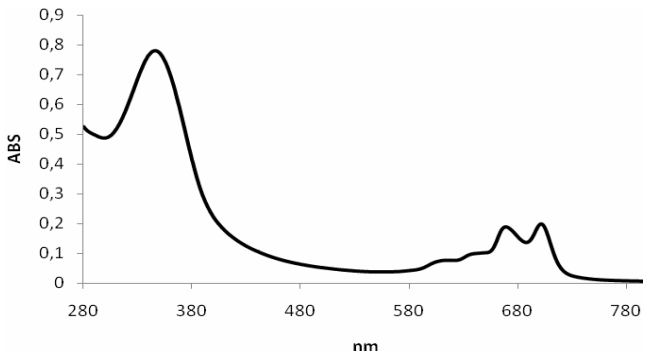
Şekil III.96 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.52 ***2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (19a)***

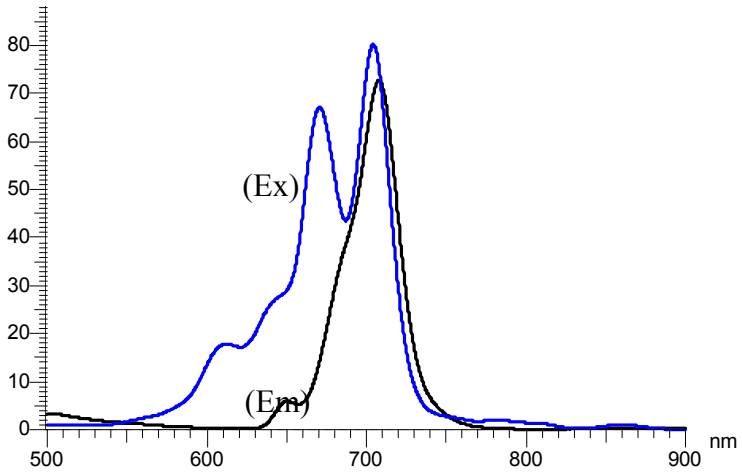
7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0,20g, 0.365 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (3ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim:0.065g (%32), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3283(-NH), 3066-3044(Ar-CH), 2932-2866(alifatik CH), 1720 (C=O), 1601(C=C), 1504-1462 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1115-1072 (Ar-O-C);. UV-vis (THF) λ_{max} (nm) (log ε): 348 (4.968), 674 (4.275), 702 (4.206). MS (MALDI-TOF) m/z: 2259 $[M+1]^+$, 2260 $[M+2]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 708, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 671, 704 (10 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=6.



Şekil III.97 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI- TOF Kütle Spektrumu



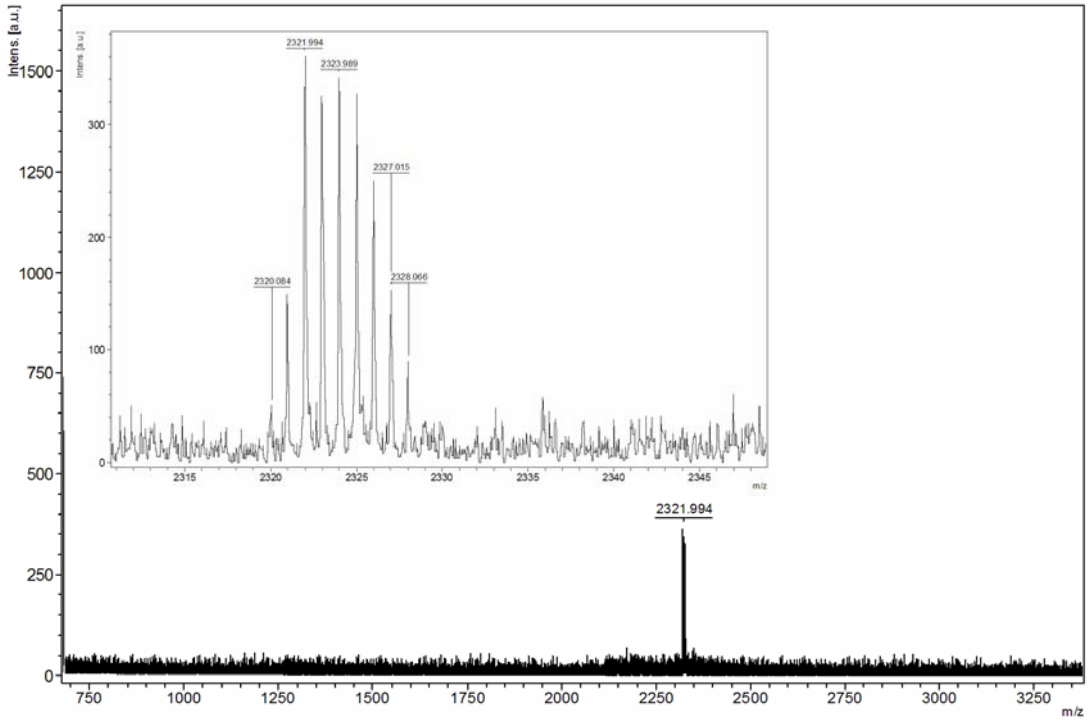
Şekil III.98 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



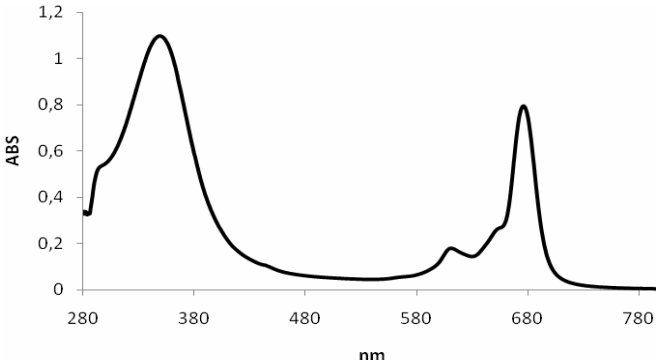
Şekil III.99 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.53 ***2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (19b)***

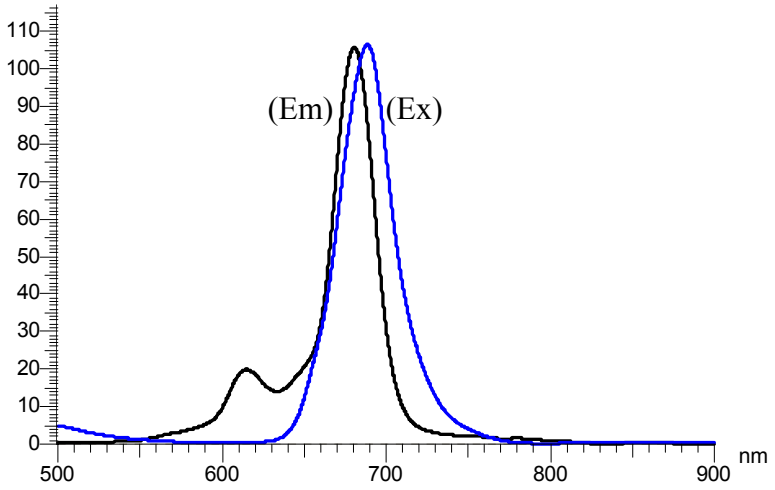
7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10g, 0,1773 mmol), $Zn(AcO)_2.2H_2O$ (0.0097 g, 0,044 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1,5ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 140-145^{0}C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.048 (%46.6), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3082-3028(Ar-CH), 2924-2858(alifatik CH), 1720(C=O), 1605(C=C), 1504-1462 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1119-1072 (Ar-O-C);UV-vis (THF) λ_{max} (nm) (log ε): 351 (4.909), 615 (sh, 4.095), 678 (4.677); MS (MALDI-TOF) m/z: 2321 $[M]^+$, 2322 $[M+1]^+$, 2323 $[M+2]^+$, 2325 $[M+4]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 688, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 680 (10 slitt) (THF), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=10.



Şekil III.100 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



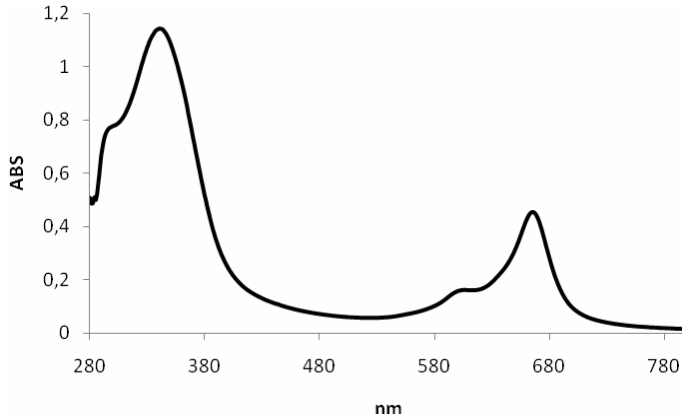
Şekil III.101 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



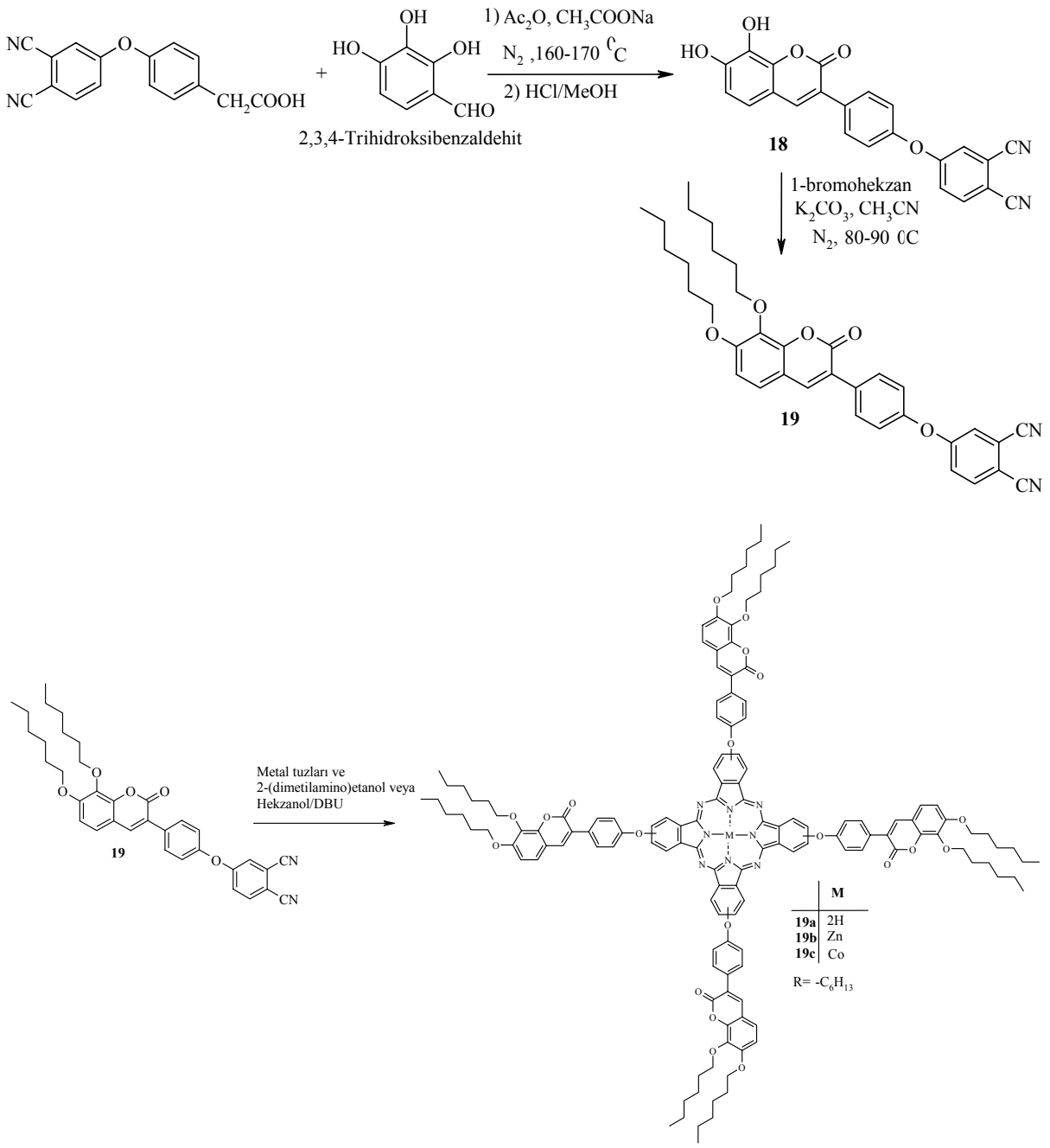
Şekil III.102 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu

III.1.54 ***2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (19c)***

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.10g, 0,1773 mmol), $CoCl_2.6H_2O$ (0.011g, 0,044 mmol), DBU (0.07 ml, 0.04 mmol) ve hekzanol (1,5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 160^0C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, aseton, etil asetat ve dietil eterle yıkandı, kurutuldu. Verim:0.056g (%54.4); E.N.>300^0C. FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3066-3028 (Ar-H), 2932-2858 (alifatik CH), 1724(lakton C=O), 1605 (C=C), 1508-1466 (Ar C=C), 1285-1231 (Ar-O-Ar), 1119-1076 (Ar-O-C); UV-vis (THF) λ_{max} (nm) (log ε): 344 (5.027), 667 (4.555).



