

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NON-PERİFERAL KONUMLARDA FARKLI KALKOJEN  
DONÖRÜ TAŞIYAN, YENİ ÇİNKO VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**REMZİYE OLGAÇ**

**DENİZLİ, ARALIK - 2016**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**NON-PERİFERAL KONUMLARDA FARKLI KALKOJEN  
DONÖRÜ TAŞIYAN, YENİ ÇİNKO VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**REMZİYE OLGAÇ**

**DENİZLİ, ARALIK - 2016**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Remziye OLGAC tarafından hazırlanan "NONPERİFERAL KONUMLARDA FARKLI KALKOJEN DONÖRÜ TAŞIYAN, YENİ ÇİNKO VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.12.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Yaşar GÖK



Eş Danışman  
Doç. Dr. Nilgün KABAY



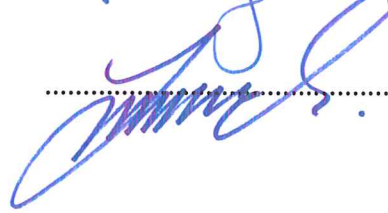
Üye  
Prof. Dr. Emin ERDEM



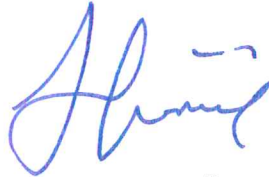
Üye  
Prof. Dr. Ramazan GÜP



Üye  
Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
25.01.2017 tarih ve 04/122 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114Z441 nolu proje ile desteklenmiştir.**



**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**REMZİYE OLGAC**

## ÖZET

**NON-PERİFERAL KONUMLARDA FARKLI KALKOJEN DONÖRÜ  
TAŞIYAN, YENİ ÇİNKO VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
REMZİYE OLGAÇ  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YAŞAR GÖK)  
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. NİLGÜN KABAY)  
DENİZLİ, ARALIK - 2016**

Bu çalışmada non-periferal konumda iki farklı süstitüe kalkojen ihtiva eden çinko ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Oksijen taşıyan çinko ftalosiyanınin 1-iyodometil-4-iloksi benzen, 3,6-bis- (4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril, (5-{3- [4- (2,3- Disiyano-4- {4- [3- (3-etoksikarbonilmetil-3H- [1,2,3] triazol-4-il)-propoksi] -benziloksi} -fenoksümetil) -fenoksi]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetik asit etil ester ve ZnPc-II, kükürt taşıyan çinko ftalosiyanın ise 4-Pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil esteri, (4-Pent-4-yinilsülfonil-fenil)-metanol, 4-[3-(4-hidroksümetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil esteri, {4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil esteri, {4-[3-(4-asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil esteri, (4-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3] triazol-4-yil)- propilsülfanil]- benzilsülfanil}- fenilsülfanilmetil)- fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetikasit etil ester ve ZnPc-I basamaklarını içermektedir.

İki yeni ftalosiyanın ve tepkime basamakları sentez edilmiş ve yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve UV-vis ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Click kimyası, Tetramerizasyon, Nonperiferal, Çinko ftalosiyanın

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL ZINC AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES CONTAINING DIFFERENT CALCOGEN DONORS AT NON-PERIPHERAL POSITION

MSC THESIS

REMZİYE OLGAC

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. YAŞAR GÖK)

(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. NİLGÜN KABAY)

DENİZLİ, DECEMBER 2016

In this study, zinc phthalocyanines containing two different substitute calcogenes at non-peripheral position were synthesized. The containing of oxygen zinc phthalocyanine, with 1-iodomethyl-4-yloxybenzene, 3,6-bis- (4-pentyn-4-yloxy-benzyloxy)-phthalonitrile, 5- {3- [4- (2,3-Dicyano-4- {4- [3- (3-ethoxycarbonylmethyl-3H- [1,2,3] triazol-4-yl) -propoxy] -benzyloxy}-phenoxy] -phenoxy] -propyl}-[1,2,3] triazol-1-yl) -acetic acid ethyl ester and ZnPc-II, the containing of sulfur zinc phthalocyanine with 4-pentyn-4-ynylsulfonyl-benzoic acid methyl ester, (4-Pent-4-ynylsulfonyl-phenyl)-methanol, 4-[3-(4-hydroxymethyl-phenylsulfanyl) -propyl] - [1,2,3] triazol- 1- yl} -acetic acid ethyl ester, (4- {3- [4- (2,3-Dicyano-4- {4- [3- (1-ethoxycarbonylmethyl-1H- [1,2,3] triazol- 4- yl) propylsulfanyl] benzylsulfanyl} -phenylsulfanylmethyl) -phenylsulfanyl] -propyl} - [1,2,3] triazol-1-yl) -acetic acid ethyl ester and ZnPc-I were synthesized these steps.

Two new phthalocyanines and reaction steps were synthesized and characterized by FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS and UV-vis and elemental analysis methods.

**KEYWORDS:** Click chemistry, Tetramerization, Non-peripheral, Zinc Phthalocyanine

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Ftalosiyanimler .....	4
1.1.1 Tarihçesi.....	5
1.2 Yapısı ve Özellikleri .....	5
1.2.1 Ftalosiyanimlerin Adlandırılması .....	8
1.2.2 Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	8
1.2.3 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	10
1.2.4 Metallsiz Ftalosiyanim (H <sub>2</sub> Pc).....	10
1.2.5 Metaloftalosiyanim (MPc) Sentezi .....	11
1.2.6 Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	12
1.2.7 Periferall Okta(op)-Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	13
1.2.8 Non-periferall Okta(onp)-Sübstitüe Ftalosiyanimler .....	14
1.2.9 Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları .....	15
1.2.10 Fotodinamik Terapi.....	16
1.2.11 Ftalosiyanimlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri .....	17
1.3 Click Kimyası.....	18
1.3.1 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması .....	19
1.3.2 Huisgen Tipi 1,3-dipolar Halka Katılma Tepkimeleri.....	19
1.3.3 Nükleofilik Halka Açılmaları .....	20
1.3.4 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası .....	20
1.3.5 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma .....	21
1.3.6 Katalizörler.....	22
<b>2. DENEYSEL BÖLÜM .....</b>	<b>23</b>
2.1 Kullanılan Cihazlar.....	23
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler .....	23
2.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	24
2.3.1 Azido etilasetatın Sentezi.....	24
2.3.2 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril Sentezi .....	24
2.3.3 4-Merkaptobenzoik asit metil ester Sentezi .....	25
2.3.4 4-pent-4-iloksi-benzaldehit Sentezi .....	25
2.3.5 (4-Pent-4-yiniloksi-fenil)-metanol Sentezi .....	26
2.4 Orijinal Maddelerin Sentezi .....	26
2.4.1 4-Pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil ester Sentezi (1) .....	26
2.4.2 (4-Pent-4-yinilsülfonil-fenil)-metanol Sentezi (2).....	27
2.4.3 {4-[3-(4-Hidroksimetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil} asetik asid etil ester sentezi (3).....	28
2.4.4 {4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-ase tik asid etil ester sentezi (4).....	29

2.4.5	{4-[3-(4-Asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester Sentezi (5).....	30
2.4.6	(4-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3]triazol-4-yil)-propilsülfanil]-benzilsülfanil}-fenilsülfanilmetil)-fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetikasidethylester sentezi (6) .....	31
2.4.7	ZnPc-I sentezi (7) .....	33
2.4.8	1-iyodometil-4-iloksi-benzen Sentezi (8) .....	34
2.4.9	3,6-Bis-(4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril Sentezi (9).....	35
2.4.10	(5-{3-[4-(2,3-disiyano-4-{4-[3-(3-etoksikarbonilmetil-3H[1,2,3]triazol-4-il)-propoksi]-benziloksi}-fenoksimetil)-fenoksi]-propil}-[1,2,3] triazol-1-il)-asetik asit etil ester sentezi (10).....	36
2.4.11	ZnPc-II Sentezi (11).....	37
<b>3.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>43</b>
<b>5.</b>	<b>EKLER .....</b>	<b>47</b>
<b>6.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>92</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

<b>Şekil 1:</b> Kompleks ve ligand yükü .....	1
<b>Şekil 2:</b> Bazı tetrapirolik makrosiklik bileşikler .....	3
<b>Şekil 3:</b> Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları .....	3
<b>Şekil 4:</b> Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik .....	4
<b>Şekil 5:</b> Metalsiz (PcH <sub>2</sub> ) ve metalli (PcM) ftalosiyanın.....	6
<b>Şekil 6:</b> α-MPc ve β-MPc kristal formundaki yapıları .....	7
<b>Şekil 7:</b> Ftalosiyanın halka sisteminin isimlendirilme şeması .....	8
<b>Şekil 8:</b> Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri; (1) ftalik asit, (2) ftalonitril, (3) ftalimid, (4)1,3,3-trikloroisoindolin, (5) ftalik anhidrit, (6) siyanobenzamid, (7) o- siklo-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit, (8) ditiyoimid, (9) diiminoisoindolin, (10) 2,3-naftalendikarbonitril, (11) iminotiyoamid.....	9
<b>Şekil 9:</b> H <sub>2</sub> Pc sentez teknikleri; i. Lityum pentanolde geri akış sağlanarak ısıtma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanolde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak, sodyummetoksit, metanolde geri akış sağlanarak ısıtma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkol ile geri akış sağlanacak şekilde ısıtma .....	11
<b>Şekil 10:</b> MPc'in Genel Sentez Şeması .....	12
<b>Şekil 11:</b> Periferal (a) ve Non-periferal (b) Konumlar .....	13
<b>Şekil 12:</b> Periferal okta-sübstitüe ftalosiyanın sentezi.....	13
<b>Şekil 13:</b> Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyanın sentezi.....	14
<b>Şekil 14:</b> Huisgen tipi halka katılma reaksiyonu.....	19
<b>Şekil 15:</b> Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyon mekanizması .....	20
<b>Şekil 16:</b> Nükleofilik halka açılma reaksiyonu .....	20
<b>Şekil 17:</b> Farklı 'click' reaksiyonlarının sentez şeması.....	21
<b>Şekil 18:</b> 2-Azido etilasetatın bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	24
<b>Şekil 19:</b> 3,6-Bis (4'- metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	25
<b>Şekil 20:</b> 4-merkaptobenzoik asit metil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi ....	25
<b>Şekil 21:</b> 4-pent-4-iloksi-benzaldehit bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	26
<b>Şekil 22:</b> (4-Pent-4-yiniloksi-fenil)-metanol bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi.....	26
<b>Şekil 23:</b> 4- Pent – 4 - yinilsülfonil- benzoik asit metil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	27
<b>Şekil 24:</b> (4- Pent -4- yinilsülfonil- fenil) - metanol bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	28
<b>Şekil 25:</b> {4- [3- (4- Hidroksimetil -fenilsülfanil) - propil] - [1,2,3] triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	29
<b>Şekil 26:</b> {4- [3 -(4- İyodometil- fenilsülfanil)- propil] - [1,2,3] triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	30
<b>Şekil 27:</b> {4- [3-(4- Asetilsülfanilmetil -fenilsülfanil)-propil]- [1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi .....	31
<b>Şekil 28:</b> (4- {3-[4-(2,3- Disiyano-4- {4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H- [1,2,3] triazol-4-yil)-propilsülfanil]benzilsülfanil} fenilsülfanilmetil)- fenil	

sülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetik asid ethyl ester bileşğinin elde edilif tepkimesi .....	33
<b>Şekil 29:</b> ZnPc-I bileşğinin elde edilif tepkimesi.....	34
<b>Şekil 30:</b> 1-iyodometil-4-iloksi-benzen bileşğinin elde edilif tepkimesi .....	35
<b>Şekil 31:</b> 3,6- Bis- ( 4-pentin -4-iloksi –benziloksi ) -ftalonitril bileşğinin elde edilif tepkimesi.....	36
<b>Şekil 32:</b> (5-{3-[4-(2,3- Disiyano-4- {4- [3-(3-etoksikarbonilmetil-3H- [1,2,3] triazol-4-il)-propoksi]-benziloksi}-fenoksimetil)-fenoksi]-propil}- [1,2,3]triazol-1-yil)-asetik asit etil ester bileşğinin elde edilif tepkimesi .....	37
<b>Şekil 33:</b> ZnPc-II bileşğinin elde edilif tepkimesi .....	38

## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	: Absorbans
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	: Dötero kloroform
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
<b>IR</b>	: Infrared Spektroskopisi
<b>İTK</b>	: İnce Tabaka Kromatografisi
<b>M</b>	: Molarite
<b>ZnPc</b>	: Çinko Ftalosiyanın
<b>[M]<sup>+</sup></b>	: Moleküler iyon piki
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>UV-vis</b>	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
<b>δ<sub>ppm</sub></b>	: Kimyasal kayma değeri
<b>DBU</b>	: 1,8-Diazabicyclo [ 5. 4 .0 ] undec -7-ene
<b>DBN</b>	: 1,8-Diazabicyclo [ 4. 3 .0 ] non -5-ene
<b>PDT</b>	: Fotodinamik Terapi
<b>CC</b>	: Click Kimyası
<b>HDC</b>	: Huisgen Tipi 1,3-dipolar Halka Katılmaları
<b>TCEP</b>	: Tris-(2-karboksietil)fosfin
<b>CuAAC</b>	: Cu Katalizli Azid-Alkin Siklo Katılması
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>DMF</b>	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid



## ÖNSÖZ

Öncelikle hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, tecrübelerinden faydalanmamı sağlayan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Yaşar GÖK'e, desteğini her zaman hissettiğim eş danışmanım Nilgün KABAY'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana rehberlik eden her türlü bilgi ve yardımı esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yasemin Bayğu'ya ve Burak Yıldız'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Son olarak 114Z441 numaralı proje kapsamında finansal olarak çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

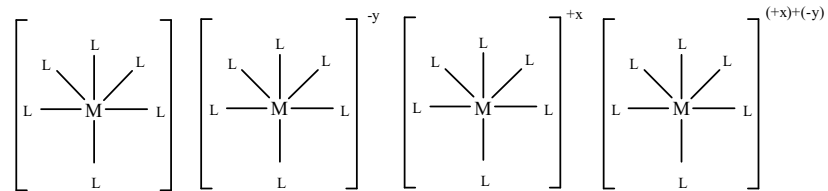
# 1. GİRİŞ

Anorganik kimya, organik olmayan yani (C – H) bağı içermeyen bileşiklerin yapılarını, özelliklerini ve kimyasal davranışlarını inceleyen bilim dalıdır. Anorganik kimya'nın hızla gelişen alanlarından biri olan koordinasyon kimyası ile ilgili ilk çalışmalar Alfred Werner tarafından 1895 yılında gerçekleştirilmiştir. 1913 yılında geçiş metal bileşiklerinin yapısı alanındaki çalışmaları ile Nobel Kimya ödülü kazanmıştır (Gündüz 1976).

Organik ve anorganik bileşiklerin tepkimesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Merkezinde metal atomu, merkez atoma bağlı bir veya birden çok ligand bulunduran bileşiklere 'koordinasyon bileşiği' veya 'kompleks' adı verilir. 'Koordinasyon bileşiği' veya 'kompleks' terimi merkezi metal atomu olup etrafı bir veya birden çok ligand ile sarılmış bileşikler olarak tanımlanmaktadır.

Metal atomuna elektron çifti veren ligand lewis bazı olarak davranırken, merkez atomu elektron alıcı olduğundan lewis asidi olarak davranmaktadır.

Tek atom içeren ligandlara bir dişli, iki donör içeren ligandlara iki dişli, birden çok donör içeren ligandlara ise çok dişli ligand denilmektedir. Metal iyonuyla iki veya çok dişli ligandın tepkimeye girmesi durumunda bir veya daha fazla halka oluşur. Oluşan bu molekül 'şelat' veya 'metal şelat' bileşiği olarak adlandırılır (Bekaroğlu 1972).



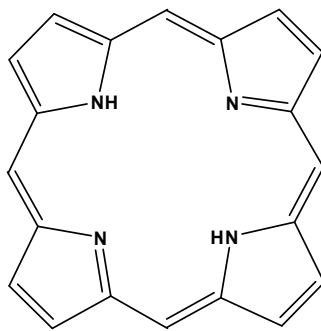
Şekil 1: Kompleks ve ligand yükü

Metal yüksüz, ligandlar (-y) ise, kompleks yükü ligandın yüküne eşittir. Metal (+x) ligandlar yüksüz ise, kompleks yükü metalin yüküne eşittir. Metal ve ligand yüksüz ise kompleks yüksüz olur.

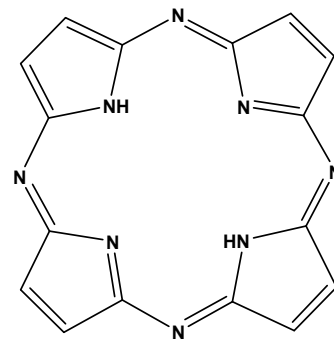
Kompleksler ve şelatlar genel olarak bütün metaller ile oluşturulabilir. Bilinen ligandlar çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilenlerin sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve incelenmiş olanları kükürt, azot ve oksijen donör atomları taşıyanlardır. Metal ile ligand arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik göstermektedir.

Koordinasyon bileşikleri, endüstride birçok yerde kullanılmakta ve büyük ölçüde üretilmektedir. İlaç sanayinde, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirmede, tekstil sanayisinde boyar madde olarak, elektrik ve elektronik sanayide, metal ekstraksiyonunda, suların sertliğinin giderilmesi ve cevher zenginleştirmede kullanılmaktadır (Kantekin 1996).

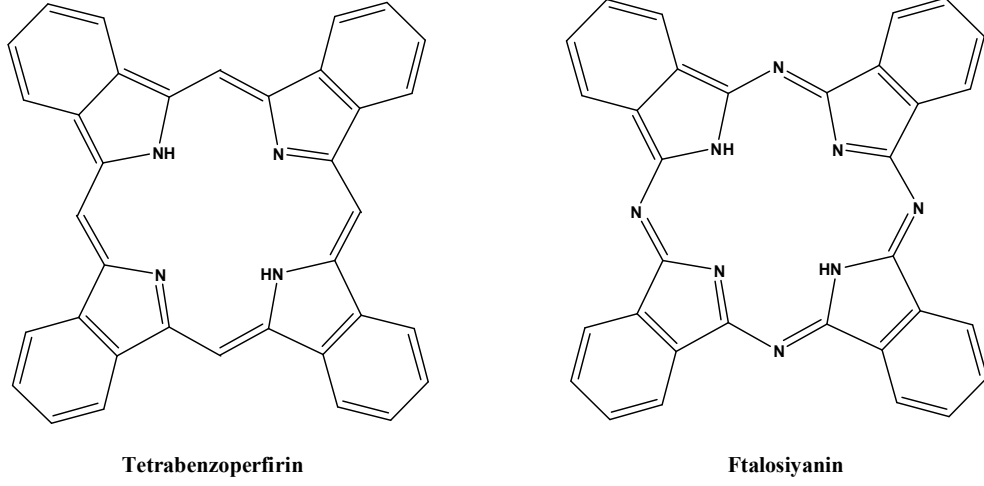
Biyolojik sistemler için de önemli yapılara model olan sentetik makrosiklik ligand içeren komplekslerin senteziyle birlikte bu bileşiklere karşı ilgi artmıştır. Bu biyolojik yapılara örnek olarak hemoglobindeki hem'in prostetik grubu gösterilebilir. Bitkilerdeki fotosentez için gerekli olan ve hayati öneme sahip klorofil maddesi de bir metalli pirol şelatıdır. Ftalosiyanın (Pc) pigmentleri de ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdendir.



**Porfirin**



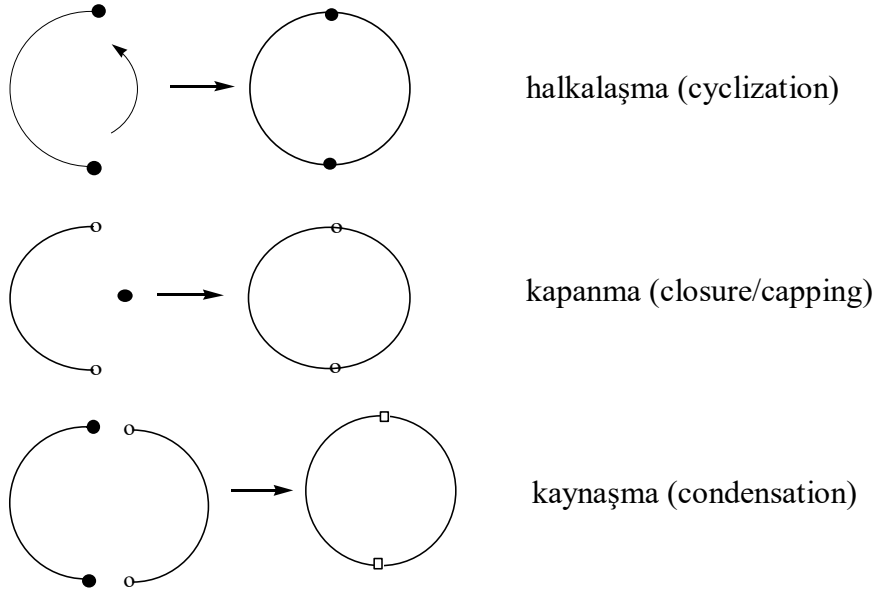
**Porfirazin**



**Şekil 2:** Bazı tetrapirolik makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerin eldesinde izlenen üç farklı yöntem şu şekildedir;

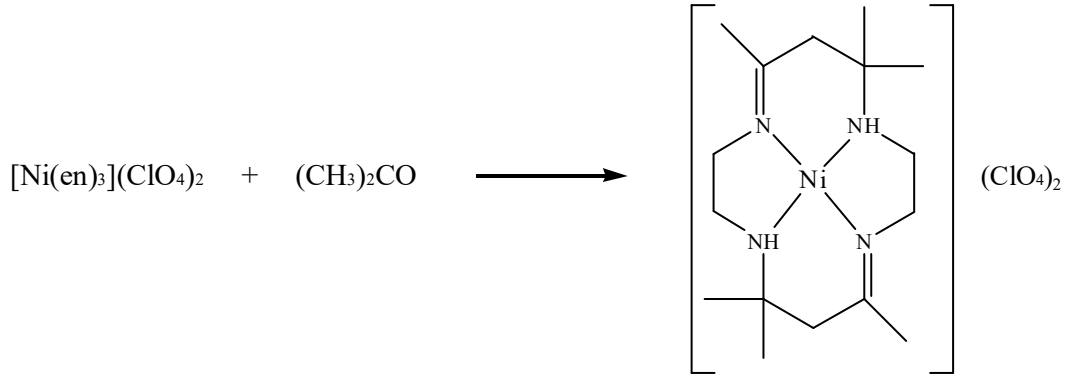
- 1) Basit halka oluşumu
- 2) Farklı bir molekülle birleşerek halka kapanması
- 3) Farklı grupların kondenzasyonu (Ariga ve Kunitake 2006)



**Şekil 3:** Makrosiklik bileşiklerin sentezi için bazı halka kapatma metodları

Makrosiklik halka oluşumu tepkimelerinde verimin düşük olması; oligomer veya polimer gibi yan ürün oluşumunun daha elverişli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tepkimeler için sağlanması gereken, seyreltik çalışma ortamı veya template etkidir. Halka oluşumu reaksiyonunda yan ürün oluşumunu etkileyen birtakım parametreler vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

1. Zincir uzunluğu
2. Halka kapama için tercih edilen reaksiyon şartları
3. Zincir üyelerinin yapıları
4. Uç grupların kimyasal özelliği



Şekil 4: Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik

### 1.1 Ftalosiyanimler

Tetrapirrol türevi olan ftalosiyanimler ve porfirinler son yıllarda temel bilimlerde ve uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur. Porfirinler dört tane pirrol grubundan oluşmuş halkalı bileşiklerdir. Yapısı porfirinlere benzeyen ftalosiyanimler, bu bileşikten farklı olarak dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomu içermektedir.

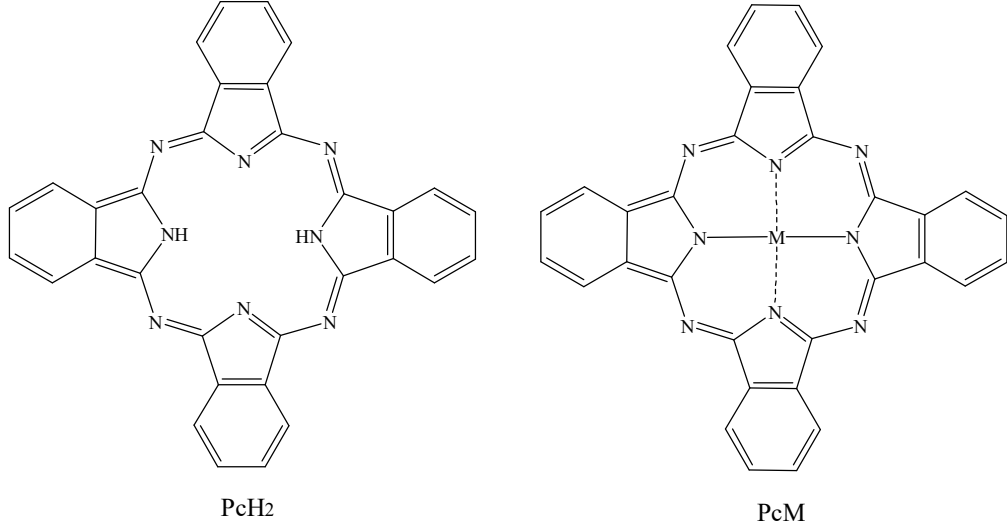
Ftalosiyanim (Pc); yunanca naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden meydana gelmektedir (Robertson 1935).

### 1.1.1 Tarihçesi

İlk kez 1907 yılında ftalimid ve aset anhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında South Metropolitan Gas Company Şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen yan ürün olarak bulunmuştur (Braun ve Tcherniac 1907). 1927'de Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde *o*-dibromobenzen ve bakır(I) siyanürden, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında %23 verimle mavi renkli bakır kompleksi olarak elde edilmiştir. 1928 yılındaki başka bir çalışma da Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemouth tesislerinde ftal anhidrit ve amonyağın reaksiyonundan ftalimid üretilirken gözlenmiştir. Tepkime sırasında mavi-yeşil renkli bir safsızlığın oluştuğu görülmüş ve bu safsızlığın bir çatlaktan sızan ftalimid ile tepkimeye giren potadaki demirin meydana getirdiği çok kararlı bir bileşik olduğu ortaya çıkmıştır. Ftalosiyanın gerçek yapısı ilk olarak 1929 yılında başlayan, Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda aydınlatılmıştır.

### 1.2 Yapısı ve Özellikleri

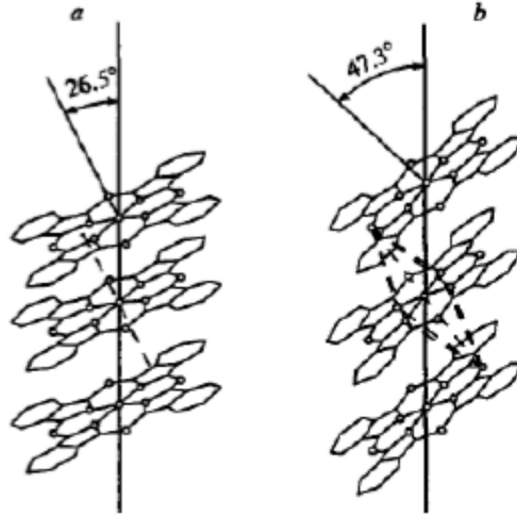
Ftalosiyaninler, merkezi boşluğu birçok metal iyonunu alabilecek yapıda olan, dört iminoizindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18- $\pi$  elektron sistemine sahip düzlemsel makro halkalardır (Bayrak ve diğ. 2012 ve Acar ve diğ. 2012). Ftalosiyaninler aynı zamanda tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadırlar. Metalsiz ftalosiyaninler kısaca PcH<sub>2</sub>, metalli-ftalosiyaninler ise MPc formülleriyle gösterilir. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzerler fakat tamamen sentetik ürünlerdir; hemoglobin, vitamin B12 ve klorofil A gibi doğada bulunmazlar. Bunun yanı sıra yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan ftalosiyaninler yüksek sıcaklıklarda önemli bozunmalara uğramazken kuvvetli asit ve bazlara karşı da dayanıklıdırlar.



**Şekil 5:** Metalsiz (PcH<sub>2</sub>) ve metalli (PcM) ftalosiyanın

Metalsiz ftalosiyanın üzerine Robertson'un çalışmaları sonucunda ftalosiyanınin düzlemsel ve D<sub>2h</sub> simetrisinde olduğu saptanmıştır. Porfirinlerden farklı olarak simetrideki bu değişim mezo konumundaki azot atomları üzerinden oluşan köprünün, bağ açılarını ve uzunluklarını önemli ölçüde değiştirmesindedir.

Merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasının sebebi bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalardır (Arıkan 2013). Ftalosiyanınlerin en önemli kristal yapıları;  $\alpha$  formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$  formudur.  $\alpha$  formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşurken,  $\beta$  formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.



Şekil 6:  $\alpha$ -MPc ve  $\beta$ -MPc kristal formundaki yapıları

Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Komplekslerin çözünürlükleri periferal ve nonperiferal pozisyonlara farklı süstitüentlerin eklenmesi ile sağlanırken aynı zamanda fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de değişkenlik sağlamaktadır (Yağlıoğlu ve diğ. 2008).

Süstitüe olmamış ftalosiyanınler delokalize  $\pi$  elektron sistemlerinden dolayı üst üste istiflenmiş halde olduklarından çözünürlükleri yoktur ve bu durum ftalosiyanınlerin karakterizasyonunu, türevlendirilmesini, işlenebilirliğini kısıtlar. Süstitüentlerin periferal veya nonperiferal konumlara eklenmesi ile  $\pi$  sisteminin moleküller arası etkileşimi azaltılarak çözünürlük arttırılabilir (Şen 2013).

Ftalosiyanın bileşiklerini koordinasyon yatkınlığı sayesinde, yüksek teknolojik uygulamalar için gerekli spesifik özellikli bileşikler sentezlemek mümkün olmuştur. Bu amaçla sentezlenen ilk ürünler, sanayide uzun yıllar kullanılan sülfolama ve sülfoklorlama yoluyla suda çözünür hale getirilen ftalosiyanınlerdir.

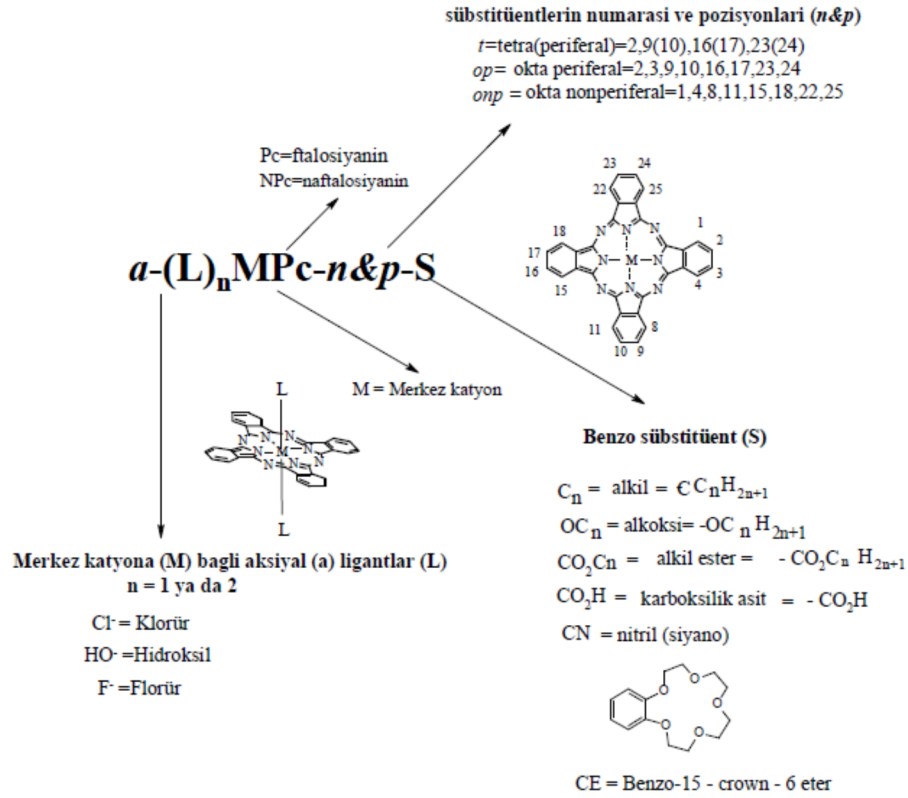
Diğer bir yöntem ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metalsiz ftalosiyanın sentezidir (Arıkan 2013).



## 1.2.1 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (non periferel) konumlar olarak adlandırılmaktadır. *t*-kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte Pc'yi belirtir. Bunun yanı sıra, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (*o*)-süstitüte ftalosiyeninlerden de vardır ve bunlar sırasıyla *o-p* ve *o-np* kısaltmalarıyla gösterilirler.

Ftalosiyenin bileşiklerinin adlandırılması şekil 7'de verilmiştir.



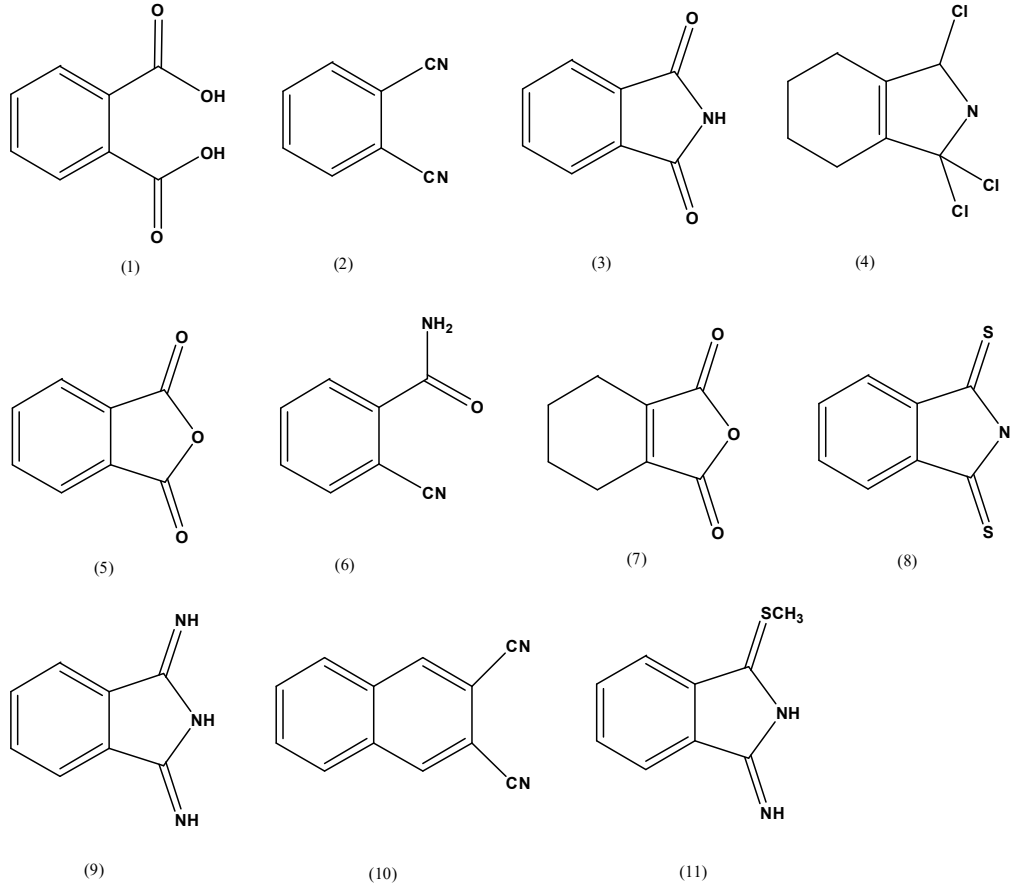
Şekil 7: Ftalosiyenin halka sisteminin isimlendirilme şeması

## 1.2.2 Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyenin iskeletinin sentezi, genellikle ftalik asitten çıkılarak hazırlanan başlangıç maddesinin tek basamaklı kondenzasyon tepkimesi ile gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra ftalosiyenin sentezinde ftalik anhidrit, *o*-

siyanobenzamid, diiminoisoindolin, ftalimid, *o*-dibromobenzen ve ftalonitril gibi ortodikarboksilik asit türevleri de kullanılabilir.