Şekil III.103 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu

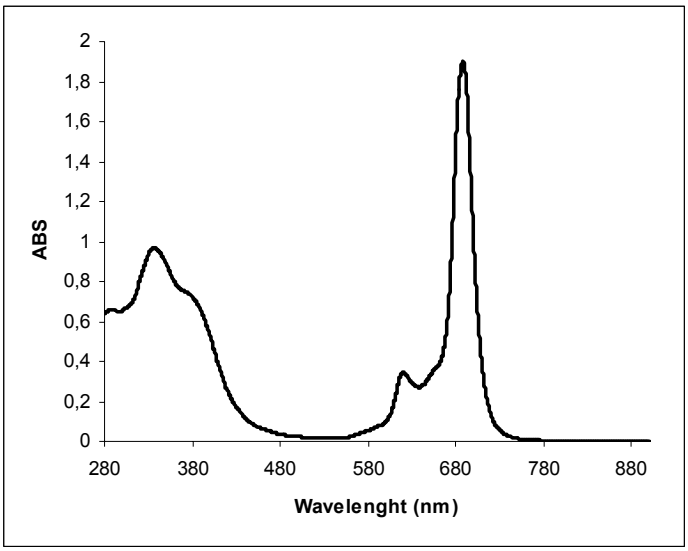


Şekil III.104 7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve Metalsiz/Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

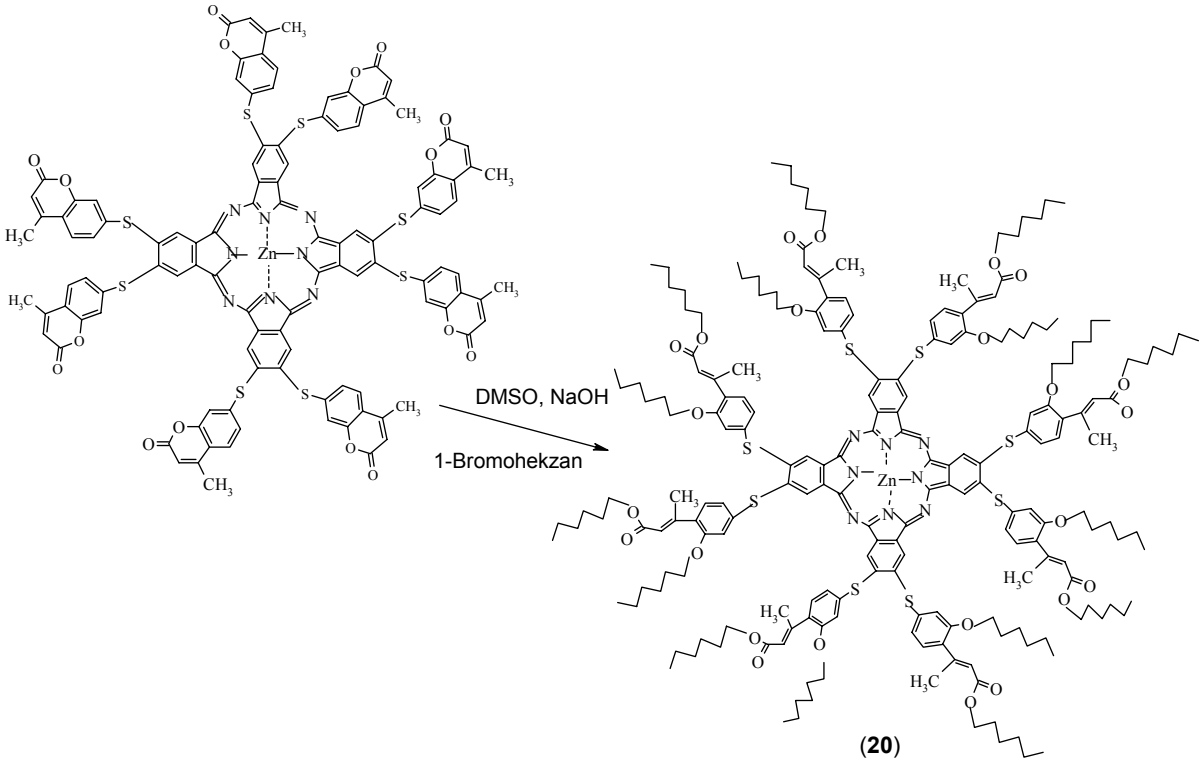
III.1.55 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko (20)

50 ml'lik balona 0.05g (0.025 mmol) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-yltiyo)ftalonitril türevi Zn metalli ftalosiyaninden konur, üzerine 10 ml kuru DMF ilave edilerek çözünmesi sağlanır; daha sonra üzerine 15 ml hekzanol ve metalik lityum (0.0075g, 0.25 mmol) eklenerek geri soğutucu altında 4 saat refluks edilir, 4 saat sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 1-bromhekzan (0,1 ml) ilave edilir ve reaksiyon vakum altında 50 ^{0}C de 2 gün karıştırılır. 2. gün sonunda ürün buzlu suya dökülür, bazik ortamı nötralleştirmek için ortama PH'ı 5 olana kadar HCl ilave edilir. Çöken ürün santrifüj edilerek ayrılır, saf suyla yıkanır, içindeki safsızlıklar ise ürünü EtOH, MeOH, etil asetat, aseton, asetonitril ve su ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır.

Desikatörde kurumaya bırakılır. Renk: Yeşil, E.N. : >300 ^{0}C, Verim: 0.030g (%37), Çözünürlük: $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO, Ma: 3528g/mol; IR γ_{max} (cm^{-1}): 3058 (aril CH), 2923-2948 (alkil CH), 2842 (alkil CH) 1706 (C=O), 1595 (C=C), 1245 (Ar–O–C); UV-vis (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm): 691 (5.25), 341 (4.98).



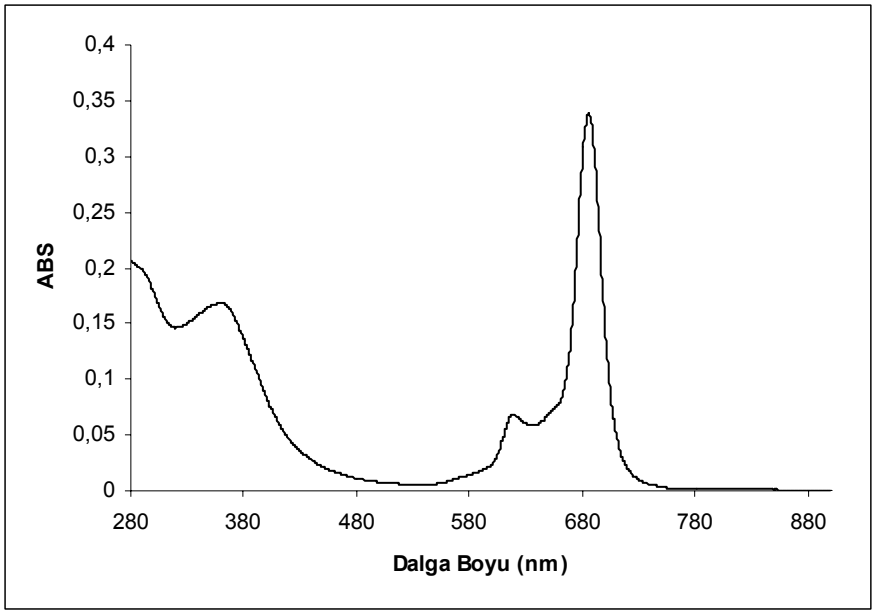
Şekil III.105 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



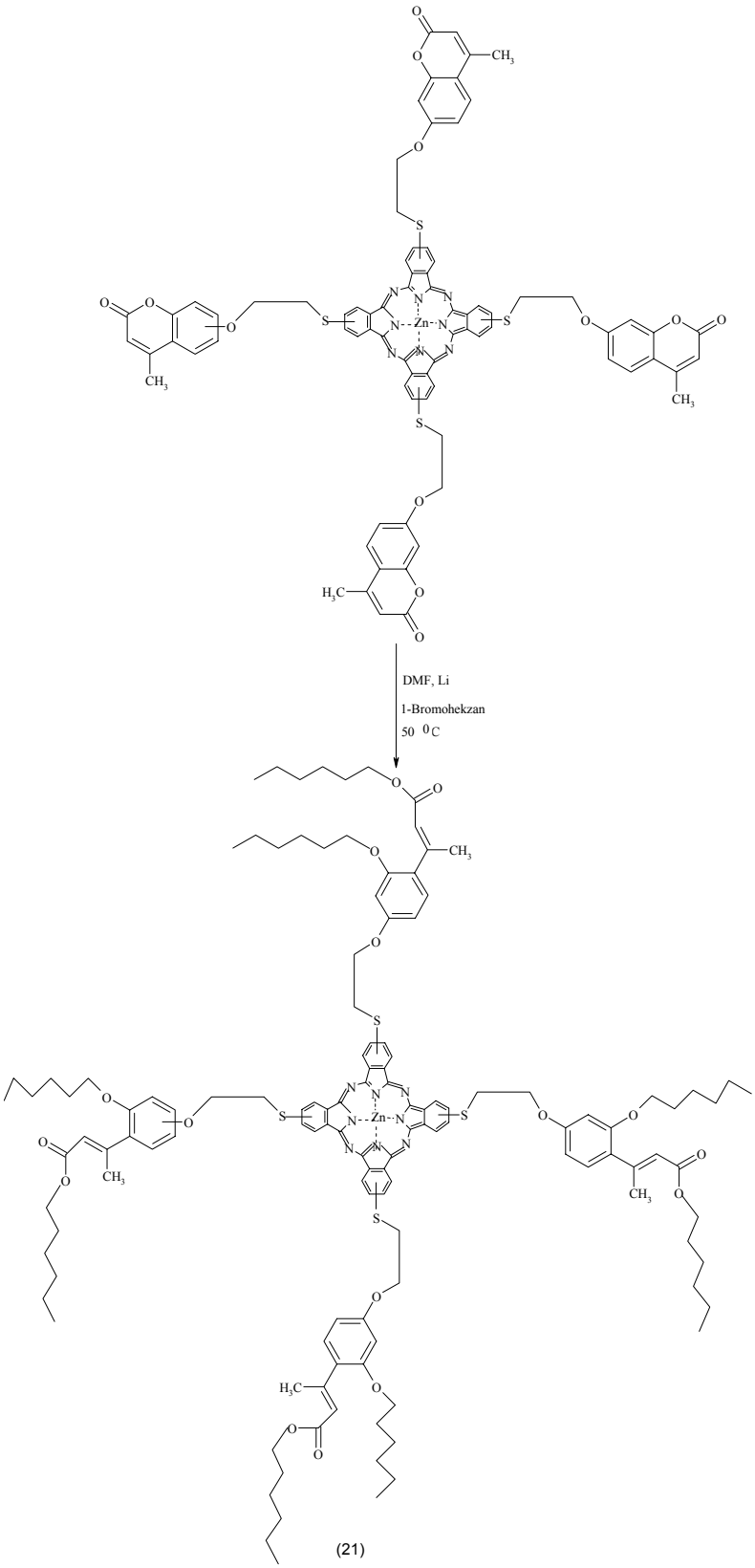
Şekil III.106 Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko Sentezi

III.1.56 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko (21)

50 ml'lik balona 0.05g (0.033 mmol) 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-yloksi)etiltiyo)ftalonitril türevi Zn metalli ftalosiyaninden konur, üzerine 10 ml kuru DMF ilave edilerek çözünmesi sağlanır; daha sonra üzerine 15 ml hekzanol ve metalik lityum (0.0099g, 0.33 mmol) eklenerek geri soğutucu altında 4 saat refluks edilir, 4 saat sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 1-bromhekzan (0,1 ml) ilave edilir ve reaksiyon vakum altında 50 ^{0}C de 2 gün karıştırılır. 2. gün sonunda ürün buzlu suya dökülür, bazik ortamı nötralleştirmek için ortama PH'ı 5 olana kadar HCl ilave edilir. Çöken ürün santrifüj edilerek ayrılır, saf suyla yıkanır, içindeki safsızlıklar ise ürünü EtOH, MeOH, etil asetat, aseton, asetonitril ve su ile yıkamak suretiyle uzaklaştırılır. Desikatörde kurumaya bırakılır. Renk: Yeşil, E.N. : >300 ^{0}C, Verim: 0.028g (%39), Çözünürlük: $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO, Ma: 2192g/mol; IR γ_{max} (cm^{-1}): 3061 (aril CH), 2915-2956 (alkil CH), 2839 (alkil CH) 1700 (C=O), 1592 (C=C), 1240 (Ar–O–C); UV-vis (DMF, 1.10^{-5}M) λ_{max} (log ε) (nm): 688 (4.51), 364 (4.20).



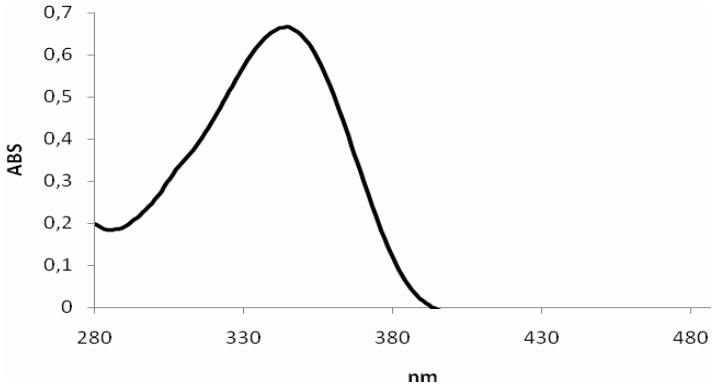
Şekil III.107 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



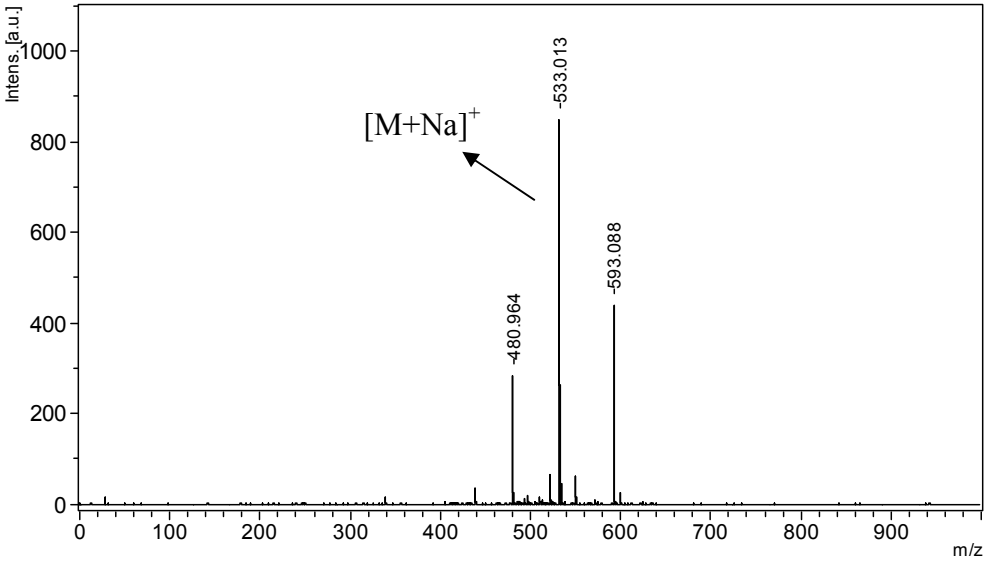
Şekil III.108 2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko Sentezi

III.1.57 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (22)

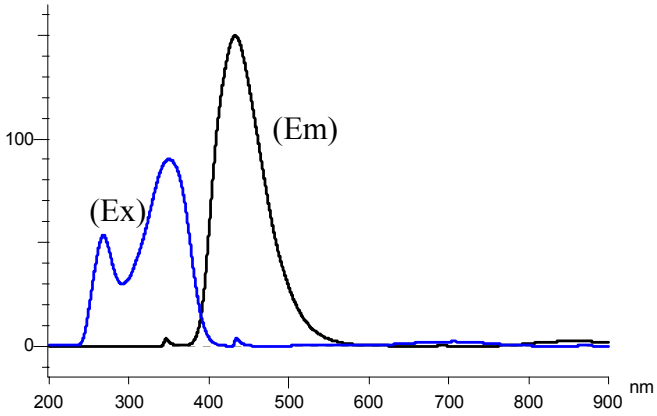
7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol), trietilenglikolditosilat (1.1579 g, 2.52 mmol) ve sodyum karbonat (0.5354 g, 5.05 mmol) asetonitril içinde (100 ml), N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve asetonitril rotada buharlaştırıldı. Kalan ürün kloroformda çözüldü ve önce %5'lik HCl, sonra nötralleşene kadar su ile ekstrakte edildi. Kloroform rotaevaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.2275 g (%17.66), E.N.: 208°C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3070-3055 (Ar-CH), 2955-2870 (alifatik CH), 2227(-CN), 1728 (lakton C=O), 1600-1454 (C=C), 1298 (Ar-O-Ar), 1246-1176 (C-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H: 7.85 (s, 1H, lakton 4-H), 7.83 (bd, 2H, Ar-H), 7.78 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (bd, 1H, Ar-H), 7.35 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 4.46 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 4.29 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 4.03 (t, J=6 Hz, 2H, -$OCCH_2$), 3.90 (t, J=6 Hz, 2H, -$OCCH_2$), 3.87 (m, 4H, -$OCCO(CH_2)_2$). MS (MALDI-TOF) m/z: 533 $[M+Na]^+$. UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm) (log ε): 341 (3.82). Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 433, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 268, 350 (5 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=92.



Şekil III.109 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



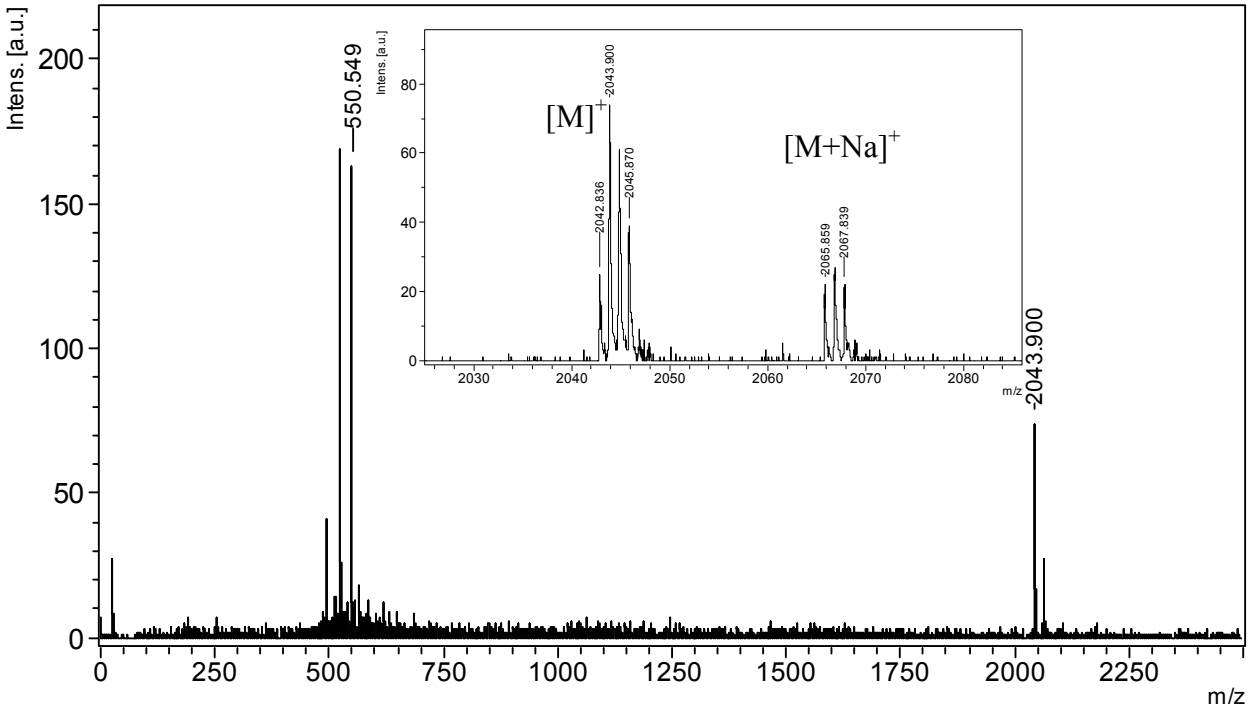
Şekil III.110 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



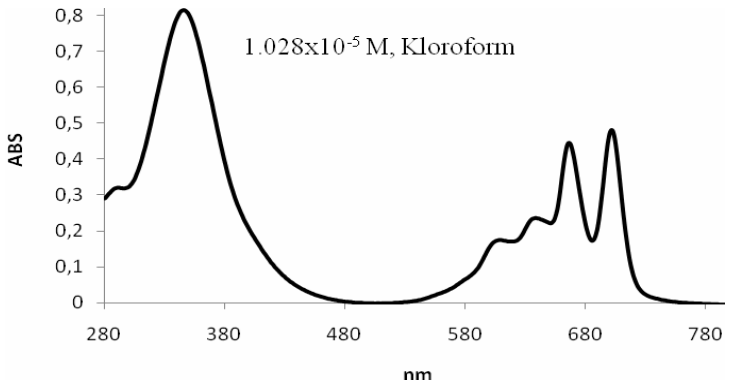
Şekil III.111 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.58 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (22a)

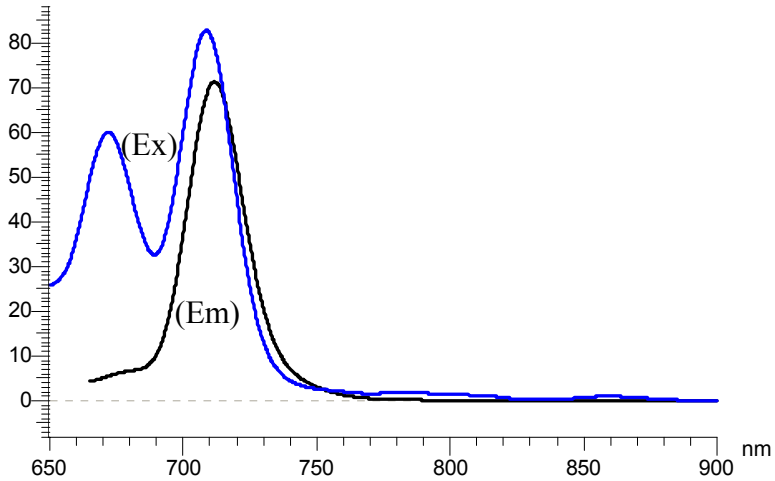
7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.196 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 48 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim:0.0376g (%37.56), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3292 (-NH), 3082-3046 (Ar-CH), 2928-2864 (alifatik CH), 1719 (C=O), 1604 (C=C), 1510-1464 (Ar C=C), 1296-1238 (Ar-O-Ar), 1124-1080 (Ar-O-C). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2042 $[M]^+$, 2043 $[M+1]^+$, 2044 $[M+2]^+$, 2045 $[M+3]^+$, 2065 $[M+Na]^+$. UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm) (log ε): 341 (4.89), 599 (4.15), 631 (4.31), 665 (4.63), 700 (4.65) . Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 711, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 672, 709 (10 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=11.