Tepkimeye girmemiş başlangıç maddesi ve safsızlıkları dikkatli bir şekilde uzaklaştırmak, ftalosiyanın sentezinin önemli bir parçasıdır. Sentez süresince metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyanın elektronik davranışını etkilemektedir (Arslanoğlu 2004).



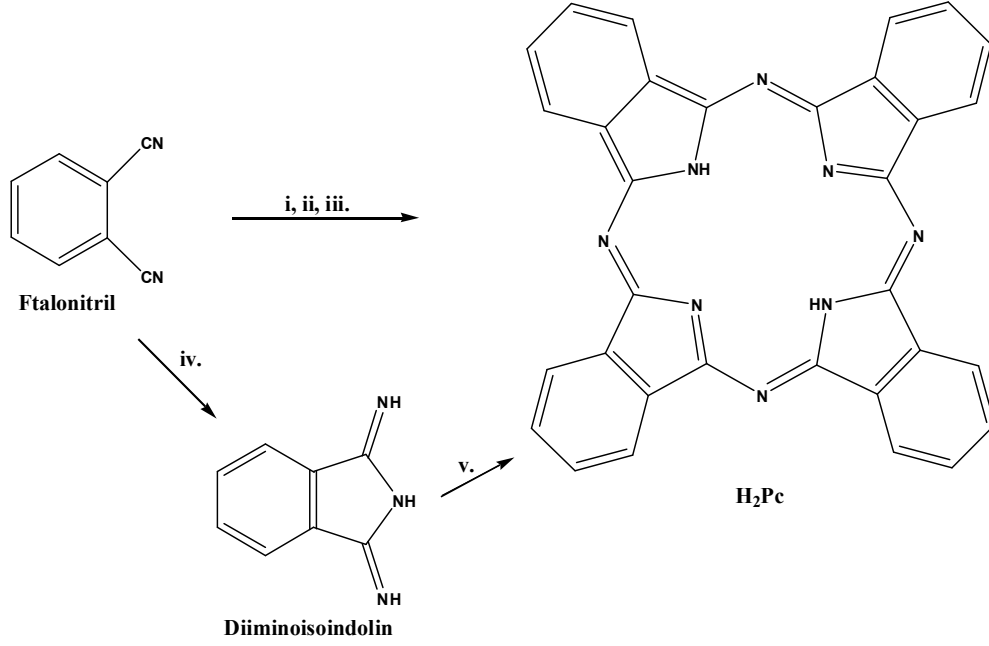
**Şekil 8:** Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri; (1) ftalik asit, (2) ftalonitril, (3) ftalimid, (4) 1,3,3-trikloroisoindolin, (5) ftalik anhidrit, (6) siyanobenzamid, (7) *o*- siklo-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit, (8) ditiyoimid, (9) diiminoisoindolin, (10) 2,3-naftalendikarbonitril, (11) iminotiyoamid

### 1.2.3 Süstitüe Olmamış Ftalosiyenin Sentezi

### 1.2.4 Metalsiz Ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc)

Metalsiz ftalosiyenin endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak ürünler laboratuarda daha kolay ve saf bir şekilde elde edilebilir. Ürün verimini arttırmak için de DBU, DBN ya da susuz NH<sub>3</sub> gibi anhidro bazik katalizörler kullanılır (Wöhrle ve diğ. 1993).

Linstead tarafından 1930'larda kullanılan yöntemlerden biri ile metalsiz ftalosiyenin sentezi, günümüzde yaygın olarak kullanılan metottur. Bu metotta, ftalonitril bileşğinin 1-pentanol veya 1-oktanol içerisinde çözünen magnezyum, lityum veya sodyum metalinin çözeltilisine katılıp geri soğutucu altında ısıtılması ile silotetramerizasyonu gerçekleştirilir. Oluşan ftalosiyenin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sağlanarak H<sub>2</sub>Pc türevleri hazırlanabilir (Cook ve diğ. 1988). Metalsiz ftalosiyenleri elde etmek için asitlere karşı hassasiyeti olan alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Metal iyonu asitle tepkimeye sokulduğu zaman kopar ve yerini protonlar alır. Diğer bir yöntemde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) yada 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan anhidro bazlar kullanılarak pentanol çözeltisi içinde siklotetramerizasyon gerçekleştirilerek yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Benzer şekilde ftalonitril ile amonyağın tepkimesinden diiminoindolin oluşur ve diisoiminoindolin H<sub>2</sub>Pc formuna dönüşür. Ftalonitrilin eritilerek indirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de metalsiz ftalosiyenin hazırlanabilir fakat ortamda bulunabilecek az miktardaki metal iyonu bile MPc safsızlığını oluşturacaktır (Arslanoğlu 2004 ve Wöhrle ve diğ. 1993).

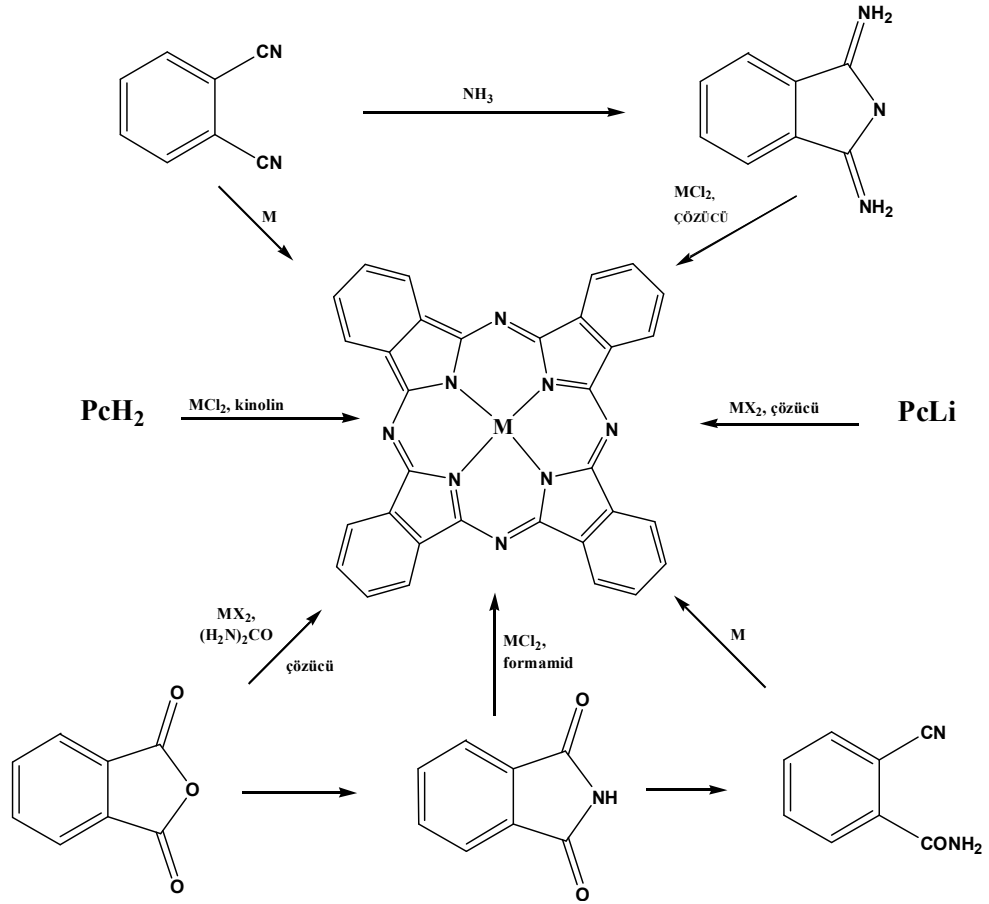


**Şekil 9:** H<sub>2</sub>Pc sentez teknikleri; i. Lityum pentanolde geri akış sağlanarak ısıtma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanolde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak, sodyummetoksit, metanolde geri akış sağlanarak ısıtma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkol ile geri akış sağlanacak şekilde ısıtma

### 1.2.5 Metaloftalosiyanin (MPc) Sentezi

MPc, direkt olarak ftalonitril veya diiminoisoindolinden, siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

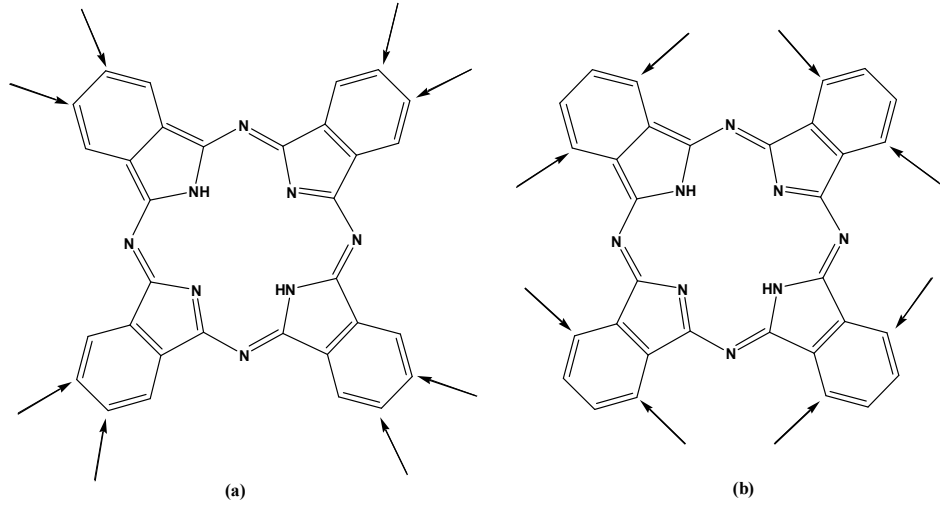
Bunun yanı sıra, metal tuzları [örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür] ve azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da oluşturulabilir. H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ile metal tuzunun tepkimeye sokulması ile de MPc sentezlenebilir. Bu tarz tepkimeler için klor naftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bileşiklerin kullanılması H<sub>2</sub>Pc'nin birçok organik çözücüde çözünmemesinden ileri gelmektedir (Selçukoğlu 2005).



Şekil 10: MPc'in Genel Sentez Şeması

### 1.2.6 Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

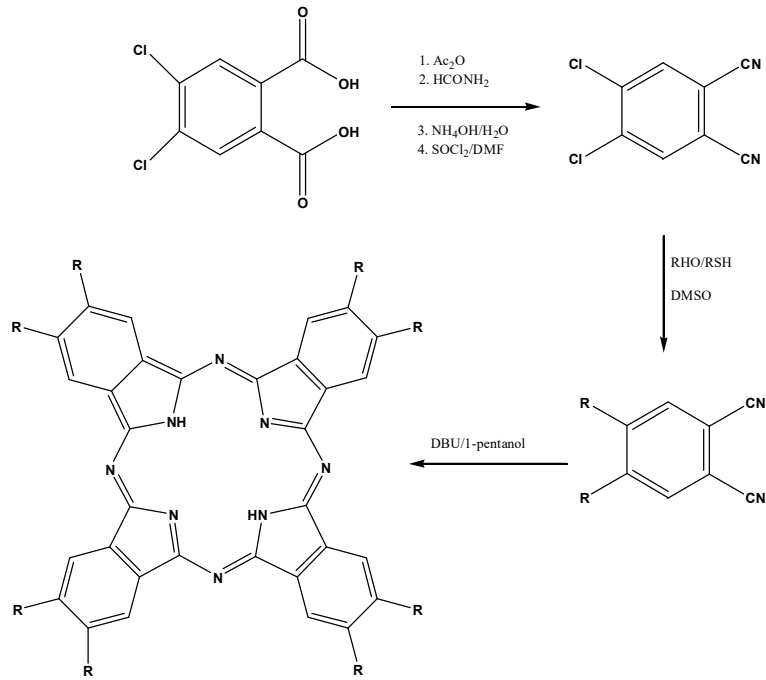
Ftalosiyanın halkasındaki periferal ( $p = 2,3,9,10,16,17,23,24$ ) ve periferal olmayan ( $\text{non-}p = 1,4,8,11,15,18,22,25$ ) noktalarına sübstitüentlerin bağlanması ile kristal form içindeki moleküller arası etkileşimler azalır ve çözücü içerisindeki çözünürlük arttırılır. Halkaya uygun sübstitüentler bağlanması ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir. Birçok farklı yöntemle istenilen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden sübstitüe ftalosiyanınlar hazırlanabilir. Az sayıda izomeri olan oktasübstitüe ftalosiyanınlar sentez sırasında tetrasübstitüe ftalosiyanınlere göre daha saf ürün oluşturduklarından saflaştırma işlemlerinde daha az zorluk yaşanmaktadır (Clarkson ve diğ. 1995).



Şekil 11: Periferal (a) ve Non-periferal (b) Konumlar

### 1.2.7 Periferal Okta(sübstitüe Ftalosiyaninler

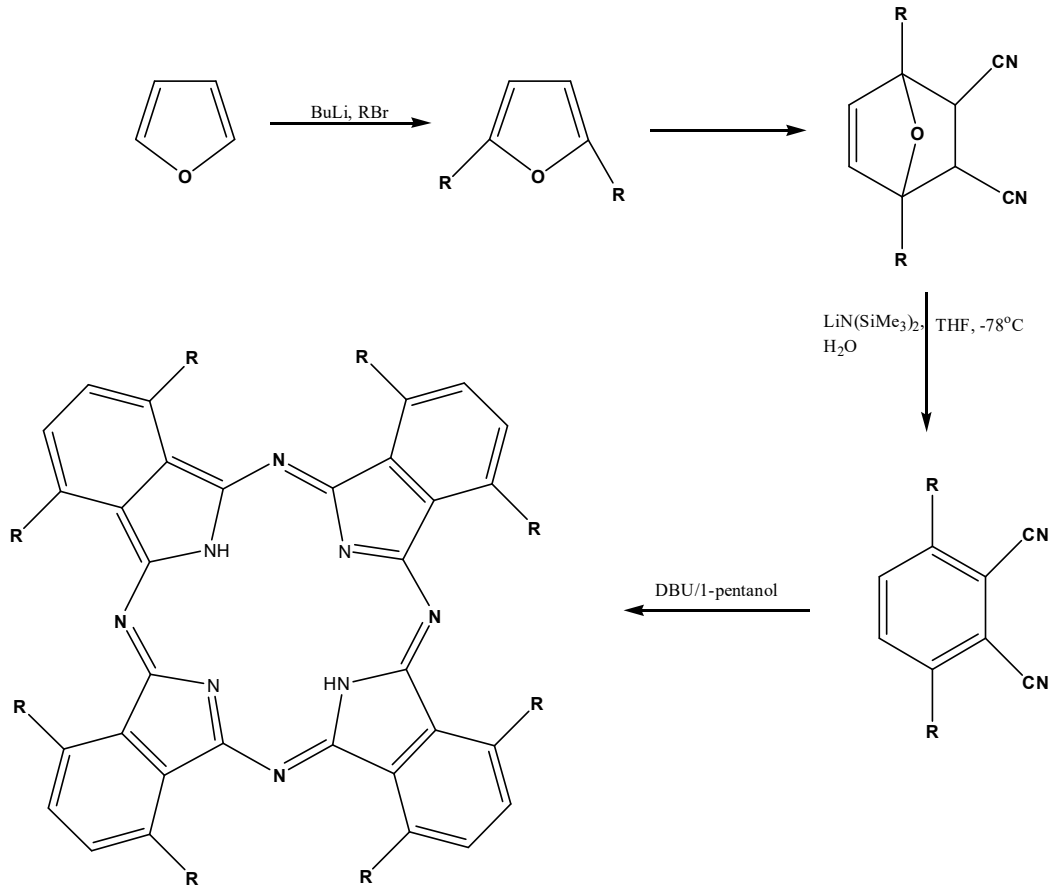
Bu tek-izomerli ftalosiyanın 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden sentezlenebilir. Pentilden daha uzun alkil zincirli pek çok organik çözücü türevlerinde çözünür. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentezi esnek alkil zinciri ile aromatik grup arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır (Yang ve diğ. 1985).



Şekil 12: Periferal okta-sübstitüe ftalosiyanın sentezi

### 1.2.8 Non-periferal Okta(onp)-Süstitüe Ftalosiyeninler

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyeninleri (MPc-onp-Cn) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirmişlerdir. Sentez için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitril, tiyofen ya da 2,5-dialkilfuran'dan sentezlenir (Cammidge ve diğ. 1991). Esas tepkime fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma tepkimesi ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-Cn'lerin sentezi için çok daha etkili bir yöntemdir. Fakat furan yolu daha esnek olduğundan fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasında bu yöntem daha çok tercih edilmektedir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yöntem kullanılmaktadır.



Şekil 13: Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyenin sentezi

### 1.2.9 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninlerin geniş metal-iyon kimyası, ilginç olmasının yanı sıra çok fonksiyonludur. Örneğin, spesifik ftalosiyeninler yarı iletken özellik gösterebildikleri gibi, kimyasal dönüşümlerde de katalizör etkisi yaratırlar. Aynı zamanda biyokimyasal sistemlerin aydınlatılması için yapılan model çalışmalarda da kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerin en temel kullanıldığı endüstri alanında kaliteli bir ürün olarak tercih edilme sebepleri; güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları ve olağanüstü kimyasal kararlılığa sahip olmalarındandır. Tıptan nanoteknolojiye kadar birçok alanda ftalosiyeninlerin önemli uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- o Kromatografik ayırma,
- o Nükleer kimya,
- o Elektrokromik görüntüleme,
- o Kimyasal sensör yapımı,
- o Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında, lazer boyalarında,
- o Enerji üretiminde ve fotovoltajik pil üretiminde,
- o Fuel-oil ( $O_2$  ve  $H_2$  ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında, doğadaki atık kükürdükontrol katalizörlerinde,
- o Kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak,
- o Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,
- o Moleküler metaller ile iletken polimerlerinde (Gündüz 1976).



### 1.2.10 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi, kanser tedavisine devrim niteliğinde etki yaratarak cerrahi müdahaleye gerek kalmadan minimum yan etki ile tedavi sağlayabilecek bir yöntemdir. Fotodinamik etki 1900 yılında Raab tarafından keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, bu etkiyi insan vücudunda gözlemleyebilmek için 200 mg hematoporfirini, kendisine enjekte edip güneş ışığına çıktığında ellerinde ve yüzünde çeşitli etkilerin oluştuğunu görmüştür. 1942 yılında Auler ve Banzer, denek hayvanına porfirin enjekte ederek UV ışık altına incelemişlerdir. İlerleyen yıllarda Diamond ve grubu, hassaslaştırılmış tümörlere görünür bölgedeki ışık ile zarar verilebileceğini ortaya çıkardıktan sonra klinik çalışmalarına 1976 yılında başlamışlardır. Fotofirin; Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde 1993 yılından beri çeşitli kanser tedavileri için kullanılmaktadır (Smith 1996).

PDT'nin temelinde, lazer ışığı ile aktif hale gelen fotoaktifleştiriciler yani periferik süstitü italosiyenin kompleksleri bulunmaktadır. Tedavi genel olarak fotosensörün tümörlü dokuyu sarması ve oksijen yardımıyla lazer ışınıyla etkin hale gelen singlet oksijenin tümörlü dokuyu yok etmesi esasına dayanmaktadır. Temel haldeki oksijen spinleri aynı yönlü iki elektrona sahipken uyarıldığında oluşan singlet oksijen zıt spinli iki elektron içermektedir. Bunlar temel hale göre enerjisi yüksek ve kısa ömürlü oksijenlerdir.

Bu tedavi yönteminin dezavantajı; foto uyarıcının sağlıklı hücrelere de yerleşebilmesinden dolayı hastanın tedavi sonrasında belirli bir süre karanlıkta kalması olabilir. Bu sorun da izotiyosiyonat grupları içeren fotosensör bileşikler sentezlenerek çözülmüştür. Kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına takılan bu fotosensörler vücuda enjekte edildiğinde bütün vücuda dağılmadan sadece tümörlü hücrelerde toplanmaktadır. Böylece tedavi sonrasında hasta güneş ışığına maruz kalsa dahi sağlıklı hücreler hasar görmez.

Kullanılan fotosensör kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, 630 nm den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeli, hasarlı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede atılabilmeli, yüksek verimlilikle singlet oksijen oluşturmalıdır. PDT' de görünür bölgedeki kırmızı ışığın kullanılma sebebi; bu ışığın diğerlerine göre dokuya

daha derinden etki etmesidir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, kanserli hücreleri yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

Ftalosiyanın PDT’de ışığa duyarlı olmaları çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyaninler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramanyetik metalleri içerenler aktif değildir (Çerlek 2005).

### 1.2.11 Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyanınlar  $\pi$  elektronlarınca zengin olmalarından dolayı UV/vis spektrumlarında farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar:

- Q bantları 720-500 nm
- B veya soret bantları 420-320 nm
- N bantları 330-285 nm
- L bantları 270-230 nm' dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olan 670–720 nm aralığındaki Q bandı pikleri ftalosiyanınların metalli veya metalsiz olduklarını göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanınlar ikiye yarılmış band halinde gözlenirken, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli band vermektedir (Herrman ve diğ. 1998). Bunun nedeni; metalli ftalosiyanınlardan metalsiz ftalosiyanınlara geçişte simetrisinin azalması ve LUMO da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyanınlarda Q bandında yarıma gözlenmesidir. Q bandındaki pikler, metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilir (Nakşi 2004).

$n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden dolayı 300 nm civarında karakteristik Solet bantları görülmektedir. Bu geçişler süstitüentler, oksidasyon sayısı, çözücü cinsi, çözücü derişimi, elektronik konfigürasyona ve metal iyonunun büyüklüğüne göre farklılıklar göstermektedir. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak standart bir metalli ftalosiyanının elektronik moleköl yörünge yapısı çizilmiştir.  $a_{1u}$

simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) *eg* simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyanın  $D_{4h}$  simetrisine göre daha düşük  $D_{2h}$  simetrisiyle, metalsiz ftalosiyanınin LUMO orbitali Qx ve Qy seviyelerini oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp  $D_{4h}$  simetrisinde  $Pc^{2-}$  anyonu oluştuğunda, Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanınin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir (Kobayashi ve Isoda 1993).

### 1.3 Click Kimyası

İlk kez 1999’da Dr. Barry Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya atılan “Click” kimyası (CC) alanında yapılan çalışmaların çok geniş bir yelpazeye yayılmasıyla önemli bir konu haline gelmiştir (Kolb ve diğ. 2001).

2001 yılında Dr. Sharpless, “click” kimyası’nı; moleküllerin seçici ve hızlı bir şekilde bağlandığı, birçok kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, kromotografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, safsızlıkların minimum derişimde olduğu bir tepkime olarak tanımlamıştır (Kolb ve diğ. 2001). Bunların yanı sıra, basit tepkime koşulları (nem ve oksijene duyarlız olması), başlangıç materyali ve reaktantların kolay bulunur olması, çözücü cinsinden etkilenmemesi, oluşan ürünün kolaylıkla izole edilebilmesi ve kararlı olması ‘click’ tepkimesinin başlıca özellikleridir (Richardt ve diğ. 2009).

Click tepkimesinin kullanıldığı bazı alanlar:

- Biyokonjugasyon
- Polimer kimyası
- İlaç kimyası (Durmaz ve diğ. 2006)

Bu tepkimeler bakır(I) katalizörleri kullanılarak çeşitli çözücülerde yürütülebilir. Su ile DMSO, DMF, alkol, *t*-BuOH ve aseton gibi çözücülerin

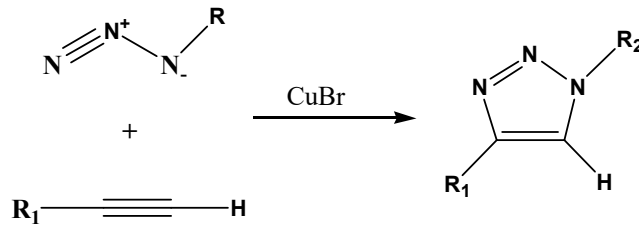
karışımları ile de, gerçekleştirilebilen tepkimede bis-azid ve bis-aklin kullanıldığında polimerler oluşturulabilmektedir (Özgen 2009).

### 1.3.1 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

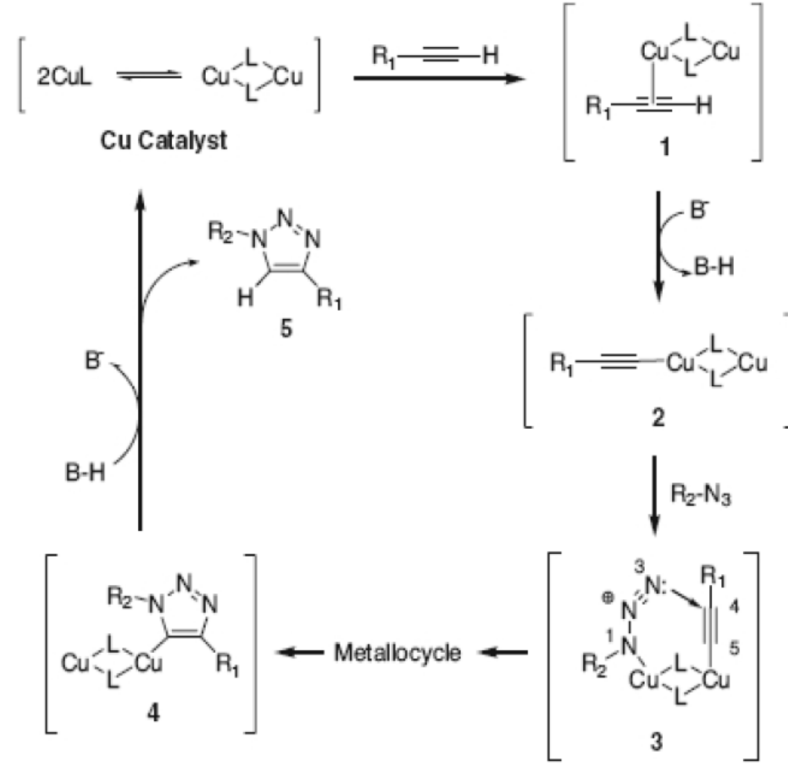
Bugüne kadar “click” tepkimelerinin dört ana sınıfı belirlenmiştir.

### 1.3.2 Huisgen Tipi 1,3-dipolar Halka Katılma Tepkimeleri

Bir alkil azit ile bir uç alkinin, Cu(I) katalizörü varlığında 1,3 triazolü oluşturduğu tepkime hetero Diels Alder halka katılmasını da içermektedir (Meldal ve Tomøe 2008).



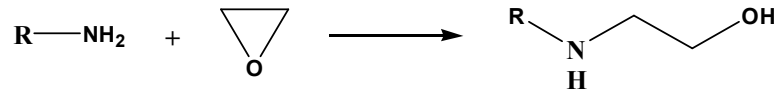
Şekil 14: Huisgen tipi halka katılma reaksiyonu



Şekil 15: Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyon mekanizması

### 1.3.3 Nükleofilik Halka Açılmaları

Epoksit, siklik sülfat, aziridin içerikli gergin yapıdaki heterohalkalı bileşiklerin, bir nükleofil varlığında halka açılması olarak tanımlanırlar (Kang ve diğ. 2010).



Şekil 16: Nükleofilik halka açılma reaksiyonu

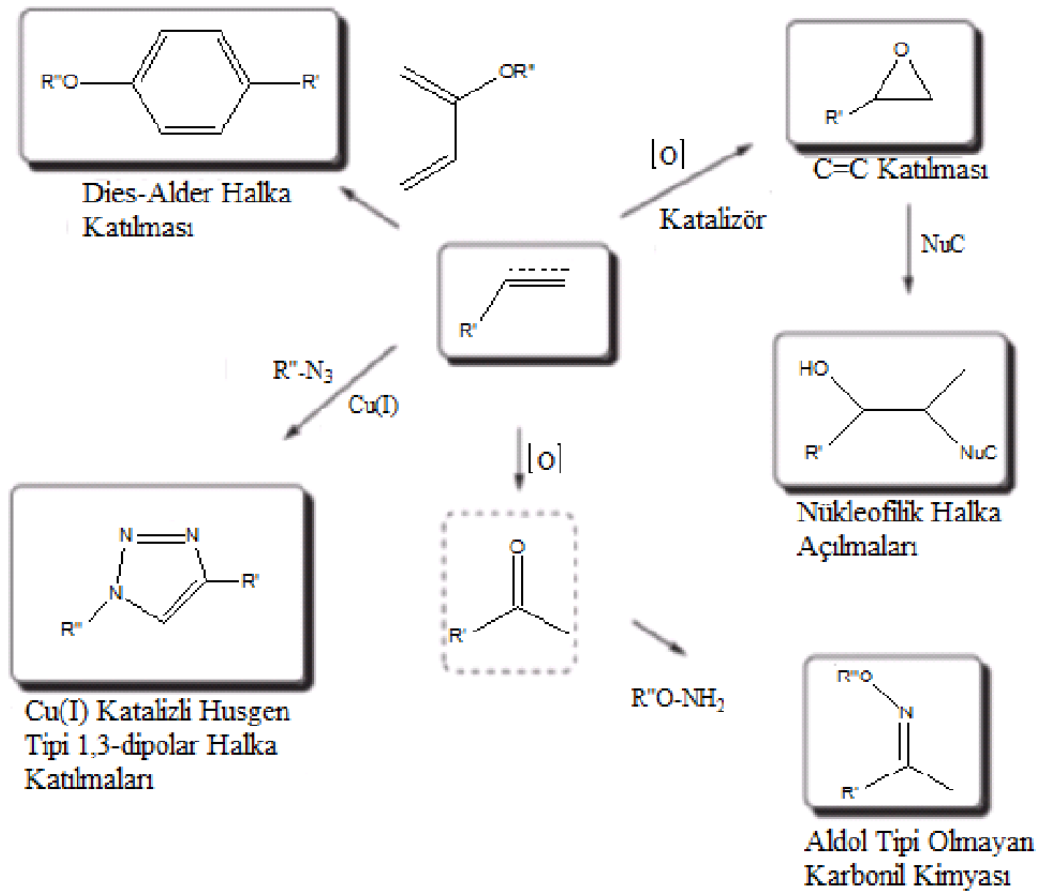
### 1.3.4 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası

Oksim eterler, tiyoüreler, aminler, üreler ve hidrazonların oluşumlarını içerir. Aldol tipi karbonil tepkimelerinin genellikle termodinamik hareket gücü düşük olduğundan tepkime süreleri daha uzundur ve yan ürünler oluştururlar. Bu sebeple bu tepkimeler “click” reaksiyonları olarak çok fazla tercih edilmezler (Yılmaz 2010).

### 1.3.5 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma

Epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sulfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar ve belirli Michael katılmalarını içermektedir.

Bu dört ana sınıflandırmanın arasında (Şekil 17), özellikle Cu(I) katalizli, 1,2,3-triazoller oluşturmak üzere terminal alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar halka katılmaları (HDC), en geniş kullanılanıdır (Hein ve diğ. 2008).



Şekil 17: Farklı 'click' reaksiyonlarının sentez şeması

### 1.3.6 Katalizörler

HDC tepkimelerinde aktif kataliz oluşturmak için en çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gibi) Cu(I) tuzu şekline indirgemektir. Cu(I) tuzu tepkime ortamında eş zamanlı olarak oluşturulmaktadır. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum askorbat kullanılır, fakat hidrazin ve tris-(2-karboksietil)fosfin (TCEP) gibi diğer indirgeyici ajanlarla da başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu yöntemin avantajları, ucuz olması, suda gerçekleştirilebilir olması ve inert atmosfere gerek duyulmamasıdır. Sulu bir çözücü kullanılması baza olan ihtiyaç ve grupları koruma ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Dezavantajı ise, indirgeyici ajan  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$  indirgeyebilir. Bu genellikle, katalizöre ya da ilave edilen bakırı stabilize eden ajana uygun oranda indirgeyici ajan kullanılarak önlenir. Son dönemde, fotokimyasal yöntemler yardımı ile de Cu(II) tuzunun Cu(I)'e indirgenerek CuAAC (bakır katalizli azid-alkin siklo katılması) tepkimelerinde kullanılması geliştirilmiştir. Yağcı ve arkadaşları tarafından ortaya atılan yöntemde, Cu(II) tuzunun hiçbir reaktife ihtiyaç duyulmaksızın UV ışığına ( $\lambda \sim 350 \text{ nm}$ ) maruz bırakılması durumunda istenilen indirgenme basamağına uğradığı görülmüş ve bu şekilde oluşturulan Cu(I) tuzunun CuAAC tepkimesini katalizlediği gözlemlenmiştir. Buradaki indirgenme olayı, metalden liganda yük transferi enerjisinin bu aralıktaki dalga boyuna sahip ışıkla eşdeğer olduğundan gerçekleşmektedir (Işkın 2010).

Katalizör oluşturmada diğer bir yöntem de Cu(I) tuzunu direkt eklemektir. Son yıllarda bu tarz pek çok bileşik oluşturulmuştur [(CuBr, CuI,  $\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (OTf = triflorometansülfanat)],  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_6]$  gibi). Bu metotta indirgeyici ajana ihtiyaç duyulmamaktadır, fakat tepkime, organik bir çözücü içerisinde inert bir ortamda yapılmak zorundadır (Manetsch ve diğ. 2004).

## 2. DENEYSEL BÖLÜM

### 2.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer UATR Two spectrometer
UV-Vis Spektrofotometresi	: UV-1601, UV-Visible Spektrofotometre, Shimadzu
NMR Spektrometresi	: Agilent-NMR-vnmrs400, Varian Mercury plus 300 MHz
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quattro Ultima LC-MS/MS Spektrometre, Thermo SCIENTIFIC TSQ QUANTUM ACCESS MAX, Bruker microflexLT MALDI-TOF
Elementel Analiz	: LECO Elemental Analyzer

### 2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

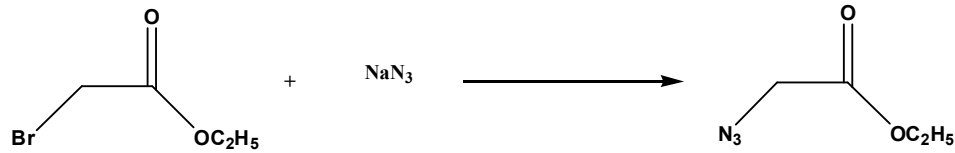
Etilbromo asetat, sodyum azid, 4-merkaptobenzoik asit, sülfürik asit, sodyum metoksit, sodyum borhidrür, amonyum klorür, 2,3-disiyano hidrokinon, p-toluen sülfonil klorür, diklormetan, aseton, *t*-bütanol, 5-kloro-1-pentin, bakır(II) asetat monohidrat, sodyum-L-askorbat, kloroform, dietileter, sodyumiyodür, silikajel 70-230 mesh, asetonitril, su, trimetilbromosilan, tetrahidrofuran (THF), *N,N*-dimetilformamid (DMF), metanol, potasyum karbonat, magnezyum sülfat, siyah bant süzgeç kağıdı, mavi bant süzgeç kağıdı, potasyum tiyoasetat, sodyum hidroksit, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU), çinkoasetat, n-pentanol. Merck, Acros, Aldrich, Fluka, Alfa Aesar firmalarından, teknik çözümler için piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözümler standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır (Perin ve Armarego 1988).