Şekil III.112 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



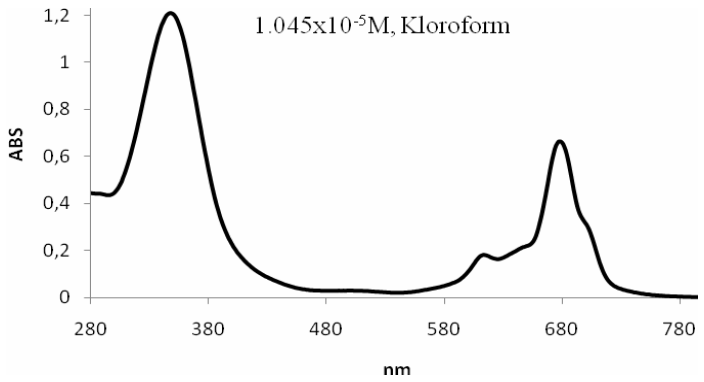
Şekil III.113 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin UV-VIS Spektrumu



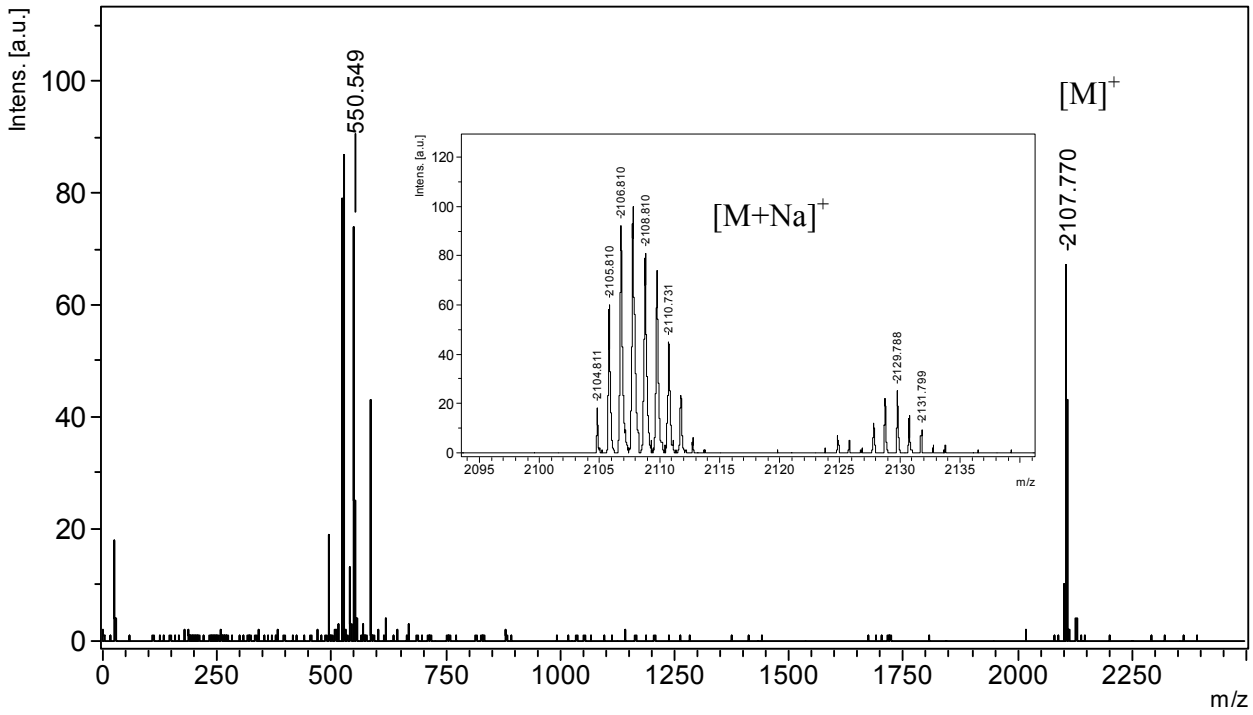
Şekil III.114 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin Floresans Spektrumu

III.1.59 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (22b)

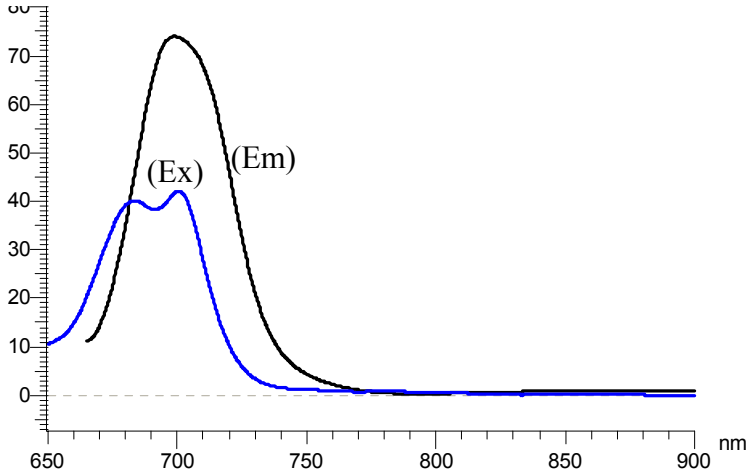
7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.050 g, 0,098 mmol), $Zn(AcO)_2.2H_2O$ (0.0054 g, 0,0245 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1,5ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.0434 (%84.12), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3059-300 (Ar-CH), 2914-2860 (alifatik CH), 1717 (C=O), 1602 (C=C), 1508-1464 (Ar C=C), 1294-1234 (Ar-O-Ar), 1122-1080 (Ar-O-C). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2105 $[M]^+$, 2106 $[M+1]^+$, 2107 $[M+2]^+$, 2108 $[M+3]^+$,2109 $[M+4]^+$, 2128 $[M+Na]^+$. UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max} (nm) (log ε): 343 (5.06), 607 (4.17), 674 (4.78) . Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 699, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 683, 700 (10 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=25.



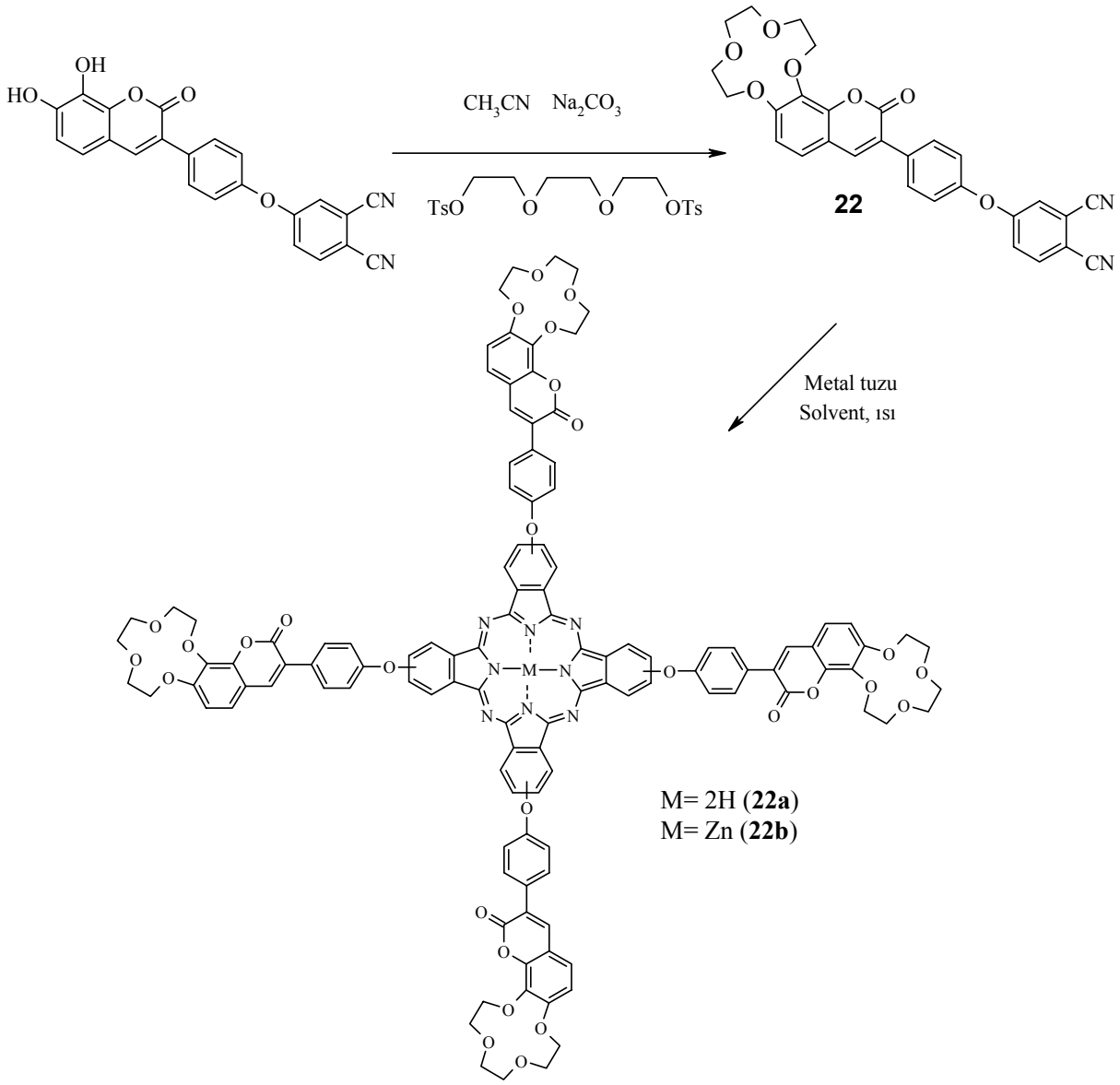
Şekil III.115 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko UV-VIS Spektrumu



Şekil III.116 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



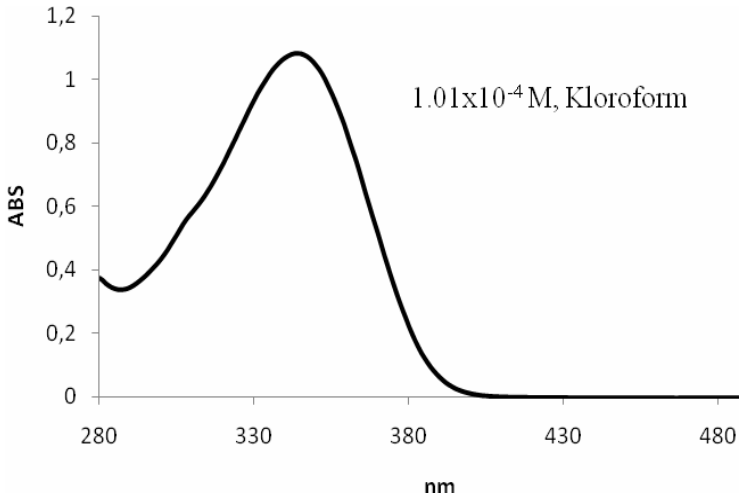
Şekil III.117 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Floresans Spektrumu



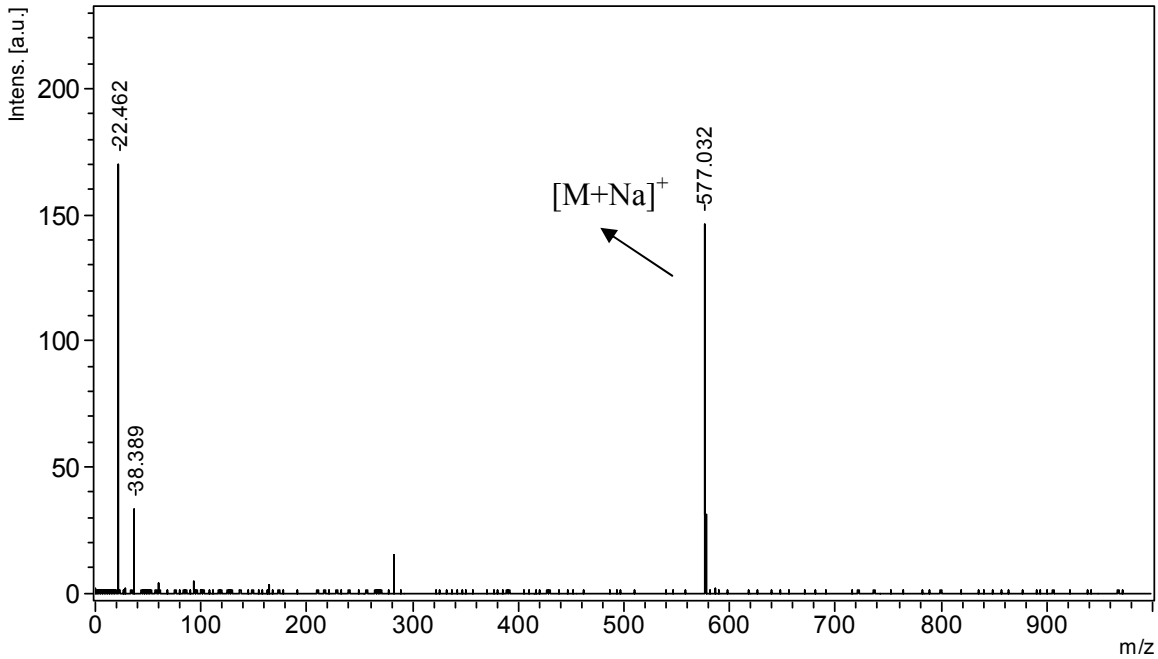
Şekil III.118 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin , 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin ve 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko Sentezi

III.1.60 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (23)

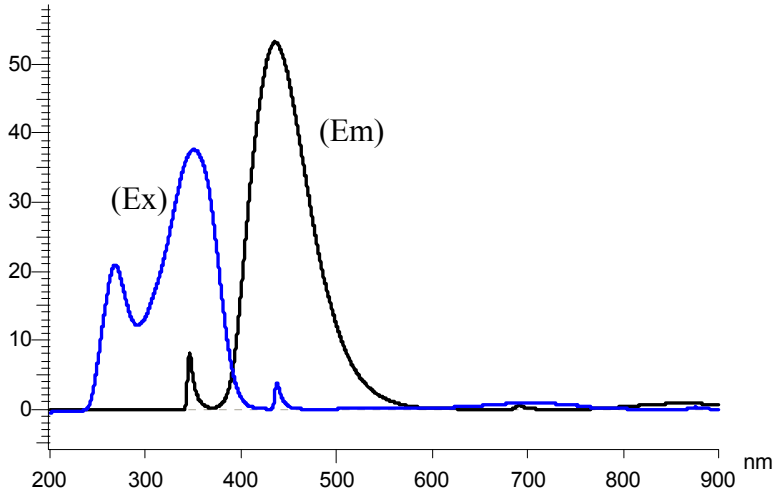
7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (1.00 g, 2.52 mmol), tetraetilenglikolditosilat (1.2691 g, 2.52 mmol) ve sodyum karbonat (0.5354 g, 5.05 mmol) asetonitril içinde (100 ml), N_2 atmosferinde, 80-90^{0}C'de, 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve asetonitril rotada buharlaştırıldı. Kalan ürün kloroformda çözüldü ve önce %5'lik HCl, sonra nötralleşene kadar su ile ekstrakte edildi. Kloroform rotaevaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün silikajel kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0.5086 g (%36.35), FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3085-3050 (Ar-CH), 2950-2885 (alifatik CH), 2225(-CN), 1720 (lakton C=O), 1605-1450 (C=C), 1295 (Ar-O-Ar), 1245-1184 (C-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ_H: 7.85 (s, 1H, lakton 4-H), 7.82 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d, J=2 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (dd, J=8 ve 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.27 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, J=8 ve 2 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H), 4.44 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 4.29 (t, J=6 Hz, 2H, -OCH_2), 4.04-4.01 (m, 4H, -$OC(CH_2)_2$), 3.83-3.78 (m, 8H, -$OCCO(CH_2)_2O(CH_2)_2$). UV-vis (Kloroform) λ_{max} (nm) (log ε): 341 (4.03). MS (MALDI-TOF) m/z: 577.03 $[M+Na]^+$. Floresans: (EM) (1.10^{-5}M) λ_{em}: 436, (EX) (1.10^{-6}M) λ_{ex}: 351 (5 slitt) ($CHCl_3$), Δ_{Stokes}: Δ_{Em}-Δ_{Qmax}=95.



Şekil III.119 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin UV-VIS Spektrumu



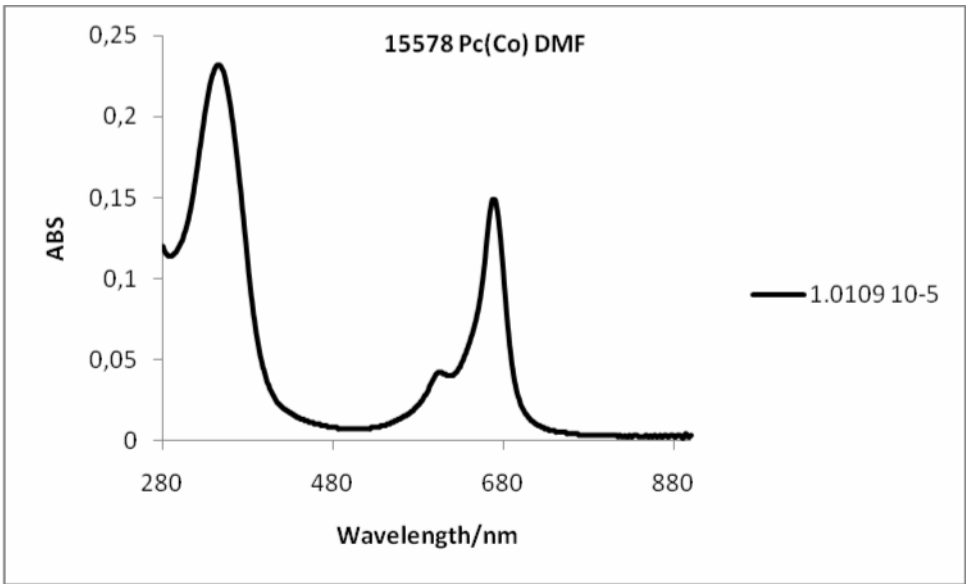
Şekil III.120 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin MS MALDI-TOF Kütle Spektrumu



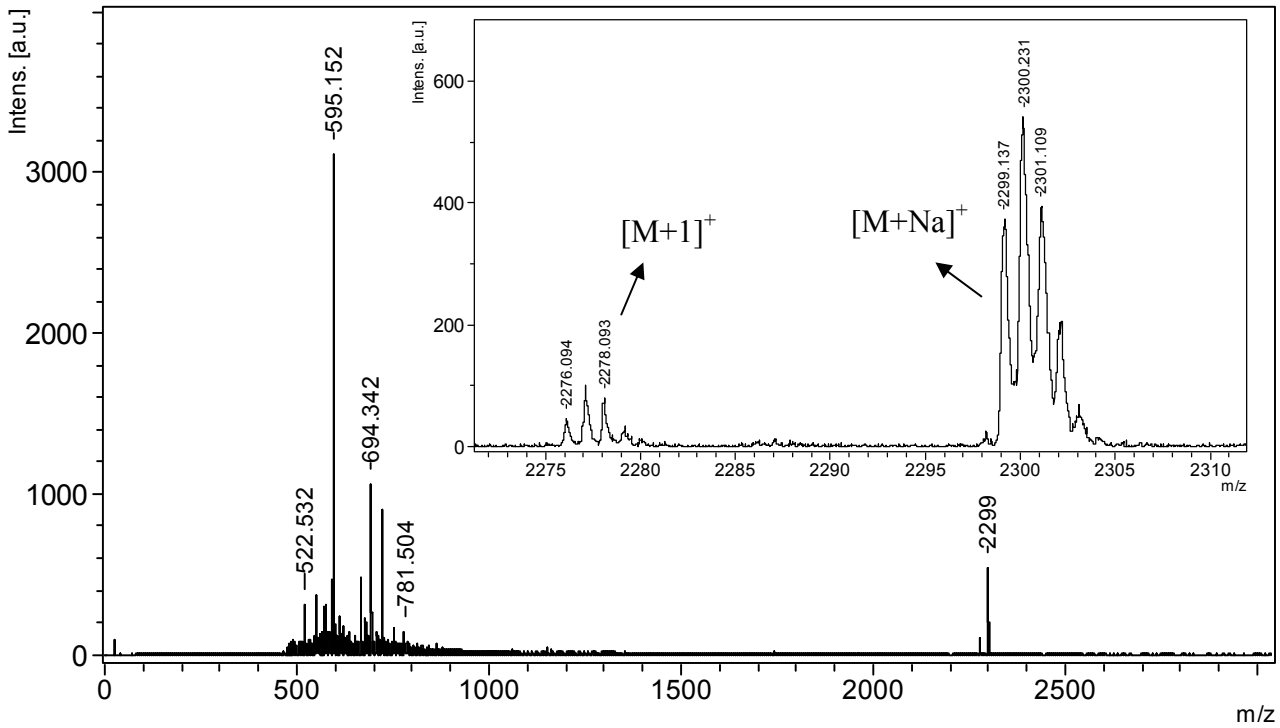
Şekil III.121 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin Floresans Spektrumu

III.1.61 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (23a)

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0.181 mmol), $Co(AcO)_2.4H_2O$ (0.0112 g, 0,0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1.5 ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim:0.0629g (%61.27), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3085-3050 (Ar-CH), 2958-2874 (alifatik CH), 1720 (C=O), 1601 (C=C), 1512-1465 (Ar C=C), 1295-1240 (Ar-O-Ar), 1120-1040 (Ar-O-C). UV-vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ε): 339 (4.349), 596 (3.552), 665 (4.154). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2276 $[M+1]^+$, 2277 $[M+2]^+$, 2278 $[M+3]^+$, 2299 $[M+Na+1]^+$, 2300 $[M+Na+2]^+$.



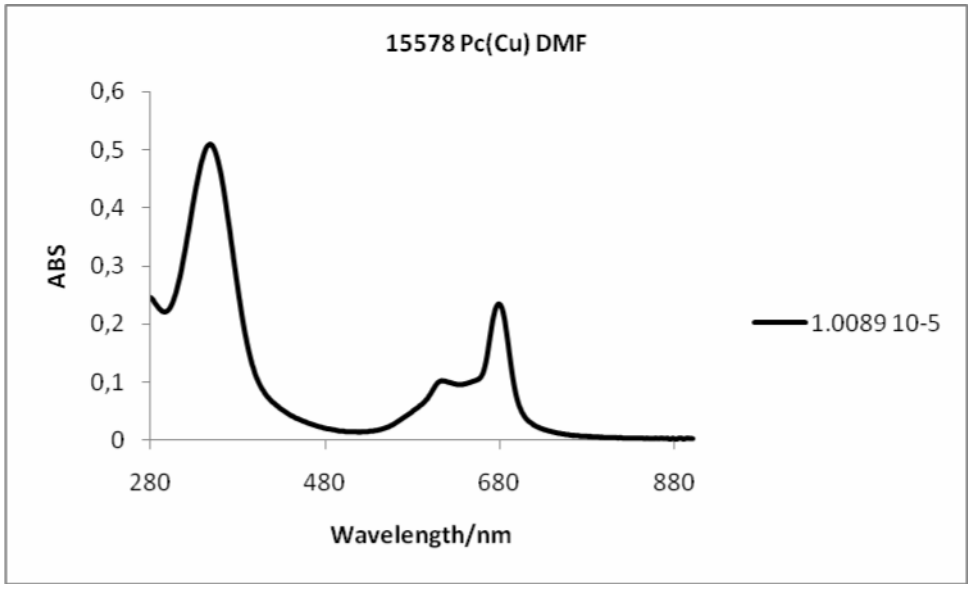
Şekil III.122 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt UV-VIS Spektrumu