## 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

### 2.2.1 Azido etilasetatın Sentezi

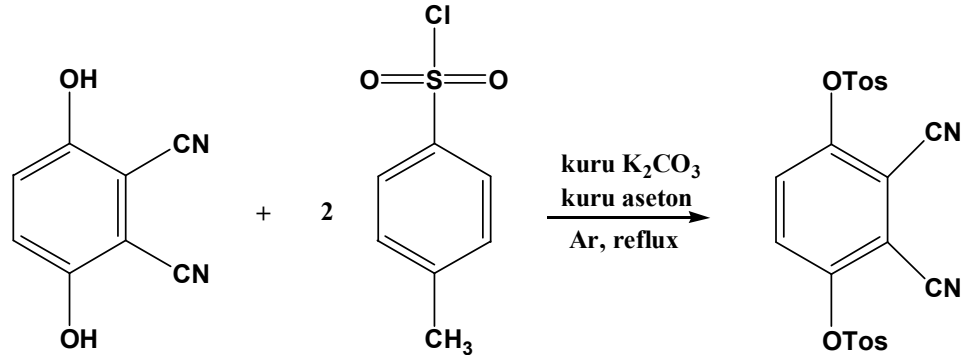
Etilbromo asetatın (26,6 g; 0,16 mol) asetondaki (166 mL) çözeltisine, 0-5°C'de, sodyum azidin (25,93 g; 0,4 mol) sudaki (133 mL) çözeltisi damlatıldı. Damlama işleminden sonra tepkime karışımı 63 °C'de 4 saat karıştırıldı. Sürenin sonunda tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutularak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6x40 mL) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik fazlar sırası ile doygun NaHCO<sub>3</sub> (2x50 mL) ve su (2x50 mL) ile yıkanarak susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Renksiz sıvı elde edildi. Verim 18,70 g (%90) (Zhang ve diğ., 2011).



Şekil 18: 2-Azido etilasetatın bileşiğinin elde ediliş tepkimesi

### 2.2.2 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril Sentezi

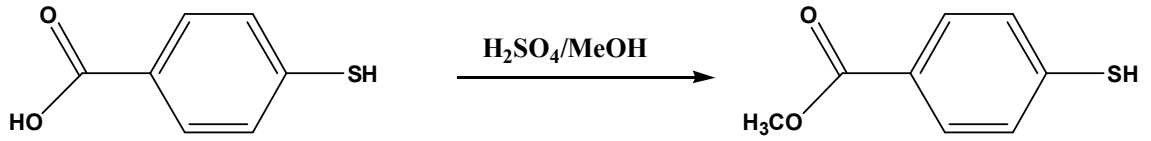
2,3-disiyono hidrokinon (4 g, 25 mmol) ve kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün (13,8 g, 100 mmol) kuru aseton (45 mL) içerisindeki süspansiyonu argon altında, yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. *p*-toluen sülfonil klorür (10,4 g, 54 mmol) argon gazı geçerken tepkime karışımına ilave edildi. Krem renkli süspansiyon argon altında 3 saat reflaks edildi. Sürenin sonunda tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutularak saf suya (120 mL) döküldü. Bir saat karıştırıldıktan sonra krem renkli katılar süzüldü, vakumda kurutuldu. Metanolden kristallendirildi. Verim 7,96 g (%68). Erime noktası: 180 °C (Mbambisa ve diğ., 200).



Şekil 19: 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoloksi)ftalonitril bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 2.2.3 4-Merkaptobenzoik asit metil ester Sentezi

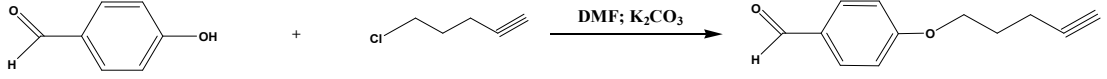
Balona 4-merkaptobenzoik asit (2 g; 13 mmol), metanol (30 mL) ve 2 damla derişik sülfirik asit konuldu. Degaz ediliş, Ar ile doşuruldu. 90 °C' de gece boyu karıştırdı. Tepkime İTK' da (silikajel; kloroform) ile takip edilerek sonlandırıldı. Tepkime ortamına pH = 5 olana kadar NaOMe ilave edildi. Daha sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Erime noktası: 50°C [Novoa ve diğ., 2014].



Şekil 20: 4-merkaptobenzoik asit metil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 2.2.4 4-pent-4-iloksi-benzaldehit Sentezi

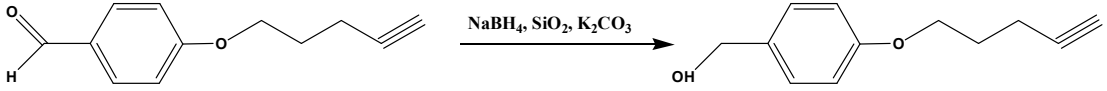
4-hidroksibenzaldehit (0,61 g; 5mmol), kuru DMF'deki (5mL) çözeltilisine kuru  $K_2CO_3$  (0,98 g; 7,14 mmol) ve KI (0,01 g; 0,096 mmol) eklenererek argon atmosferi altında çözüldü. Sarı süspansiyonun üzerine 5-kloro-1-pentin (0,574 g; 5,6 mmol) ilave edildikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında 3 gün karıştırdı. Sürenin sonunda tepkime karışımı soğuk suya (30 mL) dökülerek etilasetat (4x10 mL) ile çalkalandı. Toplanan organik fazlar sırası ile saf su (2x10 mL) ve doşgun NaCl çözeltilisi (10 mL) ile yıkandı.  $Na_2SO_4$  üzerinden kurutuldu. Kalıntının  $Et_2O$  ile tanin edilmesiyle oluşun kristaller gooche krozeden süzüldü. Verim 0,15 g (%16). Erime noktası: 81-85 °C (Neil ve diğ., 2010).



Şekil 21: 4-pent-4-iloksi-benzaldehit bileşiğinin elde ediliş tepkimesi

### 2.2.5 (4-Pent-4-yiniloksi-fenil)-metanol Sentezi

H<sub>2</sub>O (0,05 mL) ile ıslatılmış SiO<sub>2</sub> (70-230) (0,1 g) üzerine 4-pent-4-iloksi-benzaldehit (0,16 g; 0,83 mmol) ilave edilerek, beş dakika oda sıcaklığında, karıştırıldı. Sürenin sonunda oluşan homojen karışımının üzerine NaBH<sub>4</sub> (0,16 g; 0,41 mmol) ilave edildi. Birkaç dakika bu şekilde karıştırıldıktan sonra ortama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) ilave edildi. 3 saat devam eden tepkime siyah banttı süzülerek sonlandırıldı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Verim 0,10 g (%66). Erime noktası: 50-51°C (Zeynizadeh ve Behyar 2000).



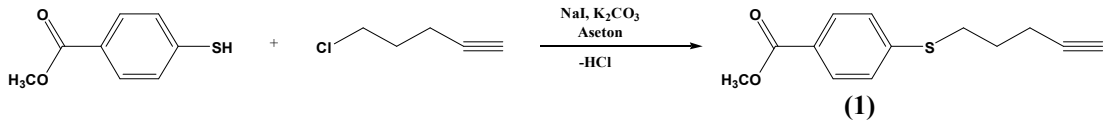
Şekil 22: (4-Pent-4-yiniloksi-fenil)-metanol bileşiğinin elde ediliş tepkimesi

## 2.3 Orjinal Maddelerin Sentezi

### 2.3.1 4-Pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil ester Sentezi (1)

Balona 4-merkaptobenzoik asit metil ester (1,18 g; 7,02 mmol) , 5-kloro-1-pentin (0,76 mL; 7,02 mmol), NaI (1,05 g; 7,02 mmol), kuru Me<sub>2</sub>CO ve kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9,68 g; 70,2 mmol) konuldu. Degaz edilip, Ar gazı ile doyuruldu. Tepkime kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda İTK (silikajel; kloroform) ile takip edilerek sonlandırıldı. Tepkime ortamı mavi banttı süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkli sıvı madde kolon kromatografisi ile (silikajel; diklorometan) saflaştırıldı. Renksiz sıvı elde edildi. Verim 1,04 g (% 63).

Elemental Analiz	: C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S
Hesaplanan (%)	: C: 66.66 ; H: 5.98
Bulunan (%)	: C: 66.84 ; H: 6.17
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3294 (C≡CH), 2940, 2844 (C-H) alif., 2117 (C≡C), 1713 (C=O).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.93, 7.90, (d, 2H, Ar-H), 7.31, 7.28 (d, 2H, Ar-H), 3.88 (s, 3H, -OCH <sub>3</sub> ), 3.10 (t, 2H, S-CH <sub>2</sub> ), 2.36 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 2.00 (s, 1H, C≡CH), 1.88 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 166.99 (C=O), 143.75, 130.19, 127.08, 126.81 (Ar-C), 83.17, 69.65 (-C≡CH), 52.29 (-OCH <sub>3</sub> ), 30.98 (-SCH <sub>2</sub> ), 27.66, 17.76 (-CH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	: 233.565 [M-1] <sup>+</sup>



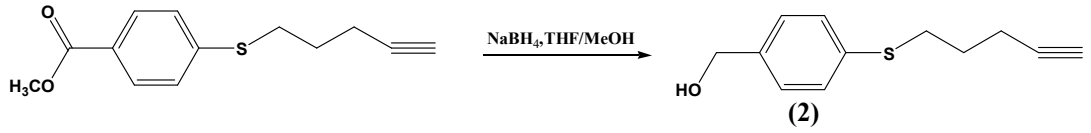
**Şekil 23:** 4-Pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil ester bileşiğinin elde ediliş tepkimesi

### 2.3.2 (4-Pent-4-yinilsülfonil-fenil)-metanol Sentezi (2)

Balona 4-Pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil ester (**1**) (1,88 g; 8,03 mmol), NaBH<sub>4</sub> (1,85 g; 48,61 mmol) ve kuru THF (30 mL) konuldu. Degaz edilip, Ar gazı ile doyuruldu. Karışım 15 dakika 65 °C' de karıştırıldı. Daha sonra tepkime ortamına kuru metanol (30 mL) damla damla ilave edildi. Kaynama sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda İTK (silikajel; kloroform) ile takip edilerek sonlandırıldı. Tepkime ortamı oda sıcaklığına soğutulup doymuş NH<sub>4</sub>Cl (60 mL) çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime ortamı Et<sub>2</sub>O (3x40 mL) ile ekstrakte edildi. Eter fazı doymuş tuz çözeltisi ile yıkandı. MgSO<sub>4</sub> ile kurulum, süzülme ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Renksiz sıvı madde kolon kromatografisinde (silikajel; kloroform) saflaştırıldı. Renksiz sıvı elde edildi. Verim 1,38 g (% 83).

Elemental Analiz : C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>OS

Hesaplanan (%)	: C: 69.90; H: 6.79
Bulunan (%)	: C: 70.19 ; H: 6.43
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3378 (O-H), 3290 (C≡CH), 3074.8, 3019 (Ar-H), 2938, 2869 (C-H) alif., 2116 (C≡C).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.34 (d, 2H, Ar-H), 7.24 (d, 2H, Ar-H), 4.61 (s, 2H, -OCH <sub>2</sub> ), 3.02 (t, 2H, -SCH <sub>2</sub> ), 2.33 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 2.20 (s, 1H, -OH), 1.98 (s, 1H, C≡CH), 1.83 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 139.009, 135.55, 129.69 (Ar-C), 83.51, 69.42 (-C≡CH), 65.04 (-OCH <sub>2</sub> ), 32.68 (-SCH <sub>2</sub> ), 27.93, 17.66 (-CH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	: 205.118 [M-1] <sup>+</sup>

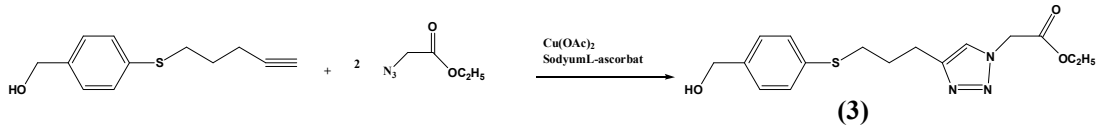


Şekil 24: (4-Pent-4-yinilsülfonil-fenil)-metanol bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 2.3.3. {4-[3-(4-Hidroksimetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asit sentezi (3)

(4-Pent-4-yinilsülfonil-fenil)-metanol (2) (1,32 g; 6,4 mmol) ve 2-azido etilasetatın (1,65 g; 12,81 mmol) *t*-bütanoldeki (35 mL) çözeltisinin üzerine, sodyum-*L*-askorbat (0,5 g; 2,56 mmol) ve bakır(II) asetat mono hidratın (0,25 g; 1,24 mmol) su (35 mL) içerisinde önceden karıştırılmış turuncu süspansiyonu ilave edildi. Oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün tepkime karışımı suya (70 mL) dökülüp, kloroform (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Toplanan kloroform fazları doygun NaCl çözeltisi (50 mL) ile yıkanarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen yağimsı katı, Et<sub>2</sub>O ile karıştırıldı ve beyaz katılar Gooche krozeden süzülerek kurutuldu. Verim 1,80 g (% 84). Erime noktası: 70-72 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Hesaplanan (%)	: C: 57.31; H: 6.26 ; N: 12.53
Bulunan (%)	: C: 57.05 ; H: 6.02 ; N: 12.78
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3341 (O-H), 3121.5 (CH=C) arom., 3063 (Ar-H), 2950, 2841 (C-H) alif., 1746 (-OC=O).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.34 (d, 2H, Ar-H), 7.29 (d, 2H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, N-CH <sub>2</sub> ), 4.65 (s, 2H, OH-CH <sub>2</sub> ), 4.30 (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 2.97 (t, 2H, S-CH <sub>2</sub> ), 2.88 (s, 1H, C=CH), 2.04 (s, 1H, O-H), 1.30 (t, 3H, -CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 166.683 (C=O), 139.054, 135.715, 129.762, 127.910 (Ar-C), 65.092 (ArCH <sub>2</sub> O), 62.656 (-OCH <sub>2</sub> ), 51.076 (C-N), 33.199 (-SCH <sub>2</sub> ), 28.752, 24.583 (-CH <sub>2</sub> ), 14.324 (-CH <sub>3</sub> ).



**Şekil 25:** {4-[3-(4-Hidroksimetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiminin elde edilmiş tepkimesi

### 2.3.3 {4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester Sentezi (4)

{4-[3-(4-Hidroksimetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asit etil ester (**3**) (1,8 g; 5,37 mmol) ve NaI (2,42 g; 16,12 mmol) kuru asetonitril (100 mL) içerisindeki çözeltisine argon gazı altında ve Me<sub>3</sub>SiBr (2,47 g; 16,12 mmol) ilave edildi. Tepkime karışımı argon altında ve oda sıcaklığında 7 dakika karıştırıldıktan sonra diklormetana (100 mL) döküldü. Üzerine su (100 mL) eklenerek karıştırıldı ve fazlar birbirinden ayrıldı. Diklormetan fazı sırası ile su (2 x 100 mL) ile ve doymuş sodyum tiyosülfat çözeltisi (75 mL) yıkanarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Verim 2,12 g (% 83). Erime noktası: 86-89 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SI
Hesaplanan (%)	: C: 43.14 ; H: 4.49 ; N: 9.43

Bulunan (%)	: C: 43.69 ; H: 4.77 ; N: 9.72
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3121.5 (CH=C) arom., 3064 (Ar-H), 2996,2950 (C-H) alif., 1746 (-OC=O).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.42 (s, 1H, C-H) arom., 7.23, 7.20 (Ar-H), 5.12 (s, 2H, N-CH <sub>2</sub> ), 4.44 (s,-ICH <sub>2</sub> ), 4.27 (m, 2H, - OCH <sub>2</sub> ), 2.99 (t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.97 (t, 2H, -SCH <sub>2</sub> ), 2.89 (s, 1H, C=CH), 2.08 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.30 (t, 3H, -CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 166.67 (C=O), 147.50 (C=CH) arom., 136.94, 136.71, 129.48, 129.12 (Ar-C), 62.62 (-OCH <sub>2</sub> ), 51.03 (C-N) 32.61 (-SCH <sub>2</sub> ), 28.69, 24.60 (-CH <sub>2</sub> ), 14.34 (CH <sub>3</sub> ), 5.97 (-ICH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	: 467.01 [M+Na-1] <sup>+</sup> , 468.13 [M+Na] <sup>+</sup>



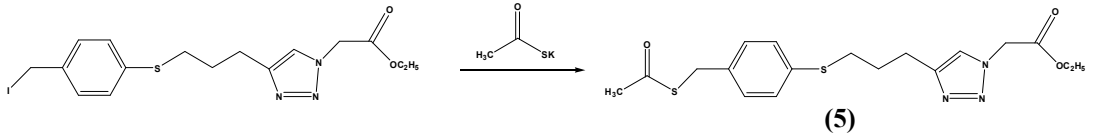
**Şekil 26:** {4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiğinin elde edilış tepkimesi

### 2.3.4 {4-[3-(4-Asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester Sentezi (5)

{4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester (4) (0,44 g; 1 mmol) ve potasyum tiyoasetat (0,23 g; 2 mmol) aseton (20 mL) içerisinde argon altında, 6 saat riflaks edildi. Sürenin sonunda tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıya kloroform : su (20 mL: 20 mL) konularak karıştırıldı. Fazlar ayrıldıktan sonra sulu faz kloroform (2 x 20 mL) ile ekstrakte edildi. Toplanan kloroform fazı su (2 x 20 mL) yıkandıktan sonra susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen madde kolon kromatografisi (silikajel dolgu maddesi ile; kloroform:metanol (98:3) ) ile izole edildi. Toplanan yağmsı madde Et<sub>2</sub>O ile tanin edildi. Verim 0.16 g (%41). Erime noktası: 90.9-9.93 °C.

Elemental Analiz : C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Hesaplanan (%)	: C: 54.96 ; H: 5.85 ; N: 10.68
Bulunan (%)	: C: 54.64 ; H: 6.17 ; N: 10.34
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3120 (CH=C) arom., 3067, 3021 (Ar-H), 2982, 2950 (C-H) alif., 1752 (-OC=O), 1683 (CH <sub>3</sub> -C=O).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.392 (s, 1H, (CH=C) arom.), 7.246 (d, 2H, Ar-H), 7.193 (d, 2H, Ar-H), 5.110 (s, 2H, N-CH <sub>2</sub> ), 4.264 (m, 2H, -OCH <sub>2</sub> ), 4.064 (s, 2H, -ArCH <sub>2</sub> S), 2.958 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 2.941 (t, 2H, -SCH <sub>2</sub> ), 2.892 (s, 1H, C=CH), 2.339 (s, 3H, CH <sub>3</sub> -C=O), 2.047 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 1.308, (t, 3H, -CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 195.05 (C=O), 166.38 (OC=O), 147.37 (CH=C) arom., 135.38, 129.36, 122.28 (Ar-C), 62.35 (OCH <sub>2</sub> ), 50.77 (C-N) 33.00 (-SCH <sub>2</sub> ), 28.54, 24.37 (-CH <sub>2</sub> ), 14.06 (CH <sub>3</sub> ).
MS (m/z)	: 394.04 [M+1] <sup>+</sup> , 416.03 [M+Na] <sup>+</sup> , 417.08



**Şekil 27:** {4-[3-(4-Asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester bileşiğinin elde edildi tepkimesi

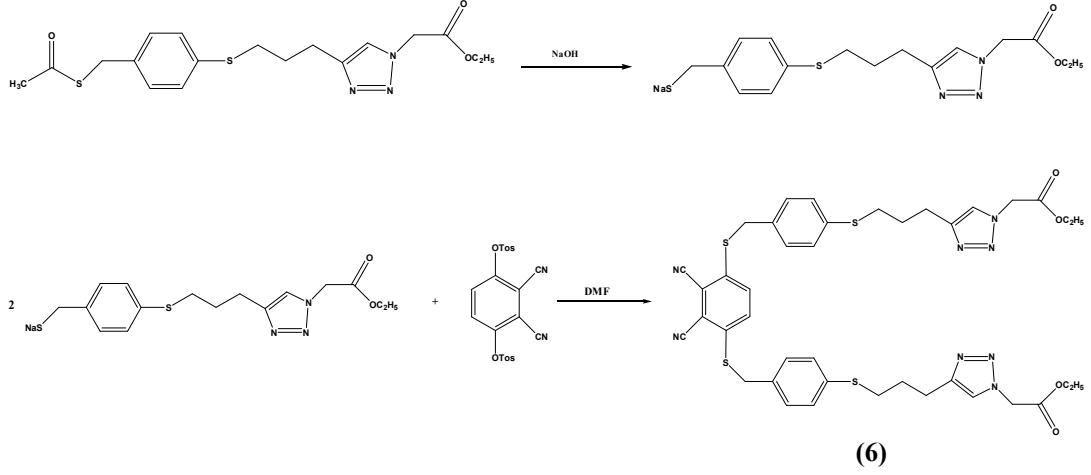
### 2.3.5 (4-{3-[4-(2,3-disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3]triazol-4-yil)-propilsülfanil]-benzilsülfanil]-fenilsülfanilmetil)-fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-il)-asetik asid ethyl ester Sentezi (6)

{4-[3-(4-Asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil][1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester (5) (1,57 g; 4 mmol), metanoldeki karışımına (7 mL) havanda öğütülmüş sodyum hidroksit pelletinden (0,21 g; 5,2 mmol) eklendi. Argon altında



ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra tepkime karışımının üzerine 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril bileşiğinin (0,84 g; 1,8 mmol) DMF'deki (5 mL) çözeltisi ilave edildi. Gece boyu oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntı klorofom : su (20 mL: 20 mL) karıştırıldı. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen madde kolon kromatografisi (silikajel dolgu maddesi ile; diklormetan: metanol (95:5) ) ile izole edildi. Verim 0,25g (%17). Erime noktası: 129.8- 132 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 58.11; H: 5.08 ; N: 13.55
Bulunan (%)	: C: 58.40 ; H: 5.39 ; N: 13.19
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3126.3 (CH=C) arom., 3071 (Ar-H), 2982, 2935 (C-H) alif., 2223.30 (C≡N), 1742.38 (-OC=O).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.691 (d, 2H, Ar-H), 7.496 (s, 2H, CH=C) arom., 5.139 (s, 4H, N-CH <sub>2</sub> ), 4.234 (m, 4H, -OCH <sub>2</sub> ), 3.806 (s, 4H, -ArCH <sub>2</sub> S), 2.970 (t, 4H, -SCH <sub>2</sub> ), 2.954 (s, 2H, C=CH), 2.06 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 1.57 (t, 6H, CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 166.38, 163.045 (OC=O), 147.378, 145.474 (CH=C) arom., 123.746, 140.482, 136.772, 131.887, 131.659, 131.325, 129.307, 129.193 (Ar-C), 123.746, 122.335 (C=C), 113.907 (C≡N), 53.017 (C-N), 37.616, 32.503 (-SCH <sub>2</sub> ), 28.490 (CH <sub>2</sub> ), 24.416 (CH <sub>3</sub> ).
MS (m/z)	: 826.453 [M] <sup>+</sup>



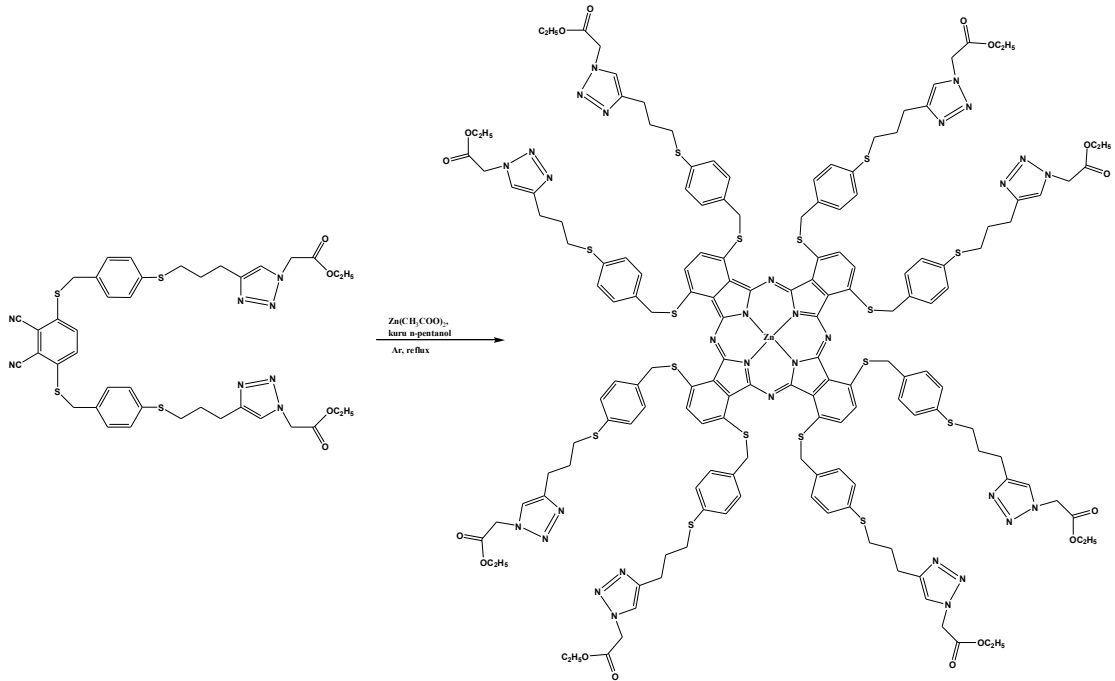
**Şekil 28:** (4-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3]triazol-4-yil)-propilsülfanil]-benzilsülfanil}-fenilsülfanilmetil)-fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetik asid ethyl ester bileşiminin elde edilmiş tepkimesi

### 2.3.6 ZnPc-I Sentezi (7)

(4-{3-[4-(2,3-disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3]triazol-4-yil)-propilsülfanil]-benzilsülfanil}-fenilsülfanilmetil)-fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-il)-asetik asid ethyl ester **(6)** (0,083 g; 0,1 mmol), çinko asetat ( 0,0067 g; 0,0364 mmol) ve DBU'nun (2 damla) kuru n-pentanoldeki (1 mL) karışımı argon altında, 4,5 saat reflaks edildi. Sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan katılar Gooche krozedden süzüldü. Dietil eter ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen madde kolon kromatografisi (silikajel dolgu maddesi ile; diklorometan) ile izole edildi. Verim 0.15 g (% 18). Erime noktası >300 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>160</sub> H <sub>168</sub> N <sub>32</sub> O <sub>16</sub> S <sub>16</sub> Zn
Hesaplanan (%)	: C: 56.99 ; H: 4.98 ; N: 13.29
Bulunan (%)	: C: 57.34 ; H: 4.61 ; N: 12.83
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3141.5 (CH=C) arom., 3074 (C-H) arom., 2928.54, 2861.8 (C-H) alif., 1743 (-OC=O), 1621.80 (C=N).
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 7.839 (d, 2H, Ar-H), 7.462 (s, 2H, CH=C) arom., 5.290 (s, 4H, N-CH <sub>2</sub> ), 4.028 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.363 (s, 4H, -ArCH <sub>2</sub> S), 2.893 (t, 4H, -SCH <sub>2</sub> ), 2.883 (s, 2H, C=CH), 1.857 (m, 2H, -

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 167.750 (OC=O), 146.428 (CH=C) arom., 135.271, 130.077, 128.373 (Ar-C), 123.927, 123.449 (C=C), 50.694 (C-N), 31.790, 28.883 (-SCH <sub>2</sub> ), 28.034 (CH <sub>2</sub> ), 24.376 (-CH <sub>3</sub> ).
UV-vis(DMF), $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) nm	: 780 ( 5.45 ), 380 ( 5.44 ).
MS (m/z)	:3279.086 [M-2(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> , 3501.024 [M+2K+3H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>

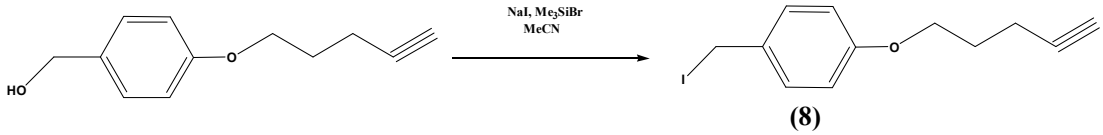


Şekil 29: ZnPc-I bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 2.3.7 1-iyodometil-4-iloksi-benzen Sentezi (8)

(4-Pent-4-yiniloksi-fenil)-metanol (**2**) (0,42 g; 2,21 mmol) ve NaI'ün (0,49 g; 3,31 mmol) kuru asetonitrildeki (56 mL) çözeltisine argon altında Me<sub>3</sub>SiBr (0,506 g; 3,31 mmol) ilave edilerek, oda sıcaklığında, 1 saat karıştırıldı. Sürenin sonunda tepkime karışımı diklormetan (40 mL) üzerine dökülüp sırası ile su (2x40 mL), doygun sodyum tiyosülfat çözeltisi (40 mL) ve doygun NaCl çözeltisi (40 mL) ile yıkandı. MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Turuncu yağ elde edildi. Verim 0,48 g (%77).

Elemental Analiz	: C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> OI
Hesaplanan (%)	: C: 48.00; H: 4.33
Bulunan (%)	: C: 47.68; H: 4.65
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3292.30 (C≡CH), 3034 (Ar-H), 2954.4, 2937.71, 2873.58 (C-H) alif., 2117.28 (C≡C).
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.32 (d, 2H, Ar-H), 6.84 (d, 2H, Ar-H), 4.47 (s, 2H, -ICH <sub>2</sub> ), 4.07 (t, 2H, -OCH <sub>2</sub> ), 2.42 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 1.97 (s, 1H, C≡CH), 1.96 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 158.73, 131.63, 130.33, 115.07 (Ar-C), 83.68, 69.34 (C≡CH), 66.41 (-OCH <sub>2</sub> ), 28.37, 15.45 (-CH <sub>2</sub> ), 7.11(-ICH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	: 300.036 [M] <sup>+</sup>



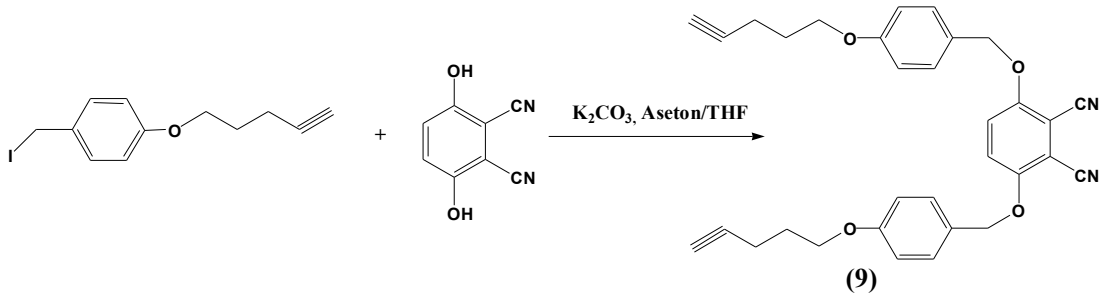
**Şekil 30:** 1-iyodometil-4-iloksi-benzen bileşiğinin elde edilip tepkimesi

### 2.3.8 3,6-Bis-(4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril Sentezi (9)

2,3-disiyanohidrokinon (0,671 g; 4,19 mmol) ve kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,73 g; 12,57 mmol) kuru aseton (21 mL) ve kuru THF (10 mL) karışımında, argon atmosferi altında, oda sıcaklığında, 35 dk karıştırıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımına 1-iyodometil-4-iloksi-benzenin (2,77 g; 9,23 mmol) kuru asetondaki (20 mL) çözeltisi damlatılarak, 35 °C'de, 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya (150 mL) döküldü ve çöken katılar süzüldü. Verim 0,73 g (%76) Erime noktası: 220,6 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 76.19 ; H: 5.55 ; N: 5.55
Bulunan (%)	: C: 76.58 ; H: 5.22; N: 5.25
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3299 (C≡CH), 3086, 3055, 3036 (Ar-H), 2956, 2940, 2915, 2874 (C-H) alif., 2224 (C≡N), 2119.42 (C≡C).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 7.68 (s, 2H, Ar-H), 7.35 (d, 2H, Ar-H), 6.69 (d, 2H, Ar-H), 5.19 (s, 2H, ArCH <sub>2</sub> O), 4.00 (t, 2H, -OCH <sub>2</sub> ), 2.79 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 2.31 (s, 1H, C $\equiv$ CH), 1.88, 1.87 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 159.01, 155.10, 130.11, 121.48 (Ar-C), 114.94 (C=N), 84.07, 72.07 (C $\equiv$ C), 71.40 (ArCH <sub>2</sub> O) 66.40 (OCH <sub>2</sub> ), 28.13, 14.92 (-CH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	: 526.40 [M+Na-1] <sup>+</sup> , 541.746 01 [M+K-2] <sup>+</sup>



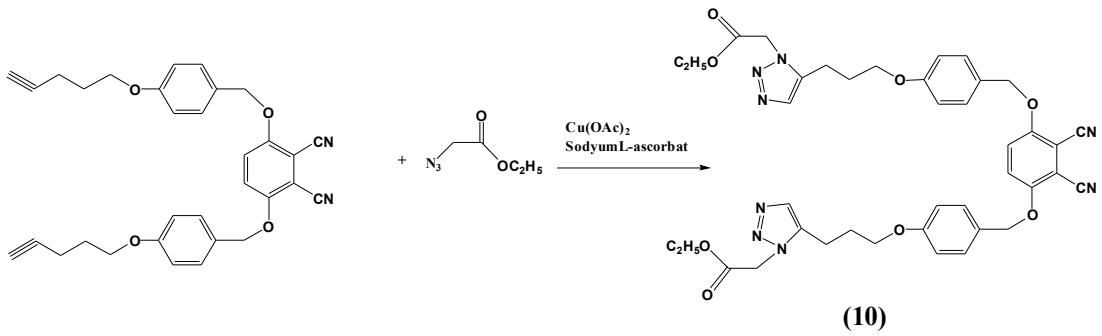
**Şekil 31:** 3,6-Bis-(4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril bileşiğinin elde edilış tepkimesi

### 2.3.9 (5-{3-[4-(2,3-disiyano-4-{4-[3-(3-etoksikarbonilmetil-3H-[1,2,3]triazol-4-il)-propoksi]-benziloksi}-fenoksimetil)-fenoksi]-propil}-[1,2,3]triazol-1-il)-asetik asit etil ester Sentezi (10)

3,6-Bis-(4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril (9) (0,126 g; 0,25 mmol) ile 2-azidoetilasetatın (0,129 g; 1 mmol) DMF (15mL) içerisindeki çözeltisine, bakır(II)asetat monohidrat (0,02 g; 0,098 mmol) ve sodyum-*L*-askorbatın (0,04 g; 0,2 mmol) sudaki (3 mL) süspansiyonu ilave edilerek gece boyunca, oda sıcaklığında karıştırıldı. Sürenin sonunda turkuaz renkli reaksiyon karışımı suya (20 mL) döküldü ve kloroform (4x20 mL) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik fazlar doygun NaCl çözeltisi (20 mL) ile yıkanıp, MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Verim 0.04 g (%12). Erime noktası: 179-182 °C.