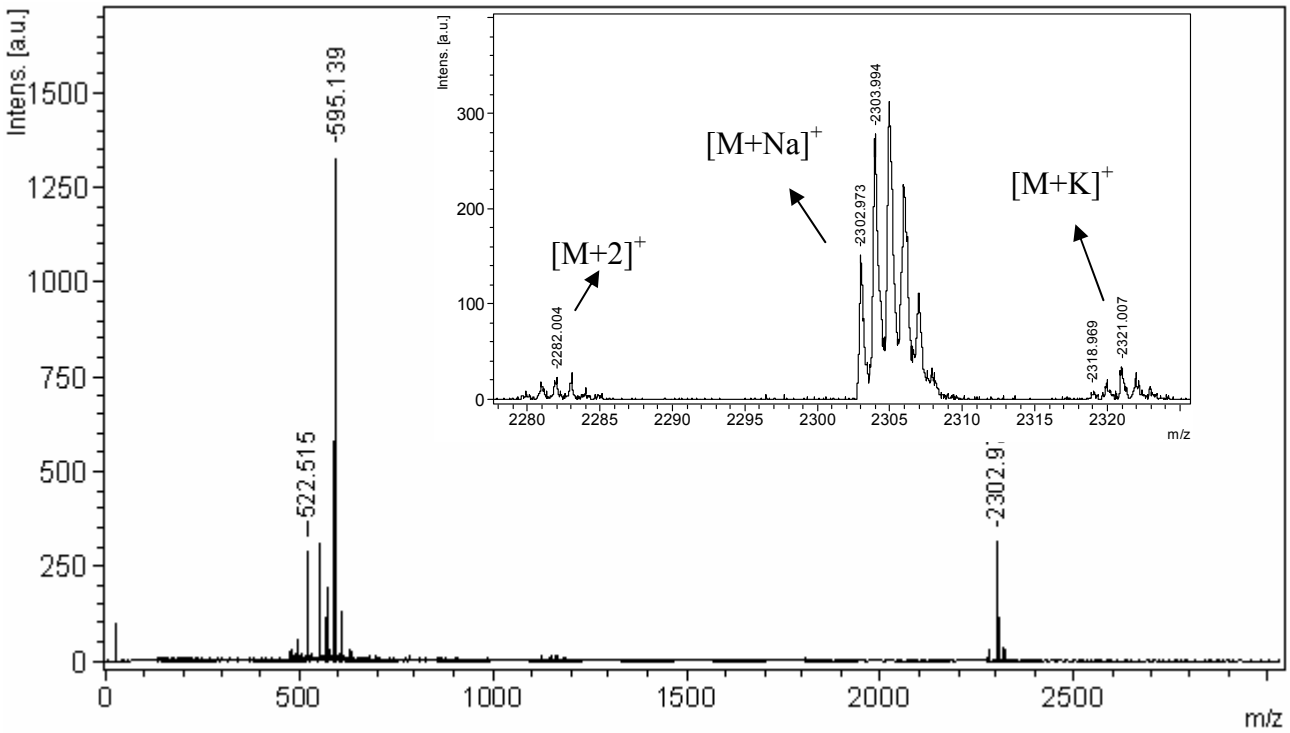
Şekil III.123 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt MS MALDI-TOF Spektrumu

III.1.62 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (23b)

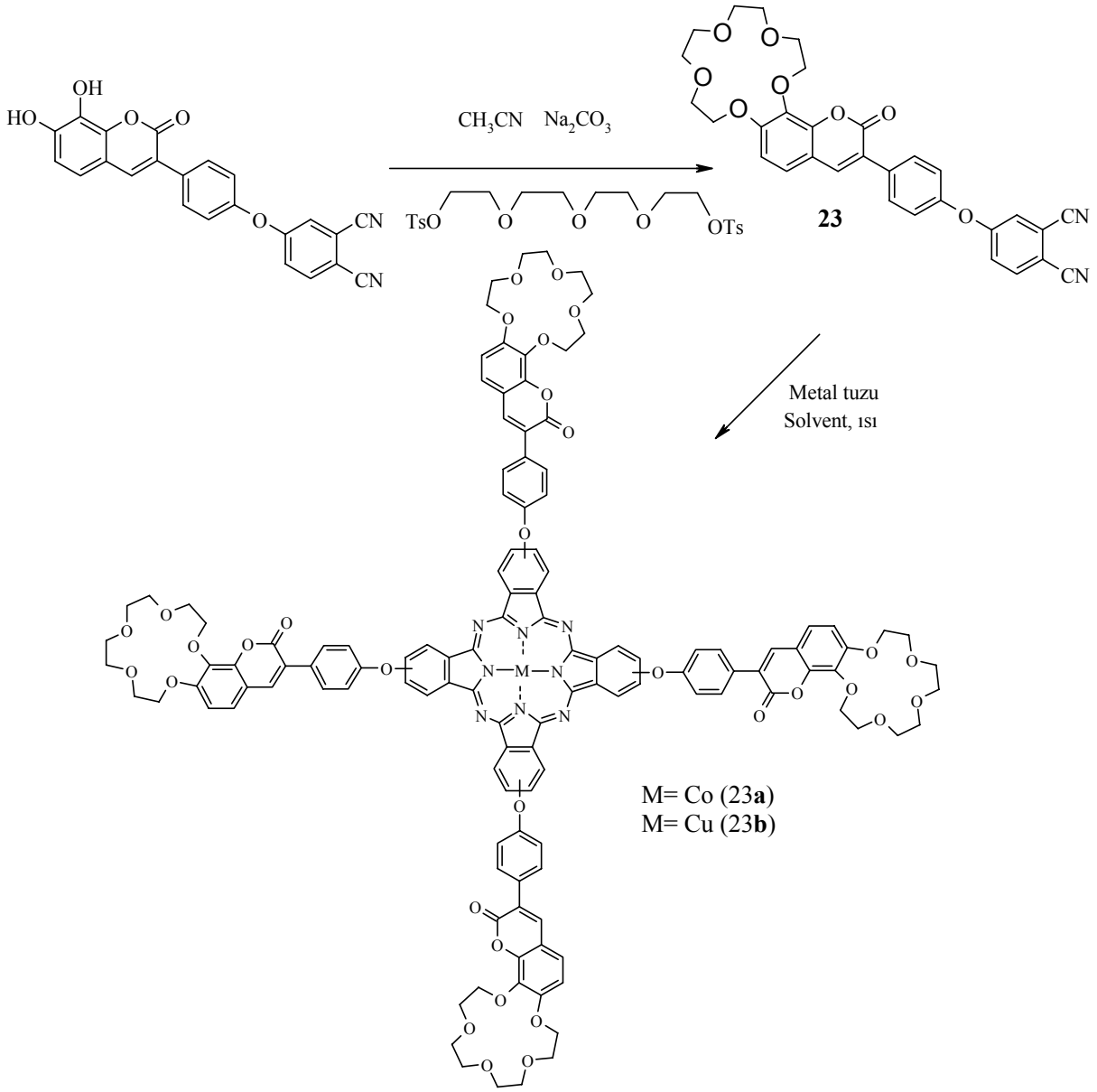
7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (0.100 g, 0,181 mmol), $Cu(AcO)_2$ (0.0082 g, 0,0451 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (1,5ml) karışımı sızdırmaz bir cam tüpte, azot atmosferinde, 150°C'de, 24 saat, magnetik karıştırıcı kullanılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine metanol ilavesiyle yeşil renkli ftalosiyanin çöktü. Elde edilen ürün su, metanol, asetonitril, etanol, etil asetat, aseton ve eterle yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.0625 (%60.75), E.N.: >300^{0}C, FT-IR (KBr), ν_{max}/(cm^{-1}): 3080-3065 (Ar-CH), 2960-2848 (alifatik CH), 1722 (C=O), 1601 (C=C), 1510-1445 (Ar C=C), 1295-1238 (Ar-O-Ar), 1120-1040 (Ar-O-C). UV-vis (DMF) λ_{max} (nm) (log ε): 341 (4.689), 603 (3.936), 673 (4.335). MS (MALDI-TOF, 2,5-Dihidroksibenzoik asit matriks) m/z: 2281 $[M+2]^+$, 2282 $[M+3]^+$, 2283 $[M+4]^+$, 2303 $[M+Na]^+$, 2304 $[M+Na+1]^+$, 2319 $[M+K]^+$, 2320 $[M+K+1]^+$.



Şekil III.124 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır UV-VIS Spektrumu



Şekil III.125 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır MS MALDI-TOF Spektrumu



Şekil III.126 7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt ve 2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır Sentezi

BULGULAR, SONUÇ/TARTIŞMA

4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril **(1)**, 7-merkapto-4-metilkumarin ve 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyonundan sentezlenmiştir. IR spektrumunda 2218 cm^{-1} de gözlenen nitril piki, 1728 cm^{-1} deki karbonil piki ve 1600 cm^{-1} deki C=C bağa ait pik yapının doğruluğunu desteklemektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda ise 7.39, 7.26, 7.34, 7.69 ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.39 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.48 ppm de ise metil grubuna ait protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 325 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 508 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyanin (**1a**) 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril'in N,N-dimetilaminoetanol içinde 160 ^{0}C deki reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Bileşiğin IR spektrumunda 2218 cm^{-1} de nitril bandına benzer bir pikin olmayışı ve 3290 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanine ait NH bandının varlığı yapının doğruluğa işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda ise 702 ve 667 nm de gözlenen ikiye yarılmış Q-bandının varlığı metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir durumdur.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato çinko (**1b**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ün hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1600 cm^{-1} de C=C 3058 cm^{-1} de aromatik C-H 2923-2958 cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 693 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir. MS MALDI TOF kütle spektrumunda ise 2097 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato bakır (**1c**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $Cu(CH_3COO)_2$ 'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1600 cm^{-1} de C=C, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2931-2858 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 724 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato nikel (**1d**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $NiCl_2.6H_2O$'ün hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1600 cm^{-1} de C=C, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2931-2858 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 720 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- iltiyo)ftalosiyaninato kobalt (**1e**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-iltiyo)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın kinolin içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1718 cm-1 de C=O, 1595 cm-1 de C=C, 3066 cm-1 de aromatik C-H, 2977 cm-1 de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 683 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

4,5-Bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril (**2**), 7-hidroksi-4-metilkumarin ve 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen'in DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan sentezlenmiştir. IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen nitril piki, 1724 cm^{-1} deki karbonil piki ve 1620 cm^{-1} deki C=C bağa ait pik yapının doğruluğunu desteklemektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda ise 7.98, 7.23, 7.08, 7.16 ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.30 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.42 ppm de ise metil grubuna ait protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 318 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 476 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalosiyanin (**2a**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ylokso)ftalonitril'in N,N-dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de nitril bandına benzer bir pikin olmayışı ve 3282 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanine ait NH bandının varlığı yapının doğruluğa işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda ise 697 ve 667 nm de gözlenen ikiye yarılmış Q-bandının varlığı metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir durumdur.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato çinko (**2b**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1608 cm^{-1} de C=C 3074 cm^{-1} de aromatik C-H 2923-2958 cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 672 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir. MS MALDI

TOF kütle spektrumunda ise 1969 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato bakır (**2c**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $Cu(CH_3COO)_2$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1604 cm^{-1} de C=C, 3074 cm^{-1} de aromatik C-H, 2939-2866 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 677 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato nikel (**2d**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $NiCl_2.6H_2O$'ün hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1724 cm^{-1} de C=O, 1612 cm^{-1} de C=C, 3066 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923-2866 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7- ilokso)ftalosiyaninato kobalt (**2e**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2H-kromen-7-ilokso)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın kinolin içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1720 cm-1 de C=O, 1604 cm-1 de C=C, 3058 cm-1 de aromatik C-H, 2923 cm-1 de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 686 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril (**3**), 4-(2-Kloro etiltiyo)ftalonitril ve 7-hidroksi-4-metilkumarin'in DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm-1 deki nitril bandının varlığı 1708 cm-1 deki C=O ve 1600 cm-1 deki C=C bantlarının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda ise 7.55, 7.65, 6.53, 6.49, 5.82, 5.79 ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.23 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.42 ppm de ise metil grubuna ait protonla ile 4.06 ppm ve 1.45 ppm deki alifatik protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 325 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 362 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin (**3a**), 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril'in N,N-dimetilaminoetanol içinde 160 ^{0}C de ki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de nitril bandına benzer bir pikin olmayışı ve 3282 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanine ait NH bandının varlığı yapının doğruluğa işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de gözlenen tekli Q-bandının varlığı yüksek oranda agregasyon içeren metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir durumdur.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko (**3b**), 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1700 cm^{-1} de C=O, 1593 cm^{-1} de C=C 3058 cm^{-1} de aromatik C-H 2916-2958 cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 683 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir. MS MALDI TOF kütle spektrumunda ise 1513 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt (**3c**), 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- ilokso)etiltiyo)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1704 cm^{-1} de C=O, 1604 cm^{-1} de C=C, 3055 cm^{-1} de aromatik C-H, 2931-2858 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 681 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7- iltiyo)etoksi)ftalonitril (**4**), 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril ve 7-merkapto-4-metilkumarin'in DMSO içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm-1 deki nitril bandının varlığı 1716 cm^{-1} deki C=O ve 1593 cm^{-1} deki C=C bantlarının varlığı yapının

doğruluğunu desteklemektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda ise 8.20, 8.02, 8.04, 7.80, 7.68, 7.47 ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.46 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.42 ppm de ise metil grubuna ait protonlar ile 4.06 ppm ve 2.42 ppm deki alifatik protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 325 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 362 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi))ftalosiyanin (**4a**), 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril'in N,N-dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de nitril bandına benzer bir pikin olmayışı ve 3276 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanine ait NH bandının varlığı yapının doğruluğa işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda ise 712 nm ve 682 nm de gözlenen ikiye yarılmış Q-bandının varlığı metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir durumdur.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko (**4b**), 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1716 cm^{-1} de C=O, 1600 cm^{-1} de C=C 3051 cm^{-1} de aromatik C-H 2931cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 680 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir. MS MALDI TOF kütle spektrumunda ise 1513 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt (**4c**), 4-(2-kloroetoksi)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1712 cm^{-1} de C=O, 1604 cm^{-1} de C=C, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923-2858 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 684 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (**5**), 4-nitroftalonitril ve 4-hidroksifenilasetik asit'in DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda gözlenen 3500 cm^{-1}'de gözlenen karboksilik asit –OH, 2231 cm^{-1}'deki nitril piki ve 1703 cm^{-1}'deki karbonil bandı yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 12.36 ppm'de karboksilik asit protonu, 7.15-8.09 ppm aralığında aromatik protonlar, 3.63 ppm'de $–CH_2$ protonuna ait proton singlet olarak tespit edilmiştir. MALDI-TOF Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 278 $[M]^+$'de görülmüştür.

6-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**6**), p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve 2,5-dihidroksibenzaldehitin asetik anhidrit içindeki Perkin Reaksiyonuyla elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 3440 cm^{-1}'de –OH bandı, 2229 cm^{-1}'de nitril,1709 cm^{-1}'de lakton halkasının karbonil grubu ve 1626 cm^{-1}'de –C=C- bağları karakteristik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 9.82 ppm'de –OH protonu, 8.28 ppm'de kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton, 7.10-8.18 ppm aralığında aromatik protonlar tespit edilmiştir. UV-VIS spektrumunda 326 ve 380 nm'de bandlar görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 380 $[M]^+$'de görülmüştür.

6-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**7**), 6-hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve 1-bromohekzanın DMF içindeki sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2962-2858 cm^{-1}'de, nitril grubu 2226 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1701 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1607 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 7.88 ppm'de, aromatik protonlar 7.03-7.85 ppm aralığında tespit edilmiştir. Hekzil grubunun oksijene bağlı $-CH_2$ protonları 4.04 ppm'de triplet, $-OC(CH_2)_4-$ protonları 1.40-1.85 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki $–CH_3$ protonları 0.96 ppm'de triplet olarak görülmüştür. UV-VIS spektrumunda 308 ve 362 nm'de bandlar görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 464 $[M]^+$'de görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (**7a**), 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-

disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde 2 gün reflüks edilmesi ile hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninlerin göbeğindeki –NH grubu 3283 cm^{-1}'de, karbonil grubu 1713 cm^{-1}'de görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 636 ve 684 nm'de, B bandı 327 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 1859 $[M+H]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (**7b**), 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(AcO)_2.2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 685 nm'de, B bandı 355 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 1922 $[M+H]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2.9.16.23-Tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (**7c**), 6-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 669 nm'de, B bandı 327 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (**8**), 2,9,16,23-tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 3298 cm^{-1}'de metalsiz ftalosiyanin –NH bandı, 2916-2851 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1709 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 677 ve 704 nm'de, B bandı 337 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,5-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (**9**), 2,9,16,23-tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 2932-2866 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1709 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 684 nm'de, B bandı 356 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2665 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

8-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**10**), p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve 2,3-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içinde ki Perkin reaksiyonundan hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 3387 cm^{-1}'de –OH bandı, 2237 cm^{-1}'de nitril,1709 cm^{-1}'de lakton halkasının karbonil grubu ve 1616 cm^{-1}'de –C=C- bağları karakteristik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 10.41 ppm'de –OH protonu, 8.41 ppm'de kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton, 7.26-8.27 ppm aralığında aromatik protonlar tespit edilmiştir. UV-VIS spektrumunda 326 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 380 $[M]^+$'de görülmüştür.

8-Hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**11**), 8-hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin DMF içinde 1-bromohekzan ile sübstitüsyonundan hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2939-2851 cm^{-1}'de, nitril grubu 2230 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1720 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1605 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 7.88 ppm'de, aromatik protonlar 7.17-7.88 ppm aralığında tespit edilmiştir. Hekzil grubunun oksijene bağlı $-CH_2$ protonları 4.18 ppm'de triplet, $-OC(CH_2)_4-$ protonları 1.40-1.93 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki $–CH_3$ protonları 0.96 ppm'de triplet olarak görülmüştür. UV-VIS spektrumunda 320 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 464 $[M]^+$'de görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (**11a**), 8-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde 2 gün reflüks edilmesi ile hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninlerin göbeğindeki –NH grubu 3298 cm^{-1}'de, karbonil grubu 1709 cm^{-1}'de görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 638 ve 684 nm'de, B bandı 332 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 1858 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (**11b**), 8-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(AcO)_2.2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 683 nm'de, B bandı 337 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 1921 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (**11c**), 8-hekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 669 nm'de, B bandı 335 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyanin (**12**), 2,9,16,23-tetrakis[8-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 3290 cm^{-1}'de metalsiz ftalosiyanin –NH bandı, 2932-2866 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1720 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 680 ve 704 nm'de, B bandı 330 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis[(E)-hekzil-3-(2,3-bis(hekziloksi)fenil-2-(4-oksifenil)akrilat]ftalosiyaninato çinko (**13**), 2,9,16,23-tetrakis[6-hekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 2932-2858 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1720 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 682 nm'de, B bandı 349 nm'de tespit edilmiştir.

7-Hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**14**), p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içinde ki Perkin reaksiyonundan hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 3246 cm^{-1}'de –OH bandı, 2224 cm^{-1}'de nitril,1674 cm^{-1}'de lakton halkasının karbonil grubu ve 1626 cm^{-1}'de –C=C- bağları karakteristik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 10.60 ppm'de –OH protonu, 8.18 ppm'de kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton, 6.74-8.09 ppm aralığında aromatik protonlar tespit edilmiştir. UV-VIS spektrumunda 347 nm'de band görülmüştür.

7-Oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**15**), 7-hidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin DMF içinde 1-bromooktan ile sübstitüsyonundan hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2934-2866 cm^{-1}'de, nitril grubu 2232 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1711 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1607 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 8.26 ppm'de, aromatik protonlar 6.99-8.13 ppm aralığında tespit edilmiştir. Oktil grubunun oksijene bağlı $-CH_2$ protonları 4.10 ppm'de triplet, $-OC(CH_2)_6-$ protonları 1.24-1.74 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki $–CH_3$ protonları 0.87 ppm'de triplet olarak görülmüştür. UV-VIS spektrumunda 347 nm'de band görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (**15a**), 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-

disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde 2 gün reflüks edilmesi ile hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninlerin göbeğindeki –NH grubu 3298 cm^{-1}'de, karbonil grubu 1726 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 8.20 ppm'de, aromatik protonlar 6.78-7.77 ppm aralığında tespit edilmiştir. Oktil grubunun oksijene bağlı -CH_2 protonları 3.95 ppm'de triplet, -$OC(CH_2)_6$- protonları 1.21-1.73 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki –CH_3 protonları 0.87 ppm'de triplet olarak görülmüştür. $CDCl_3$'de alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 667 ve 702 nm'de, B bandı 347 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 1970 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (**15b**), 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(AcO)_2.2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 8.20 ppm'de, aromatik protonlar 6.10-7.42 ppm aralığında tespit edilmiştir. Oktil grubunun oksijene bağlı -CH_2 protonları 3.82 ppm'de triplet, -$OC(CH_2)_6$- protonları 1.21-1.73 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki –CH_3 protonları 0.83 ppm'de triplet olarak görülmüştür. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 683 nm'de, B bandı 353 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2033 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (**15c**), 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 673 nm'de, B bandı 339 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2027 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato nikel (**15d**), 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $NiCl_2.6H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 673 nm'de, B bandı 347 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis[7-oktiloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (**15e**), 7-oktiloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve CuCl tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 680 nm'de, B bandı 346 nm'de tespit edilmiştir.

4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril (**16**), 4,5-Bis(2-kloroetiltiyo)ftalonitril ve 7-hidroksi-4-metilkumarin'in DMF içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm-1 deki nitril bandının varlığı 1666 cm-1 deki C=O ve 1593 cm-1 deki C=C bantlarının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir. ^1H-NMR spektrumunda ise 7.72, 7.55, 7.47, 6.46, ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.23 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.39 ppm de ise metil grubuna ait protonla ile 4.06 ppm ve 2.94 ppm deki alifatik protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 323 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 596 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo))ftalosiyanin (**16a**), 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril'in N-N,dimetilaminoetanol içindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de nitril bandına benzer bir pikin

olmayışı ve 3282 cm^{-1} de metalsiz ftalosiyanine ait NH bandının varlığı yapının doğruluğa işaret etmektedir**.** UV-VIS spektrumunda ise 679 nm ve 632 nm de gözlenen ikiye yarılmış Q-bandının varlığı metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik bir durumdur.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato çinko (**16b**), 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2$'ın N-N,dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1707 cm^{-1} de C=O, 1587 cm^{-1} de C=C, 3051 cm^{-1} de aromatik C-H 2926-2854cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 696 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir. MS MALDI TOF kütle spektrumunda ise 2450 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)) ftalosiyaninato kobalt (**16c**), 4,5-Bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)etiltiyo)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın N-N,dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1707 cm^{-1} de C=O, 1585 cm^{-1} de C=C, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H, 2923-2858 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 686 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)ftalonitril (**17**), 4,5-bis(2-kloroetoksi)ftalonitril ve 7-merkapto-4-metilkumarin'in DMF içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 2225 cm^{-1} deki nitril bandının varlığı 1666 cm^{-1} deki C=O ve 1593 cm^{-1} deki C=C bantlarının varlığı yapının doğruluğunu desteklemektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda ise 7.85, 7.77, 7.38, 7.55, 6.46, ppm de aromatik yapıdaki protonlar; 6.23 ppm de kumarin lakton halkasının 3-pozisyonundaki proton, 2.39 ppm de ise metil grubuna ait protonla ile 4.18 ppm ve 3.18 ppm deki alifatik protonların varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. DMF içinde alınan UV-VIS spektrumunda ise 343 nm de tek bir bant gözlenmiştir. MS MALDI TOF spektrumunda ise 596 de gözlenen moleküler iyon piki yapının doğruluğuna işaret etmektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato çinko (**17a**), 4,5-bis(2-kloroetoksi)ftalonitril ve $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın (219g/mol) hekzanol ve DBU içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1716 cm^{-1} de C=O, 1587 cm^{-1} de C=C, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H 2926-2854cm^{-1} de ise alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 678 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

2,9,16,23-Tetrakis(4,5-bis(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltiyo)etoksi)) ftalosiyaninato kobalt (**17b**), 4,5-bis(2-kloroetoksi)ftalonitril ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (249g/mol)'ın N,N-dimetilaminoetanol içindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 1716 cm^{-1} de C=O, 1585 cm^{-1} de C=C, 3068 cm^{-1} de aromatik C-H, 2926 cm^{-1} de alifatik C-H bantları gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda ise 665 nm de metalli ftalosiyaninler için karakteristik tek bir Q-bandının gözlenmesi yapının doğrulunu desteklemektedir.

7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**18**), p-[(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit bileşiklerinin asetik anhidrit içinde ki Perkin reaksiyonundan hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 3499, 3267 cm^{-1}'de –OH bandı, 2237 cm^{-1}'de nitril,1678 cm^{-1}'de lakton halkasının karbonil grubu ve 1616 cm^{-1}'de –C=C- bağları karakteristik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 10.16 ve 9.54 ppm'de –OH protonları, 8.22 ppm'de kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton, 6.89-8.17 ppm aralığında aromatik protonlar tespit edilmiştir. UV-VIS spektrumunda 356 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 396 $[M]^+$'de görülmüştür.