Elemental Analiz	: C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 62.99; H: 5.51; N: 14.69
Bulunan (%)	: C: 62.69; H: 5.84; N: 14.98

IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3133 (CH=C) arom., 3085 (Ar-H), 2982, 2942, 2908, 2871.04 (C-H) alif., 2225 (C≡N), 1744 (O-C)
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 7.881, 7.690 (s, 2H, Ar-H), 7.353, 7.209 (s, 2H, Ar-H), 6.954 (d, 2H, Ar-H), 5.307 (N-CH <sub>2</sub> ) 5.193 (s, 2H, ArCH <sub>2</sub> O), 4.382 (t, 2H, -OCH <sub>2</sub> ), 3.98 (t, 4H, O-CH <sub>2</sub> ), 2.78 (s, 2H, C=CH), 2.48 (t, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2.027 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> ), 1.187 (m, 2H, -CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	: 167.771 (OC=O), 159.130, 158.447, 155.132, (Ar-C), 146.605, 130.817 (CH=C) arom, 123.914, 121.501 (C-H) arom., 114.021 (C≡N), 71.423, 71.218 (ArCH <sub>2</sub> O), 67.091, 67.015 (-OCH <sub>2</sub> ), 62.994, 61.849 (O-CH <sub>2</sub> ), 50.697 (C-N), 28.969, 28.916, 21.944, 20.002 (-CH <sub>2</sub> ), 14.410 (-CH <sub>3</sub> )
MS (m/z)	: 763.2 [M+1] <sup>+</sup>



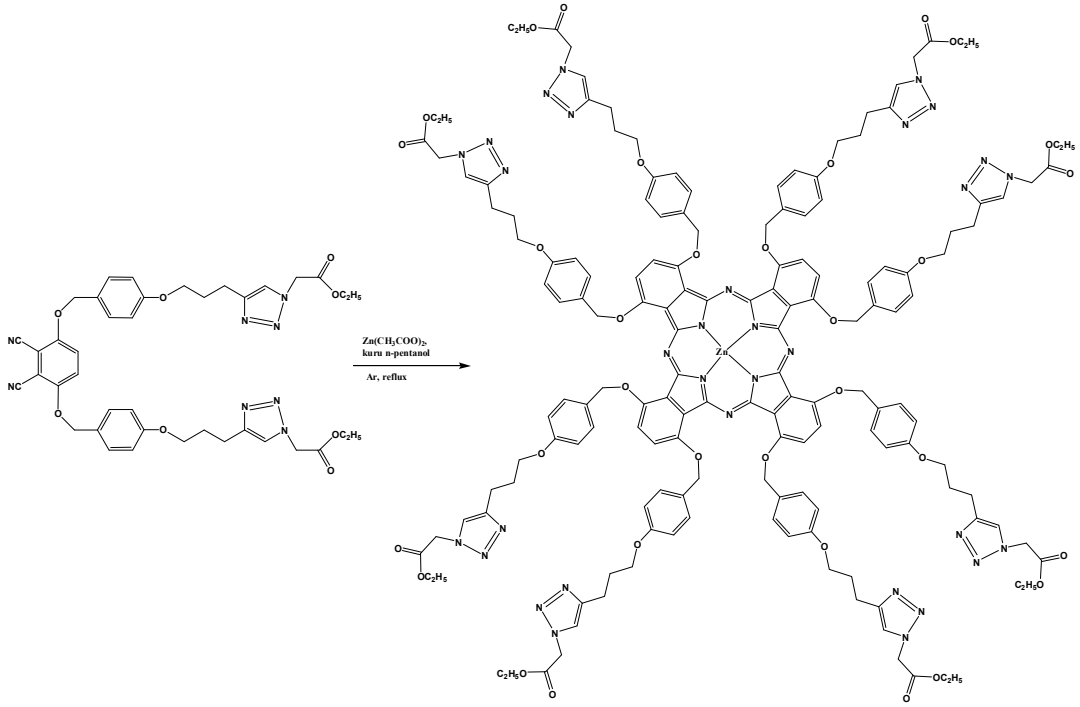
**Şekil 32:** (5-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(3-etoksikarbonilmetil-3H-[1,2,3]triazol-4-il)-propoksi]-benziloksi}-fenoksimetil)-fenoksi]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yl)-asetik asit etil ester bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### ZnPc-II Sentezi (11)

Bir Schlenk tüpünde ftalonitril bileşiği (0,18 g; 0,236 mmol), DBU (4 damla) ve Zn(OAc)<sub>2</sub>' nin (0,015 g; 0,086 mmol) kuru *n*-pentanoldeki (2 mL) çözeltisi argon altında 21 saat riflaks edildi. Süre sonunda tepkime oda sıcaklığına soğutuldu.

Oluşan katılar Gooche krozesinden süzüldü. Lacivert renkli katı elde edildi. Verim 0,03 g (%16).

Elemental Analiz	: C <sub>160</sub> H <sub>168</sub> N <sub>32</sub> O <sub>32</sub> Zn
Hesaplanan (%)	: C: 61.66 ; H: 5.39 ; N: 14.38
Bulunan (%)	: 61.92 ; H: 5.71 ; N: 14.74
IR (cm <sup>-1</sup> )	: 3137 (CH=C) arom., 3031 (Ar-H), 2961.9, 2932.8, 2858.3 (C-H) alif., 1745.2 (O-C), 1643.76 (C=N)
UV-vis(DMF), λ <sub>max</sub> (log ε) nm	: 697 ( 5.14 ), 580 ( 5.05 ), 333 ( 5.23 )
MS (m/z)	: 3198.506 [M+2Na+K] <sup>+</sup>



Şekil 33: ZnPc-II bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Hedeflenen non-periferel çinko ftalosiyeninleri sentezleyebilmek için deneysel bölümde verilen prosedürler uygulanmıştır. İlk etapta sentezlenecek ZnPc için öncelikle 4-pent-4-yinilsülfonil-benzoik asit metil ester bileşiği (**1**), 4-merkaptobenzoik asit metil estere, 5-kloro-1-pentinin NaI ve kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lü ortamda takılmasıyla elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda gözlenen 3294 ve 2117 cm<sup>-1</sup>'lerdeki propargil piki ile 1713 cm<sup>-1</sup> deki estere ait karakteristik C=O gerilme frekansı yapıyı desteklemektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta = 3.88$  ppm'deki ester piki; aromatik bölgede  $\delta = 7.93, 7.90, 7.31$  ve  $7.28$  ppm'deki pikler ile alifatik bölgedeki SCH<sub>2</sub> grubuna ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.10$  ppm'de kimyasal kayma değerleri gözlenirken, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda da bu gruplara ait pikler yapıyı teyit eder niteliktedir. Bileşiğe ait kütle spektrumundaki  $m/z = 233.56$  [M-1]<sup>+</sup> piki teorik değerle uyum göstermektedir.

İkinci aşamada, sentezlenecek olan (4-pent-4-yinilsülfonilfenil)-metanol (**2**) için; (**1**) bileşiği NaBH<sub>4</sub> ve metanol ile muamele edilmiştir. IR spektrumundaki 3378 cm<sup>-1</sup> ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki  $\delta = 2.20$  ppm'deki OH piklerinin varlığı yapıyı desteklemektedir. Aynı zamanda IR spektrumunda 1713 cm<sup>-1</sup> deki ester grubuna ait sinyalin kaybolması ve kütle spektrumundaki 467.01 [M+Na-1]<sup>+</sup>, 468.13 [M+Na]<sup>+</sup> pikinin gözlenmesi önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

(**2**) Bileşiğinin sodyum-*L*-askorbat ve bakır(II) asetat mono hidrat katalizörlüğünde 2-azido etilasetat ile yüksek verimle gerçekleşen Click tepkimesi sonucu {4-[3-(4-hidroksimetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asit etil ester (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. **2** Numaralı bileşiğin IR spektrumunda, kaybolan karbonile ait pikin tekrar 1746 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesinin yanı sıra 3121 cm<sup>-1</sup>'deki triazol grubuna ait karakteristik gerilme frekansının ortaya çıkması, <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda sırası ile N-CH<sub>2</sub> ve OH-CH<sub>2</sub> oluşumunun varlığını kanıtlayan piklerin  $\delta = 5.12$  ve  $\delta = 4.65$  ppm'de gözlenmesi, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta = 166.7$  ppm'deki C=O,  $\delta = 62.65$  ppm'deki OCH<sub>2</sub> ve  $\delta = 51.07$  ppm'deki C-N pikleri; sentezin doğruluğunu kanıtlamaktadır.



**3** numaralı bileşiğin 7 dakika gibi kısa bir sürede, Me<sub>3</sub>SiBr ve NaI varlığında gerçekleşen iyotlama tepkimesi sonucu {4-[3-(4-İyodometil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester (**4**) elde edilmiştir. Sentezin doğruluğunu IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki OH pikinin kaybolması ile <sup>1</sup>H NMR spektrumunda iyotlamanın oluşumunu doğrulayan rezonansın  $\delta = 4.44$  ppm'de, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında ise aynı oluşumu işaret eden (ICH<sub>2</sub>) sinyalin  $\delta = 32.61$  ppm de gözlenmesi ve kütle spektrumundaki  $m/z = 467.01$  [M+Na-1]<sup>+</sup>, 468.13 [M+Na]<sup>+</sup> değerleri formülasyonu doğrulamaktadır.

Elde edilen {4-[3-(4-Asetilsülfanilmetil-fenilsülfanil)-propil]-[1,2,3]triazol-1-yil}-asetik asid etil ester (**5**) bileşiği, potasyum tiyoasetat ile **4** numaralı bileşiğin tepkimesinden elde edilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri sonucunda; tiyo ester oluşumunu gösteren karakteristik sinyallerin ortaya çıkması (C=O, CH<sub>3</sub>) ve kütle spektrumu değerleri de  $m/z = 394.04$  [M+1]<sup>+</sup>, 416.03 [M+Na]<sup>+</sup>, 417.08 [M+Na+1]<sup>+</sup>, 432.07 [M+K]<sup>+</sup> yapıyı desteklemektedir.

**5** bileşiğinin öncelikle NaOH ile merkaptan tuzu oluşturularak, üzerine 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril bileşiği ilave edilmiştir. Böylelikle nitril grubu ihtiva eden, (4-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(1-etoksikarbonilmetil-1H-[1,2,3]triazol-4-yil)-propilsülfa-nil]-benzilsülfanil}-fenilsülfanilmetil)-fenilsülfanil]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yil)-asetik asit etil ester (**6**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğe ait FT-IR spektrumunda, nitril grubuna ait 2223 cm<sup>-1</sup>'deki gerilme frekansı, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda nitril ve C=C gruplarının varlığına işaret eden sinyallerin  $\delta = 113.90$  ve 123.74 ppm' lerde ortaya çıkması ve kütle değeri  $m/z = 826.45$  [M]<sup>+</sup> önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

**6** Numaralı bileşik, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve *n*-pentanol ile tepkimesinden **ZnPc-I** sentezlenmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda nitril grubuna ait pikinin kaybolması, 1621 cm<sup>-1</sup>'deki (C=N) pikinin ortaya çıkması, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda nitril grubuna ait sinyalin kaybolması ve kütle spektrumunda  $m/z = 3279.08$  [M-2(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, 3501.02 [M+2K+3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> piklerinin varlığı çinko ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Çinko ftalosiyanine ait UV-Vis spektrumunda, Q bandı bölgesinde  $\lambda = 780$  nm'de gözlenen keskin ve pik yapının metallo ftalosiyanine ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Spektrumun UV bölgesindeki keskin sinyaller  $\lambda = 380$  nm Soret (B bandı) bandlarla ilgilidir.

İkinci etapta sentezlenecek **ZnPc-II** için öncelikle; 1-iyodometil-4-iloksi-benzen (**8**) bileşiği (4-pent-4-yiniloksifenil)-metanolün 7 dakika gibi kısa bir sürede, Me<sub>3</sub>SiBr ve NaI varlığında gerçekleşen iyotlama tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Sentezin doğruluğu FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki bir önceki basamakta gözlemlenen OH pikinin kaybolması ve yeni oluşumu gösteren karakteristik rezonansların <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında sırası ile  $\delta = 4.47$  ve  $7.11$  ppm'lerde gözlenmesi, moleküler iyon pikinin  $m/z = 300.03$  [M]<sup>+</sup> kütle spektrumunda varlığı hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini ortaya koymaktadır.

2,3-Disiyanohidrokinonun, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile 35 dakika muamelesinin ardından **8** maddesinin ortama ilave edilmesiyle nitril grubu ihtiva eden, 3,6-Bis-(4-pentin-4-iloksi-benziloksi)-ftalonitril (**9**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğe ait FT-IR spektrumunda nitril grubuna ait  $2224\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme frekansı, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda nitril grubunun  $\delta = 114.94$  ppm'de ortaya çıkması ve kütle spektrumunun gözlenen  $m/z = 526.40$  [M+Na-1]<sup>+</sup>,  $541.74$  [M+K-2]<sup>+</sup> piklerinin varlığı önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

(**9**) Bileşiğinin sodyum-L-askorbat ve bakır(II) asetat mono hidrat katalizörlüğünde 2-azido etilasetat ile gerçekleşen Click tepkimesi sonucu (5-{3-[4-(2,3-Disiyano-4-{4-[3-(3-etoksikarbonilmetil-3H-[1,2,3]triazol-4-il)-propoksi]-benziloksi}-fenoksimetil)-fenoksi]-propil}-[1,2,3]triazol-1-yl)-asetik asit etil ester (**10**) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR spektrumunda, karbonile ait pikin  $1744\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesinin yanı sıra  $3133\text{ cm}^{-1}$ 'de triazol grubuna ait gerilme frekansının ortaya çıkması; <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda N-CH<sub>2</sub> oluşumunun varlığını kanıtlayan rezonansın  $\delta = 3.30$  ppm'de gözlenmesi; <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda ortaya çıkan  $\delta = 167.77$  ppm'deki C=O,  $62.99$  ppm'deki OCH<sub>2</sub> ve  $\delta = 50.69$  ppm'deki C-N pikleri, kütle spektrumundaki  $m/z = 763.2$  [M+1]<sup>+</sup> piki önerilen sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

Son basamakta, **10** numaralı bileşik, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve *n*-pentanol ile tepkimeye sokularak **ZnPc-II** sentezlenmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda nitril grubuna ait pikin kaybolması,  $1643\text{ cm}^{-1}$ 'deki (C=N) pikinin ortaya çıkması, kütle spektrumunda  $m/z = 3198.50$  [M+2Na+K]<sup>+</sup> pikinin varlığı çinko ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Çinko ftalosiyana-nine ait UV-Vis spektrumunda Q bandı bölgesinde  $\lambda = 697\text{ nm}$ 'de gözlenen yayvan tek pik, yapının metallo ftalosiyaneine ait

$\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır (Kantekin ve diğ. 2007 ve Bilgiçli ve diğ. 2010). Spektrumun UV bölgesindeki keskin sinyaller  $\lambda = 333$  nm Soret (B bandı) bandlarla ilgilidir.

Elde edilen ZnPc-I ve ZnPc-II bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda kırmızıya yakın bölgede absorpsiyon yapması, bu bileşiklerin PDT’de kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

UV-Vis spektrumunda kırmızıya kaymanın sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerindeki hangi kalkojenden kaynaklandığını tespit etmek amacıyla, ZnPc-I bileşiginde ftalosiyanın iskeletine bağılı kükürt donör atomları yerine oksijen atomları, ZnPc-II bileşiginde ftalosiyanın iskeletine bağılı oksijen donör atomları yerine kükürt atomları bağlanarak elde edilecek yapıların absorpsiyon değerleri karşılaştırılabilir.

ZnPc-I ve ZnPc-II bileşiklerinde bulunan asetat uçlarının kesilmesiyle yapı suda çözümlü hale getirilebilir. Böylece gerekli çözümlülük, çözümlüden kaynaklanan toksik etki oluşmadan sağlanacağı için PDT’de uygulama gerçekleştirilebilir.

#### 4. KAYNAKLAR

- Acar, I., Byklođlu, Z., Durmuş, M., & Kantekin, H., “Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 708–709, 65–74, (2012).
- Arıkan, S., “Karboran Süstitüe Yeni Çözünür Ftalosiyanın Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2013).
- Ariga, K., & Kunitake, T., *Supramolecular chemistry - Fundamentals and applications: Advanced textbook*. (2006).
- Arslanoğlu, Y., “Yeni Tip Çözünür Titanyum Ftalosiyanın Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2004).
- Bayrak, R., Karaoglu, K., Ünver, Y., Sancak, K., Duumludag, F., & Degirmencioglu, I., “Synthesis, characterization, spectral and electrical properties of peripherally tetratriazole-substituted phthalocyanines and its metal complexes”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 712, 57–66, (2012).
- Bilgiçli A. T., Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Özkaya, A. R., “H-Type aggregation of Functional Metal İon Sensing Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Electrochemistry”, *Polyhedron*, 29, 2498-2510, (2010).
- Braun, A. ve Tcherniac, J., “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid”, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714, (1907).
- Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J., and McKeown, N.B., “Synthesis and characterisation of some octa(alkoxymethyl)-phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3053-3058, (1991).
- Çerlek, H., “Farklı Süstitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyanınlar”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2005).

- Clarkson, G.J., McKeown, N.B., and Treacher, K.E., "Synthesis and Characterization of Some Novel Phth alocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains–Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens", *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 14, 1817-1823, (1995).
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S.D., Thomson, A.J., and Harrison, K.J., "Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2453-2458, (1988).
- Durmaz, H., Karatas, F., Tunca, U., & Hizal, G., "Preparation of ABC miktoarm star terpolymer containing poly(ethylene glycol), polystyrene, and poly(tert-butylacrylate) arms by combining diels-alder reaction, atom transfer radical, and stable free radical polymerization routes", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44(1), 499–509, (2006).
- Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, (1976).
- Hein, C. D., Liu, X.-M., & Wang, D., "Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences", *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2216–30, (2006).
- Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Williams, A. L., "Methods of Organic Chemistry", New York, E9 d,717-833 (1998).
- Kang, T., Amir, R. J., Khan, A., Ohshimizu, K., Hunt, J. N., Sivanandan, K., ... Hawker, C. J., "Facile access to internally functionalized dendrimers through efficient and orthogonal click reactions", *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 46(9), 1556–1558, (2010).
- Kantekin, H., "Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (1996).
- Kantekin, H., Rakkap, M., Gök, Y., "Synthesis and Characterization of New Metal-free and Phthalaocyanine Nickel(II) Complex Containing Macrocyclic Moieties", *Dyes and Pigments.*, 74, 21-25, (2007).
- Kobayashi, T., Isoda S., "Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials", *J. Mat. Chem.*, 3, 1-14, (1993).
- Kolb, H. C., Finn, M. G., & Sharpless, K. B., "Click Chemistry: Diverse Chemical

- Function from a Few Good Reactions”, *Angewandte Chemie - International Edition*, (2001).
- Mbambisa, G., Tau, P., Antunes, E., Nyokong, T., “Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups”, *Polyhedron*, ; 26, 5355-5364, (2007).
- Manetsch, R., Krasinski, A., Radić, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K. B., & Kolb, H. C., “In Situ Click Chemistry: Enzyme Inhibitors Made to Their Own Specifications”, *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12809–12818, (2004).
- Meldal, M., & Tomøe, C. W., “Cu-catalyzed azide - Alkyne cycloaddition”, *Chemical Reviews*, (2004).
- Nakşi, M., “8-Kinolinoksi Sübstitüentli Ftalosiyeninlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2004).
- Neil, A., Tamil, A., Soongyu, C., Liangxian, C., Jeff, C., Don, C., Thomas, W., D., Jason, D., G., Zhengxian, G., Seongwoo, P., PCT Int. Appl., WO 2010138758 A1 20101202, (2010).
- Novoa, A., Eierhoff, T., Topin, J., Varrot, A., Barluenga, S., Imbert, A., Römer, W., and Winssinger, N., “A LecA Ligand Identified from a Galactoside-Conjugate Array *Inhibits Host Cell Invasion by Pseudomonas aeruginosa*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 8885-8889, (2014).
- Özgen, A., “Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu ile 3 Farklı Kollu Yıldız Polimer Eldesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2009).
- Richardt, G., Werner, N., & Fritz, V., “Synthetic Methods for Dendritic Molecules”, *Dendrimer Chemistry*, 25–48, (2009).
- Robertson, J.M., “An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds”, *J. Chem. Soc.*, 29, 615-621, (1935).

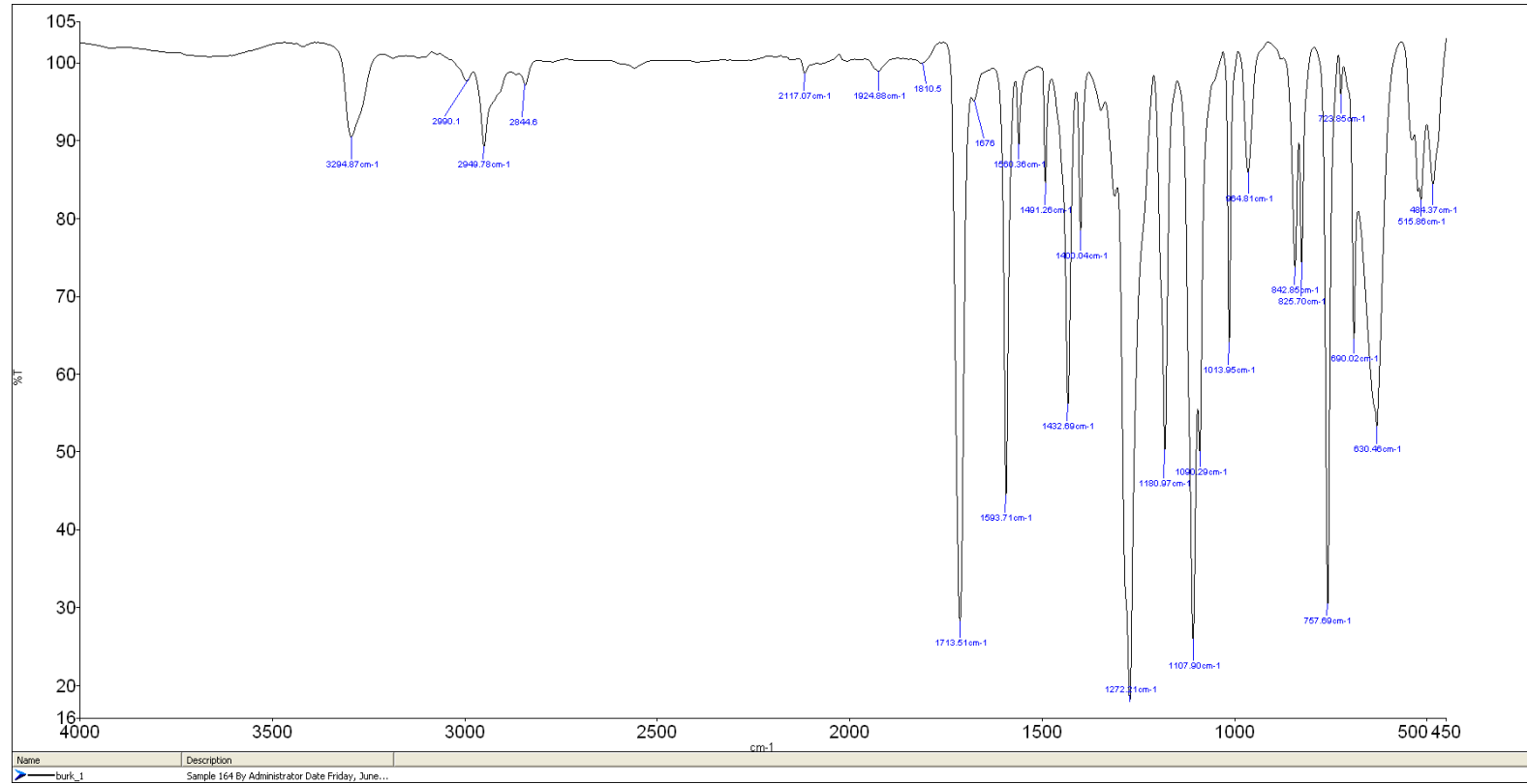
- Selçukoğlu, M., “Florlu Gruplar İçeren Fatalosiyanimler”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2005).
- Smith, P. A. S., “The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds”, New York, Vol. II, *W.A. Benjamin*, Second. Ed., (1996).
- Şen, B. N., “Terminal Alkinil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanimler”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2013).
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., & Yamada, A., “A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines”, *Synthesis*, 2, 194–196, (1993).
- Yağlıoğlu, H. G., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmali, A., & Bekaroğlu, Ö., “The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(1), 161–167, (2008).
- Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seiders, R.P., “Dimerization of Cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in Water and aqueous alcoholic solutions”, *Inorg. Chem.*, 24(12), 1765-1769, (1985).
- Yılmaz, Y., “Click Kimyası ile Yeni Ftalosiyanim Türevlerinin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).
- Zeynizadeh, B., Behyar, T., “Fast and Efficient Method for Reduction of Carbonyl Compounds with NaBH<sub>4</sub> /Wet SiO<sub>2</sub> Under Solvent Free Condition”, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(6a), 1200-1209, (2005).
- Zhang, F., Zhao, Y., Sun, L., Ding, L., Gu, Y., Gong, P., Eur. “Synthesis and anti-tumor activity of 2-amino-3-cyano-6-(1H-indol-3-yl)-4-phenylpyridine derivatives in vitro”, *J. Med. Chem.*, 46, 3149-3157, (2011).

## 5. EKLER

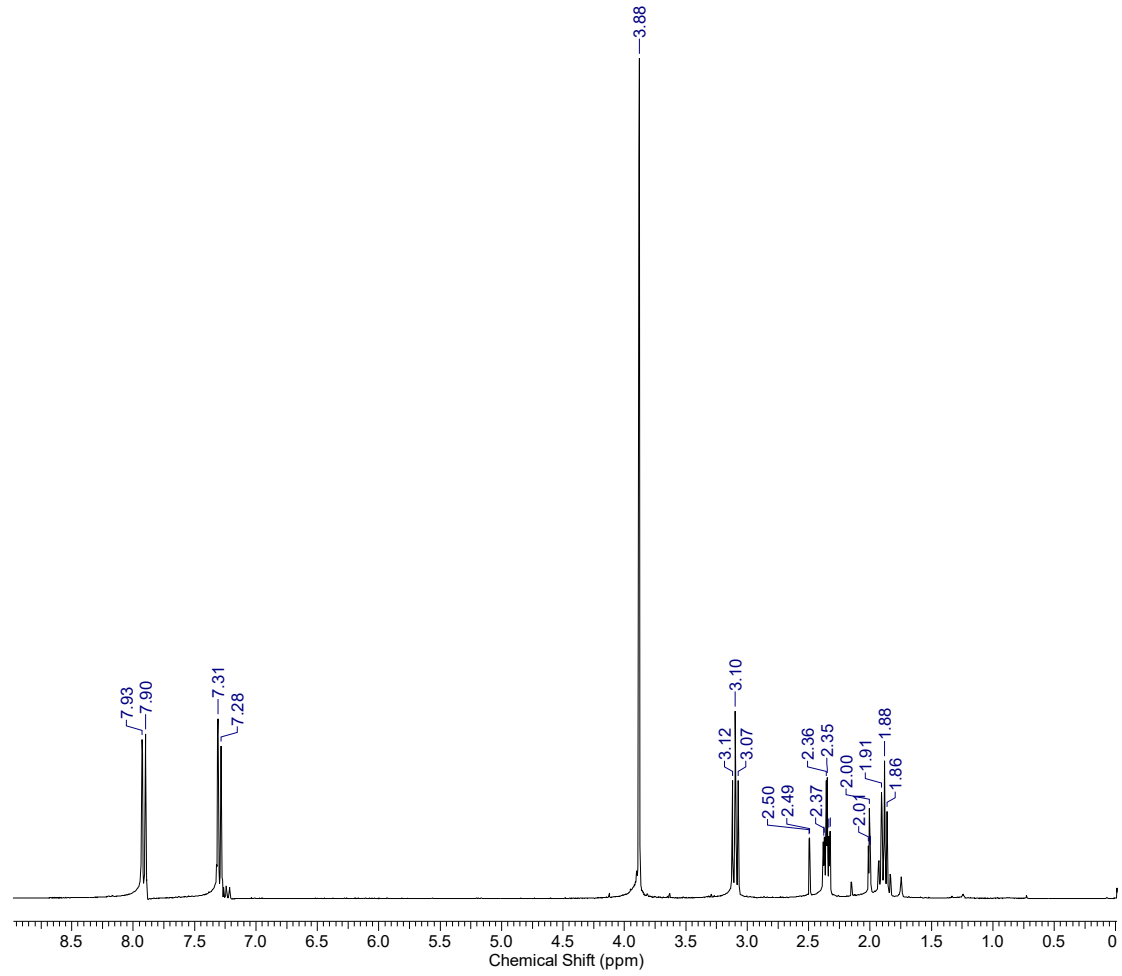
- Ek A.1 : (1) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.2 : (1) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.3 : (1) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.4 : (1) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.5 : (2) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.6 : (2) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.7 : (2) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.8 : (2) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.9 : (3) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.10 : (3) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.11 : (3) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.12 : (4) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.13 : (4) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.14 : (4) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.15 : (4) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.16 : (5) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.17 : (5) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.18 : (5) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.19 : (5) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.20 : (6) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.21 : (6) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.22 : (6) Nolu bileşimin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu
- Ek A.23 : (6) Nolu bileşimin Kütle Spektrumu
- Ek A.24 : (7) Nolu bileşimin IR Spektrumu
- Ek A.25 : (7) Nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



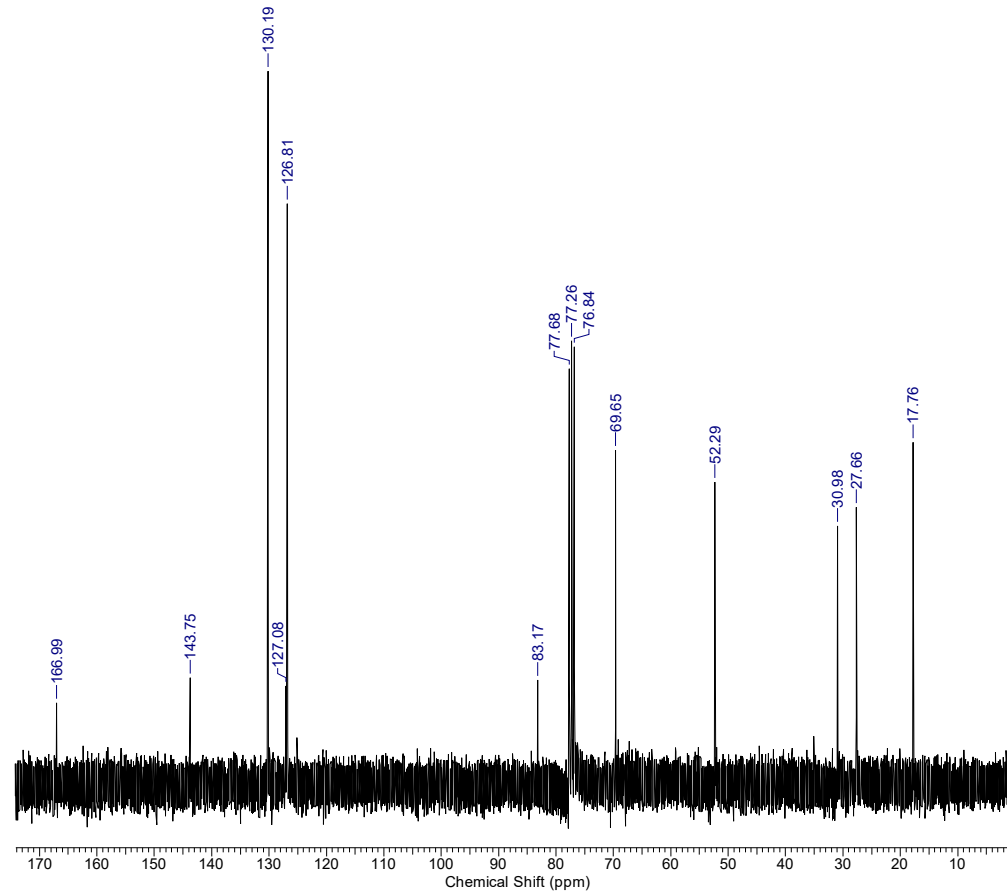
- Ek A.26 :** (7) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.27 :** (7) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu
- Ek A.28 :** (7) Nolu bileşğin UV-Vis Spektrumu
- Ek A.29 :** (8) Nolu bileşğin IR Spektrumu
- Ek A.30 :** (8) Nolu bileşğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.31 :** (8) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.32 :** (8) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu
- Ek A.33 :** (9) Nolu bileşğin IR Spektrumu
- Ek A.34 :** (9) Nolu bileşğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.35 :** (9) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.36 :** (9) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu
- Ek A.37 :** (10) Nolu bileşğin IR Spektrumu
- Ek A.38 :** (10) Nolu bileşğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.39 :** (10) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu
- Ek A.40 :** (10) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu
- Ek A.41 :** (11) Nolu bileşğin IR Spektrumu
- Ek A.42 :** (11) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu
- Ek A.43 :** (11) Nolu bileşğin UV-Vis Spektrumu



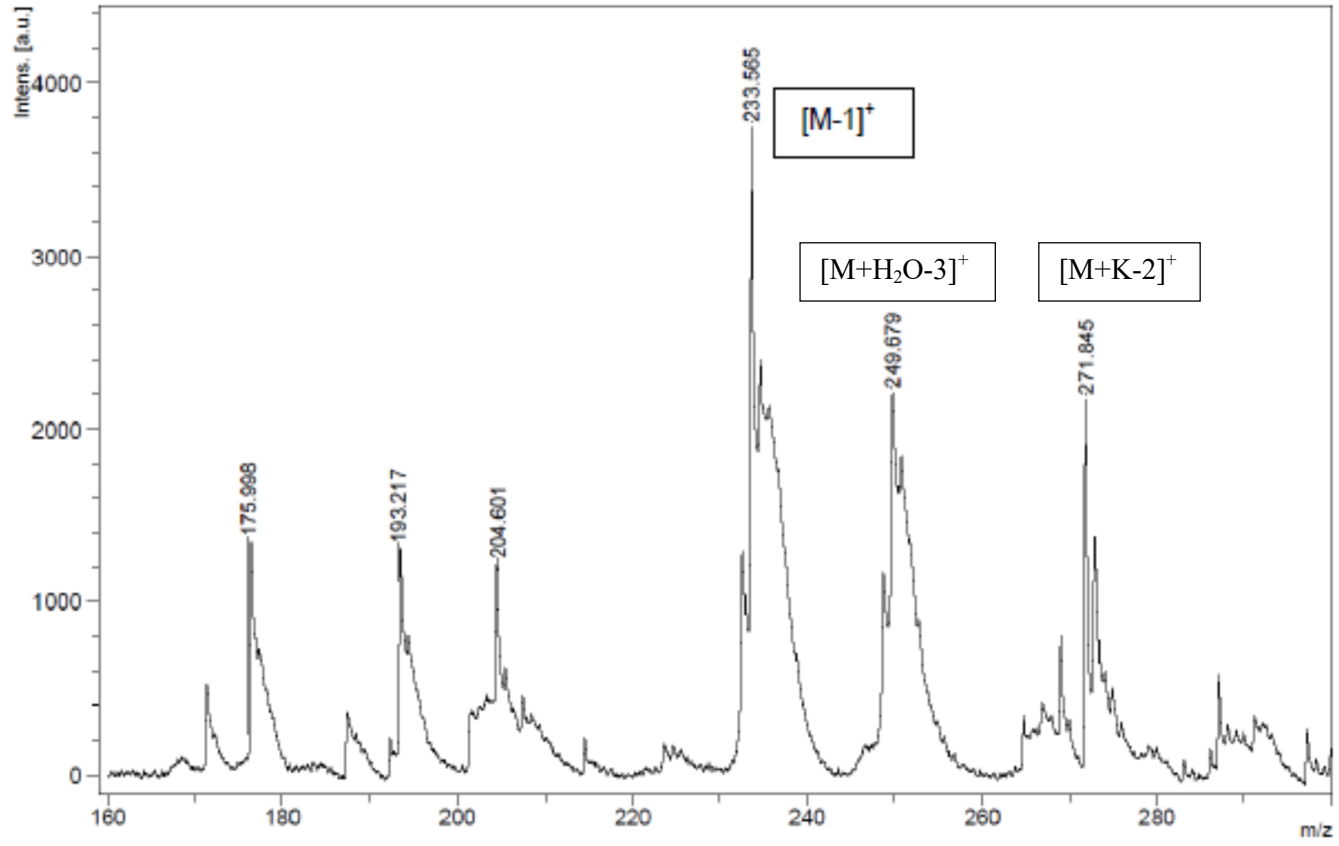
**Ek A. 1 : (I) Nolu bileşigin IR Spektrumu**