7,8-Dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**19**), 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin DMF içinde 1-bromohekzan ile sübstitüsyonundan hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2924-2858 cm^{-1}'de, nitril grubu 2230 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1713 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1605 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 8.77 ppm'de, aromatik protonlar 6.89-7.80 ppm aralığında

tespit edilmiştir. Hekzil grubunun oksijene bağlı -CH_2 protonları 4.16 ve 4.09 ppm'de triplet, -$OC(CH_2)_4$- protonları 1.30-1.80 ppm aralığında multiplet ve zincirin ucundaki –CH_3 protonları 0.92 ve 0.91 ppm'de triplet olarak görülmüştür. UV-VIS spektrumunda 347 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 564 $[M]^+$'de görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (**19a**), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde 2 gün reflüks edilmesi ile hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninlerin göbeğindeki –NH grubu 3283 cm^{-1}'de, karbonil grubu 1720 cm^{-1}'de görülmüştür. THF'de alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 671 ve 704 nm'de, B bandı 348 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2259 $[M+1]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (**19b**), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Zn(AcO)_2.2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. THF'de alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 678 nm'de, B bandı 351 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2321 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-dihekziloksi-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (**19c**), 7,8-dihekziloksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun hekzanol, DBU içinde 24 saat reflüks edilmesiyle hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. THF'de alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 667 nm'de, B bandı 344 nm'de tespit edilmiştir.

Bis-[2,9,16,23-Tetrakis[(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]ftalosiyaninato çinko (**20**), 4,5-bis(4-metil-2okso-2*H*-kromen-7-yltiyo)ftalonitril türevi Zn metalli ftalosiyanin bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 2923-2948 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1706 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMF'de alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 691 nm'de, B bandı 341 nm'de tespit edilmiştir.

2,9,16,23-Tetrakis(4-(2-[4-metil-(Z)-hekzil-3-(2-(hekziloksi)-4-merkaptofenil)but-2-enoat]etiltiyo) ftalosiyaninato çinko (**21**), 4-(2-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-yloksi)etiltiyo)ftalonitril türevi Zn metalli ftalosiyanin bileşiğinin DMF ve hekzanol içinde lityum metali ile reflüks edilmesinden sonra açığa çıkan hidroksil grubunun 1-bromohekzan ile uzatılmasıyla hazırlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda 2915-2956 cm^{-1}'de alifatik –CH bandı, 1700 cm^{-1}'de ester karbonil bandı görülmüştür. DMF'de alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 688 nm'de, B bandı 364 nm'de tespit edilmiştir.

7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**22**), 7,8-Dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, trietilenglikolditosilat ve sodyum karbonat bileşiklerinin asetonitril içinde 80-90^{0}C'de, 3 gün ısıtılmasından elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2955-2870 cm^{-1}'de, nitril grubu 2227 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1728 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1600 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 7.85 ppm'de, aromatik protonlar 6.94-7.83 ppm aralığında tespit edilmiştir. Taç eter halkasındaki alifatik etilenoksi gruplarındaki CH protonları 4.46-3.87 ppm arasında tripletler olarak görülmüşlerdir. UV-VIS spektrumunda 341 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 533 $[M+Na]^+$'de görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyanin (**22a**), 7,8-(12-Taç-4)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin bileşiğinin susuz 2-(dimetilamino)etanol içinde 2 gün reflüks edilmesi ile hazırlnamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninlerin göbeğindeki –NH grubu 3292 cm^{-1}'de, alifatik

–CH'lar 2928-2864 cm-1'de, karbonil grubu 1719 cm^{-1}'de görülmüştür. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalsiz ftalosiyanine özgü ikiye yarılmış Q bandı 665 ve 700 nm'de, B bandı 341 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2042 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(12-Taç-4)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato çinko (**22b**) ve $Zn(AcO)_2.2H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninde görülen –NH bandı dışındaki bütün bandlar aynıdır. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 674 nm'de, B bandı 343 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2105 $[M]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

7,8-(15-Taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin (**23**), 7,8-dihidroksi-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin, tetraetilenglikolditosilat ve sodyum karbonat bileşiklerinin asetonitril içinde 80-90^0C'de, 5 gün ısıtılmasından elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2950-2885 cm^{-1}'de, nitril grubu 2225 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1720 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1605 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda kumarin lakton halkasının 4 pozisyonundaki proton 7.85 ppm'de, aromatik protonlar 6.93-7.82 ppm aralığında tespit edilmiştir. Taç eter halkasındaki alifatik etilenoksi gruplarındaki CH protonları 4.44-3.78 ppm arasında tripletler olarak görülmüşlerdir. UV-VIS spektrumunda 341 nm'de band görülmüştür. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: 577 $[M+Na]^+$'de görülmüştür.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato kobalt (**23a**), 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Co(AcO)_2.4H_2O$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2958-2874 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1720 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1601 cm^{-1}'de görülmüştür. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 665 nm'de, B bandı 339 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2276 $[M+1]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

2,9,16,23-Tetrakis[7,8-(15-Taç-5)-3-(4-oksifenil)kumarin]ftalosiyaninato bakır (**23b**), 7,8-(15-taç-5)-3-[p-(3′,4′-disiyanofenoksi)fenil]kumarin ve $Cu(AcO)_2$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içinde 24 saat reflüks edilmesi ile sentezlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alkil zinciri 2960-2848 cm^{-1}'de, lakton grubuna ait karbonil piki 1722 cm^{-1}'de ve –C=C- bağları 1601 cm^{-1}'de görülmüştür. Kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda metalli ftalosiyanine özgü tekli Q bandı 673 nm'de, B bandı 341 nm'de tespit edilmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z: 2281 $[M+2]^+$'de görülmesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Yararlanılan kaynaklar;

[1] Kaholek, M.; Hrdlovic, P. : "Spectral Properties of Coumarin Derivatives Substituted at Position 3", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 108, 283-288, **(1997)**.

[2] Bose, D.S.; Rudradas, A.; Babu, M.H. : "The Indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann Reaction: A Simple and Effective Procedure for the Synthesis of 4- substituted Coumarins", *Tetrahedron Letters,* 43, 9195-9197, **(2002).**

[3] O'Kennedy, R.; Thornes, R.D. : "Coumarins Biology, Applications and Made of Action", John Wiley & Sons Ltd., England, **(1997)** 1-336.

[4] Şener, B.; Mutlugil, A. : "Naturally Occurring Coumarins and Their Biological Activities", *FABAD J. Pharm. Sci.* 12, 99-114 **(1987)**.

[5] http://microscopy.fsu.edu/phytochemicals/pages/coumarin.html (Erişim tarihi: Şubat **2005**)

[6] Bekaroğlu, Ö. : "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622, **(1996)**.

[7] http://themerckindex.cambridgesoft.com/TheMerckIndex/NameReactions (Erişim tarihi: Şubat **2005**)

[8] Atay, Z. : "Benzokumarin Türevi Taç Eterlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", *Yüksek Lisans Tezi,* Marmara Üniv.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)**.

[9] Erk, Ç.; Göçmen, A.; Bulut, M. : "The Synhesis of Novel Macrocycles, Part V. The Coumarin Crown Ethers and Cation Binding with Fluorescence Spectra", *Supramolecular Chemistry*, 11, 49-56, **(1999)**.

[10] Çakır, Ü.; Özer, M.; İçen, M.A.; Uğraş, H.İ.; Bulut, M. : "Synhesis of Some 3- phenyl chromenone Crown Ethers and Equilibrium Studies on Complexation with Ion-Pair Extraction of Sodium and Potassium Dyes", *Dyes and Pigments*, 60, 177-185, **(2004)**.

[11] Gürek, A.G. : "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(1996)**.

[12] Garcia, J.; Gonzalez, A.; Torres, T. : "Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials", *Tr. J. of Chemistry*, 22, 23-31, **(1998)**.

[13] Hamuryudan, E.; Merey, S.; Bayır, Z.A. : "Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups", *Dyes and Pigments*, 59, 263-268, **(2003)**.

[14] Wei, S.; Huang, D. : "Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifloromethylphenoxy Moiety", *Dyes and Pigments*, 56, 1-6, **(2003)**.

[15] Dabak, S.; Gürek, A.G.; Ahsen, V. : "Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted with four Tetrathiamacrocycles Throug Oxy Bridges and Their Complexes with Silver (I) and Palladium (II) Ions", *New. J. Chem.*, 25, 1583-1587, **(2001)**.

[16] Kobayashi, N. : "Phthalocyanines", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 345-353, **(1999)**.

[17] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. : "Phthalocyanines: Properties and Applications", Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, **(1989)** 1-54.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No:107T347

Proje Başlığı: Kumarin ve Kumarin Taç Eter Grupları İçeren Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Mustafa BULUT

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Lab. Kadıköy/İstanbul

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.10.2007 / 01.10.2009

Öz (en çok 70 kelime):

Sunulan bu proje kapsamında şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni 6-alkiloksikumarin, 7-alkiloksikumarin, 8- alkiloksikumarin, 7,8-dialkiloksikumarin, okta-7-tiyo-4-metilkumarin, okta-7-okso-4-metilkumarin, tetra-7-etiltiyo-4-metilkumarin, okta-7-etiltiyo-4-metilkumarin, tetra-7-etilokso-4-metilkumarin ve okta-7-etilokso-4-metilkumarin türevlerini içeren ftalosiyaninler sentezlenerek özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yeni 7,8-dihidroksikumarin türevlerinin 4-, 5-, 6- oksijen atomu içeren taç eter türevleri sentezlenmiş ve kumarin türevi taç eterleri içeren yeni ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca bu yeni kumarin grubu içeren ftalosiyaninlerin kumarin lakton halkası tarafımızdan ilk olarak kullanılan metotla açılmış ve oluşan hidroksil grubu hekzillenmiştir. Bu orjinal ftalosiyaninlerin metalsiz ve metalli (M: Zn, Co, Ni, Cu) kompleksleri bu kapsamda sentezlenmiştir. Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için projenin kapsamında istenen florimetre, masaüstü santrifüj, etüv, ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, erime noktası tayin cihazı, buzdolabı, azot ve argon gazları, kimyasal ve cam malzeme, hizmet alımı temin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Kumarin, Taç Eter, Pechmann Sentezi, Perkin Sentezi, Çinko, Kobalt, Nikel, Bakır.

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? **Evet** ☐ **Gerekli Değil** ☒

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

1. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents",Polyhedron, Volume 28,(**2009**), 233-238.
2. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, Mehmet Kandaz, Orhan Güney, "Effects of coumarin substituents on the photophysical properties of newly synthesised phthalocyanine derivatives", Supramolecular Chemistry, 21 (7), (**2009**), 624-631.
3. Meryem Çamur, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Volume 13, (**2009**), 691-701.

4. Meryem Çamur, Mustafa Bulut, “Phthalocyanines prepared from 4-chloro- / 4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and functionalization of the related phthalocyanines with hydroxymethylferrocene, Journal of Organometallic Chemistry, 10.1016/j.jorganchem.2009.09.025, (**Baskıda**).

5. A. Aslı Esenpınar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities” Journal of Porphyrine and Phthalocyanines, 13, (**2009**), 739-746.

6. Aliye Aslı Esenpınar and Mustafa Bulut, “Synthesis and characterization of novel α- or β-tetra[6,7-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin]-substituted metal-free and metallo phthalocyanines” Polyhedron, 28, (**2009**), 3129-3137.

7. Habibe Çakıcı, Aliye Aslı Esenpınar, Mustafa Bulut**,** "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Queternizable Coumarin", Polyhedron, 27, ***(*2008**), 3625-3630.

8. Aliye Aslı Esenpınar, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, Polyhedron, 28, (**2009**), 33-42.

9. Aydın Alemdar, A. Rıza Özkaya, Mustafa Bulut, “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, Polyhedron, 28, (**2009**), 3788-3796.

10. Cihan Gündüz, Ümit Salan, Mustafa Bulut, “The synthesis of novel 4-(3,4-dimethoxyphenyl)chromenone-crown ethers and their cation bindings, as determined using fluorescence spectra”, Supramolecular Chemistry, 21, (**2009**), 724-731.

11. Cihan Gündüz, Mustafa Bulut, “Synthesis of 7,8-Dihydroxy-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2H-chromen-2-one derivatives of crown ethers”, J. Heterocyclic Chemistry, 46, (**2009**), 105-107.