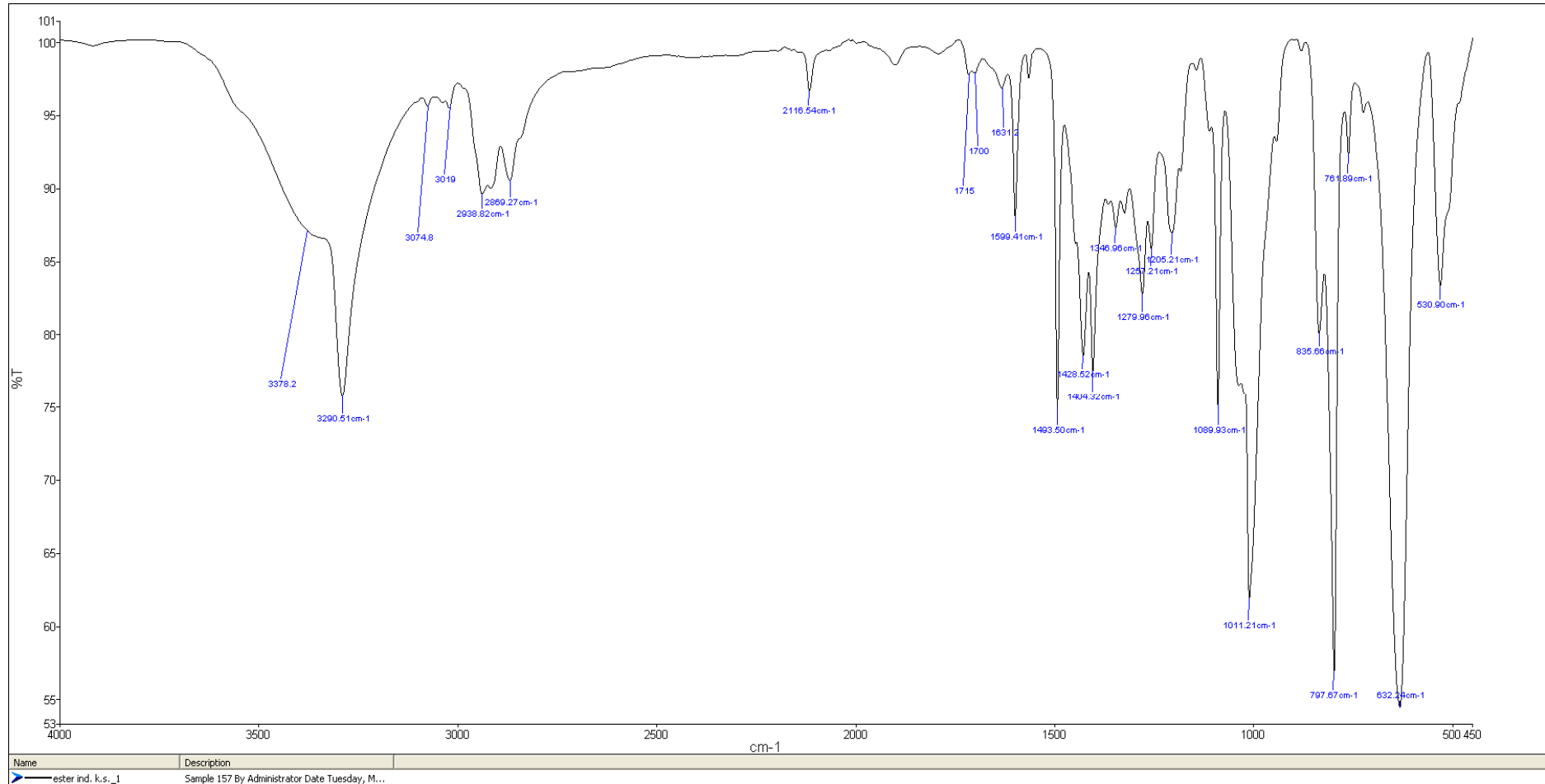
Ek A. 2: (1) Nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



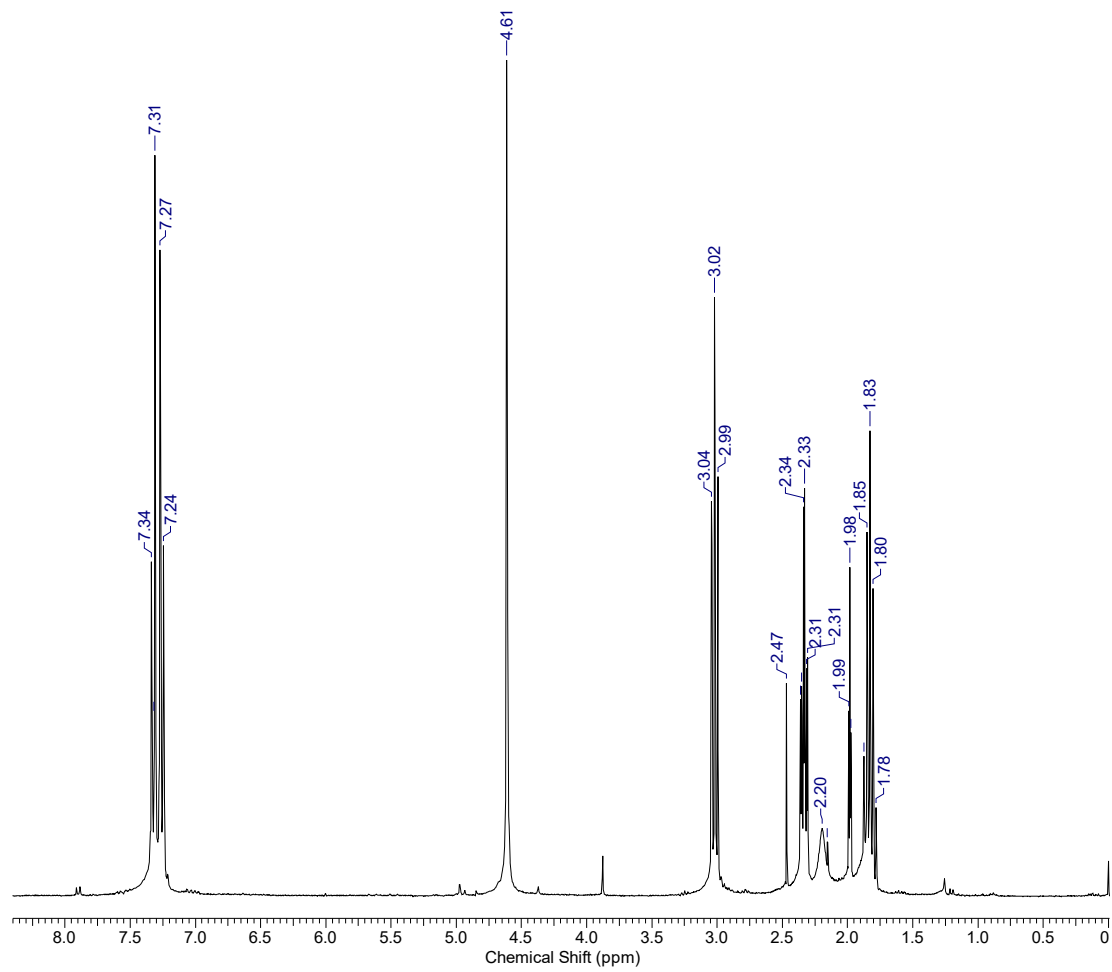
Ek A. 3: (1) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



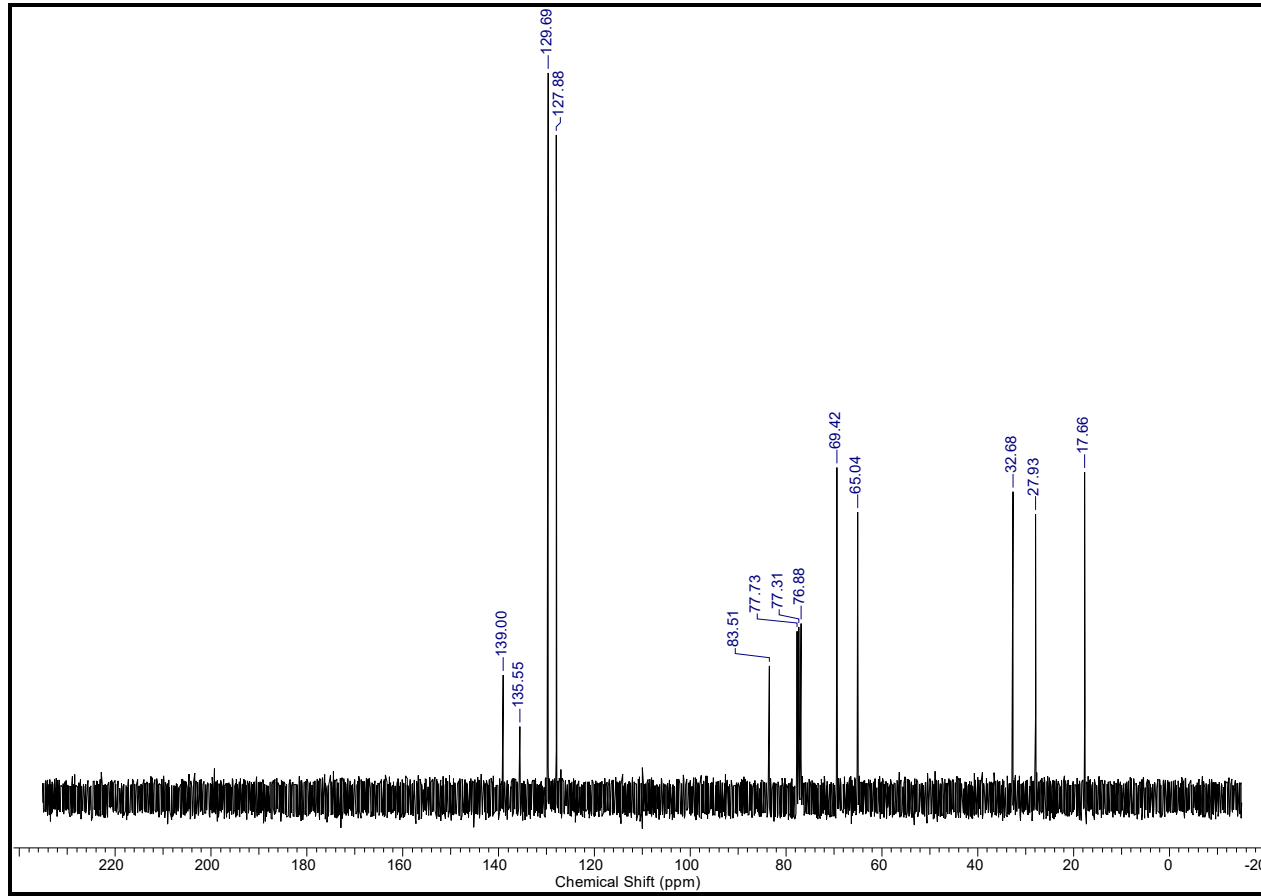
Ek A. 4: (1) Nolu bileşigin Kütle Spektrumu



Ek A. 5: (2) Nolu bileşğin IR Spektrumu

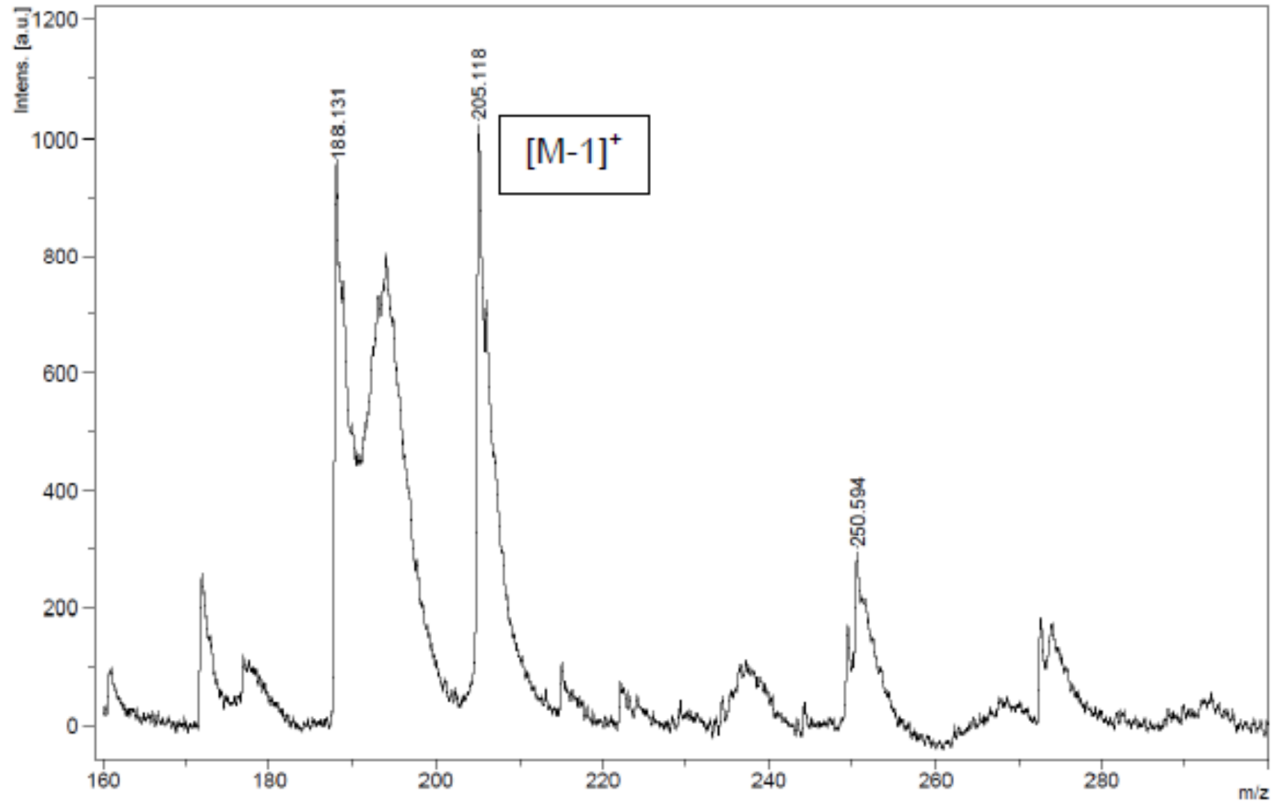


Ek A. 6: (2) Nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

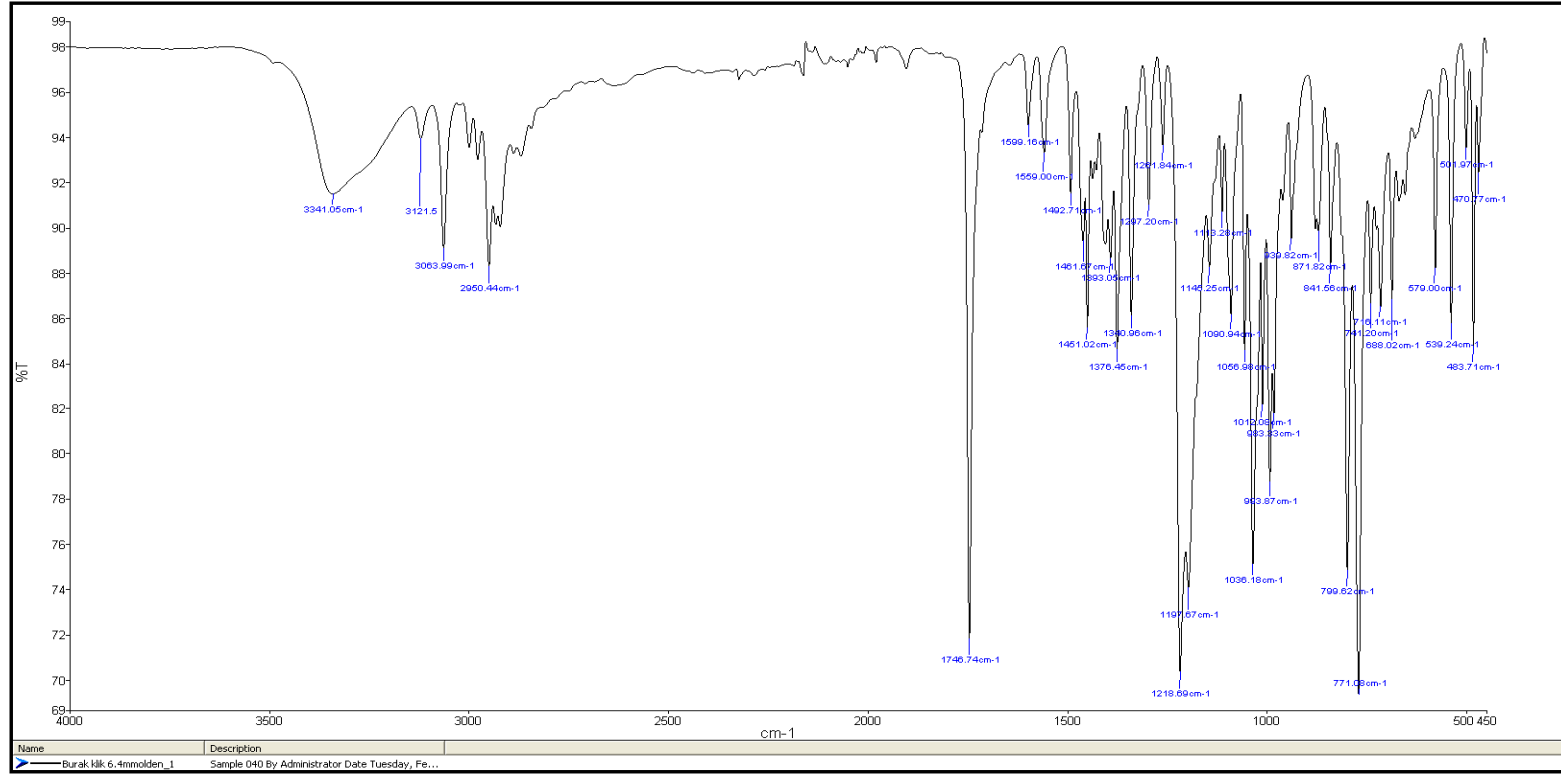


Ek A. 7: (2) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

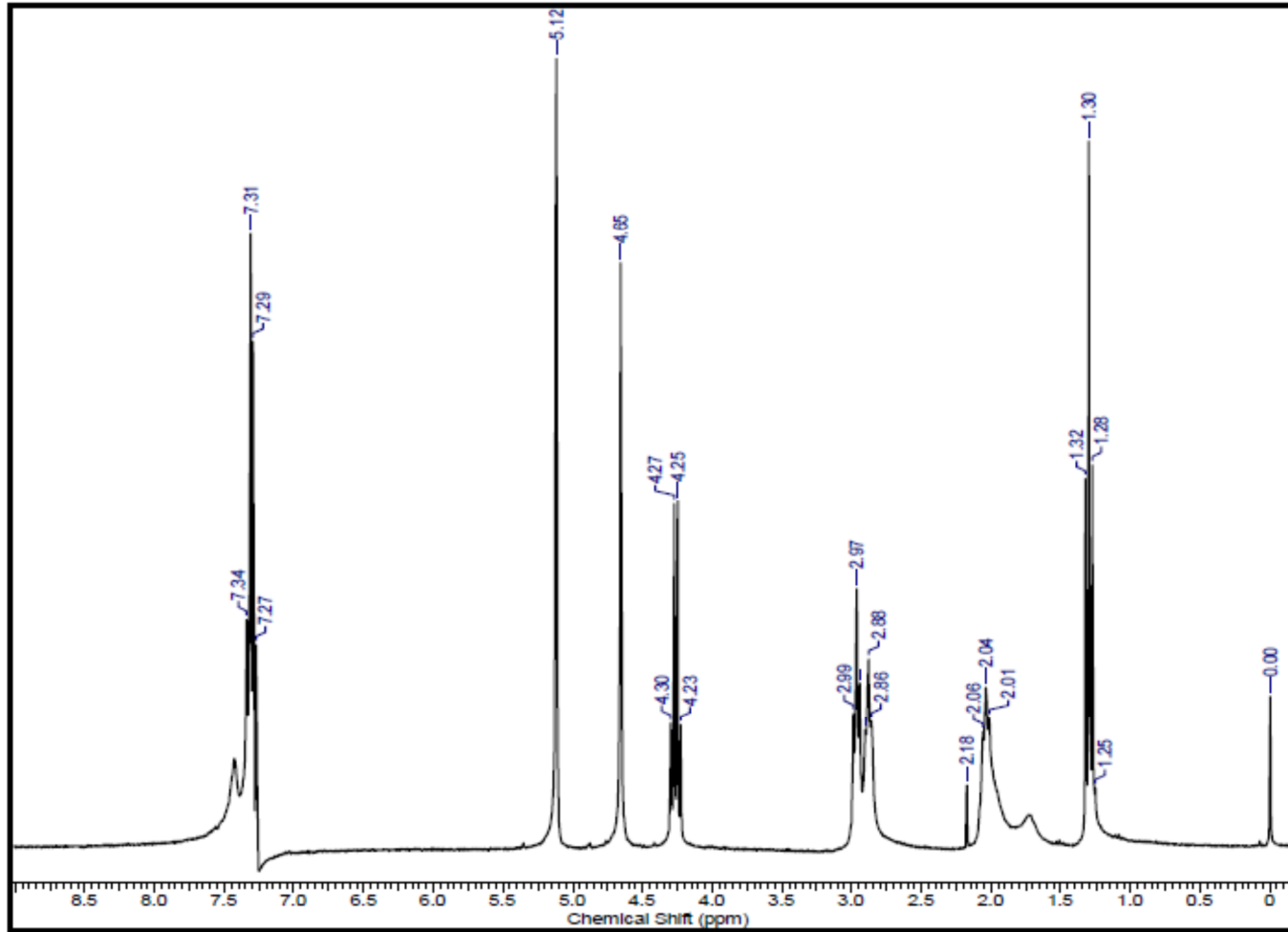




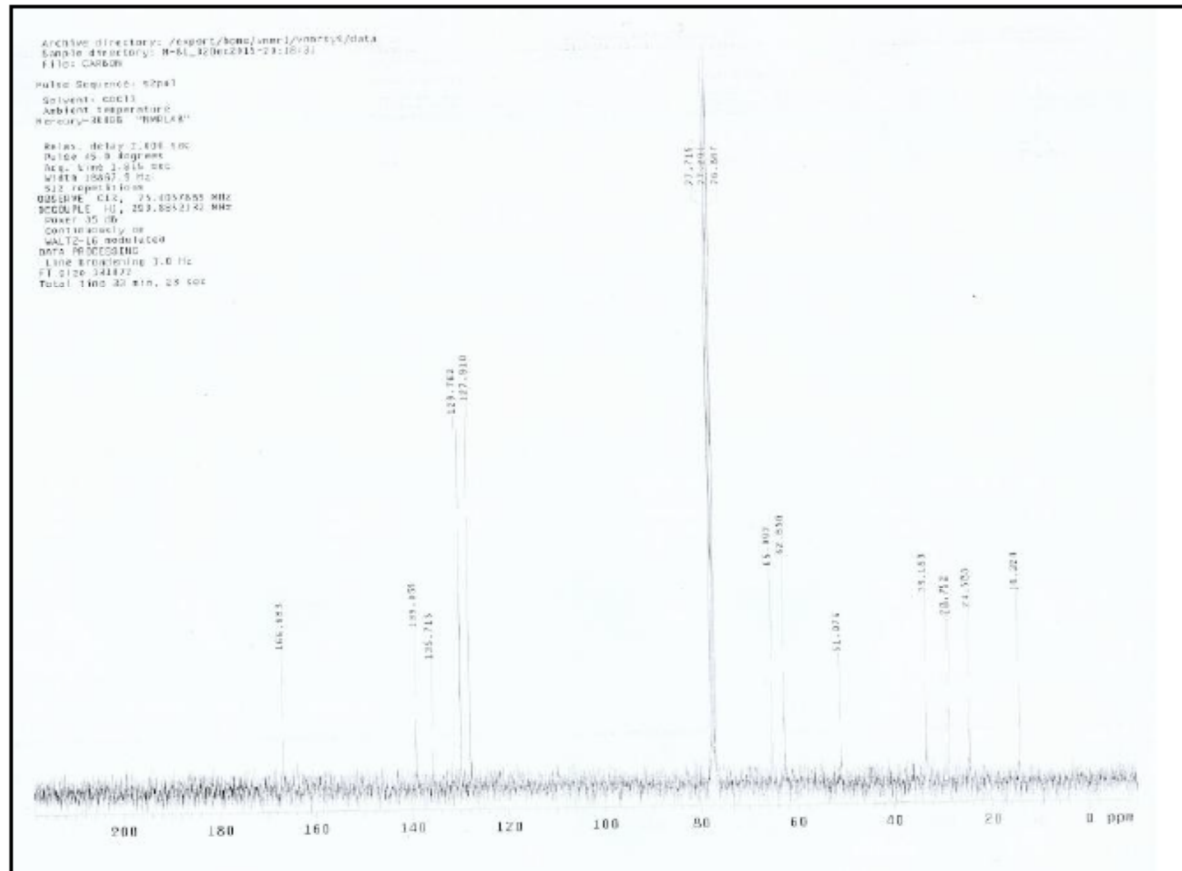
Ek A. 8: (2) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



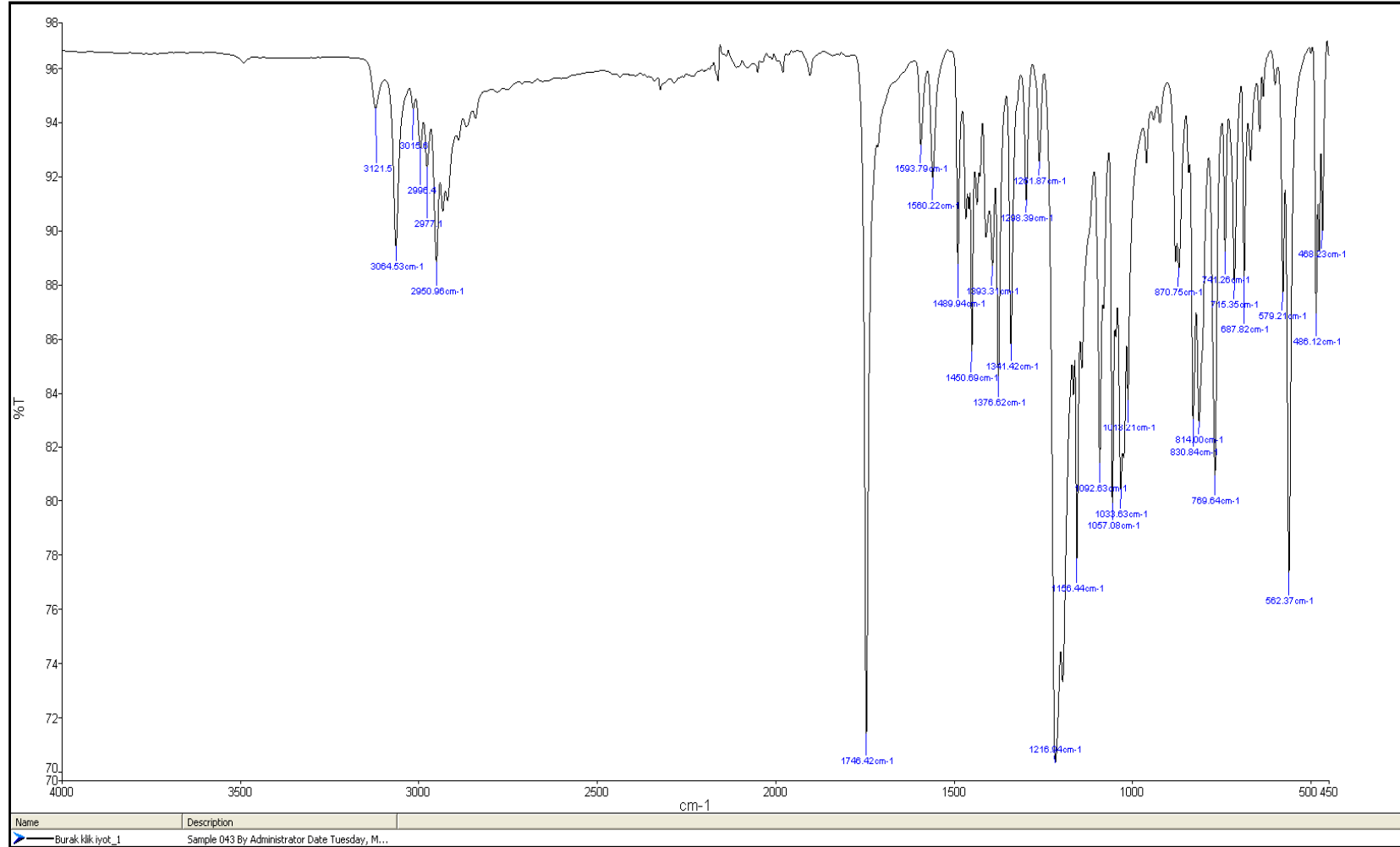
Ek A. 9: (3) Nolu bileşğin IR Spektrumu



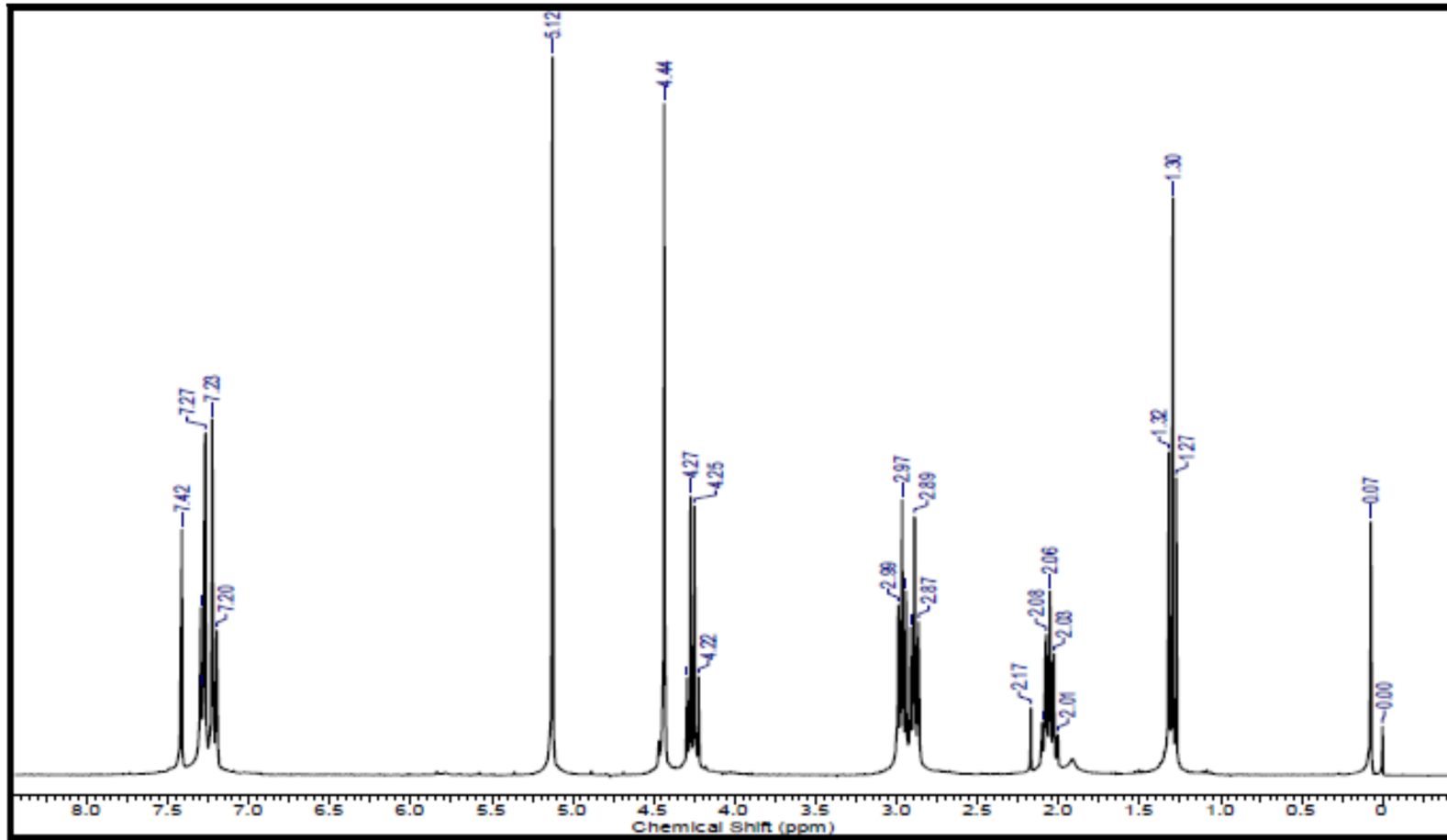
Ek A. 10: (3) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



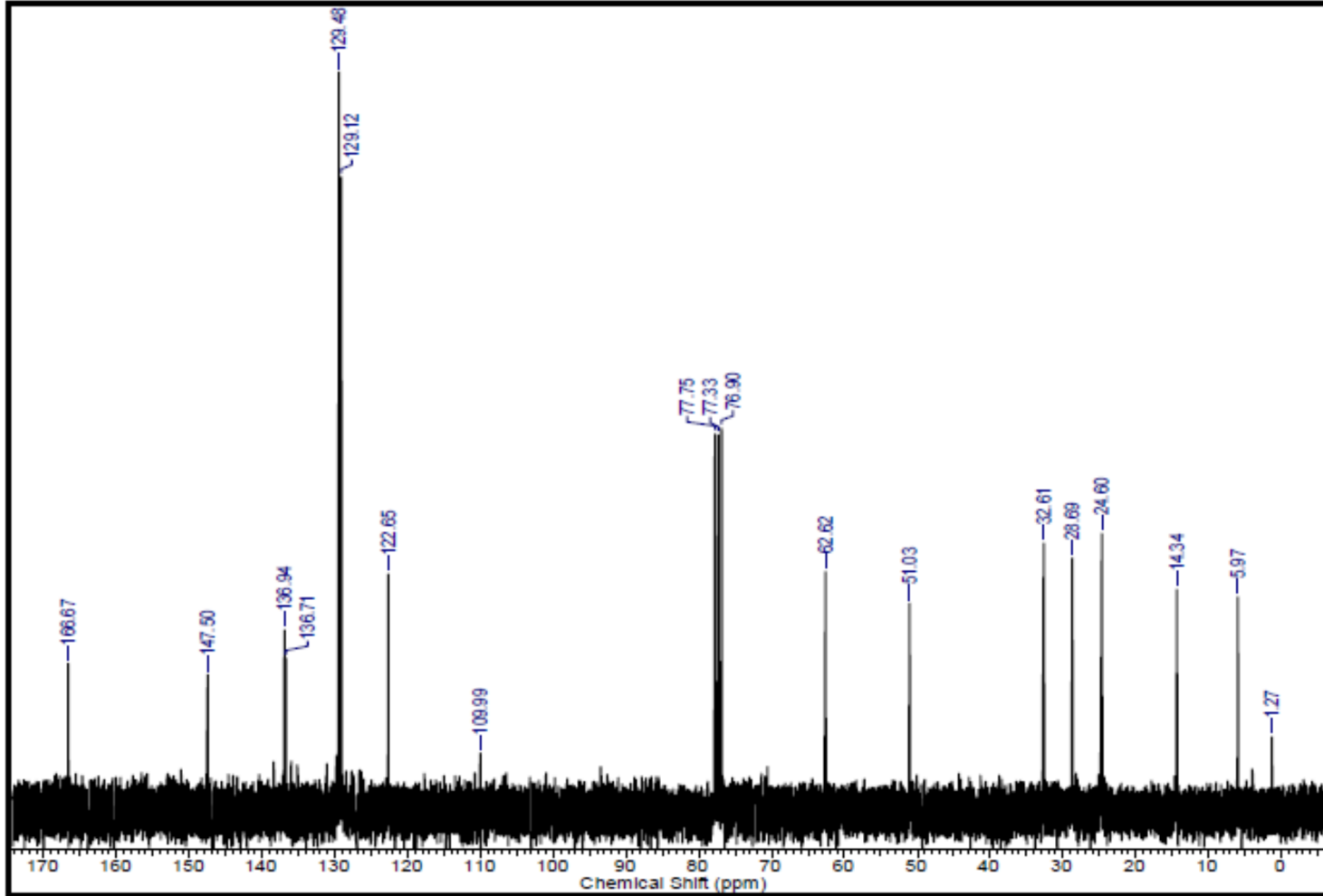
Ek A. 11: (3) Nolu bileşğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



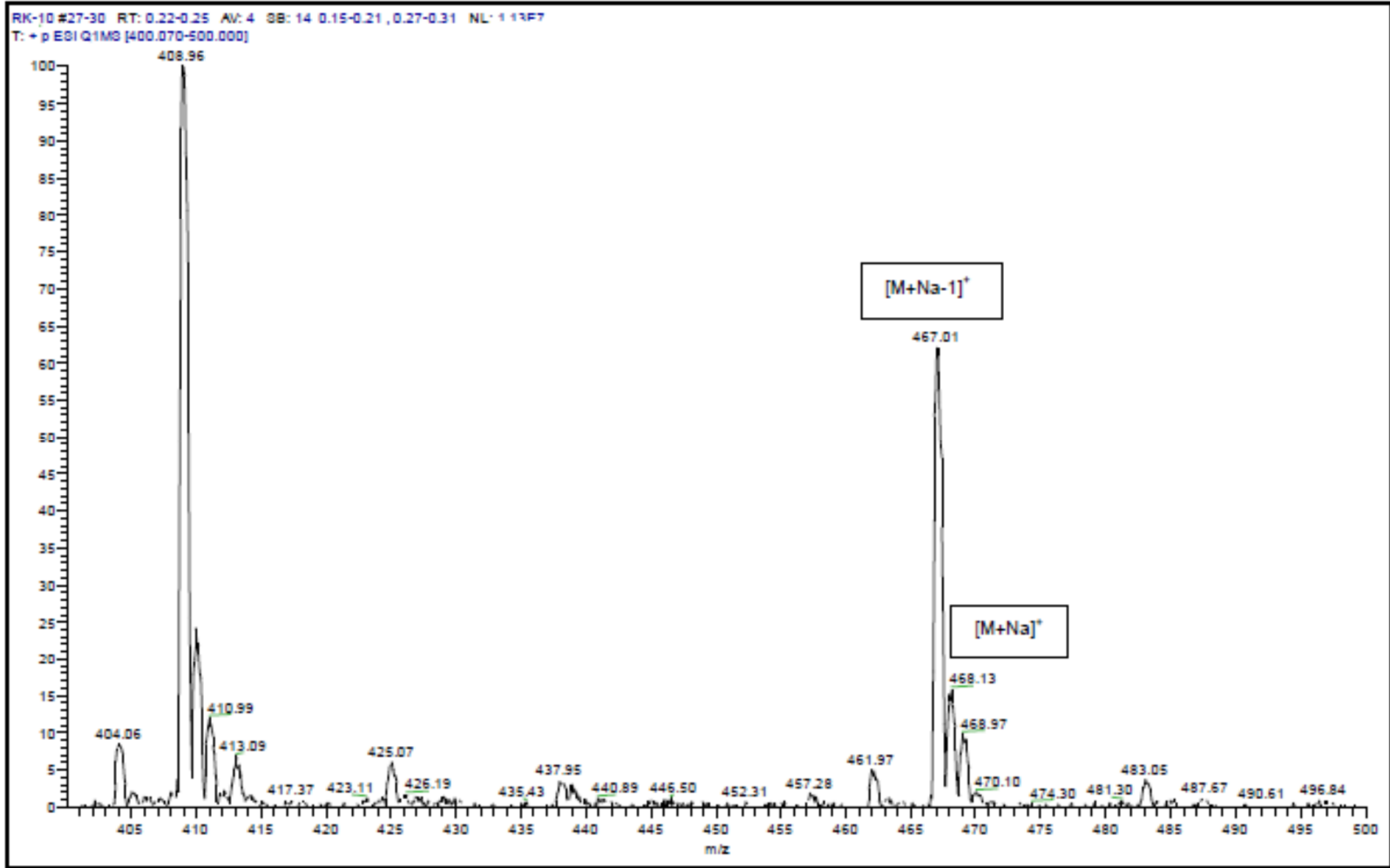
Ek A. 12: (4) Nolu bileşğin IR Spektrumu



Ek A. 13: (4) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

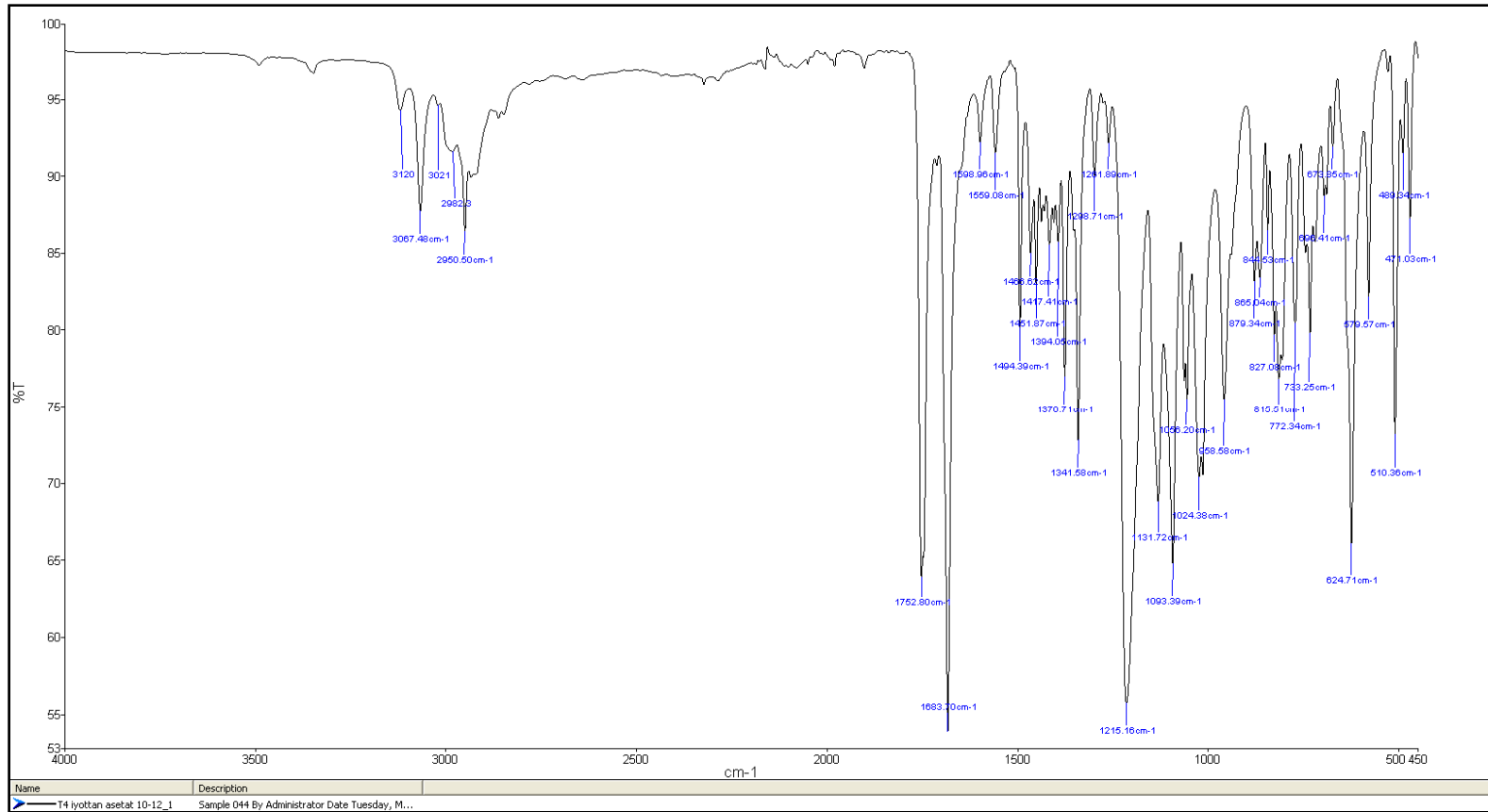


Ek A. 14: (4) Nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

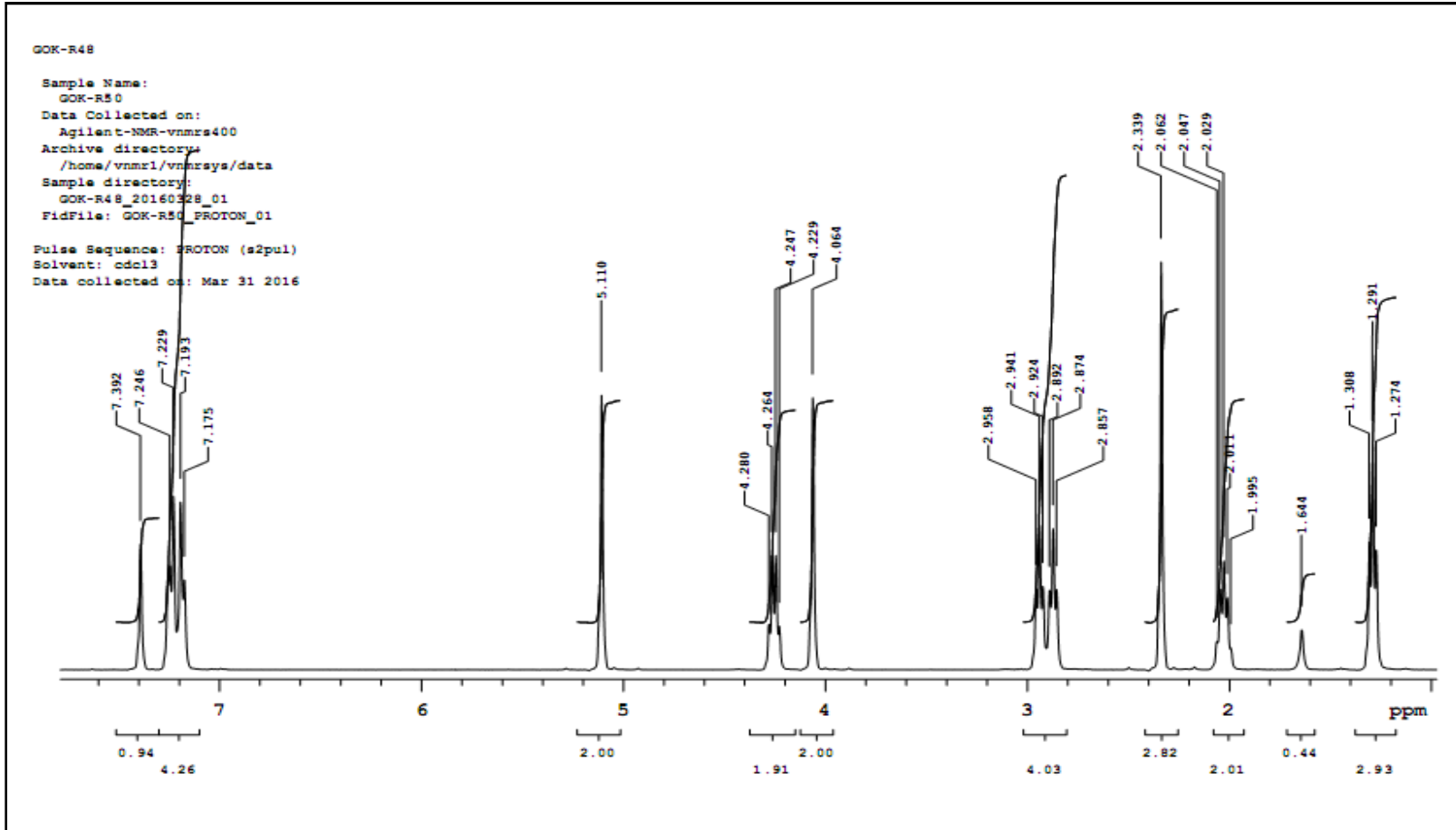


Ek A. 15: (4) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu

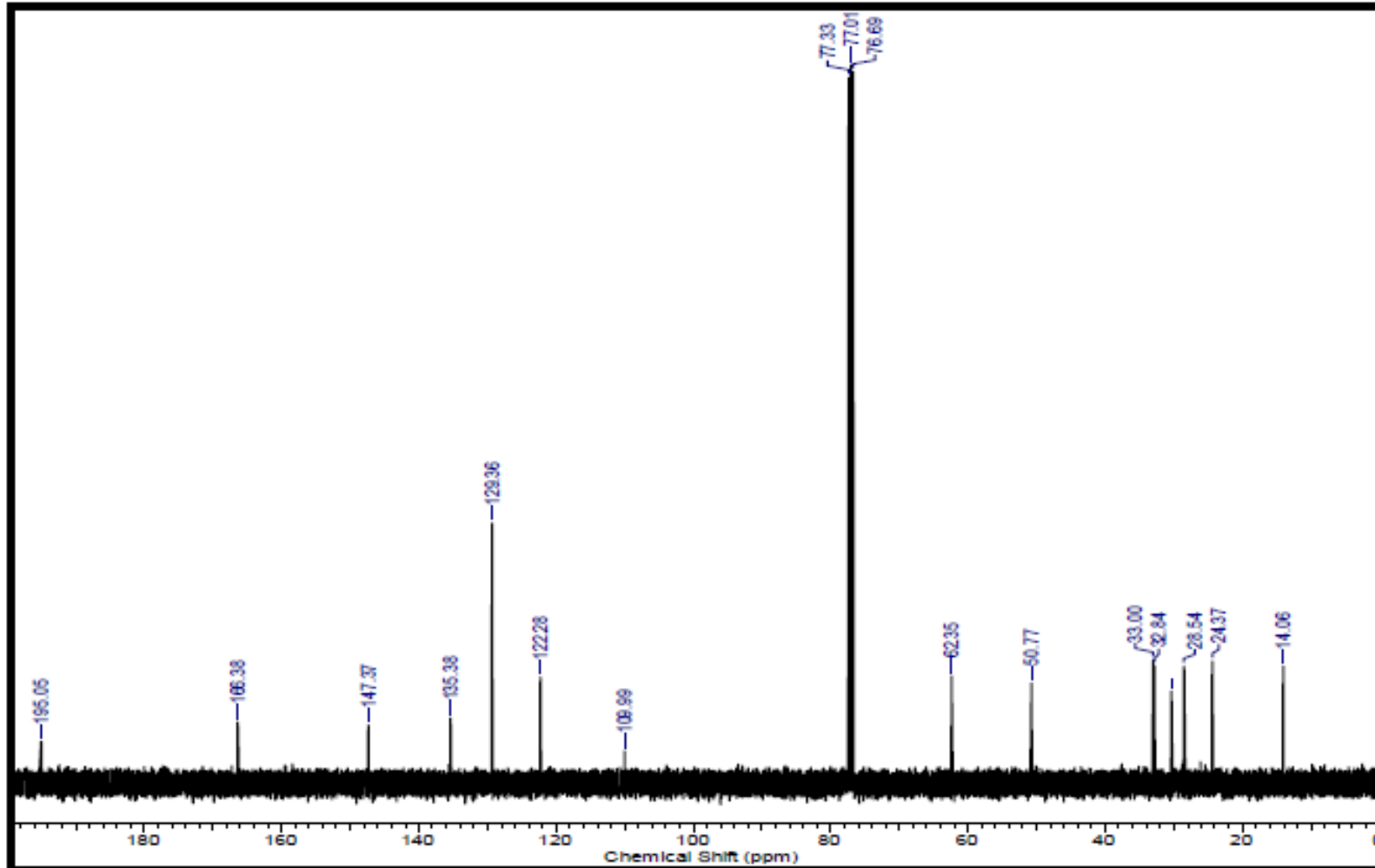




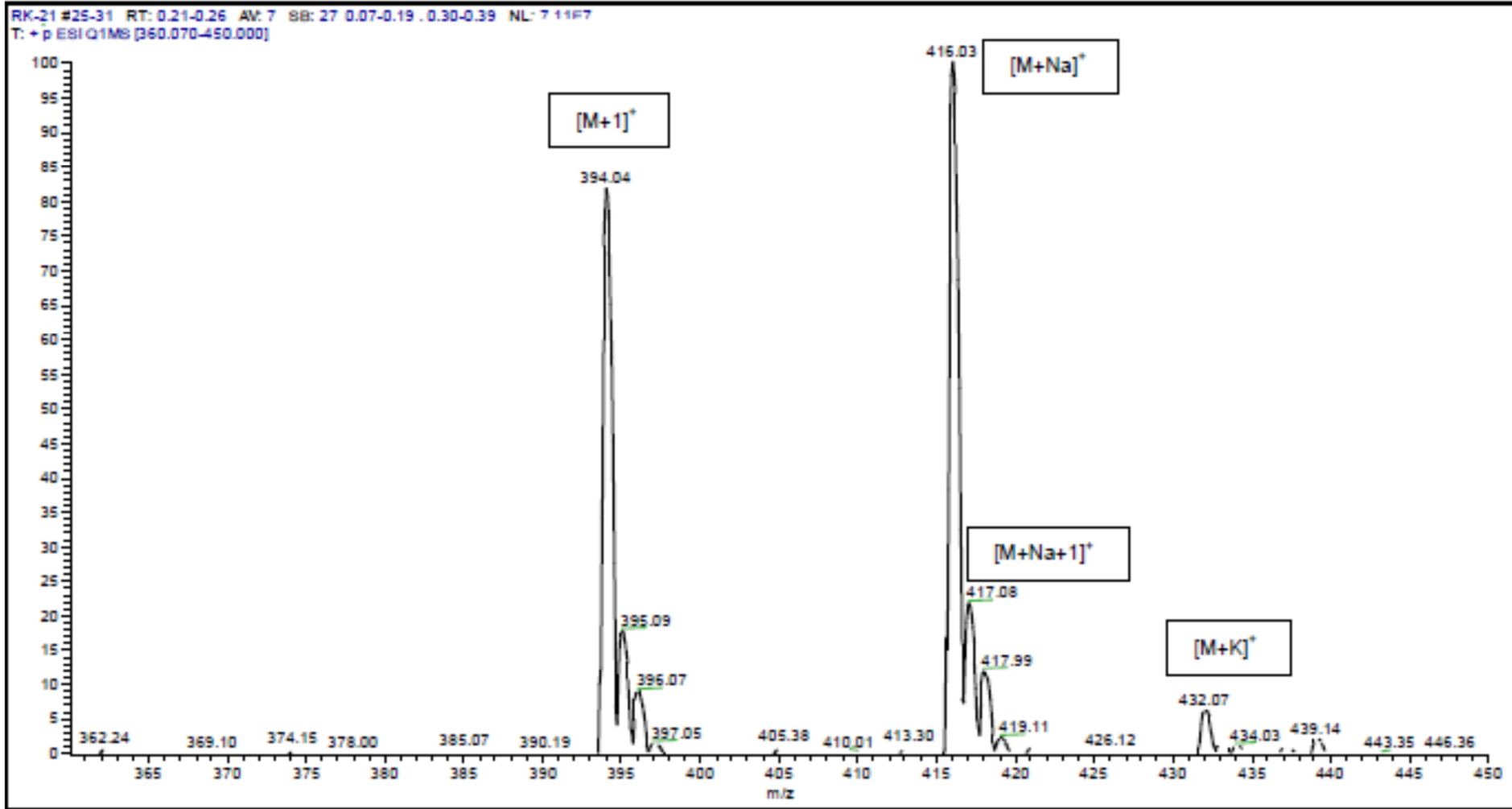
Ek A. 16: (5) Nolu bileşiğin IR Spektrumu



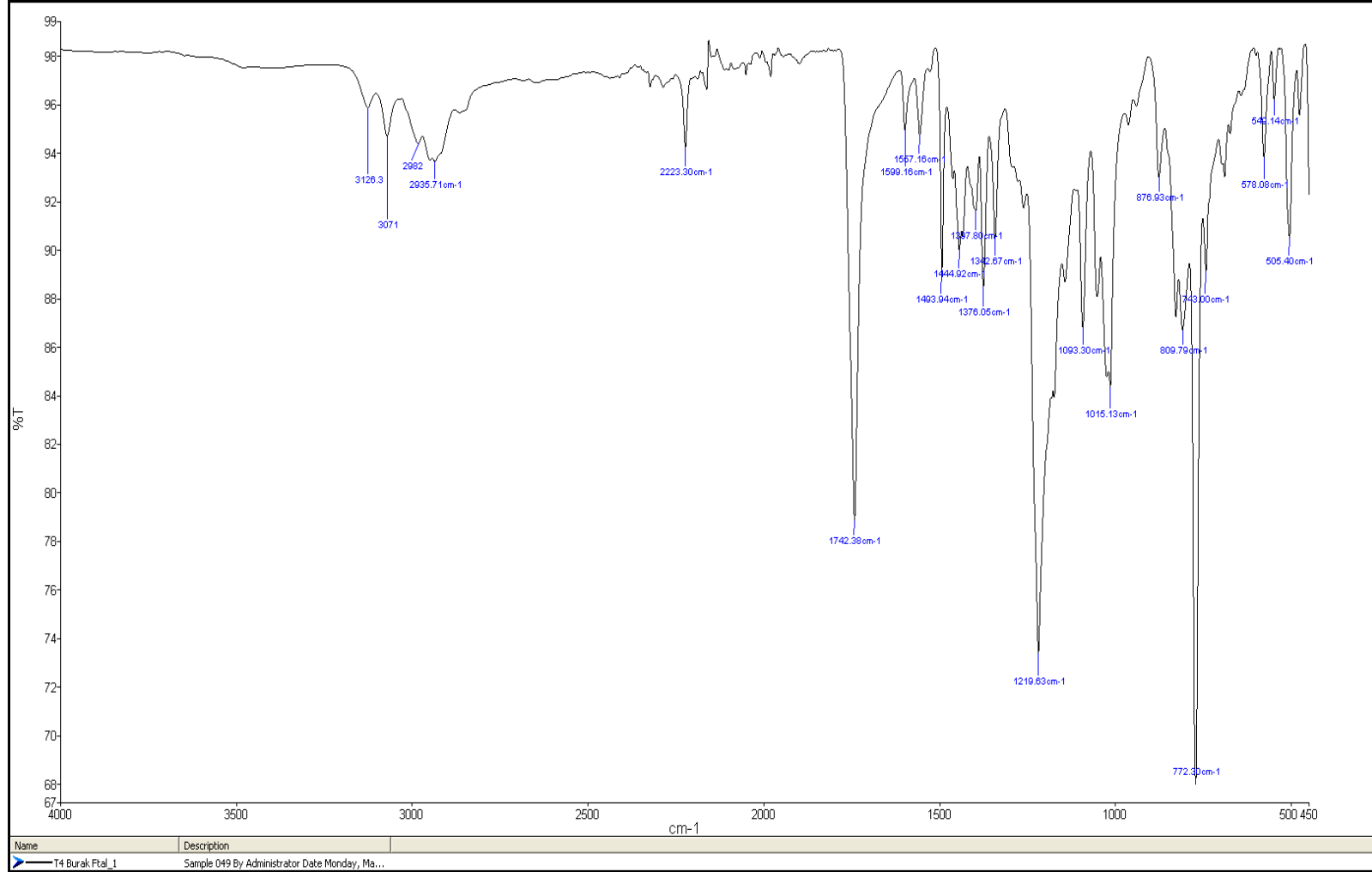
Ek A. 17: (5) Nolu bileşğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



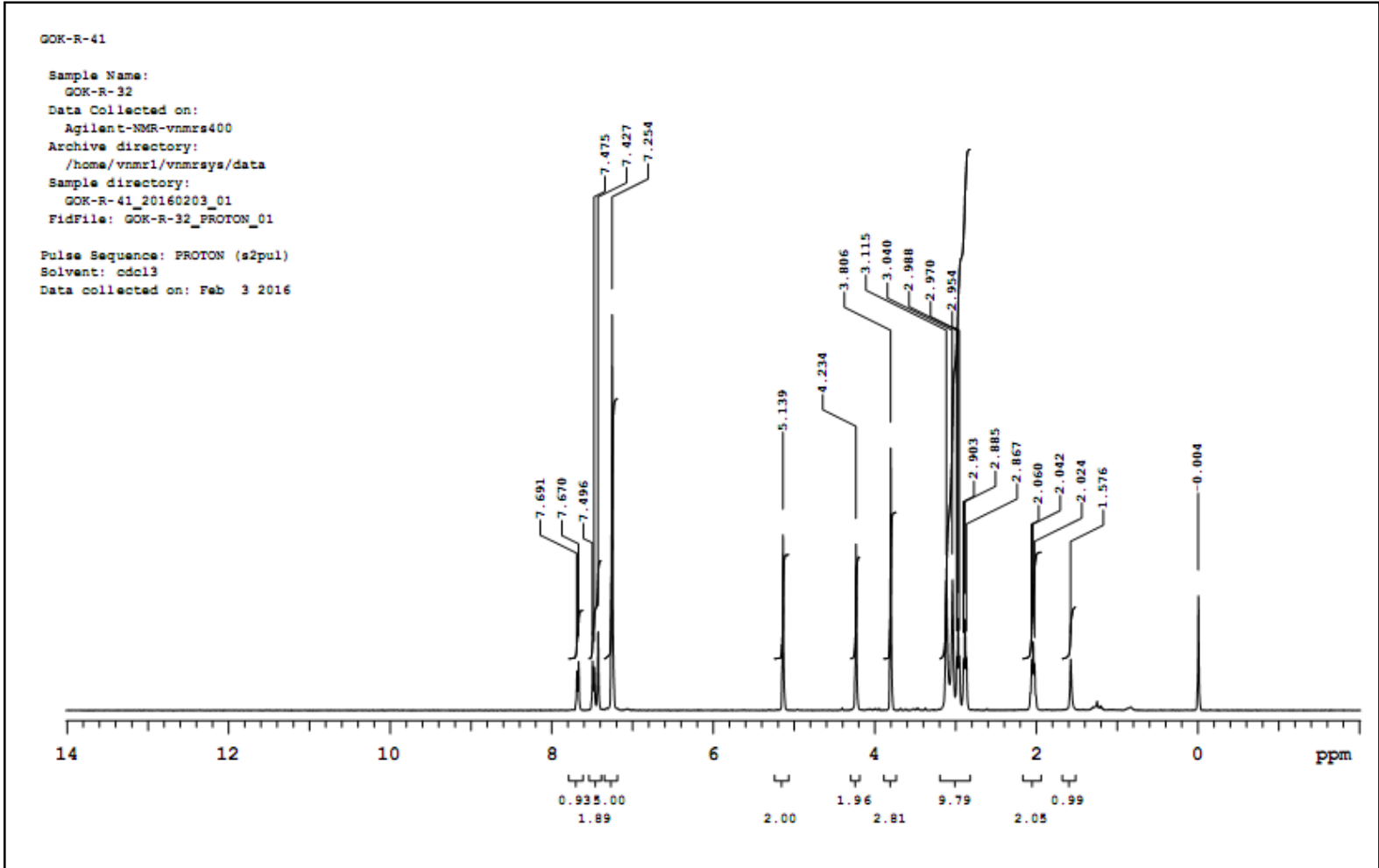
Ek A. 18: (5) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



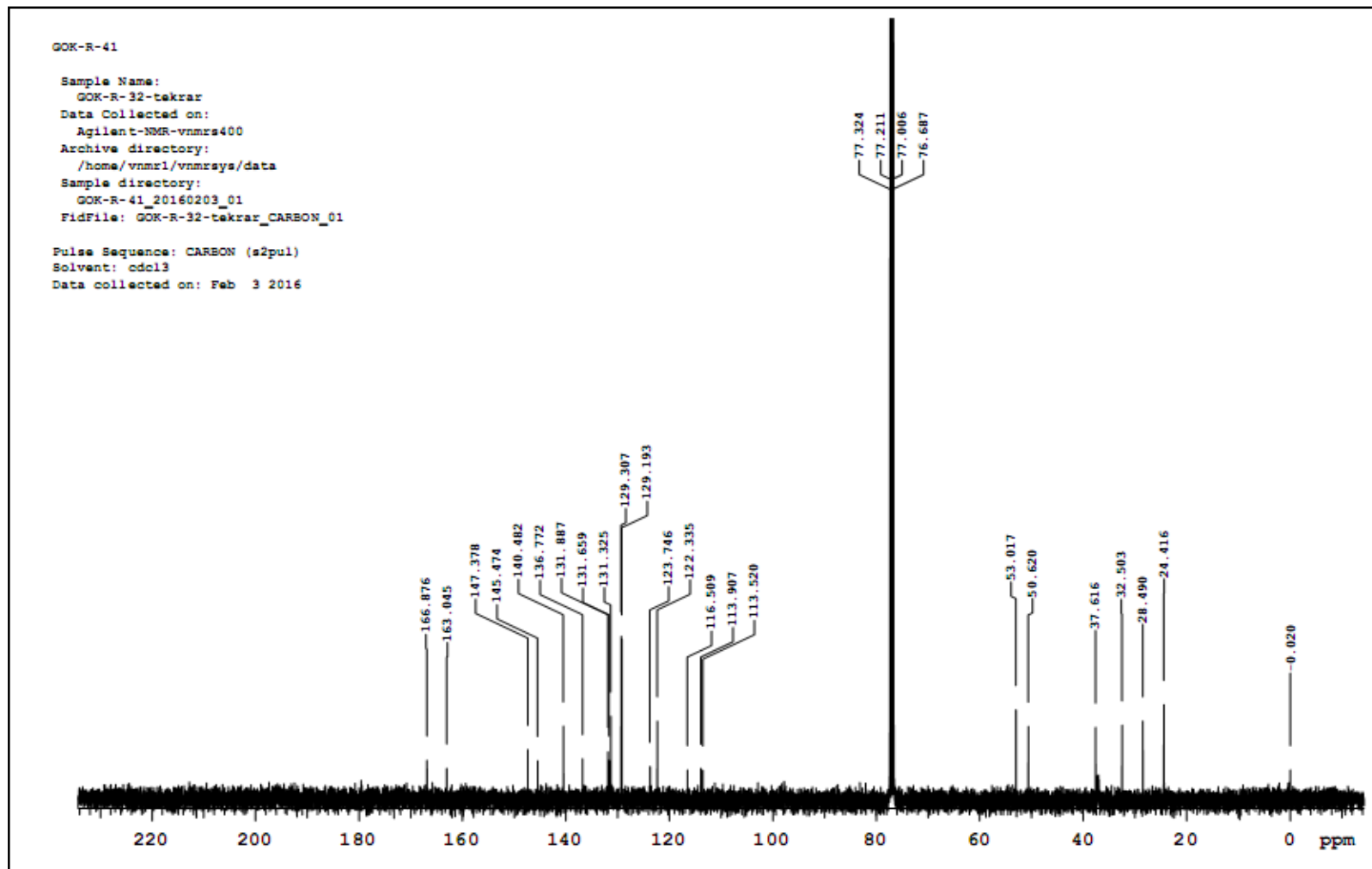
Ek A. 19: (5) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



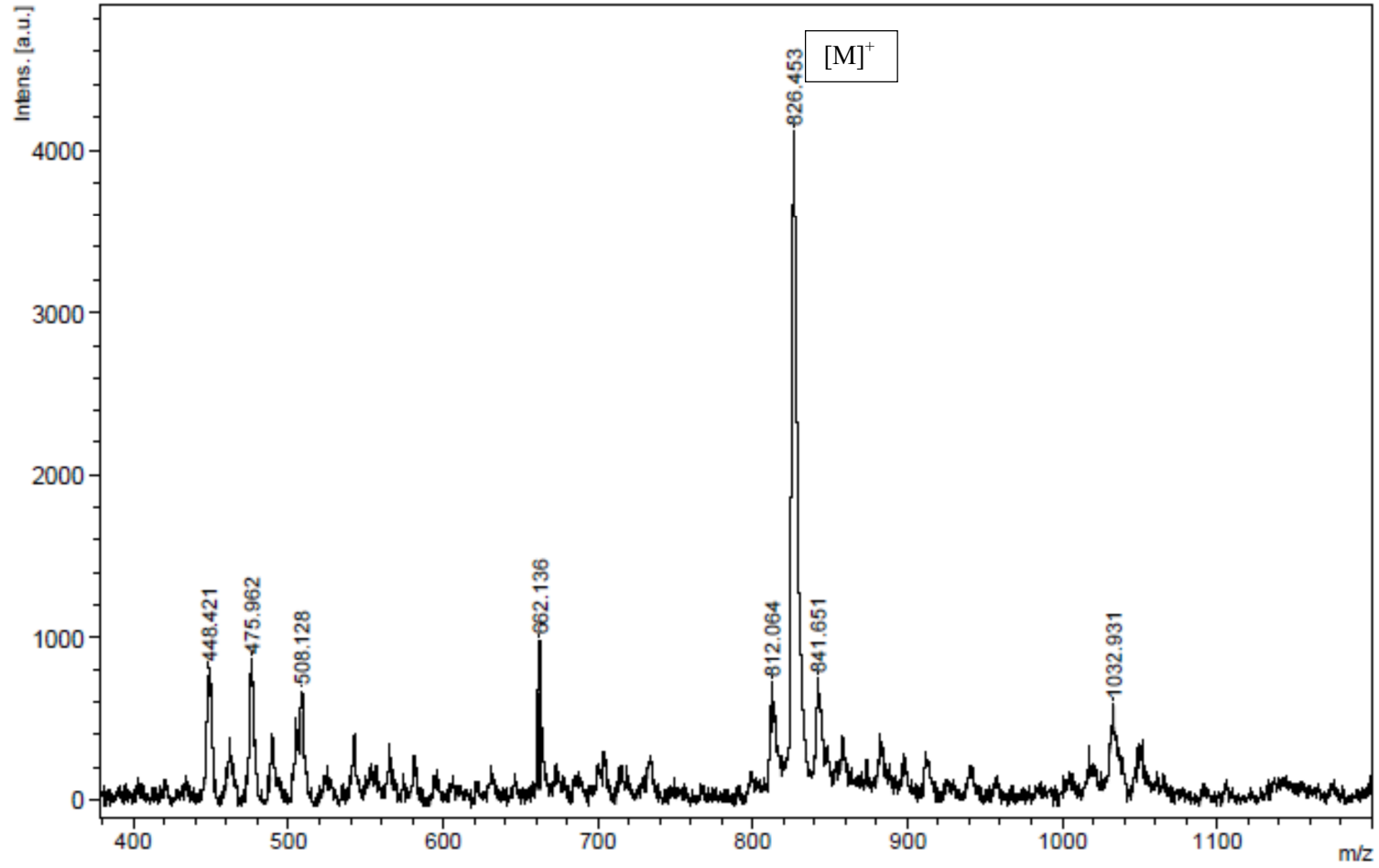
Ek A. 20: (6) Nolu bileşğin IR Spektrumu



Ek A. 21: (6) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

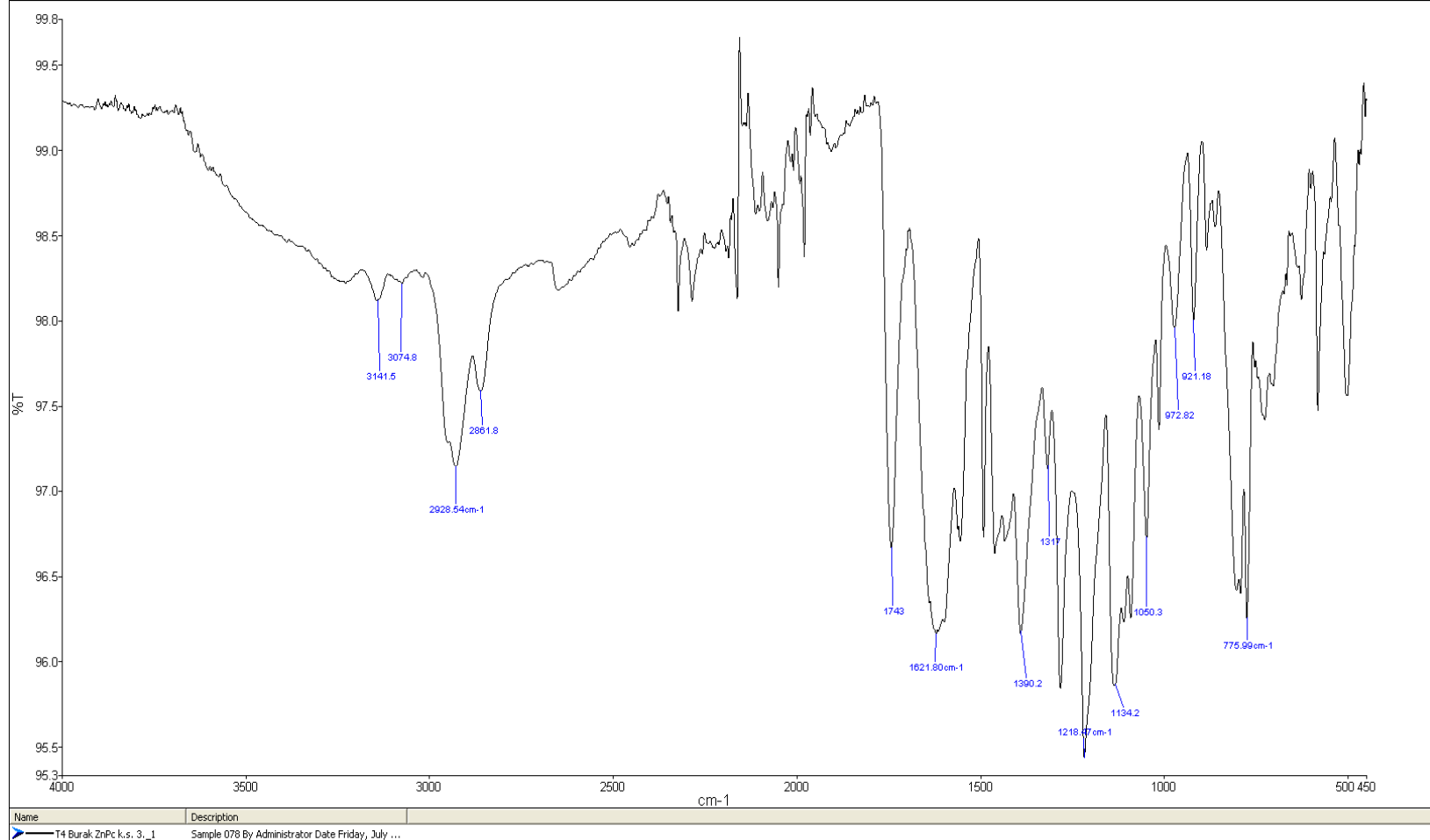


Ek A. 22: (6) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR Spektreü

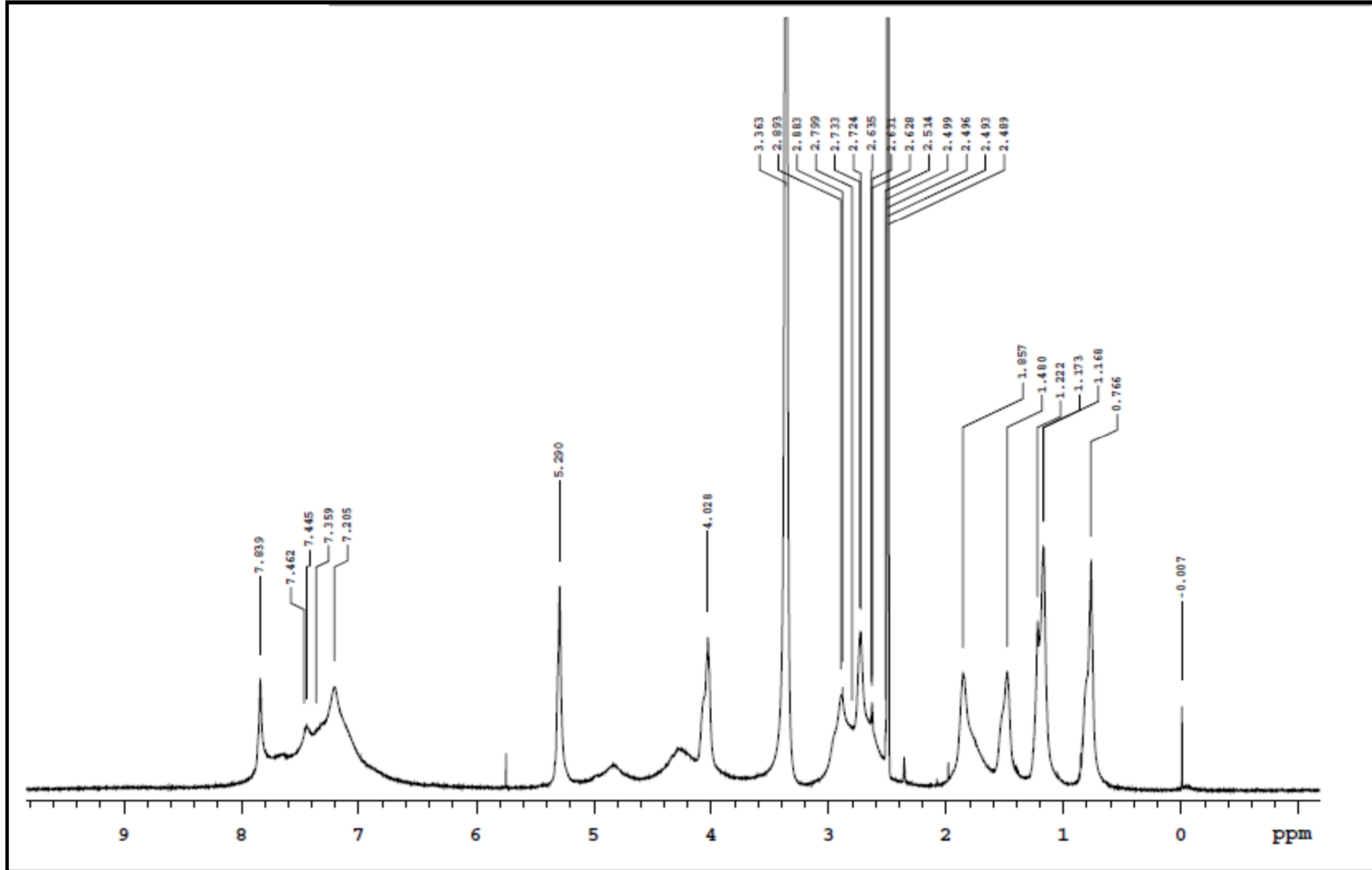


Ek A. 23: (6) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu

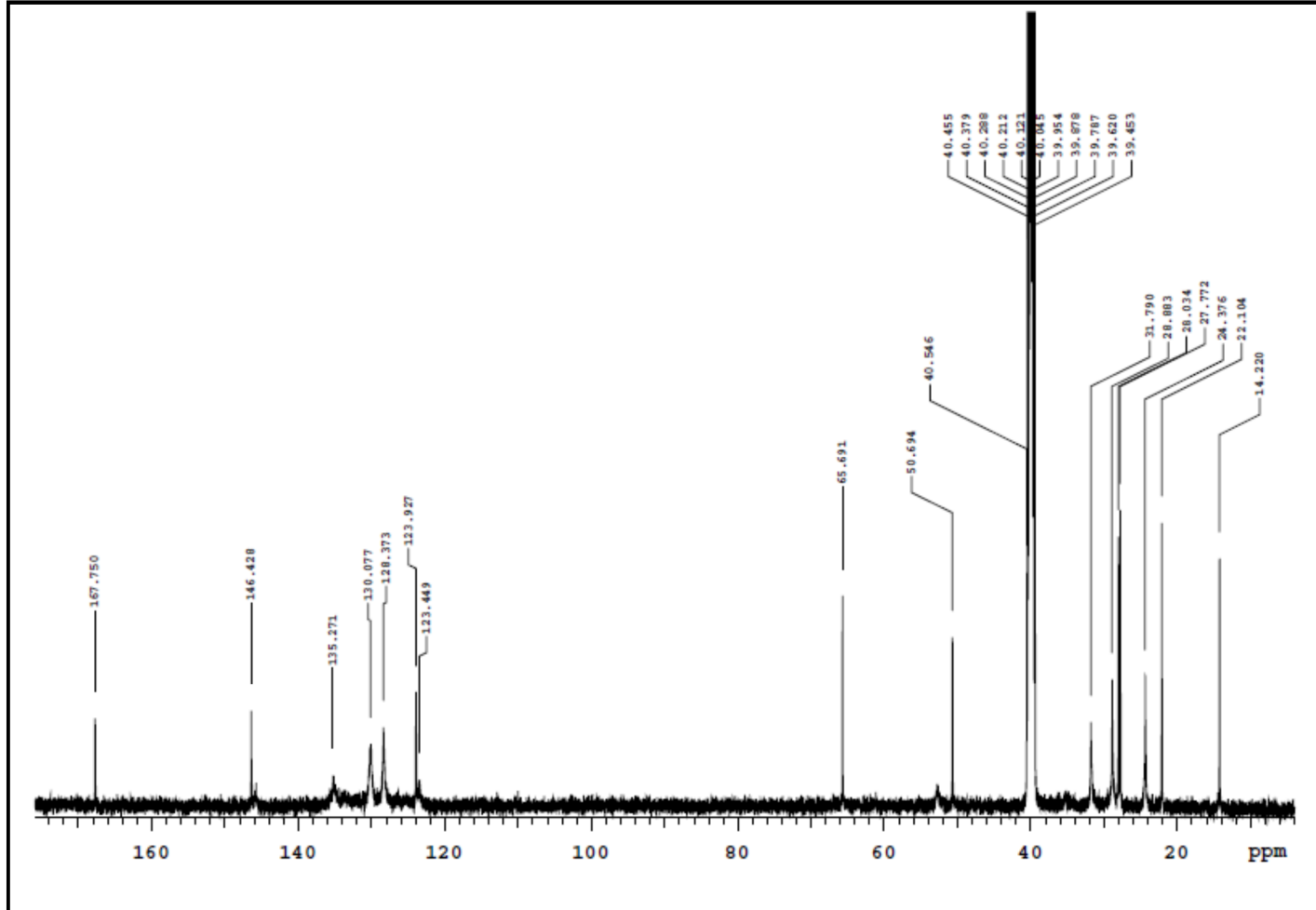




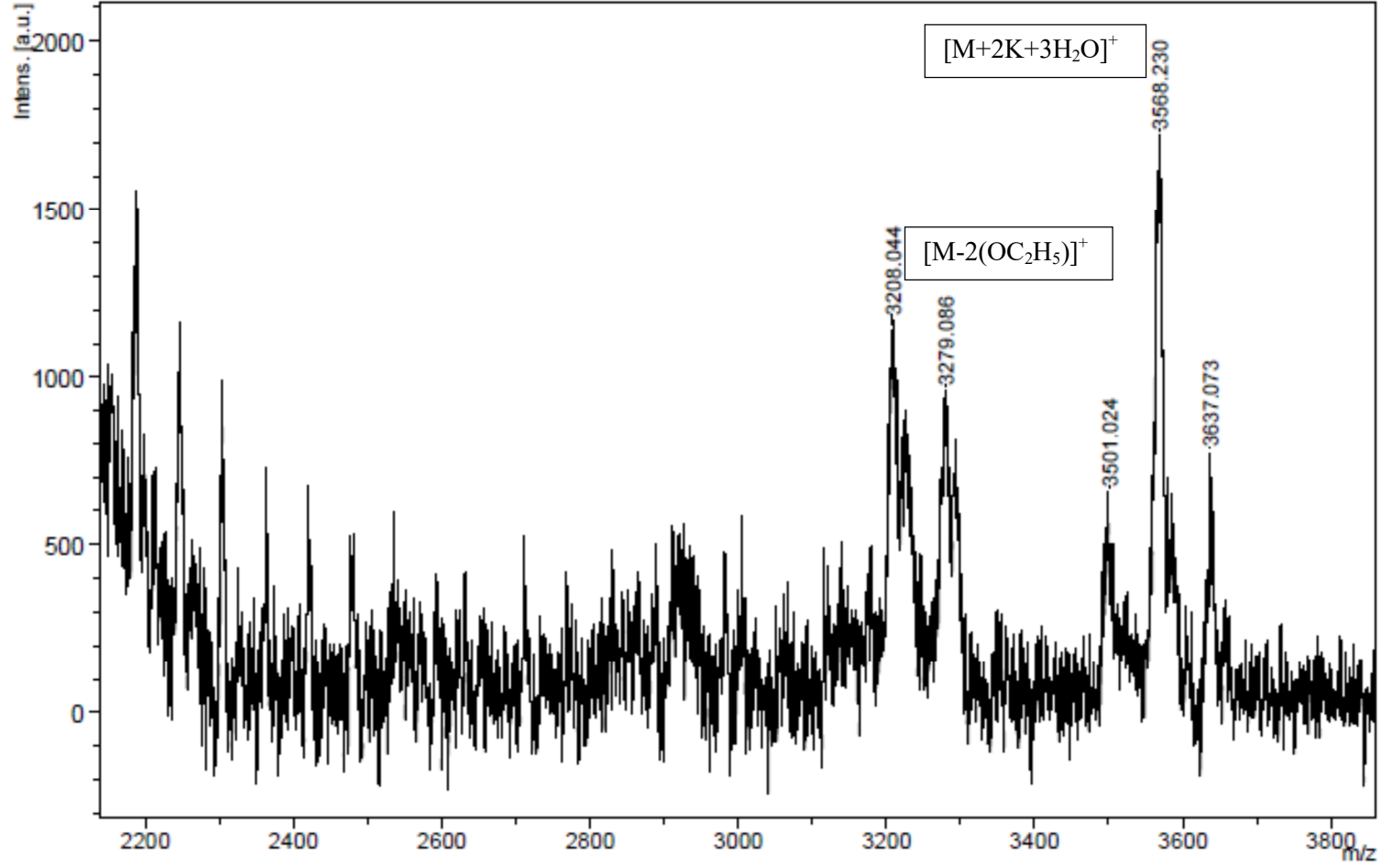
Ek A. 24: (7) Nolu bileşğin IR Spektrumu



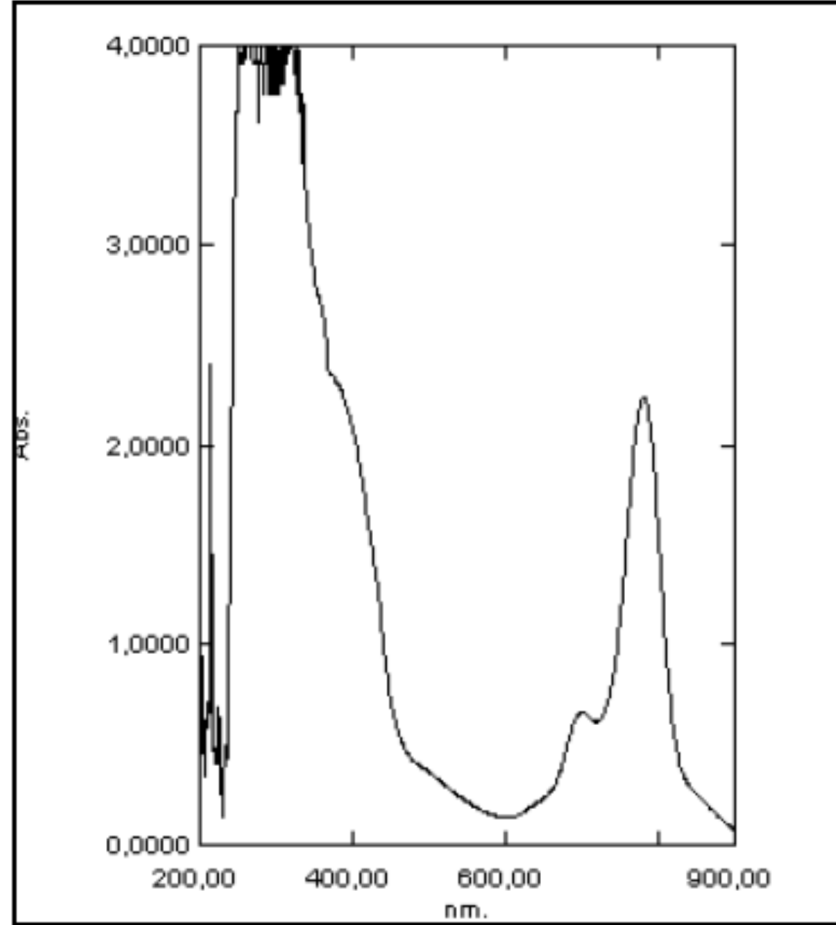
Ek A. 25: (7) Nolu bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



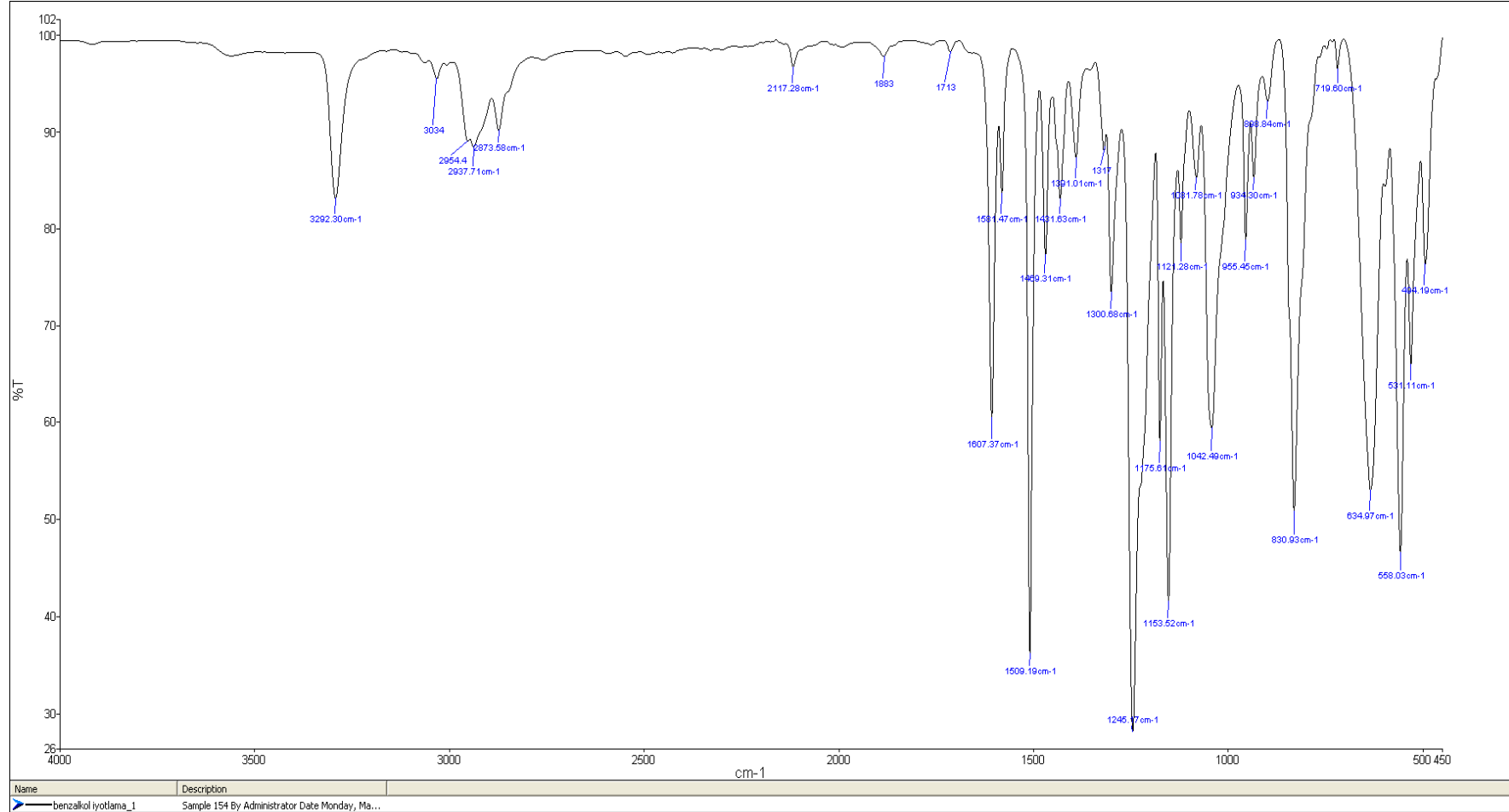
Ek A. 26: (7) Nolu bileşigin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



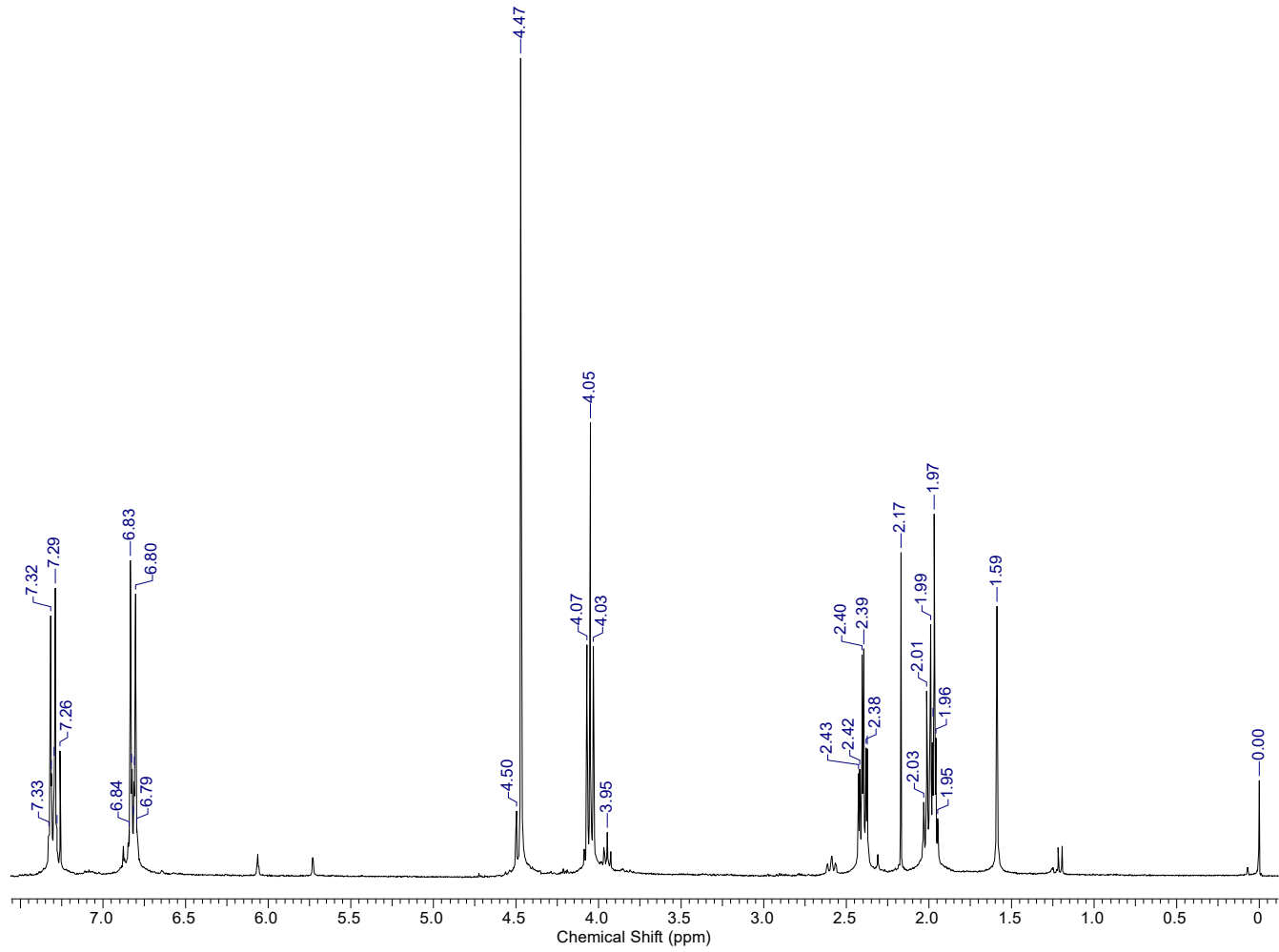
Ek A. 27: (7) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



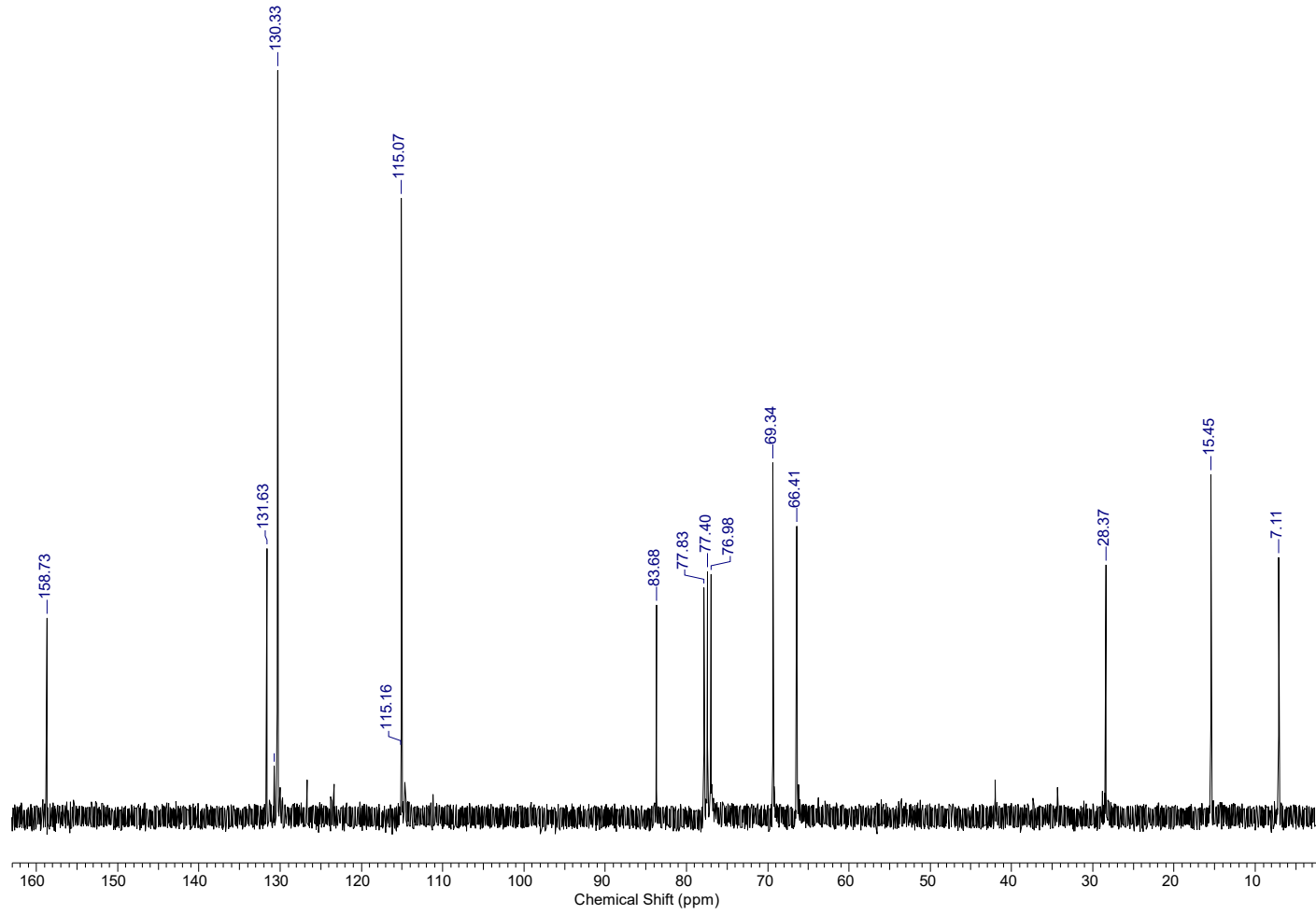
Ek A. 28: (7) Nolu bileşğin UV-Vis Spektrumu



Ek A. 29: (8) Nolu bileşğin IR Spektrumu

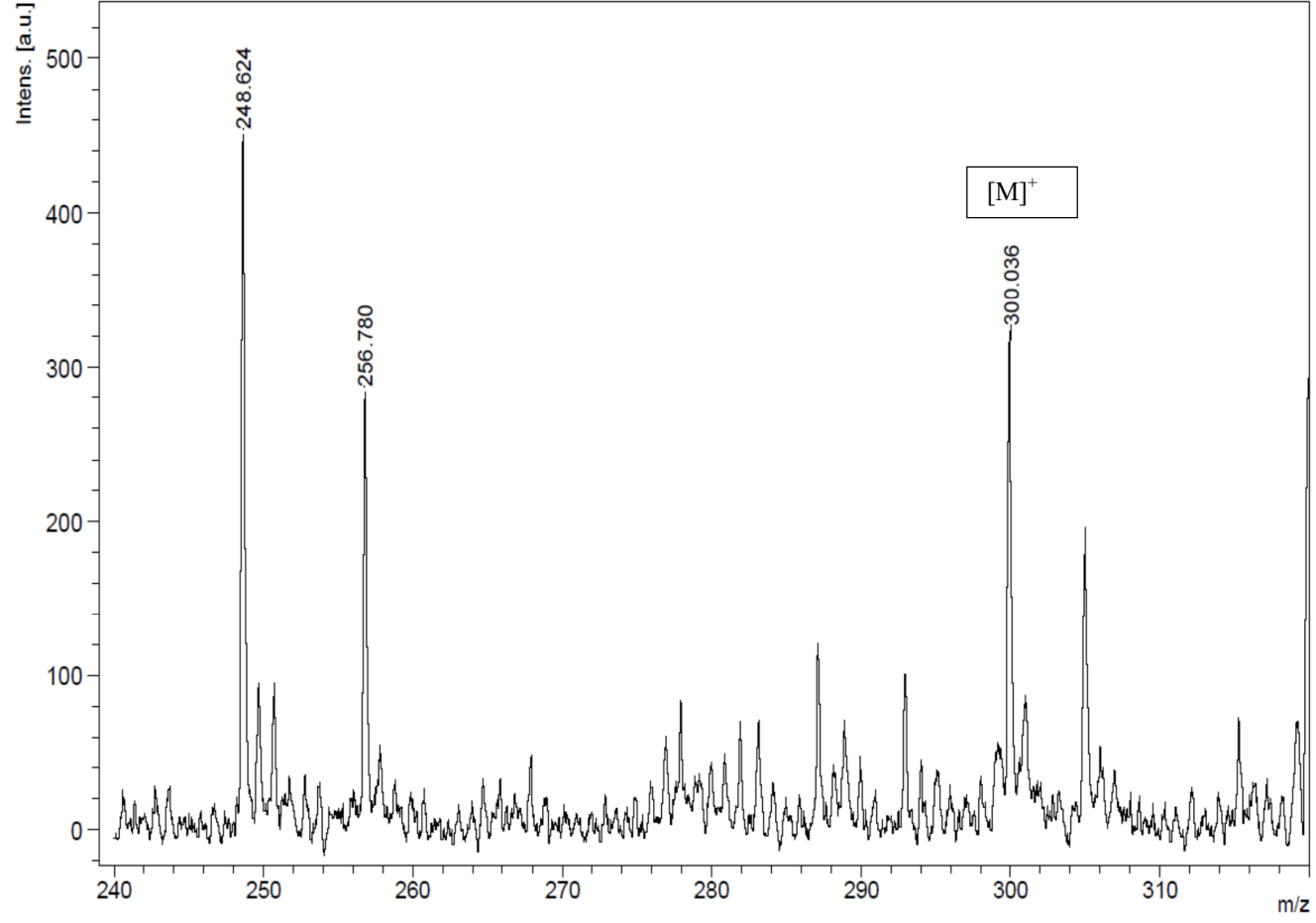


Ek A. 30: (8) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

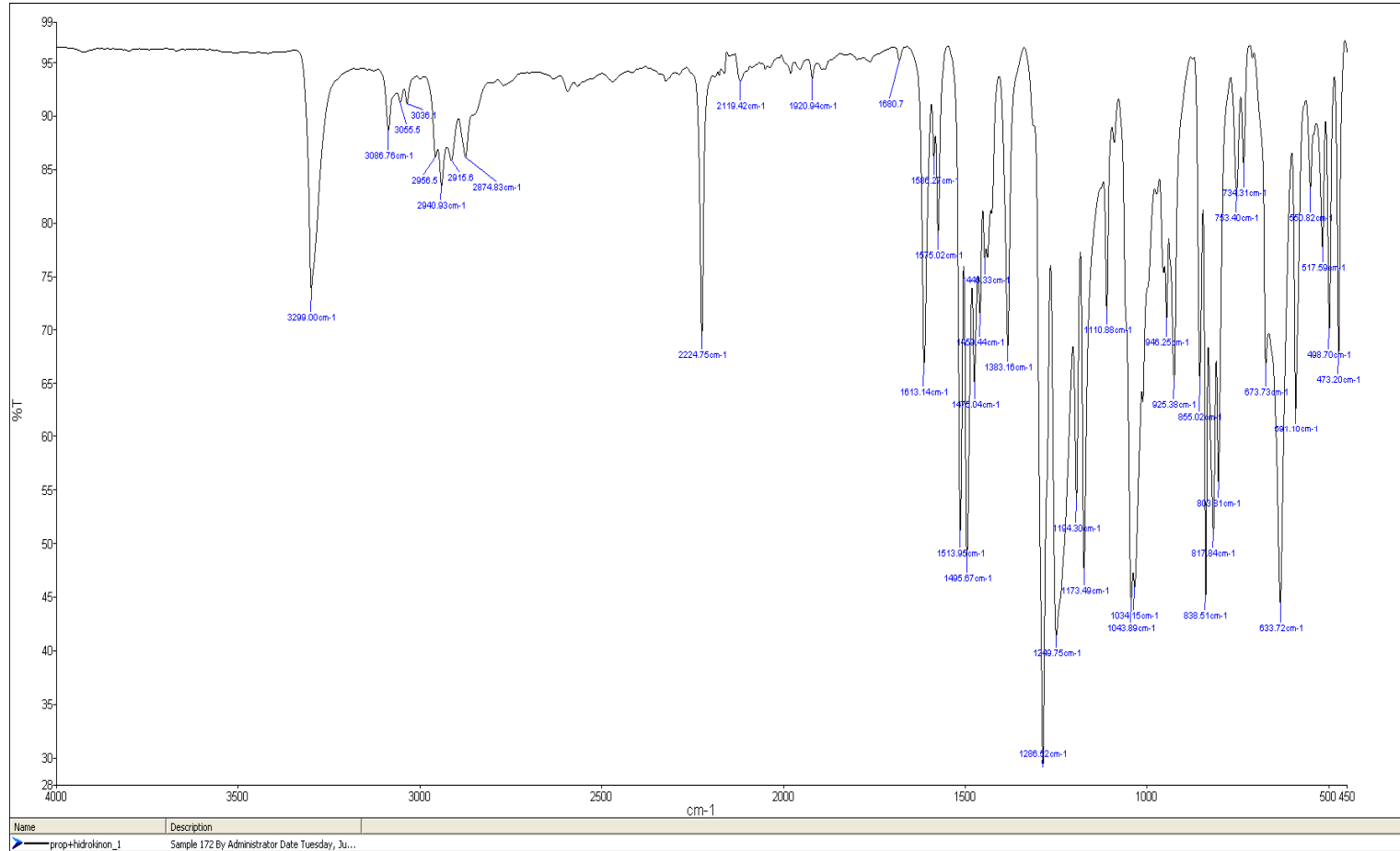


Ek A. 31: (8) Nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

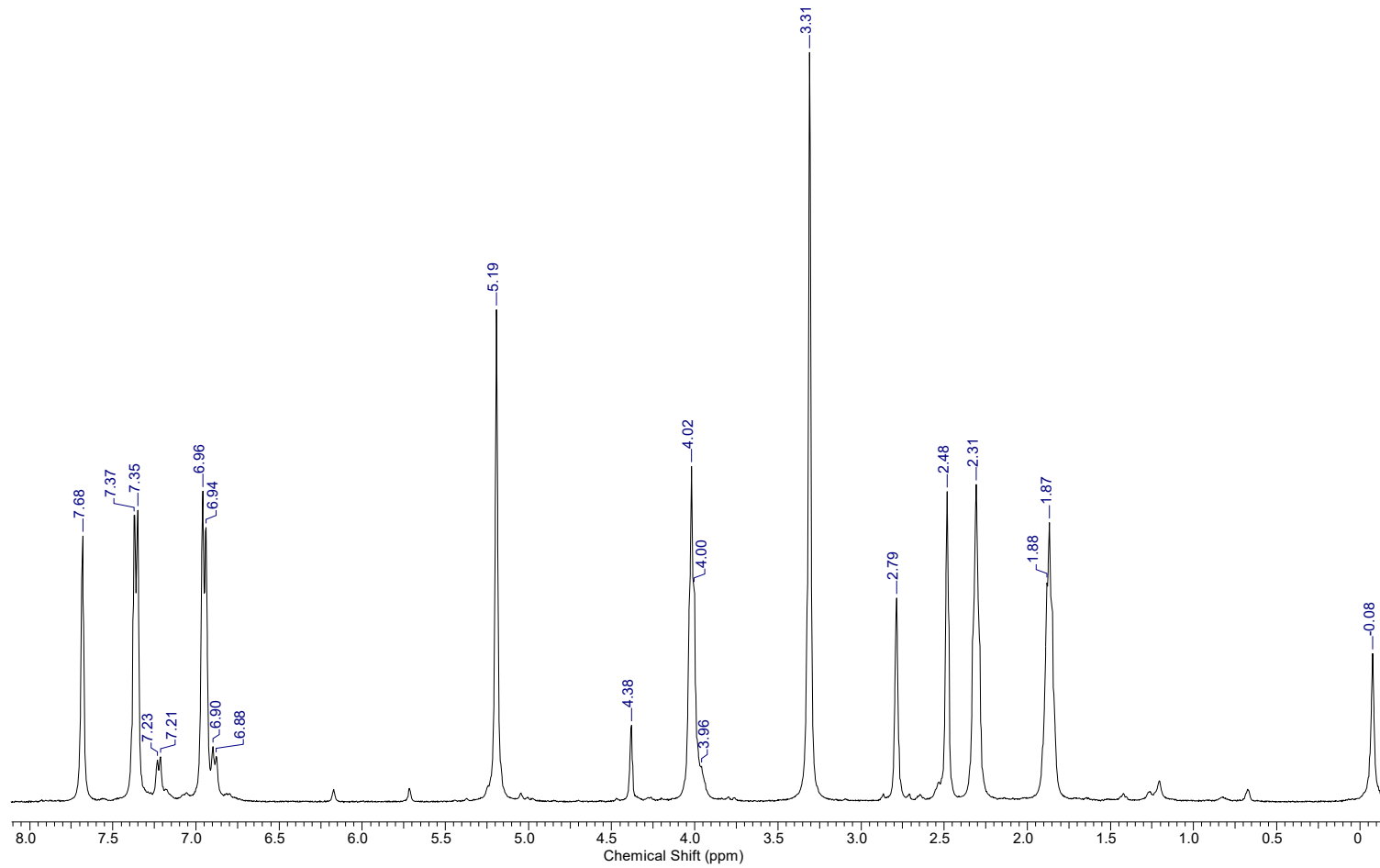




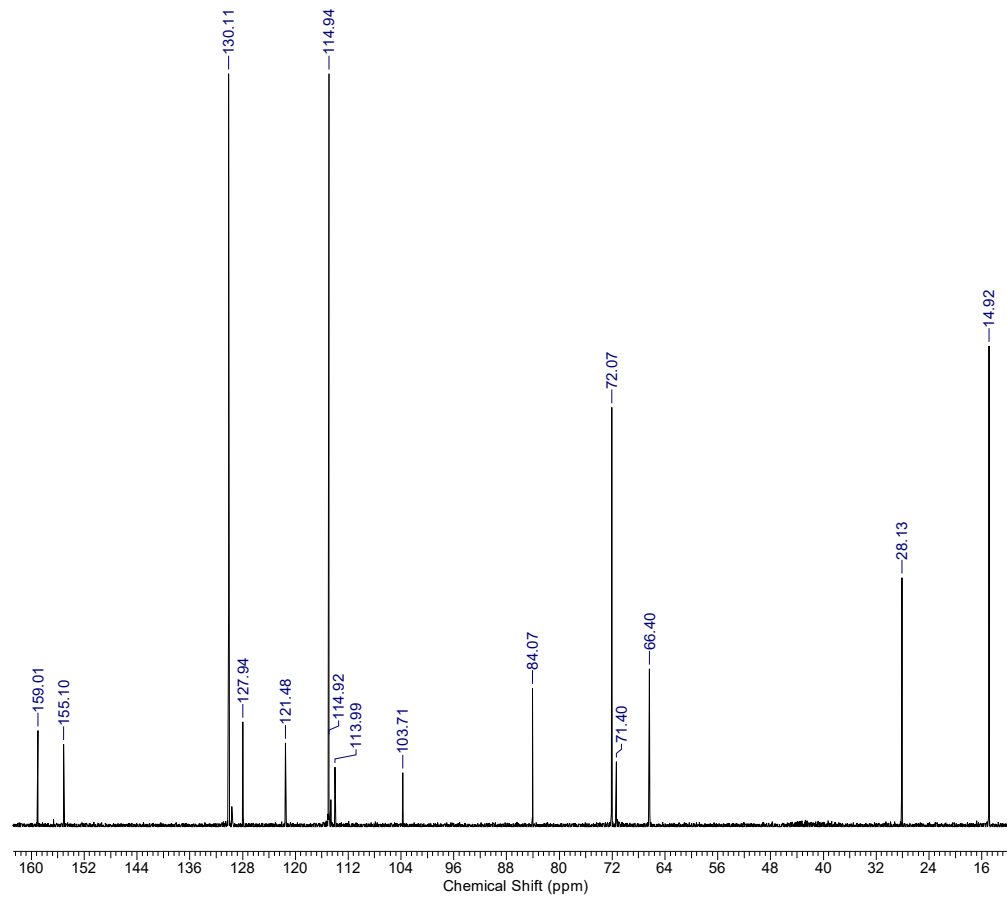
Ek A. 32: (8) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



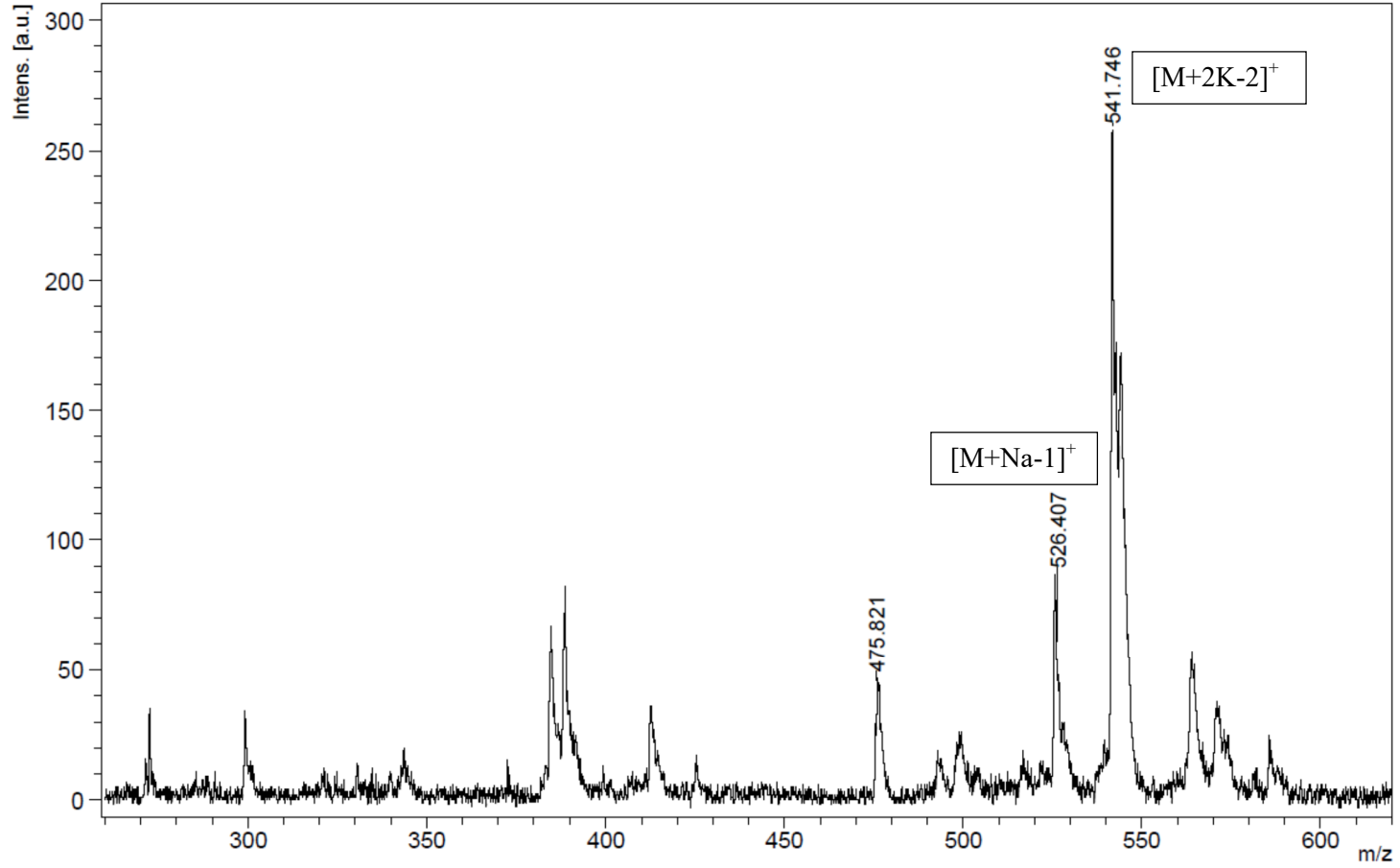
Ek A. 33: (9) Nolu bileşğin IR Spektrumu



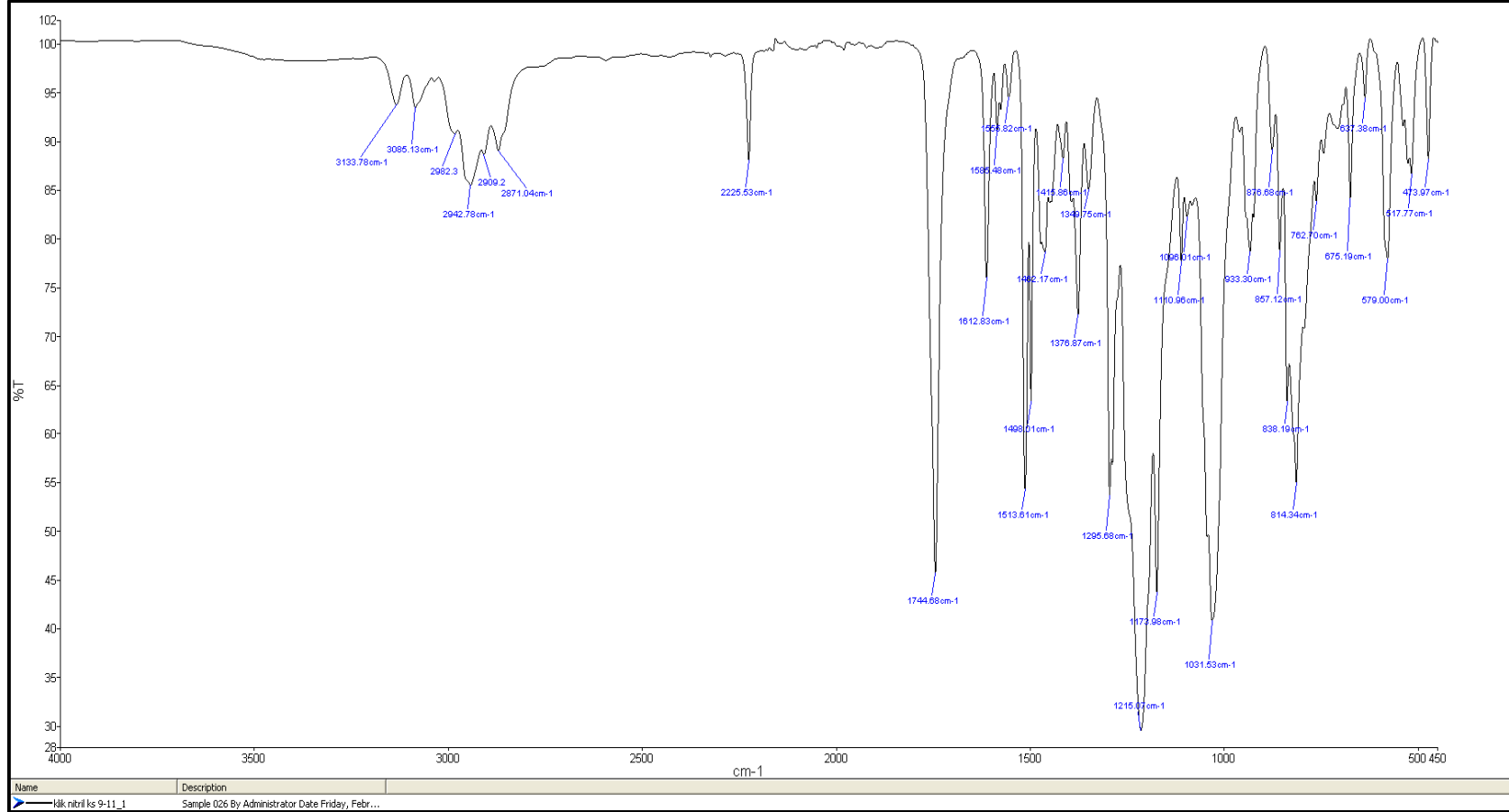
Ek A. 34: (9) Nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



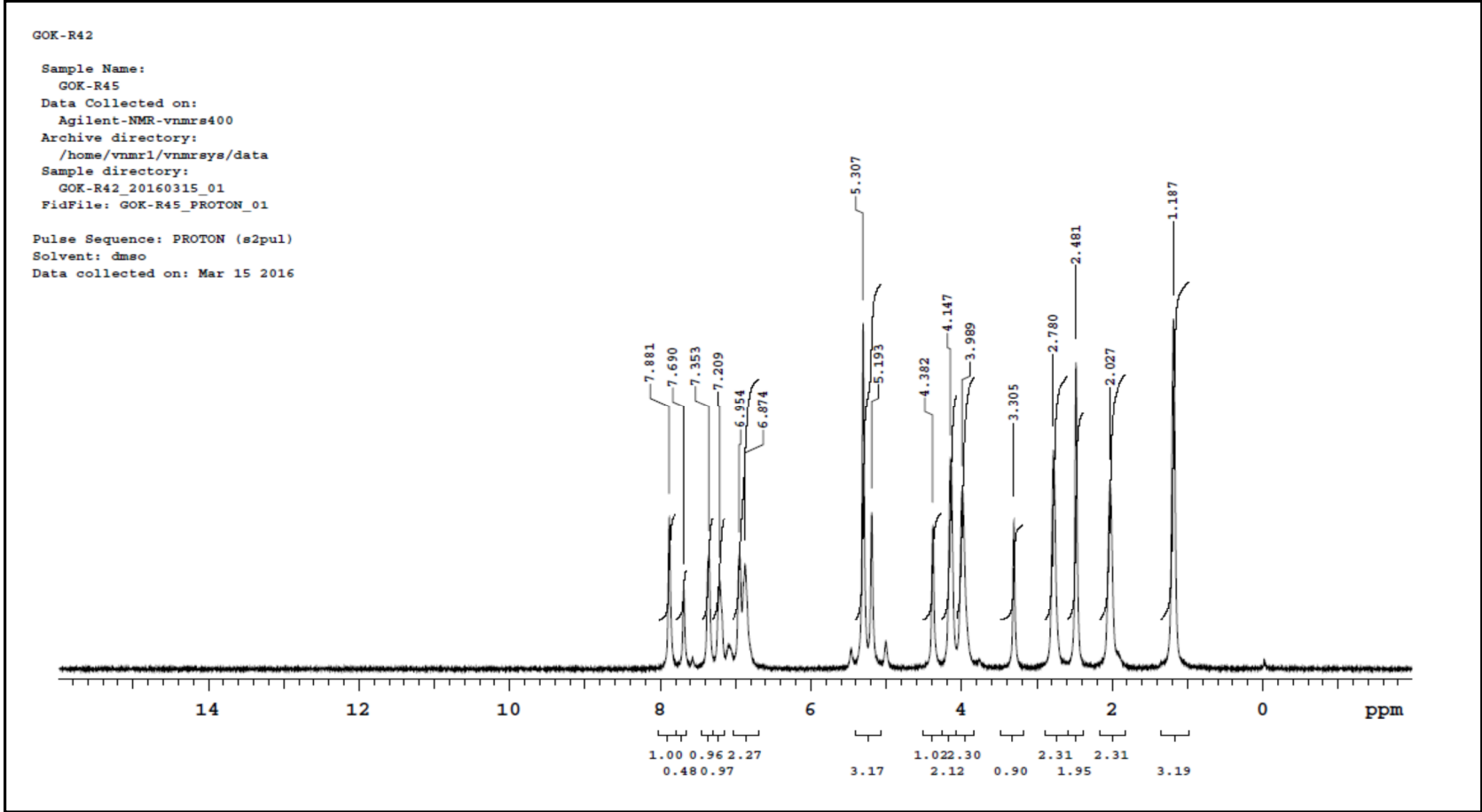
Ek A. 35: (9) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



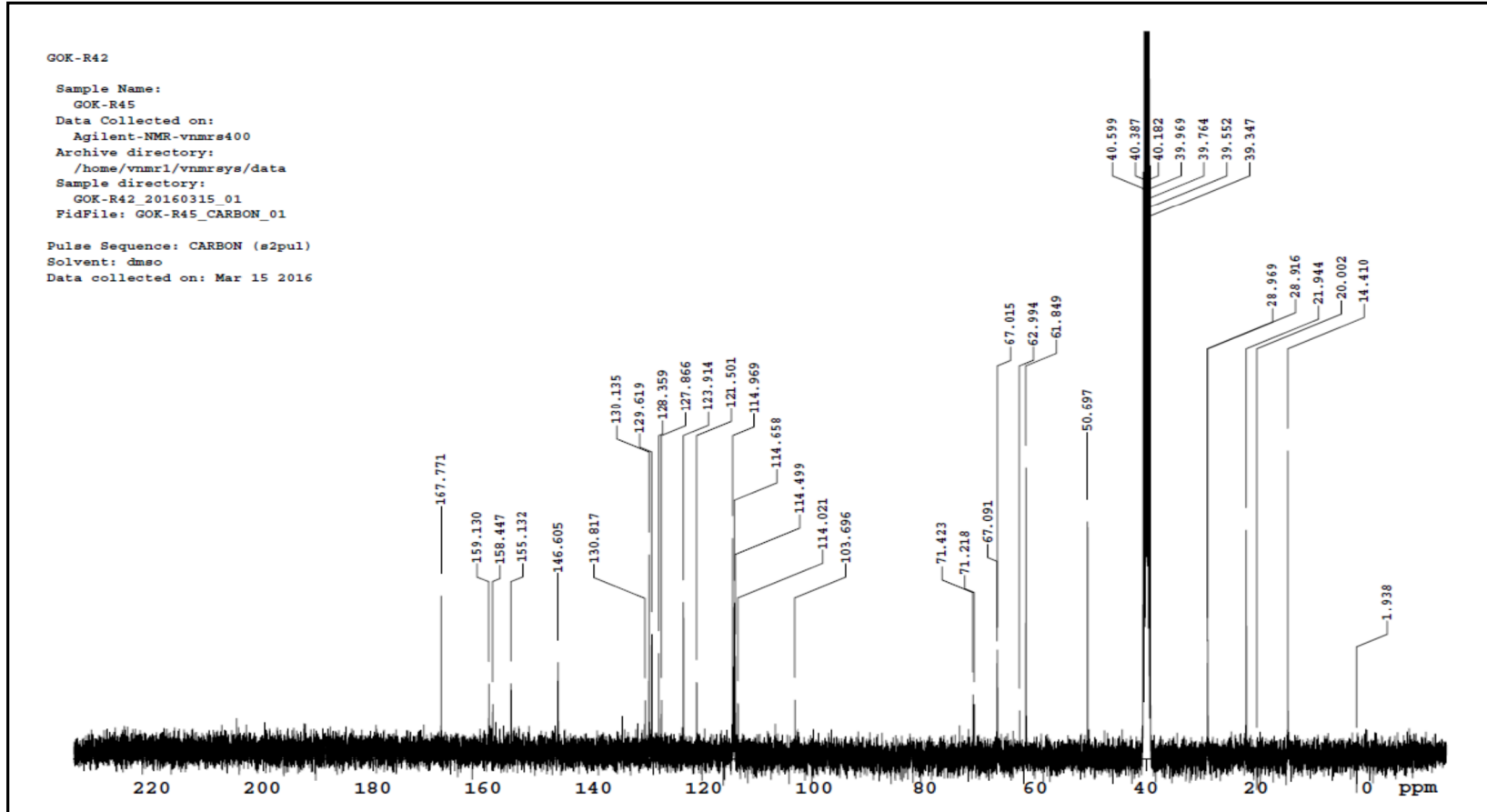
Ek A. 36: (9) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



Ek A. 37: (10) Nolu bileşğin IR Spektrumu

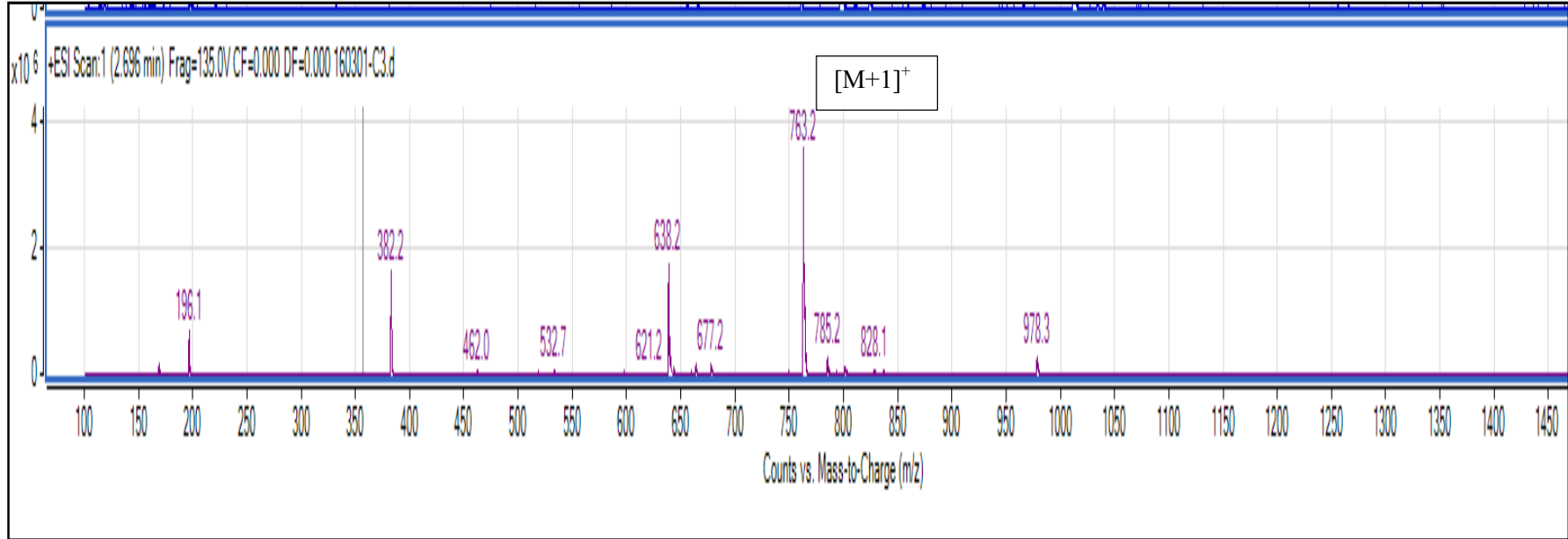


Ek A. 38: (10) Nolu bileşigin 1H-NMR Spektrumu

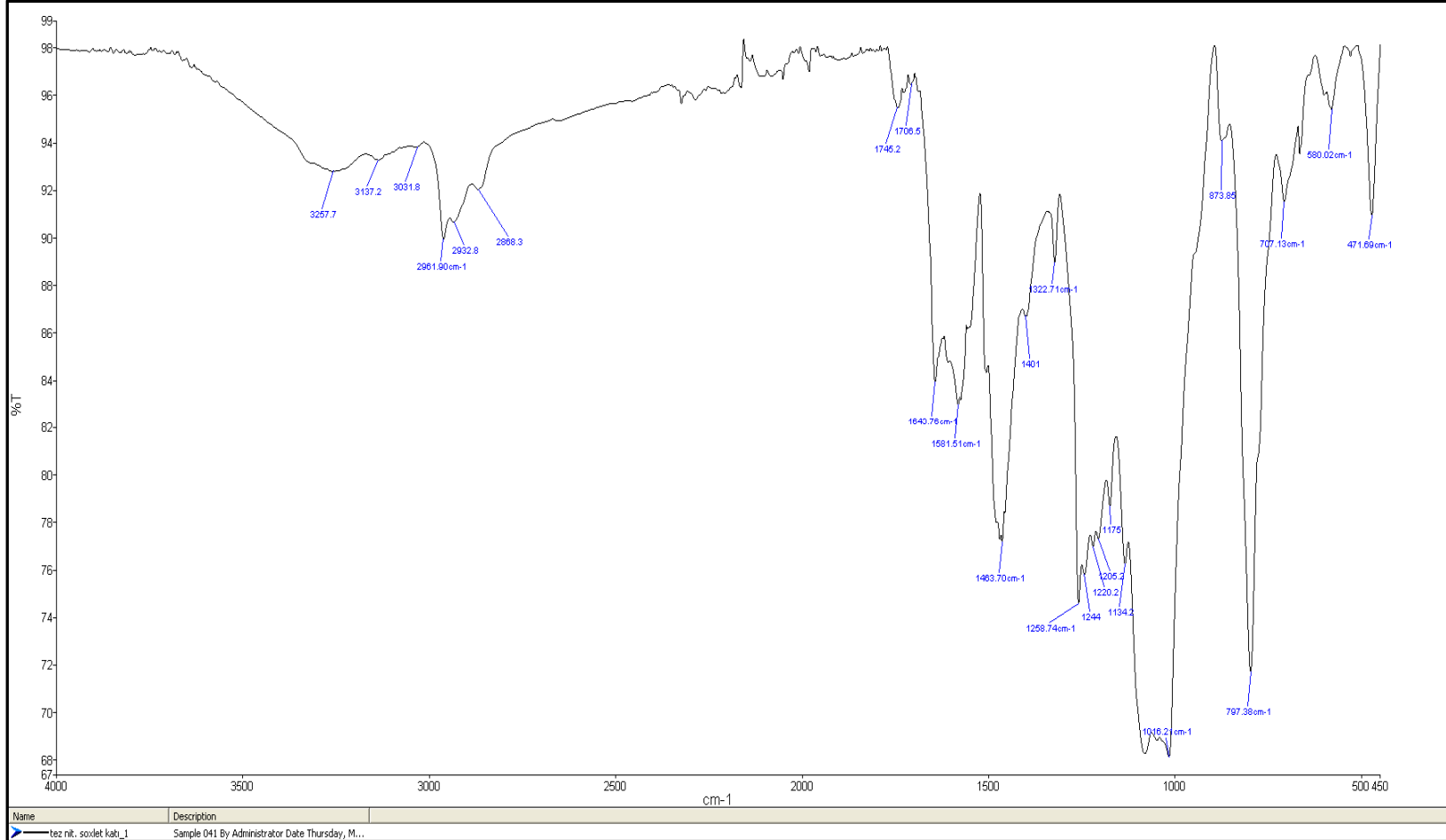


Ek A. 39: (10) Nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

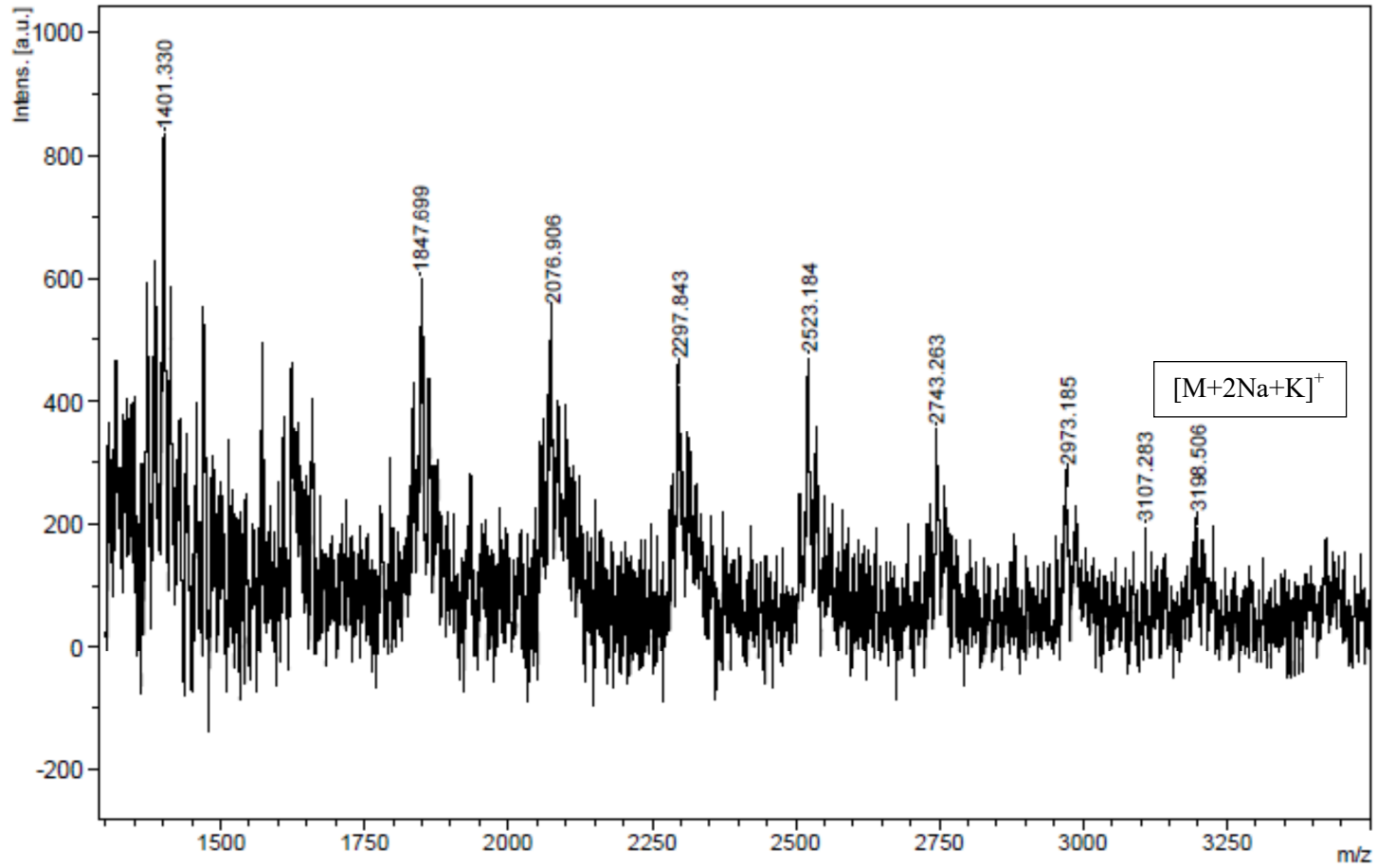




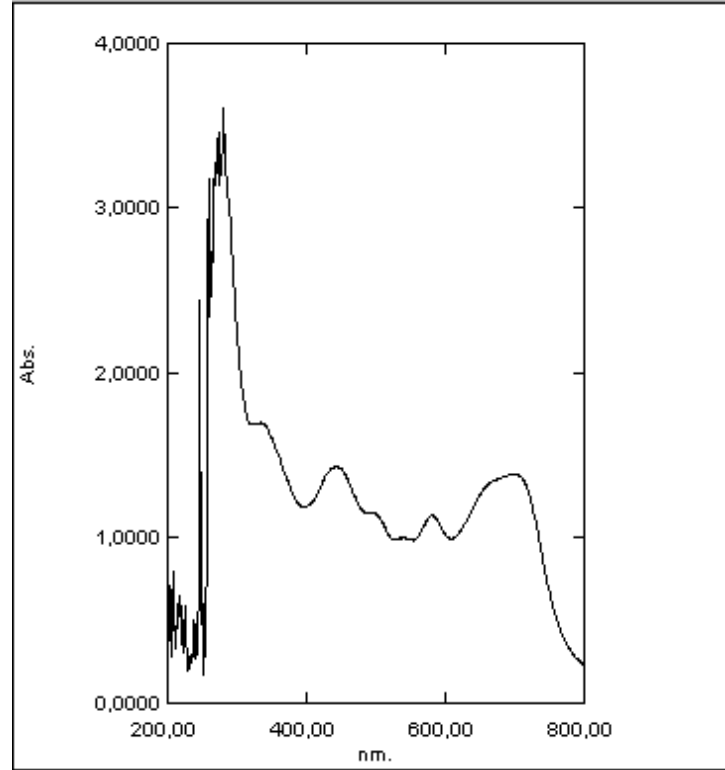
Ek A. 40: (10) Nolu bileşiğin Kütle Spektrumu



Ek A. 41: (11) Nolu bileşğin IR Spektrumu



Ek A. 42: (11) Nolu bileşğin Kütle Spektrumu



**Ek A. 43:** (11) Nolu bileşğin UV-Vis Spektrumu

## 6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Remziye OLGAÇ  
Doğum Yeri ve Tarihi : Köşklüçiftlik-Lefkoşa/ 26.08.1991  
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi  
Elektronik posta : remziyeolgac@hotmail.com  
İletişim Adresi : Nergislik sokak No:4 Cihangir-Lefkoşa/  
K.K.T.C

### Yayın Listesi

- Olgaç, R., Gök, Y., Bayğu, Y., Yıldız, B., Durmuş, M., Köksoy B., ‘Synthesis, Characterization and Photochemical Properties of Metallo Porphyrazines Substituted with Alkyl Linked Carbazole, Benzoazepine and Phenothiazine Moieties’, *Inorganica Chimica Acta*. (Baskıda)

### Konferans listesi

- Olgaç, R., Gök, Y., ‘Non-Periferel Konumda Click Reaksiyonu ile Bağlanmış Karboksilik Asit İçeren Yeni Çinko Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu’ 27. Ulusal Kimya Kongresi, 2015 (Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi)