DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KONUMLARDA SÜBSTİTÜENT İÇEREN, MONO VE BİS FTALONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ece TÜRKSEVER

Ocak, 2023
İZMİR

FARKLI KONUMLARDA SÜBSTİTÜENT İÇEREN, MONO VE BİS FTALONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Ece TÜRKSEVER

Ocak, 2023
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ECE TÜRKSEVER, tarafından **DOÇ. DR. DERYA TOPKAYA TAŞKIRAN** yönetiminde hazırlanan **"FARKLI KONUMLARDA SÜBSTİTÜENT İÇEREN, MONO VE BİS FTALONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN

Yönetici

Prof. Dr. Serap ALP

Juri Üyesi

Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN

Juri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU,
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Danışmanım olarak tez konumu belirleyen, çalışma sürecimin her adımında bana her konuda yardım eden ve destekleyen değerli hocam Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim çalışmalar süresince beni yönlendiren, yardım eden sevgili hocam Prof. Dr. Serap ALP'e, Dr. Murat YILDIZ'a ve Dokuz Eylül Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvar'ındaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Sentez çalışmalarımın yapısal analiz sonuçları ile ilgili desteklerinden dolayı sayın hocam Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecim boyunca bursiyer olarak dahil olduğum 119Z095 no'lu, 'PDT-MRI Moleküler Teranostikler: 4,8,20 ve 40 Tempo Birimleri İçeren Ftalosiyaninler' isimli projeye yapmış olduğu desteklerden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TUBİTAK) teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana her konuda destek olan ve her koşulda yanımda olan sevgili annem Gönül TÜRKSEVER'e ve sevgili babam Mustafa TÜRKSEVER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ece TÜRKSEVER

FARKLI KONUMLARDA SÜBSTİTÜENT İÇEREN, MONO VE BİS FTALONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu tez çalışmasında ileri türevlendirmelerde öncü molekül olarak kullanılabilecek ve biyolojik aktivite gösterebilecek farklı konumlarda sübstitüent içeren mono ve bis ftalonitril türevlerinin sentezi amaçlanmıştır.

Yapılan bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda tetraetilenglikol sübstitüenti içeren ftalonitril türevleri, ikinci kısımda ise oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevlerinin sentezi yapılmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle 4-nitroftalonitril, monohidroksi ftalonitril, tetraetilenglikol-ditosilat, tetraetilenglikol-diiyodo, PN-monoTEG-I, 4,5-dikloroftalonitril, dihidroksiftalonitril ve PN-diTEG-I türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından ikinci kısmın aldehit grubu içeren öncü molekülleri olan Pht-1 ile Pht-2 yapılarının sentezi ve oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevleri olan Pht-Ox-1, Pht-Ox-2, Pht-Ox-3, Pht-Ox-4, Pht-Ox-5 ve Pht-Ox-6 yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen türevlerin saflandırma işlemleri kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleri ile sağlanmıştır. Sentezlenen tüm ftalonitril türevleri FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS spektroskopik yöntemleri ile tanımlanmış ve kanıtlanmıştır.

Ayrıca oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevleri için farklı çözücülerin kullanıldığı UV-Vis Absorpsiyon ve Emisyon spektroskopik yöntemleri uygulanmıştır ve yapılan çalışmalar sonucunda karakterize edilerek fotokararlılık testleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, oksazol-5-on, ftalosiyanin, tetraetilenglikol

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONO AND BIS PHTHALONITRILE DERIVATIVES CONTAINING SUBSTITUENTS AT DIFFERENT POSITIONS

ABSTRACT

In this thesis, it is aimed to synthesize mono and bis phthalonitrile derivatives containing substituents in different positions, which can be used as a precursor molecule in further derivatization and can show biological activity.

This study consists of two parts. In the first part, phthalonitrile derivatives containing tetraethyleneglycol substituent were synthesized, and in the second part, phthalonitrile derivatives containing oxazol-5-one group were synthesized. Within the scope of the study, firstly, the synthesis of 4-nitrophthalonitrile, monohydroxy phthalonitrile, tetraethyleneglycol-ditosylate, tetraethyleneglycol-diiodo, PN-monoTEG-I, 4,5-dichlorophthalonitrile, dihydroxyphthalonitrile and PN-diTEG-I derivatives was carried out. Then, synthesis of Pht-1 and Pht-2 structures, the precursor molecules of the second part containing aldehyde group, and phthalonitrile derivatives containing oxazol-5-one group, Pht-Ox-1, Pht-Ox-2, Pht-Ox-3, Pht-Ox Synthesis of -4, Pht-Ox-5 and Pht-Ox-6 structures was carried out. Purification processes of the obtained derivatives were provided by column chromatography and crystallization methods. All synthesized phthalonitrile derivatives were identified and proven by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS spectroscopic methods.

In addition, UV-Vis Absorption and Emission spectroscopic methods using different solvents were applied for phthalonitrile derivatives containing oxazol-5-one group, and photostability tests were carried out by characterizing them as a result of the studies.

Keywords: Phthalonitrile, oxazol-5-one, phthalocyanine, tetraethyleneglycol

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU……..ii
TEŞEKKÜR……iii
ÖZ……iv
ABSTRACT…….……....v
ŞEKİLLER LİSTESİ……...ix
TABLOLAR LİSTESİ……...…….……..xiv

BÖLÜM BİR-GİRİŞ……..……..1

1.1 Ftalonitriller 1
1.2 Ftalonitrillerin Genel Sentez Yöntemleri 3
1.2.1 Ftalik Asit Türevlerinin Modifikasyonu İle Ftalonitril Sentezi 3
1.2.2 Rosenmund-von Braun Reaksiyonu İle Ftalonitril Sentezi 4
1.2.3 Geçiş Metal Katalizli Reaksiyonlar İle Ftalonitril Sentezi 5
1.3 Ftalonitrillerin Kullanım Alanları 7
1.3.1 Ftalonitrillerin Ftalosiyanin Sentezinde Öncü Molekül Olarak Kullanımları 7
1.3.2 Ftalonitrillerin Kompozit Malzemelerde Kullanımları 16
1.4 Oksazolonlar 19
1.5 Oksazolonların Genel Sentez Yöntemleri 20
1.5.1 Erlenmeyer reaksiyonu ile oksazolon sentezi 20
1.5.2 Bergmann sentezi ile oksazolon eldesi 21
1.5.3 Katalitik metodlar ve farklı teknikler ile oksazolon sentezi 21
1.6 Oksazolonların Kullanım Alanları Ve Özellikleri 23

BÖLÜM İKİ-MATERYAL METOD 24

2.1 Poliokso Grubu İçeren Monosübstitüe Ftalonitril Sentezi 25
2.1.1 4-nitroftalonitril sentezi 25

2.1.2 Monohidroksi ftalonitril sentezi 26
2.1.3 Tetraetilenglikol-ditosilat sentezi 26
2.1.4 Tetraetilenglikol-diiyodo sentezi 27
2.1.5 PN-monoTEG-I sentezi 27
2.2 Poliokso Grubu İçeren Disübstitüe Ftalonitril Sentezi 28
2.2.1 4,5-dikloroftalonitril sentezi 28
2.2.2 Dihidroksi ftalonitril sentezi 29
2.2.3 PN-diTEG-I sentezi 30
2.3 Oksazol-5-on Grubu İçeren Monosübstitüe Ftalonitril Sentezi 31
2.3.1 Pht-1 sentezi 31
2.3.2 Glisin türevlerinin sentezi 32
2.3.3 Pht-Ox-1 sentezi 33
2.3.4 Pht-Ox-2 sentezi 33
2.3.5 Pht-Ox-3 sentezi 34
2.4 Oksazol-5-on Grubu İçeren Disübstitüe Ftalonitril Sentezi 35
2.4.1 Pht-2 sentezi 35
2.4.2 Pht-Ox-4 sentezi 36
2.4.3 Pht-Ox-5 sentezi 37
2.4.4 Pht-Ox-6 sentezi 37

BÖLÜM ÜÇ-SONUÇLAR 39

3.1 4-Nitroftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları 40
3.2 Monohidroksi ftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları 41
3.3 Tetraetilenglikol-ditosilat Yapısal Analiz Sonuçları 44
3.4 Tetraetilenglikol-diiyodo Yapısal Analiz Sonuçları 47
3.5 PN-monoTEG-I Yapısal Analiz Sonuçları 50
3.6 4,5-Dikloroftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları 53
3.7 Dihidroksi ftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları 54
3.8 PN-diTEG-I Yapısal Analiz Sonuçları 57
3.9 Pht-1 Yapısal Analiz Sonuçları 60
3.10 Pht-Ox-1 Yapısal Analiz Sonuçları 63

3.11 Pht-Ox-2 Yapısal Analiz Sonuçları 66
3.12 Pht-Ox-3 Yapısal Analiz Sonuçları 68
3.13 Pht-2 Yapısal Analiz Sonuçları 72
3.14 Pht-Ox-4 Yapısal Analiz Sonuçları 75
3.15 Pht-Ox-5 Yapısal Analiz Sonuçları 79
3.16 Pht-Ox-6 Yapısal Analiz Sonuçları 82
3.17 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon Spektrum Sonuçları 83
3.18 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin Eksitasyon Ve Emisyon Spektrum Sonuçları 86
3.19 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin Fotokararlılık Testi Sonuçları 95

BÖLÜM DÖRT-TARTIŞMA 104

KAYNAKLAR 108

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Ftalonitril genel yapısı……1
Şekil 1.2 Sübstitüe ftalonitril türevlerinin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri.1
Şekil 1.3 Ftalik asit türevlerinden ftalonitril eldesinin genel sentez şeması…….…….3
Şekil 1.4 Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile ftalonitril eldesi…….……4
Şekil 1.5 Paladyum katalizörlüğünde ftalonitril eldesi…….….5
Şekil 1.6 Paladyum katalizörlüğünde sentezlenen ftalonitril örnekleri……..…6
Şekil 1.7 Nikel katalizörlüğünde ftalonitril eldesi……..…6
Şekil 1.8 Bakır katalizörlüğünde ftalonitril eldesi…….……7
Şekil 1.9 Tetrasübstitüe Pc genel sentez…….....8
Şekil 1.10 Oktasübstitüe Pc genel sentez……..8
Şekil 1.11 Metal içermeyen ftalosiyanin (H_2-Pc) genel sentez şeması…….9
Şekil 1.12 Metal içeren ftalosiyanin (MPc) genel sentez şeması……10
Şekil 1.13 Amfifilik karbonhidrat-ftalosiyanin sentezi……...11
Şekil 1.14 Flor içeren karbonhidrat-ftalonitril sentezi……..…12
Şekil 1.15 PN'den Pc sentez çalışması……13
Şekil 1.16 PDT'ye yönelik Pc sentez çalışması…….…..14
Şekil 1.17 PN'den elde edilen Pc'nin elektrokatalizör olarak kullanımı……..…15
Şekil 1.18 PN'den elde edilen Pc'nin katalizör olarak kullanımı……15
Şekil 1.19 Ftalonitril polimerlerinin özellikleri……...16
Şekil 1.20 PN'den elde edilen reçinelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması…17
Şekil 1.21 Florlanmış novalak-ftalonitril reçine sentezi……..18
Şekil 1.22 Proparjil-ftalonitril imid bazlı termoset reçine eldesi……..…19
Şekil 1.23 Oksazolonların izomerik formları……..20
Şekil 1.24 Doymuş ve doymamış oksazolon yapıları…….….20
Şekil 1.25 Erlenmeyer oksazolon sentezi……...…….……20
Şekil 1.26 Bergmann sentezi ile oksazolon eldesi…….…..21
Şekil 1.27 Mikrodalga ışıması altında katalizli oksazolon eldesi……..…21
Şekil 1.28 Alümina katalizörlüğünde oksazolon eldesi…….…..22
Şekil 1.29 Potasyum fosfat katalizörlüğünde oksazolon eldesi……...22

Şekil 2.1 Poliokso grubu içeren monosübstitüe ftalonitril genel sentez şeması....….25
Şekil 2.2 4-nitroftalonitril sentezi……...25
Şekil 2.3 Monohidroksi ftalonitril sentezi……..26
Şekil 2.4 Tetraetilenglikol-ditosilat sentezi……27
Şekil 2.5 Tetraetilenglikol-diiyodo sentezi…….....27
Şekil 2.6 PN-monoTEG-I sentezi……...…28
Şekil 2.7 Poliokso grubu içeren disübstitüe ftalonitril genel sentez şeması……...28
Şekil 2.8 4,5-dikloroftalonitril sentezi……29
Şekil 2.9 Dihidroksi ftalonitril sentezi……30
Şekil 2.10 PN-diTEG-I sentezi…….....30
Şekil 2.11 Oksazol-5-on grubu içeren monosübstitüe ftalonitril genel sentez şeması.31
Şekil 2.12 Pht-1 sentezi……...31
Şekil 2.13 Glisin türevlerinin genel sentez şeması……..32
Şekil 2.14 Pht-Ox-1 sentezi…….33
Şekil 2.15 Pht-Ox-2 sentezi…….34
Şekil 2.16 Pht-Ox-3 sentezi…….34
Şekil 2.17 Oksazol-5-on grubu içeren disübstitüe ftalonitril genel sentez şeması…..35
Şekil 2.18 Pht-2 sentezi……...36
Şekil 2.19 Pht-Ox-4 sentezi…….36
Şekil 2.20 Pht-Ox-5 sentezi…….37
Şekil 2.21 Pht-Ox-6 sentezi…….38
Şekil 3.1 4-nitroftalonitril açık yapısı……..40
Şekil 3.2 Monohidroksi ftalonitril açık yapısı……41
Şekil 3.3 Monohidroksi ftalonitril FT-IR spektrumu……...42
Şekil 3.4 Monohidroksi ftalonitril ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)……..42
Şekil 3.5 Monohidroksi ftalonitril ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)…….……43
Şekil 3.6 Tetraetilenglikol-ditosilat açık yapısı……...44
Şekil 3.7 Tetraetilenglikol-ditosilat FT-IR spektrumu……45
Şekil 3.8 Tetraetilenglikol-ditosilat ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……45
Şekil 3.9 Tetraetilenglikol-ditosilat ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……46
Şekil 3.10 Tetraetilenglikol-diiyodo açık yapısı…….…47
Şekil 3.11 Tetraetilenglikol-diiyodo FT-IR spektrumu……...48

Şekil 3.12 Tetraetilenglikol-diiyodo ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……48
Şekil 3.13 Tetraetilenglikol-diiyodo ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……...49
Şekil 3.14 PN-monoTEG-I açık yapısı……....50
Şekil 3.15 PN-monoTEG-I FT-IR spektrumu…….51
Şekil 3.16 PN-monoTEG-I ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……..51
Şekil 3.17 PN-monoTEG-I MALDI-MS spektrumu (DIT)…….52
Şekil 3.18 4,5-dikloroftalonitril açık yapısı…….53
Şekil 3.19 Dihidroksi ftalonitril açık yapısı…….54
Şekil 3.20 Dihidroksi ftalonitril FT-IR spektrumu……..55
Şekil 3.21 Dihidroksi ftalonitril ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)…….55
Şekil 3.22 Dihidroksi ftalonitril ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)……56
Şekil 3.23 PN-diTEG-I açık yapısı……..57
Şekil 3.24 PN-diTEG-I FT-IR spektrumu……...58
Şekil 3.25 PN-diTEG-I ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……58
Şekil 3.26 PN-diTEG-I MALDI-MS spektrumu (DIT)……...59
Şekil 3.27 Pht-1 açık yapısı……60
Şekil 3.28 Pht-1 FT-IR spektrumu…….…..61
Şekil 3.29 Pht-1 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……61
Şekil 3.30 Pht-1 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……...62
Şekil 3.31 Pht-Ox-1 açık yapısı……...63
Şekil 3.32 Pht-Ox-1 FT-IR spektrumu……64
Şekil 3.33 Pht-Ox-1 ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)……64
Şekil 3.34 Pht-Ox-1 ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)…….……..65
Şekil 3.35 Pht-Ox-1 MALDI-MS spektrumu (DIT)……65
Şekil 3.36 Pht-Ox-2 açık yapısı……...66
Şekil 3.37 Pht-Ox-2 FT-IR spektrumu……67
Şekil 3.38 Pht-Ox-2 MALDI-MS spektrumu (DIT)……67
Şekil 3.39 Pht-Ox-3 açık yapısı……...68
Şekil 3.40 Pht-Ox-3 FT-IR spektrumu……69
Şekil 3.41 Pht-Ox-3 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……70
Şekil 3.42 Pht-Ox-3 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……70
Şekil 3.43 Pht-Ox-3 MALDI-MS spektrumu (DIT)……71

Şekil 3.44 Pht-2 açık yapısı……72
Şekil 3.45 Pht-2 FT-IR spektrumu……..…..73
Şekil 3.46 Pht-2 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……73
Şekil 3.47 Pht-2 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……...74
Şekil 3.48 Pht-Ox-4 açık yapısı……...75
Şekil 3.49 Pht-Ox-4 FT-IR spektrumu……....76
Şekil 3.50 Pht-Ox-4 ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)……77
Şekil 3.51 Pht-Ox-4 ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)……...77
Şekil 3.52 Pht-Ox-4 MALDI-MS spektrumu (DHB)……..78
Şekil 3.53 Pht-Ox-5 açık yapısı……...79
Şekil 3.54 Pht-Ox-5 FT-IR spektrumu……80
Şekil 3.55 Pht-Ox-5 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……80
Şekil 3.56 Pht-Ox-5 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……81
Şekil 3.57 Pht-Ox-6 açık yapısı……...82
Şekil 3.58 Pht-Ox-6 FT-IR spektrumu……82
Şekil 3.59 Pht-1 ve oksazol-5-on grubu içeren monosübstitüe ftalonitrillerin absorpsiyon spektrumları……..…….84
Şekil 3.60 Pht-2 ve oksazol-5-on grubu içeren disübstitüe ftalonitrillerin absorpsiyon spektrumları……...…….85
Şekil 3.61 Pht-Ox-1 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……86
Şekil 3.62 Pht-Ox-1 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….86
Şekil 3.63 Pht-Ox-1 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….87
Şekil 3.64 Pht-Ox-2 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……87
Şekil 3.65 Pht-Ox-2 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….88
Şekil 3.66 Pht-Ox-2 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….88
Şekil 3.67 Pht-Ox-3 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……89
Şekil 3.68 Pht-Ox-3 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….89
Şekil 3.69 Pht-Ox-3 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….90
Şekil 3.70 Pht-Ox-4 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……90
Şekil 3.71 Pht-Ox-4 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….91
Şekil 3.72 Pht-Ox-4 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….91
Şekil 3.73 Pht-Ox-5 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….92

Şekil 3.74 Pht-Ox-5 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……..92
Şekil 3.75 Pht-Ox-5 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….93
Şekil 3.76 Pht-Ox-6 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu……93
Şekil 3.77 Pht-Ox-6 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….94
Şekil 3.78 Pht-Ox-6 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu…….94
Şekil 3.79 Pht-Ox-1 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu…….….95
Şekil 3.80 Pht-Ox-1 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……95
Şekil 3.81 Pht-Ox-1 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……96
Şekil 3.82 Pht-Ox-2 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu……..96
Şekil 3.83 Pht-Ox-2 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……97
Şekil 3.84 Pht-Ox-2 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……97
Şekil 3.85 Pht-Ox-3 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu……..98
Şekil 3.86 Pht-Ox-3 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……98
Şekil 3.87 Pht-Ox-3 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……99
Şekil 3.88 Pht-Ox-4 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu……..99
Şekil 3.89 Pht-Ox-4 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……..100
Şekil 3.90 Pht-Ox-4 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……..100
Şekil 3.91 Pht-Ox-5 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu……101
Şekil 3.92 Pht-Ox-5 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……..101
Şekil 3.93 Pht-Ox-5 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……..102
Şekil 3.94 Pht-Ox-6 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu……102
Şekil 3.95 Pht-Ox-6 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu……...……..103
Şekil 3.96 Pht-Ox-6 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu……...……..103

TABLOLAR LİSTESİ

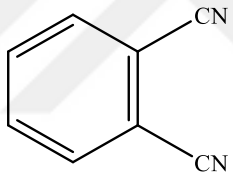
Sayfa

Tablo 3.1 Oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevlerinin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorbans, maksimum eksitasyon, maksimum emisyon, uyarılma dalga boyları, stokes kayması ve molar absorptivite katsayısı değerleri……...……..83

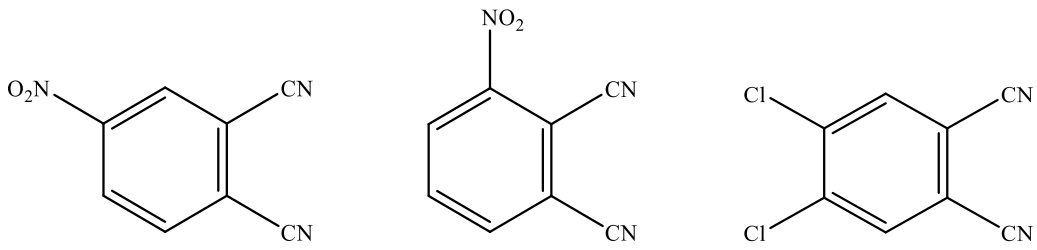
BÖLÜM 1
GİRİŞ

1.1 Ftalonitriller

Ftalonitriller benzen halkasının 1 ve 2 konumlarında nitril grupları bağlı bulunan bileşik gruplarıdır (Şekil 1.1). Bu yapının farklı konumlarına farklı sübstitüentlerin bağlanması ile istenilen özellikte birçok ftalonitril bileşiği sentezlenebilir ve farklı işlevler için kullanılabilir. Ftalonitril molekülünün genel yapısında bulunan karbon ve azot atomları arasındaki üçlü bağın uygun reaksiyon koşulları altında açılması ile kolaylıkla azot atomu içeren heterohalkalı bileşiklerin sentezi de gerçekleştirilebilir. Farklı sübstitüe ftalonitril türevlerinin sentezinde genel olarak kullanılan başlangıç bileşikleri arasında 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril molekülleri gösterilebilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.1 Ftalonitril genel yapısı



4-Nitroftalonitril 3-Nitroftalonitril 4,5-Dikloroftalonitril

Şekil 1.2 Sübstitüe ftalonitril türevlerinin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri

Ftalonitriller sentetik kimyada kullanılan önemli ara madde ve öncü moleküllerdir. Günümüzde ftalonitriller yüksek biyolojik aktiviteye sahip olan makrosiklik yapılı ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde öncü molekül olarak kullanılırlar (Wang, Khanamiryan ve Leznoff, 2004). Ftalosiyaninler doğrusal olmayan optikler, gaz sensörleri, güneş pilleri gibi gelişmekte olan teknoloji alanlarında ve en önemlisi kanserli hücre tedavisi için uygulanan fotodinamik terapide ışığa duyarlı ajan olarak kullanımları nedeniyle çalışma alanı oldukça geniş olan bileşik gruplarıdır (Nyokong, 2011). Bu nedenle farklı sübstitüe ftalonitrillerden yola çıkılarak istenilen amaca uygun ftalosiyanin molekülleri sentezlenebilir.

Ftalonitriller, yalnızca sentetik kimyada kullanılan önemli ara madde ve öncü molekül olmaları nedeniyle değil, aynı zamanda endüstriyel kullanım için malzeme tasarımında potansiyel kullanımları nedeniyle de dikkat çeken bileşik gruplarıdır. Ftalonitril bazlı reçineler, üstün termal ve mekanik özellikleri ve ayrıca istenen özelliklerin uyarlanmasındaki çok yönlülüğü nedeniyle havacılık, denizcilik, mikroelektronik ve optoelektronik gibi birçok endüstriyel alanda önemli rol oynar (Xu, Luo, Lei ve Liu, 2016). Ayrıca ftalonitril bazlı reçineler yüksek termo-oksidatif stabiliteleri ve sergiledikleri yüksek nem direnci sebebiyle de polimer kimyasında geniş uygulama alanına sahiptirler (Nechausov vd. 2021).

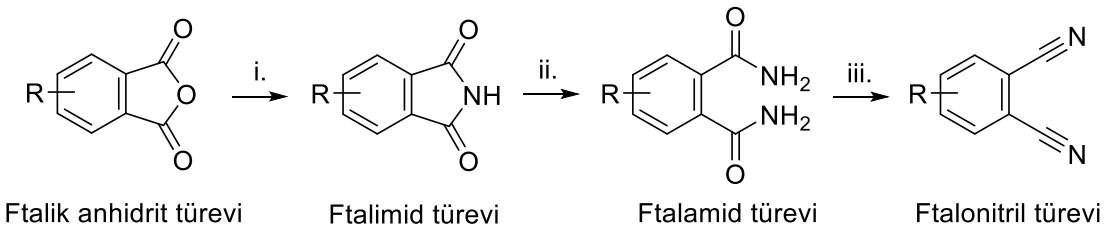
Bu uygulama alanlarının yanı sıra sıvı kristal formda bulunan ve yüksek negatif dielektrik anizotropi değerine sahip ftalonitril türevleri, sıvı kristal ekranların (LCD) geliştirilmesinde de kullanılırlar. Dielektrik anizotropi değeri, sıvı kristal ekranların daha düşük eşik voltajlarını belirleyen sıvı kristal bileşiklerin en önemli fiziksel özelliklerinden biridir (Okutan, Yakuphanoglu, Köysal, Durmuş ve Ahsen, 2007).

1.2 Ftalonitrillerin Genel Sentez Yöntemleri

1.2.1 Ftalik Asit Türevlerinin Modifikasyonu İle Ftalonitril Sentezi

Sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan en önemli sentetik yollardan biri ftalik asit türevlerinin amonoliz ve dehidrasyon reaksiyonları üzerinden ftalonitril yapısına dönüşümüdür (Martynov, Birin, Köysal, Gorbunova ve Tsivadze, 2013). Bu yöntem gerçekleşirken i adımında ftalik asit türevleri (genellikle anhidrit yapıları kullanılır) formamid ile reflux edilerek ftalimid eldesi sağlanır, ii adımında ise derişik amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılarak ftalamid yapısı elde edilir. Son adımda ise ftalamidlerin fosforil klorür ($POCl_3$), tiyonil klorür ($SOCl_2$) veya okzalil klorür ($(COCl)_2$) gibi kurutucu ajanlar kullanılarak yapılan dehidrasyon sonucunda hedef ftalonitriller elde edilir (Şekil 1.3).

Bu metot uygulanarak yapılan birçok çalışmada halojen (Terekhov, Nolan, McArthur ve Leznoff, 1996), nitro (Aranyos, Castano ve Greenberg, 1999), silil grupları (Hopff ve Gallegra, 1968) ve polieter zincirleri (Drager ve O'Brien, 2000) gibi farklı fonksiyonel gruplar ve yapılar içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu yöntem sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri ve saflıkları (çok basamaklı bir reaksiyon olmasına rağmen) oldukça yüksektir, saflandırma için filtrasyon dışında herhangi bir kromatografik yönteme ihtiyaç duyulmaz. Ancak dehidrasyon aşamasını gerçekleştirmek için kullanılan bazı yapılar (asetik anhidrit, tiyonil klorür, oksalil klorür, vb.) yüksek reaktiviteye sahip olduklarından değişken sübstitüent içeren ftalonitrillerin hazırlanmasında bu yöntemin uygulamasını sınırlar (Martynov vd., 2013).

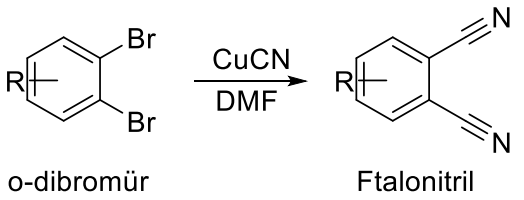


Şekil 1.3 Ftalik asit türevlerinden ftalonitril eldesinin genel sentez şeması

1.2.2 Rosenmund-von Braun Reaksiyonu İle Ftalonitril Sentezi

Ftalonitrillerin elde edilmesinde kullanılan ikinci bir yöntem ise Rosenmund-von Braun reaksiyonudur. Bu yöntemde hedef ftalonitriller o-dibromür (aril halojenür) bileşikleri ile bakır (I) siyanürün N-N-dimetilformamid ortamında reflux edilmesi sonucunda elde edilirler (Şekil 1.4) (Martynov vd., 2013).

Reaksiyona bakıldığında ilk brom atomunun sübstitüsyonu sonucunda yapıya bir siyano grubu eklenir ve ortaya çıkan o-bromo-siyanoarenin reaktivitesi büyük ölçüde azalır (Ellis ve Romney-Alexander, 1987). Bu sebeple ikinci brom atomunun sübstitüsyon hızı yavaşlayacağından reaksiyon karışımının 6-18 saat arası geri soğutucu altında karışması gerekir. Reaksiyon süresinin uzaması sonucunda reaksiyon ortamında istenmeyen yan ürünlerin oluşumu söz konusu olabilir. Ayrıca aromatik halkadaki sübstitüentler, Cu^{+1} iyonları ile kompleks oluşturabilen proton donör gruplar veya koordine edici atomlar içerdiğinde bu yöntem diftalonitrillerin elde edilmesinde başarısız olur ve bu durumlarda ortama koruyucu gruplar eklenmesi gerekebilir (Burmester ve Faust, 2008; Ivanov, Svinareva, Zhukov, Tomilova ve Zefirov, 2003). Fakat yapıya koruyucu gruplar eklemek bile bazen belirli substratlarda Rosenmund-von Braun reaksiyonunda yüksek verimde nitrillerin elde edilmesini garanti etmeyebilir (Cabezon, Quesada, Esperanza ve Torres, 2000). Tüm bu sebeplerden, bu yöntem de kendi içinde sınırlı bir reaksiyondur.

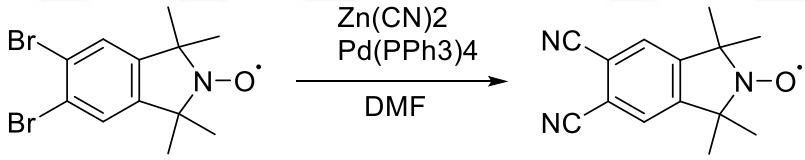


Şekil 1.4 Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile ftalonitril eldesi

1.2.3 Geçiş Metal Katalizli Reaksiyonlar İle Ftalonitril Sentezi

Ftalonitrillerin (aromatik o-dinitriller) sentezinde kullanılan bir diğer yaklaşım ise geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılması kararsız fonksiyonel grup (serbest radikal merkezi veya proton donör) içeren ftalonitril sentezlerinde kolaylık sağlar (Martynov vd., 2013). Ftalonitrillerin geçiş metalleri kullanılarak elde edildiği sentez yöntemlerinde en yaygın kullanılan geçiş metalleri arasında paladyum, nikel ve bakır gösterilebilir.

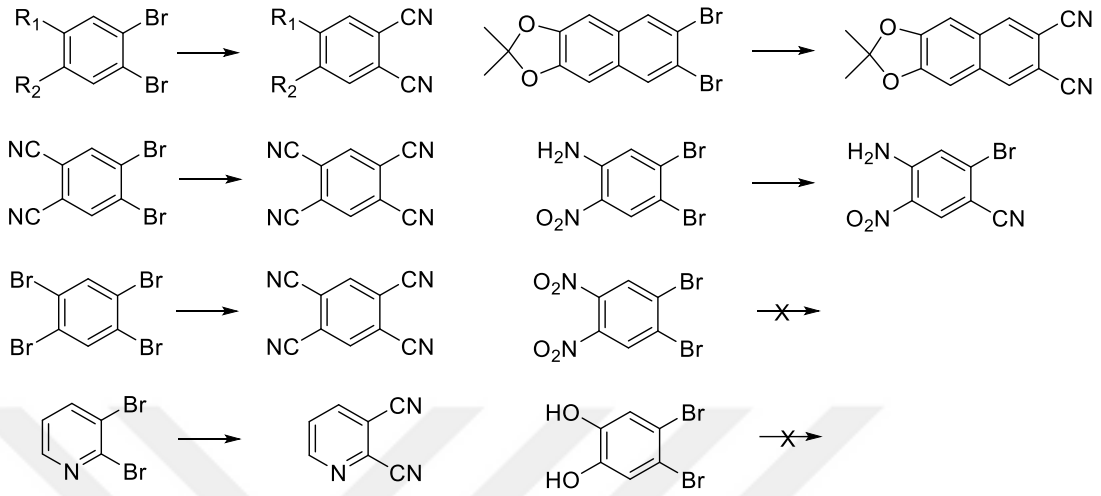
Geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı ftalonitril sentez çalışmalarında paladyum katalizli reaksiyon örnekleri mevcuttur. Barrett ve arkadaşları yaptıkları çalışmada dibromür bileşiğinin çinko siyanat ile paladyum katalizörlüğünde (Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0)) verdiği tepkime sonucunda nitroksit grubu içeren ftalonitril sentezi gerçekleştirmiştir (Şekil 1.5) (Barrett, Hanson, White, Williams ve Micallef, 2007).



Şekil 1.5 Paladyum katalizörlüğünde ftalonitril eldesi

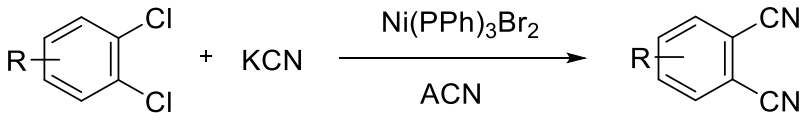
Literatürde bulunan başka bir örnek ise Iqbal ve arkadaşlarının paladyum katalizörü kullanarak farklı o-dibromobenzen bileşiklerinden ftalonitril sentezlediği kapsamlı bir çalışmadır (Iqbal, Lyubimtsev ve Hanack, 2008). Bu çalışmaya göre bazı istisnalar dışında farklı o-dibromür türevlerinden yola çıkılmış, 100-120 °C sıcaklık aralığında ve paladyum katalizörlüğünde brom atomlarının verdikleri nükleofilik sübstitüsyon tepkimeleri sonucu brom atomları ile nitril grupları yer değiştirmiştir (Şekil 1.6). 1,2-dibromo-4,5-dinitrobenzen yapısında bulunan nitro grupları güçlü elektron çekici gruplar olduğundan, nitro gruplarına göre para konumlarında bulunan brom atomları sübstitüsyon reaksiyonu verememiş ve siyano gruplarına dönüşememiştir. 4,5-

dibromobenzen-1,2-diol yapısında ise hidroksil grupları paladyum ile inert bir kompleks oluşturduğundan nitrilleme reaksiyonu gerçekleşmemiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Paladyum katalizörlüğünde sentezlenen ftalonitril örnekleri

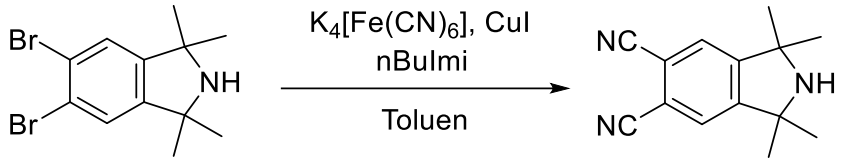
Yapılan bir diğer çalışmaya göre Sakakibara ve arkadaşları kloroarenlerin potasyum siyanür (KCN) ile nikel (II) bromür bis(trifenilfosfin) ($Ni(PPh_3)_2Br_2$) katalizörlüğünde asetonitril ortamında verdiği tepkime sonucunda kloroaren yapısının nitril türevlerine dönüşümünü gerçekleştirmiştir (Şekil 1.7) (Sakakibara vd., 1988).



Şekil 1.7 Nikel katalizörlüğünde ftalonitril eldesi

Fairfull-Smith ve takım arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucunda ise bakır katalizörlüğünde gerçekleşen ftalonitril eldesini ortaya koymuşlardır. Yaptıkları deneysel çalışmada 5,6-dibromo-1,1,3,3-tetrametilizoindol bileşiğini bakır (I) iyodür katalizörü ile toksik olmayan potasyum hekzasiyanoferrat varlığında ve n-butilimidazol ortamında %78 verim ile ftalonitril türevini elde etmişlerdir. Bu prosedür sonucunda reaksiyon ortamında oluşabileceği düşünülen bir yan ürün olan bakır(I)-n-butilimidazol kompleksi rekristalizasyon yöntemi ile herhangi bir saflandırma

işlemine gerek kalmadan ortamdan uzaklaştırılmış ve benzonitril türevinin oluşumu başarıyla gerçekleşmiştir (Şekil 1.8) (Fairfull-Smith, Brackmann ve Bottle, 2009).



Şekil 1.8 Bakır katalizörlüğünde ftalonitril eldesi

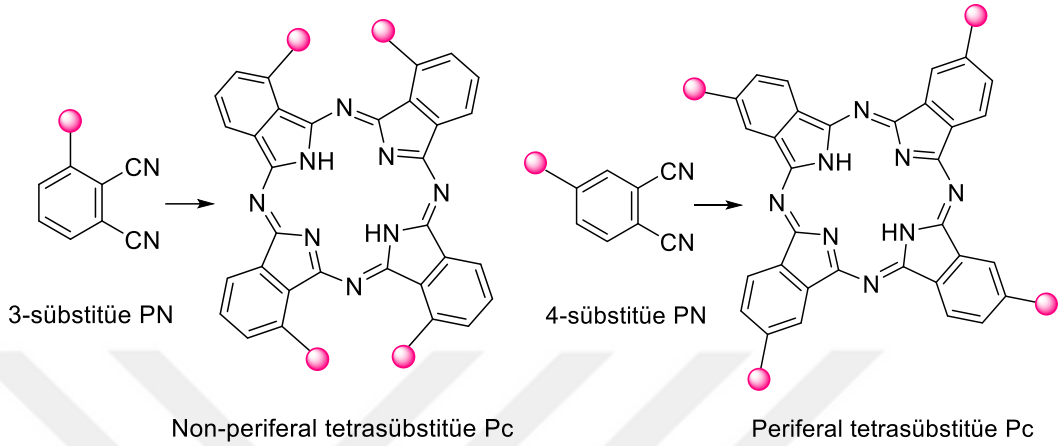
1.3 Ftalonitrillerin Kullanım Alanları

1.3.1 Ftalonitrillerin Ftalosiyanin Sentezinde Öncü Molekül Olarak Kullanımları

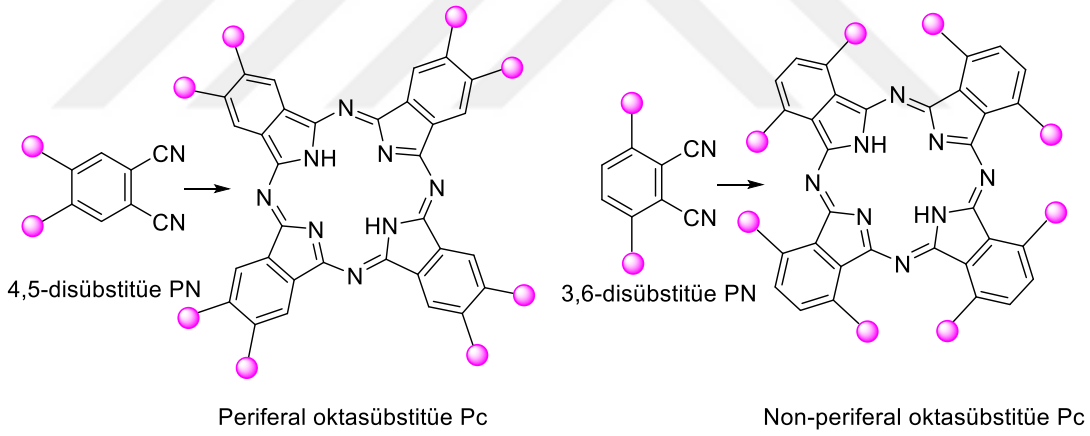
Ftalonitriller, günümüzde pek çok uygulama alanına sahip ve üzerine geniş çalışmaların yapıldığı bir bileşik grubu olan ftalosiyanin moleküllerinin sentezlenmesinde başlangıç bileşiği olarak kullanılırlar. Bu amaçla başlangıç ftalonitril yapıları türevlendirilebilir ve uygun reaksiyon koşulları altında ftalosiyanin molekülleri elde edilerek farklı hedefler için kullanılabilir. Çoğu çalışmada ftalosiyanin öncüleri olarak 3- ile 4- konumlarında monosubstitüent içeren ve 4,5- veya 3,6- pozisyonlarında disübstitüent bulunduran ftalonitriller kullanılır. Leznoff ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise farklı olarak 3,4- konumlarında disübstitüent bulunan ftalonitril yapıları sentezlenmiş ve ftalosiyanine dönüştürülmüştür (Leznoff, Li, Isago, D'ascanio ve Terekhov, 1999). Bazı uygulamalar için elektronik, spektroskopik ve çözünürlük unsurları önemli olduğundan ftalosiyanin sentezinde 3 veya 4 sübstitüent içeren öncü ftalonitriller de kullanılabilir (Wang vd., 2004).

Genel olarak ftalosiyaninler uygulama alanlarına göre dört sübstitüent içeren ftalosiyaninler (tetraftalosiyanin) ve sekiz sübstitüent içeren ftalosiyaninler (oktaftalosiyanin) olmak üzere iki grup şeklinde sentezlenebilirler. Eğer 3-sübstitüe ftalonitrilden yola çıkılırsa non-periferal, 4-sübstitüe ftalonitrilden yola çıkılırsa periferal konumda sübstitüent içeren tetraftalosiyaninler sentezlenebilir. Oktaftalosiyaninler ise 4,5-disübstitüe ftalonitrilden yola çıkılırsa periferal, 3,6-disübstitüe ftalonitrilden yola çıkılırsa non-periferal olarak sentezlenebilirler.

Oktaftalosiyanin eldesi sonucunda reaksiyon ortamında tek bir yapısal izomer oluştuğundan tetraftalosiyaninlere göre saflaştırılmaları daha kolaydır (Şekil 1.9- 1.10) (Wang, Long ve Zhang, 2012).



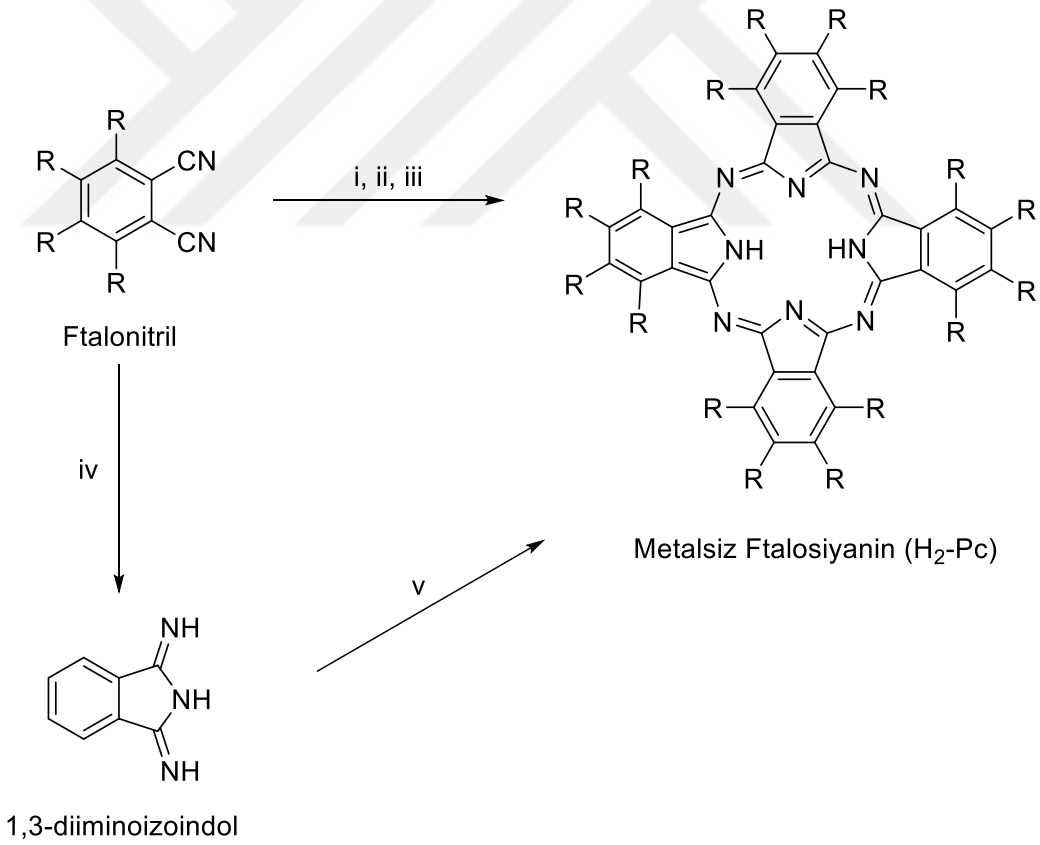
Şekil 1.9 Tetrasübstitüe Pc genel sentez



Şekil 1.10 Oktasübstitüe Pc genel sentez

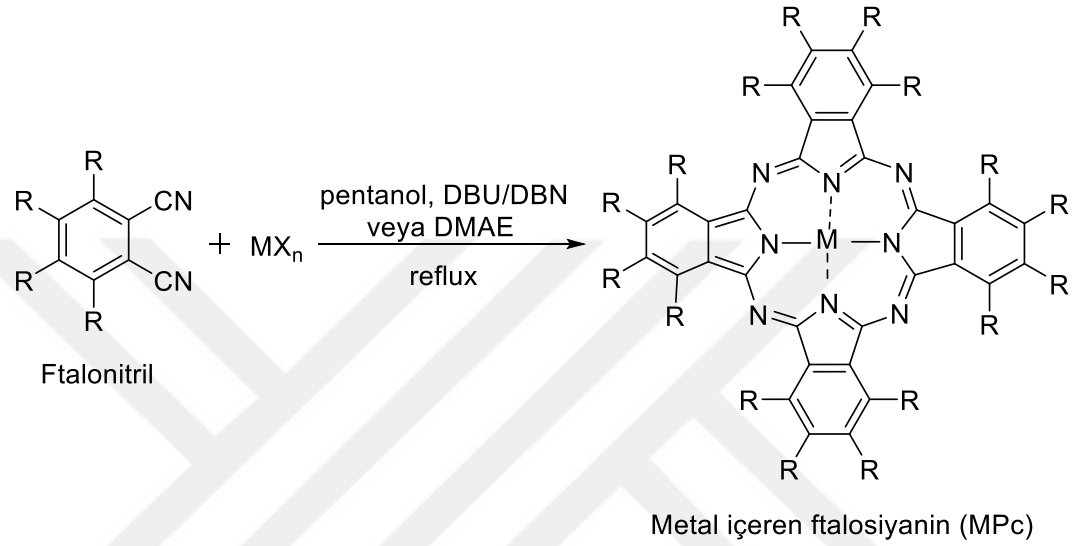
Yapılacak çalışmaya bağlı olarak metal içermeyen veya metal içeren ftalosiyaninler farklı yollar ile ftalonitrillerden yola çıkılarak sentezlenebilir. Genel olarak ftalosiyaninlerin sentezi aromatik 1,2-disiyanobenzenin uygun koşullar altında verdiği siklotetramerizasyon tepkimesi sonucunda gerçekleşir. Metalsiz ftalosiyaninler (H_2-Pc) ftalonitrillerin kinolin veya piridin gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla veya ftalonitrillerin alkali alkoksitler kullanılarak alkol ile

ısıtılması sonucunda elde edilebilirler. Ftalonitrillerin alkali alkoksitler ile verdiği reaksiyon sonucunda ortamda metalli ftalosiyanin de oluşur. Oluşan bu yapının konsantre sülfürik asit ile muamelesi sonucunda kolaylıkla metal içermeyen ftalosiyanin elde edilir. Bu yöntemlere alternatif bir yöntem ise 1,3-diiminoizoindol oluşumu üzerinden metalsiz ftalosiyanin eldesidir. Bu metotta ftalonitrilin düşük kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde amonyak ile verdiği tepkime sonucunda önce 1,3-diiminoizoindol yapısı oluşur ve bu yapının alkol içerisinde reflux edilmesi sonucunda metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Bu yöntemlerin yanı sıra ftalonitrillerin yüksek kaynama noktasına sahip alkol içerisinde 1,5–diazabisiklo [4.3.0] non–5–en (DBN) ya da 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) gibi organik kuvvetli bazlar ile verdikleri tepkimeler sonucunda da ftalosiyaninler sentezlenebilir (Şekil 1.11) (Tomoda, Saito, Ogawa ve Shiraishi, 1980; Wöhrle, Schnurpfeil ve Knothe, 1992).



Şekil 1.11 Metal içermeyen ftalosiyanin (H_2-Pc) genel sentez şeması: i- kinolin veya pridin, ısı; ii- Alkali alkoksit, alkol, ısı, kons. H_2SO_4; iii- pentanol, DBU veya DBN, ısı; iv- amonyak, reflux; v- yüksek kaynama noktasına sahip alkol, reflux. (R= H, alkil grupları, fonksiyonel gruplar).

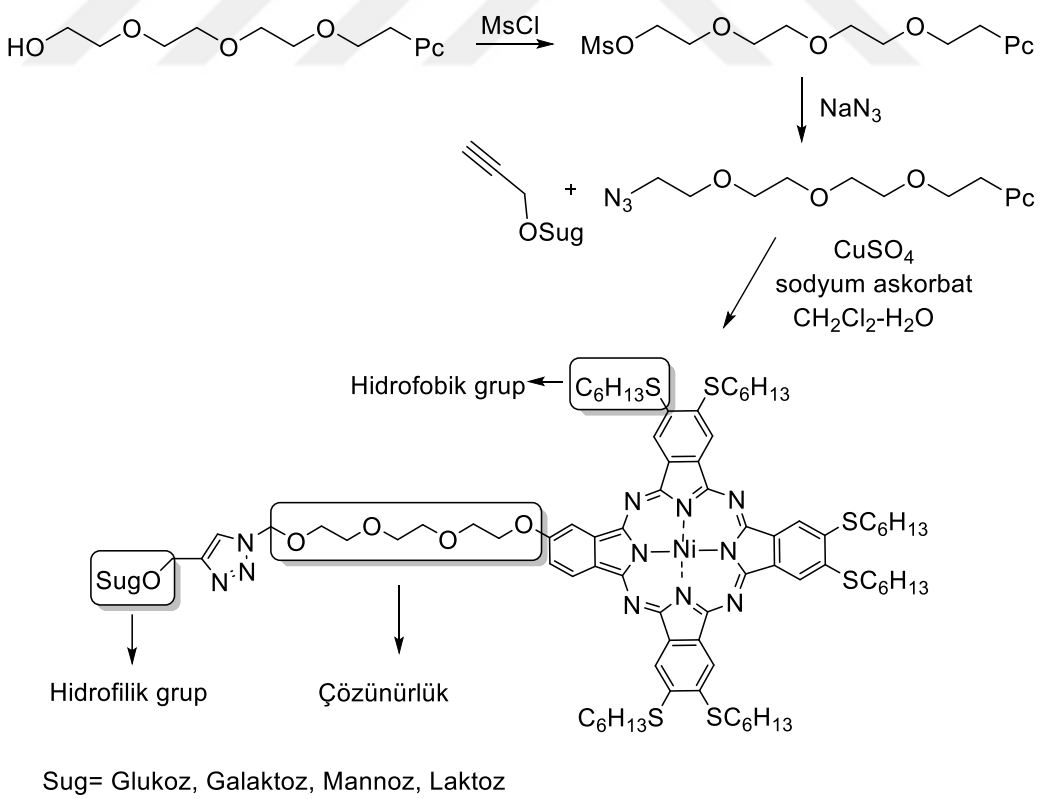
Metal içeren ftalosiyaninler (MPc), ftalonitriller ile metal tuzlarının pentanol ve DBU gibi organik güçlü bir baz varlığında veya dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde ısıtılarak verdiği siklotetramerizasyon tepkimesi sonucunda sentezlenebilirler (Şekil 1.12) (Shaabani ve Rezayan, 2005; Tomoda, Saito ve Shiraishi, 1983).



Şekil 1.12 Metal içeren ftalosiyanin (MPc) genel sentez şeması: R= H, alkil gruplar; M= Cu^{+}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Fe^{2+}, Zn^{+2} vb.

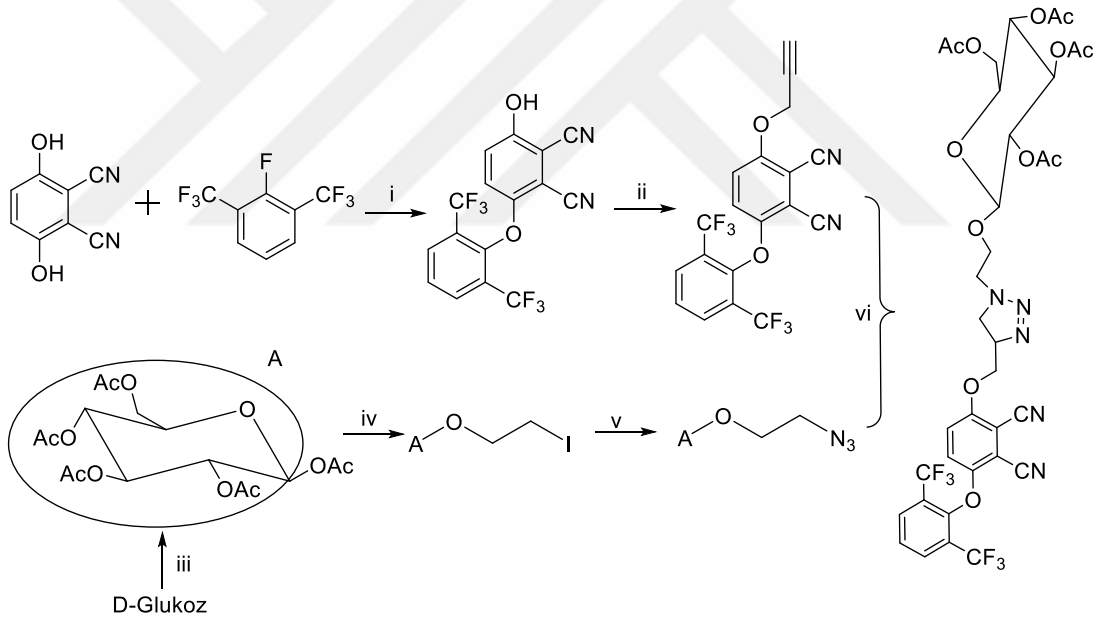
Ftalosiyaninler porfirin halka yapısına benzerlik gösteren ve güçlü π-elektron sistemine sahip olan aromatik makrosiklik organik moleküllerdir ve beş üyeli heterosiklik bileşiklerin en önemli sınıflarından biridir. Ftalosiyanin genel iskeletinde dört izoindol biriminin azot atomları ile birbirine bağlı olarak bulunması bu yapıya iki boyutlu bir geometri ve 18 π-elektrondan oluşan bir halka sistemi kazandırır (Verma, Ebenso, Quraishi ve Rhee, 2021). Farklı süstitüent içeren ftalosiyaninler yüksek biyolojik aktivite ve yüksek termal, kimyasal, fotokimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu nedenle ftalosiyaninler boyar madde ve pigment olarak tekstil endüstrisinde, ışığa duyarlı molekül olarak fotodinamik terapide, endüstriyel katalitik sistemlerde, nanoteknoloji alanında, yarı iletkenlerde, kimyasal sensörlerde, elektrokromik aletlerde (fonksiyonel polimerler ve sıvı kristal) ve doğrusal olmayan optiklerde kullanılırlar (Nemykin ve Lukyanets, 2010). Günümüzde ftalonitrillerden

elde edilen ve farklı fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiş ftalosiyaninlerin uygulama alanları üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur. 2010 yılında yapılan bir çalışmada amfifilik özellik gösteren karbonhidrat-ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir ve yapıya bağlanan şekerlerin farklandırılması sonucunda ileriye yönelik fotodinamik terapi çalışmalarında kullanılmak üzere dört farklı türev elde edilmiştir. Hedef moleküllere amfifilik karakter kazandırmak amacıyla hidrofobik kısım olarak periferal konumlarda bulunan altı adet hekziltiyo zinciri, hidrofilik kısım olarak ise molekülün sudaki çözünürlüğünün artmasını sağlayacak bir yapı olan karbonhidratlar ve poliokso grupları tercih edilmiştir. Hedef moleküle ulaşmak için öncelikle poliokso grubu üzerinden hidroksillenmiş Pc molekülündeki hidroksil grubu yerine mesilat grubu bağlanmıştır. Ardından sodyum azid varlığında mesilat grubu yapıdan uzaklaştırılmış ve azido ftalosiyanin yapısı elde edilmiştir. Elde edilen azido türevi ile proparjil-karbonhidrat yapısı arasında gerçekleşen 'click' reaksiyonu sonucunda triazol halkası oluşumu üzerinden ftalosiyanin molekülüne farklı şeker yapıları bağlanmıştır (Şekil 1.13) (Ermeydan vd., 2010).



Şekil 1.13 Amfifilik karbonhidrat-ftalosiyanin sentezi

Yapılan farklı bir sentez çalışmasında ise flor atomları ve şeker substitüenti içeren ftalonitril türevi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentez aşamasında öncelikle 3,6-dihidroksi ftalonitril ile 2-floro-1,3-bis(triflorometil)benzen arasında gerçekleşen nükleofilik sübstitüsyon tepkimesi sonucunda 3-(2,6-bis(triflorometil)fenoksi)-6-hidroksi ftalonitril yapısı elde edilmiştir. Ardından yapıda bulunan hidroksil grubu yerine proparjil grubu bağlanmıştır. Elde edilen bu bileşik ile şeker-azetür yapısı arasında gerçekleşen click reaksiyonu sonucunda triazol halkası oluşmuş ve yapıya glukoz grubu bağlanmıştır. Bu çalışmada öncü ftalonitril hedef molekülünün hücre içine alımının kolaylaştırılması için yapının hidrofilitesini arttırmak amacıyla glukoz molekülü tercih edilmiştir. Hedef molekülün farmakokinetik özelliklerini zenginleştirmek, lipofilitesini arttırmak ve singlet oksijen verimini arttırabilmek için ise flor atomları eklenmiştir (Şekil 1.14) (Hasan ve Shalaby, 2016).

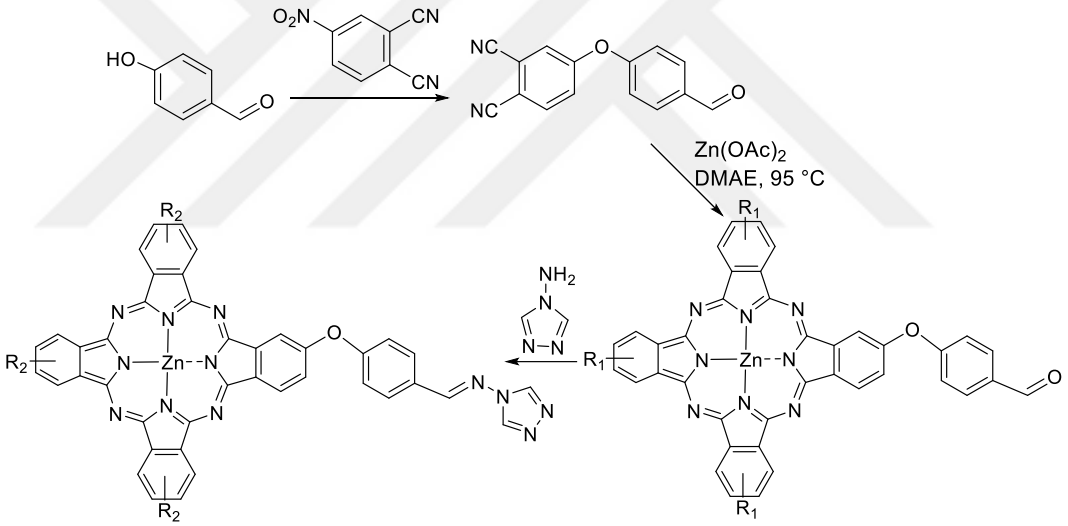


(i)NMP, K_2CO_3;(ii)C_3H_6O, C_3H_3Br, K_2CO_3;(iii)$(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa;(iv)CH_2Cl_2, C_2H_5IO, $BF_3.OEt_2$; (v)DMF,NaN_3;(vi)$CHCl_3$, reflux

Şekil 1.14 Flor içeren karbonhidrat-ftalonitril sentezi

Harmandar ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları bir çalışmada aldehit ucu içeren bir ftalonitril yapısından yola çıkarak yapılarında triazol grupları bulunan çinko (II) ftalosiyanin Schiff bazlarını sentezlemiştir, ardından bu yapıların fotofiziksel ve

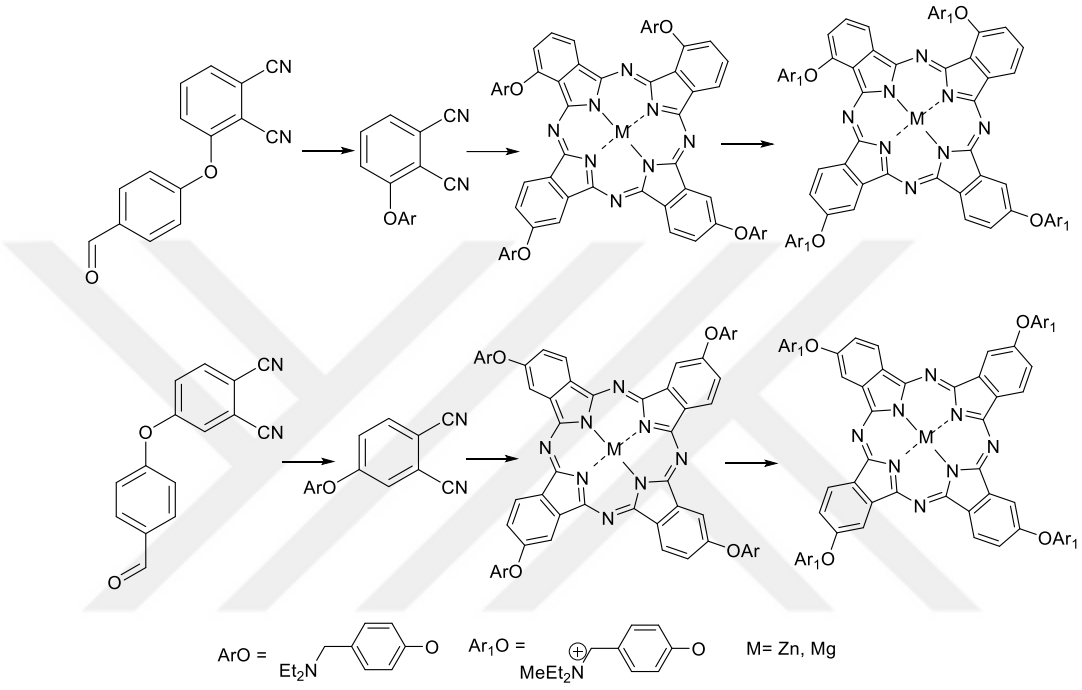
fotokimyasal özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma kapsamında öncelikle 4-hidroksibenzaldehit ve 4-nitroftalonitril yapılarının verdiği yer değiştirme tepkimesi sonucunda 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril sentezlenmiştir. İkinci adımda bu yapının çinko asetat ile verdiği siklotetramerizasyon tepkimesi sonucunda ftalonitril yapısı ftalosiyanin yapısına dönüştürülmüştür. Son adımda ise ftalosiyanin yapısının periferal ve non-periferal konumlarına triazol içeren uç gruplar takılmıştır. Elde edilen bu iki türevin floresans kuantum verimi, yarılanma ömrü, singlet oksijen kuantum verimi ve fotodegredasyon ölçümleri yapılarak fotodinamik terapide kullanım için uygun olup olmadıkları araştırılmıştır. Sonuç olarak bu iki yeni türevin floresans kuantum ve singlet oksijen kuantum verimleri yüksek olduğundan fotodinamik terapide ışığa duyarlı ajan olarak kullanımlarının uygun olabileceği ortaya koyulmuştur (Şekil 1.15) (Harmandar vd., 2021).



Şekil 1.15 PN'den Pc sentez çalışması

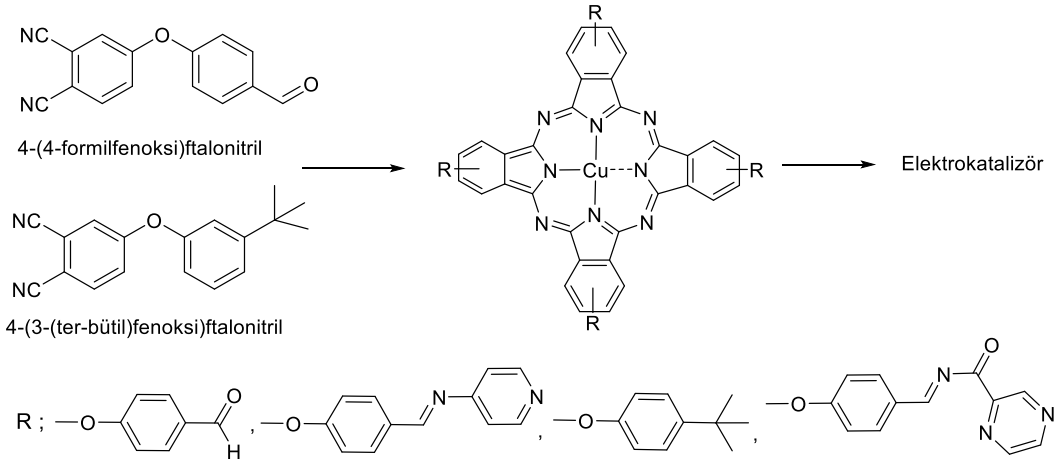
Ftalonitrillerden yola çıkılarak sentezlenmiş olan ftalosiyaninlerin PDT alanında kullanımına başka bir örnek çalışma ise Bunin ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada 3-(4-formilfenoksi)ftalonitril, 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril yapılarından yola çıkılarak periferal veya non-periferal konumlarda sübstitüent içeren 4 adet katyonik ftalonitril yapısı sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemler ile kararterize edilmiştir. Yapılan fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen tüm katyonik türevlerin fototerapatik spektral aralıkta (670-700 nm) güçlü

absopsiyon bandı sergilediği ve yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip oldukları saptanmıştır. Sonuç olarak fotodinamik terapide ışığa duyarlı ajan olarak kullanılabilecek uygun özelliklere sahip ftalosiyanin molekülleri ftalonitril yapısından yola çıkarak sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Şekil 1.16) (Bunin, Martynov, Safonova, Tsivadze ve Gorbunova, 2022).



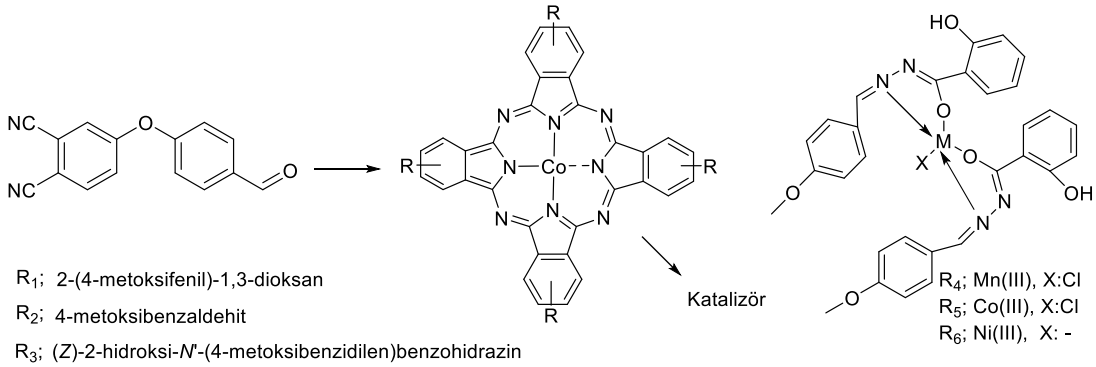
Şekil 1.16 PDT'ye yönelik Pc sentez çalışması

Yapılan başka bir çalışmada ise 4-(4-formilfenoksi)PN ve 4-(3-(ter-bütil)fenoksi)PN molekülleri öncü olarak kullanılmış ve bakır içeren dört farklı Pc kompleksi sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentez çalışmasında öncelikle aldehit içeren PN'den yola çıkılarak benzaldehit uçları içeren simetrik Pc sentezi yapılmış ve bu kompleks üzerinde bulunan benzaldehit grupları ile amin reaktifleri arasında gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucunda iki farklı türev elde edilmiştir. Sentezlenen Pc kompleksleri dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri üzerinden katekol bileşiğinin tespiti için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Pc yapılarının elektrokatalizör olarak oldukça iyi elektronik özellik sergiledikleri kanıtlanmış ve daha hassas ölçümler için kullanılabilirlikleri saptanmıştır (Şekil 1.17) (Ndebele, Sen ve Nyokong, 2021).



Şekil 1.17 PN'den elde edilen Pc'nin elektrokatalizör olarak kullanımı

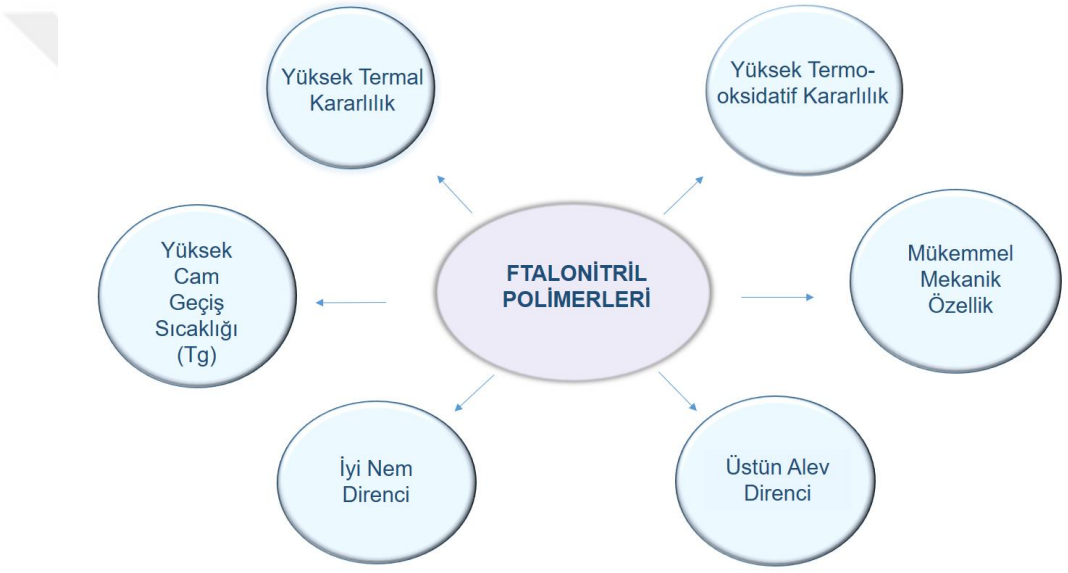
Katalitik uygulamalara verilebilecek bir başka örnek ise 2017 yılında yapılmış olan farklı Pc komplekslerinin ağartıcı katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmadır. Bu çalışma kapsamında merkez atomunda geçiş metali olarak kobalt içeren, periferal ve non-periferal konumları üzerinden türevlendirilmiş altı farklı Pc yapısı aldehit ucu içeren ftalonitril yapısından yola çıkılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yapılar ağartma katalizörü olarak kullanılmış ve Morin boyası üzerinde ağartma performansları (ağartma hızı ve yüzdesi vb.) incelenmiştir. Sonuç olarak bu türevlerin toz deterjan formülasyonlarında ticari olarak ağartma aktivatörü olarak kullanılan tetraasetiletilendiamin (TAED) bileşiğine göre daha iyi ağartma performansı sergilediği, daha uygun maliyetli olduğu ve enerji tasarrufu sağladığı saptanmıştır (Şekil 1.18) (Sen ve Yildiz, 2017).



Şekil 1.18 PN'den elde edilen Pc'nin katalizör olarak kullanımı

1.3.2 Ftalonitrillerin Kompozit Malzemelerde Kullanımları

Ftalonitril bazlı reçineler, yüksek termal kararlılığa sahip termosetlerin önemli bir sınıfıdır ve ftalonitril polimerlerinin kürleme çalışmalarının yapılması sonucunda elde edilirler. Ftalonitril polimerleri olağanüstü mekanik özellikler, çok yüksek termal ve termooksidatif stabilite, yüksek cam geçiş sıcaklığı, üstün nem direnci ve yüksek alev direnci gibi özelliklere sahip olduğundan yapıştırıcı, mikroelektronik paketleme malzemeleri veya gelişmiş kompozit (polimer) matriksi olarak havacılık ve denizcilik sektörlerinde kullanılırlar (Şekil 1.19) (Wang vd., 2018; Han vd., 2020).

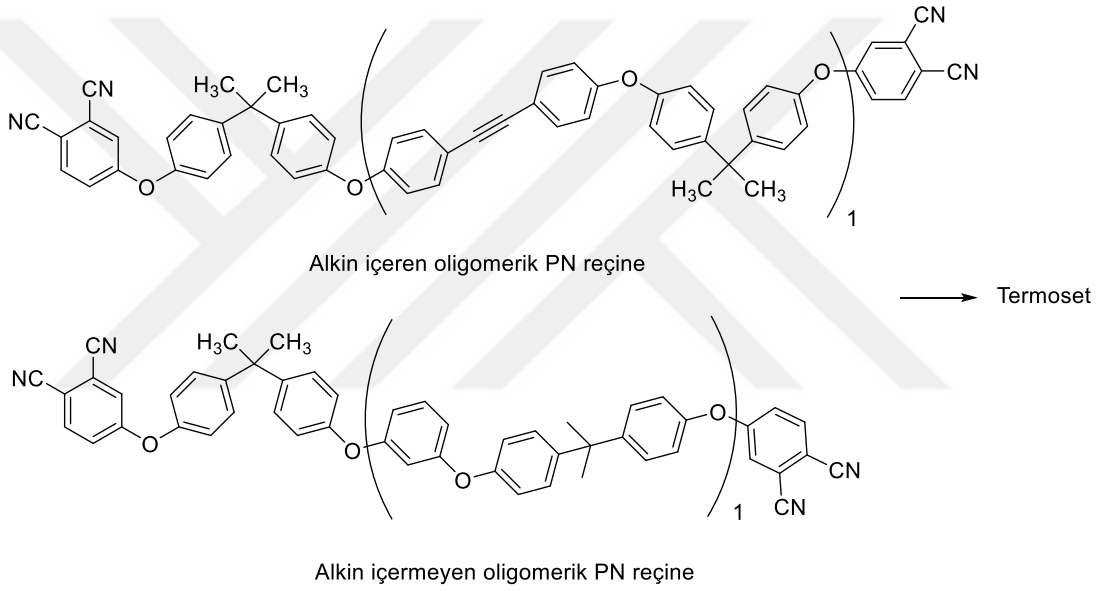


Şekil 1.19 Ftalonitril polimerlerinin özellikleri

Yüksek sıcaklık malzemelerinden biri olarak bilinen ftalonitril reçineler ilk olarak Keller ve arkadaşları tarafından Deniz Kuvvetleri Araştırma Laboratuvarında (Naval Research Laboratory) geliştirilmiştir (Keller ve Price, 1982). Günümüze kadar yapılan çalışmalarda eter, fenol, piridin, fenoksi benzen, maleimid, rezorsinol, benzoksazin gibi birçok farklı grup içeren ftalonitril bazlı termoset reçineler sentezlenmiş, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

2013 yılında alkin içeren ve alkin içermeyen çoklu aromatik eter bağlantılı ftalonitril reçinelerin özelliklerinin karşılaştırıldığı bir çalışma yapılmıştır. Bu

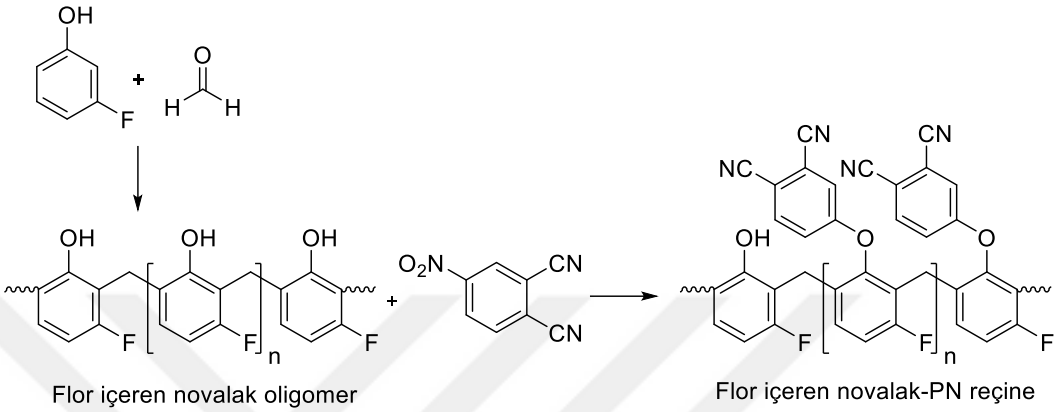
çalışmaya göre öncelikle bisfenol A ve 1,2-bis(4-bromofenil)etinin verdiği reaksiyon sonucunda oligomerik ftalonitril monomeri sentezlenmiş, ikinci adımda ise oligomerin uçları 4-nitroftalonitril yapısı kullanılarak kapatılmıştır. Elde edilen bu monomer bis(4-[4-aminofenoksi]fenil)sülfon varlığında kürlenerek polimerleştirilmiş ve ftalonitril bazlı termoset reçine elde edilmiştir. Yapılan termogravimetrik analizler sonucunda aynı koşullar altında kürlenen alkin içeren oligomerik PN reçinelerin alkin içermeyen oligomerik PN reçinelerine göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu ve daha yüksek termal kararlılık gösterdiği kanıtlanmıştır (Şekil 1.20) (Laskoski, Dominguez ve Keller, 2013).



Şekil 1.20 PN'den elde edilen reçinelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

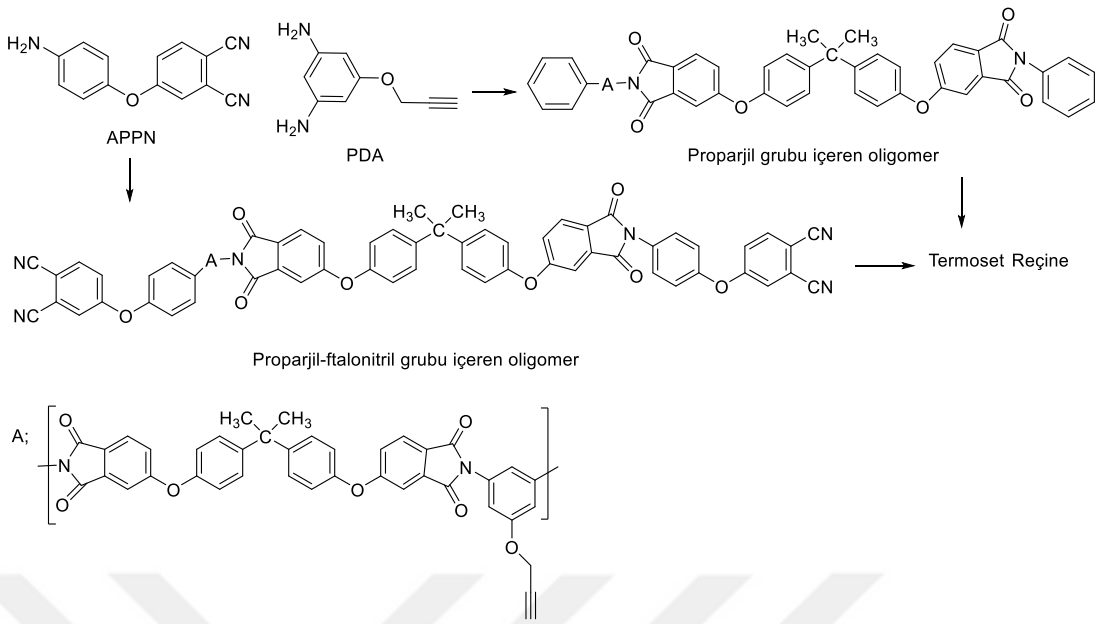
Li ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada ise flor içeren novalak-ftalonitril (FNPN) reçine sentezi yapılmış, dielektrik ve termooksidatif özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında öncelikle 3-florofenol ve formaldehit okzalik asit katalizörlüğünde reaksiyona girerek florlanmış novalak oligomeri sentezlenmiştir. Ardından florlanmış novalak oligomer ve 4-nitroftalonitril arasında gerçekleşen nükleofilik sübstitüsyon tepkimesi sonucunda florlanmış novalak-ftalonitril reçine sentezi yapılmıştır. Yapılan ölçümler ve değerlendirmeler sonucunda sentezlenen FNPN reçinesinin termal stabilitesinin oldukça yüksek olduğu, florlanmış novalak-

ftalonitril reçinesinin flor içermeyen novalak-ftalonitril reçinesine göre daha yüksek termo-oksidatif stabiliteye sahip olduğu ve elektronik veya havacılık endüstrisinde yüksek performanslı kompozit matriksi olarak kullanılabileceği saptanmıştır (Şekil 1.21) (Li vd., 2018).



Şekil 1.21 Florlanmış novalak-ftalonitril reçine sentezi

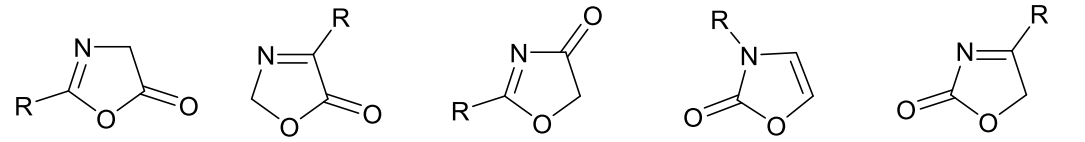
Ftalonitril reçineleri üzerine yapılan başka bir çalışmada ise proparjil-ftalonitril imid bazlı termoset reçineler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında öncelikle proparjil grubu içeren bir diamin monomeri (PDA) ve ftalonitril içeren bir amin monomeri (APPN) sentezi yapılmıştır. Ardından PDA, BPADA, aminobenzen kullanılarak proparjil grubu içeren bir oligoimid yapısı ve PDA, APPN, BPADA kullanılarak proparjil-PN uçları içeren bir oligoimid yapısı sentezlenmiştir. Sentezlenen iki farklı oligoimid yapısı kürlenerek termoset reçine eldesi yapılıp, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan TGA analizleri sonucunda proparjil-ftalonitril içeren polimerlerin termal kararlılığının sadece proparjil grubu içeren polimere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak proparjil-PN içeren polimerin iyi termal ve mekanik özellikler sergilemesi, düşük kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde kolay çözünebilmesi ve düşük erime viskozitesine sahip olması gibi özelliklerinden dolayı kompozit üretimi için bir polimer matriksi olabileceği ortaya koyulmuştur (Şekil 1.22) (Kolesnikov vd., 2021).



Şekil 1.22 Proparjil-ftalonitril imid bazlı termoset reçine eldesi

1.4 Oksazolonlar

Oksazolonlar (azlaktonlar) beş üyeli heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfı olup birçok organik molekülün sentezinde öncü olarak kullanılırlar ve yüksek biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Yapılarında karbonil grubu ile azot ve oksijen heteroatomlarını bulunduran bu bileşikler α-açil amino asitlerin halkalı esterleri olarak tanımlanabilir. Karbonil grubunun bulunduğu konuma ve çift bağlara göre; 5(4H)-oksazolon, 5(2H)-oksazolon, 4(5H)-oksazolon, 2(3H)-oksazolon ve 2(5H)-oksazolon olmak üzere beş farklı izomerik formda bulunurlar (Şekil 1.23). Oksazolonlar genel olarak doymuş ve doymamış oksazolonlar olarak iki sınıfa ayrılırlar (Şekil 1.24). Bu sınıflandırmanın sebebi doymuş ve doymamış oksazol türevlerinin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesidir. Genel olarak doymuş oksazolon yapıları renksiz olup sıvı veya erime noktası düşük katı formda bulunurlar, doymamış oksazolonlar ise açık sarıdan koyu kırmızıya kadar geniş bir renk skalasına sahiptir ve yüksek erime noktasına sahip katı formda bulunurlar (Carter, 2004).



Şekil 1.23 Oksazolonların izomerik formları

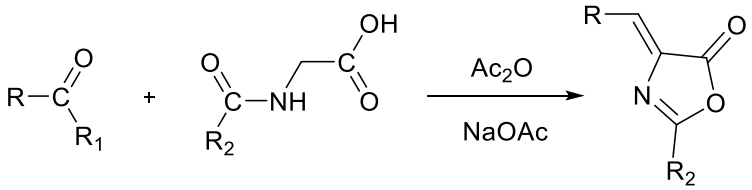


Şekil 1.24 Doymuş ve doymamış oksazolon yapıları

1.5 Oksazolonların Genel Sentez Yöntemleri

1.5.1 Erlenmeyer reaksiyonu ile oksazolon sentezi

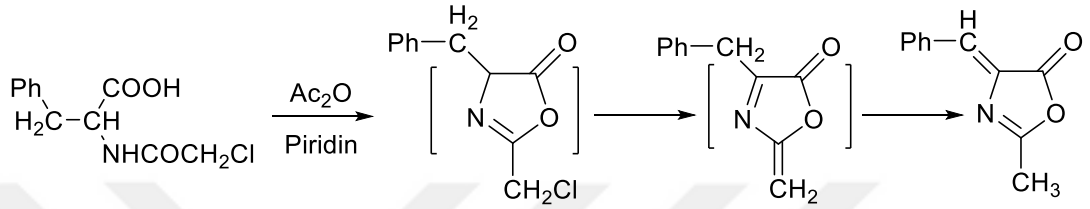
Doymamış oksazolon sentezinde kullanılan en genel yöntem Erlenmeyer reaksiyonudur. Bu reaksiyon ilk kez 1893 yılında Friedrich Gustav Carl Emil Erlenmeyer tarafından tanımlanmıştır ve bu sentez sonucunda elde edilen oksazolon yapıları 'Erlenmeyer Azlaktonları' olarak adlandırılır. Erlenmeyer reaksiyonu asetik anhidrit varlığında ve susuz sodyum asetat katalizörlüğünde bir aldehit veya keton ile N-açil-α-amino asit arasında gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucunda meydana gelir (Şekil 1.25) (Jun, 1893).



Şekil 1.25 Erlenmeyer oksazolon sentezi: R; H, Alkil veya aril gruplar

1.5.2 Bergmann sentezi ile oksazolon eldesi

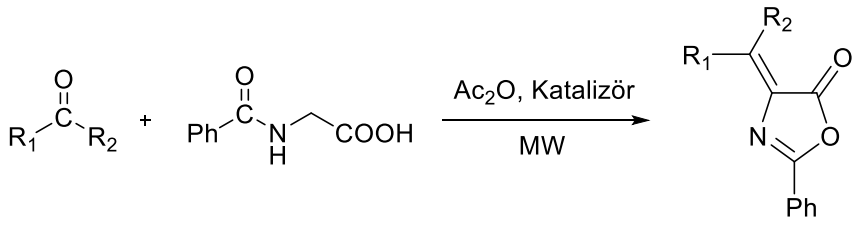
Bergmann ve Stern 1926 yılında yaptıkları bir çalışmada asetik anhidrit ve piridinin N-kloroasetil fenilalanin ile verdiği reaksiyon sonucunda 2-metil-4-benziliden-5(4)-oksazolon yapısını sentezlediklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.26) (Bergmann ve Stern, 1926).



Şekil 1.26 Bergmann sentezi ile oksazolon eldesi

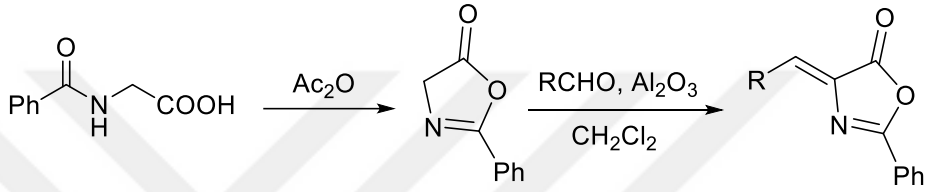
1.5.3 Katalitik metodlar ve farklı teknikler ile oksazolon sentezi

2008 yılında Tikdari ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 2-Fenil-5(4H)-oksazolon türevleri mikrodalga ışınımı ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilmiştir. Bu çalışmada asetik anhidrit ve katalizörler (dodeka tungstofosforik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$), samaryum metali (Sm), rutenyum (III) klorür ($RuCl_3$)) varlığında hippürik asit ile aldehit/keton arasında gerçekleşen tepkime sonucunda oksazolon türevleri oldukça yüksek reaksiyon hızı ve yüksek verim ile başarıyla sentezlenmiştir (Şekil 1.27) (Tikdari, Fozooni ve Hamidian, 2008).



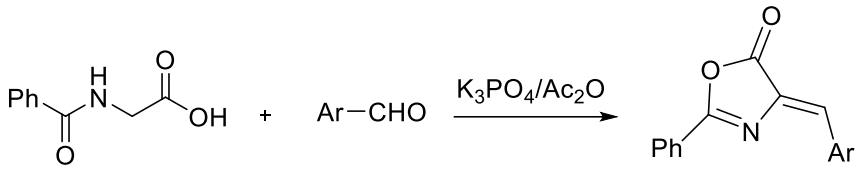
Şekil 1.27 Mikrodalga ışıması altında katalizli oksazolon eldesi

Yapılan başka bir çalışmada ise 4-(Ariliden)-5(4H)-oksazolon yapıları alümina katalizörlüğünde iki adımda sentezlenmiştir. Öncelikle hippürik asit ile asetik anhidritin ısıtılması sonucu 2-fenil-5-oksazolon yapısı oluşmuştur. İkinci adımda ise oluşan bu yapının aldehit ile diklorometan varlığında ve alümina katalizörlüğünde verdiği tepkime sonucunda hedef ürün elde edilmiştir. Conway ve çalışma arkadaşları bu metot ile aromatik, alifatik ve heteroaromatik aldehitlerden yola çıkarak farklı oksazolon türevlerini başarıyla sentezlediklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.28) (Conway, Devine ve Paradisi, 2009)



Şekil 1.28 Alümina katalizörlüğünde oksazolon eldesi

2010 yılında yapılan bir çalışmada hippürik asit ile çeşitli aril/heteroaril aldehitler arasında gerçekleşen Erlenmeyer reaksiyonu sonucunda oksazolon sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada katalizör olarak susuz sodyum asetat yerine potasyum fosfat kullanılmıştır (Şekil 1.29) (Cleary, Brice, Kennedy ve Chave, 2010).



Şekil 1.29 Potasyum fosfat katalizörlüğünde oksazolon eldesi

1.6 Oksazolonların Kullanım Alanları Ve Özellikleri

Oksazolonlar amino alkoller (Ishizuka, Ishibuchi ve Kunieda, 1993), amidler (Mavridis, Bermperoglou, Pontiki ve Litina, 2020), amino asitler, boyalar (Towns, 1999), heterosiklik öncüler ve biyolojik aktivite gösteren bileşiklerin sentezinde rol oynayan önemli ara moleküllerdir (Sharma, Banerjee, Shrestha ve Chaudhury, 2015).

Oksazolonlar ilaç endüstrisi için çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Farklı oksazolon türevleri antibakteriyel (Nagamani, Basavarajaiah, Nagaraj ve Devi, 2016), antidiyabetik (Mariappan, Saha, Datta, Kumar ve Haldar, 2011), antiviral (Pinto vd., 1996), antifungal (Yadav, Misra, Singh, 1988), antikanser (Jat, Mishra ve Pathak, 2012), antiinflamatuar, antidepresan, antiHIV, sedatif, fungusit ve herbisit (Haneen, Elmagd ve Youssef, 2021) gibi çeşitli biyolojik aktivite sergileyen ilaçların üretiminde hayati rol oynar.

Oksazol yapıları biyolojik olarak aktif moleküllerin sentezinde öncü ve ara moleküller olmalarının yanı sıra elverişli optik özelliklerinden dolayı biyosensörler, floroforlar, fotoreseptörler ve doğrusal olmayan optik malzemeler üzerine birçok çalışmada kullanılırlar (Nazlı, Alp, Topkaya, Afacan ve Nalbantsoy, 2020). Yapılan çalışmalarda farklı oksazolon türevlerinin pH ölçümlerinde optik sensör olarak, protein analizinde ışığa duyarlı molekül olarak ve doğrusal olmayan floroforlar olarak kullanıldıkları rapor edilmiştir (Albelwi vd., 2021).

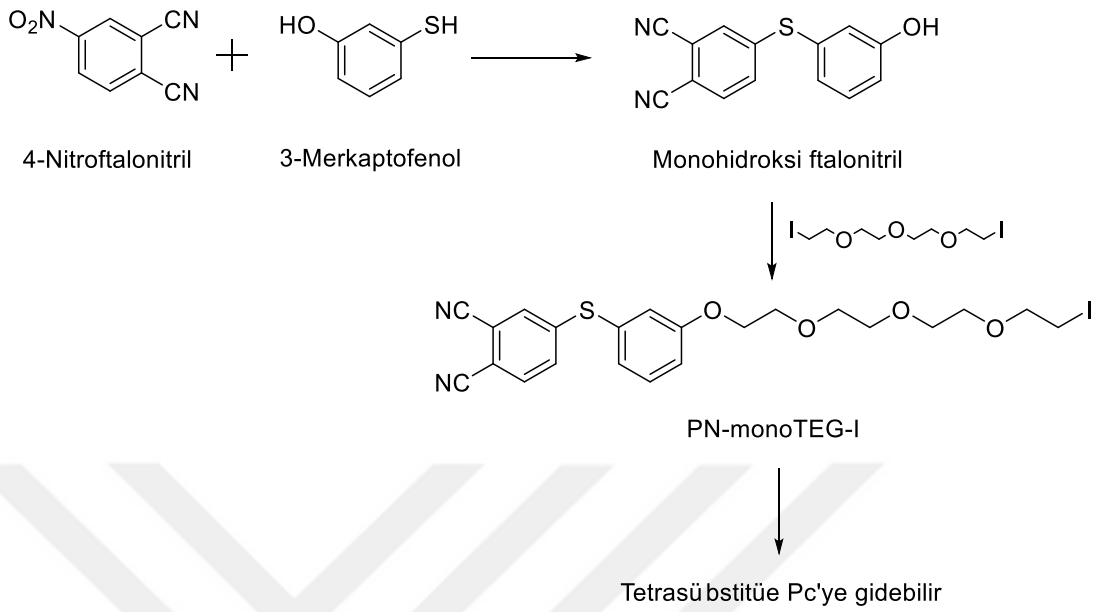
BÖLÜM 2
MATERYAL METOD

Tez kapsamında yapılan çalışmanın amacı farklı sübstitüentler içeren ftalonitril yapılarının sentezlenmesidir ve sentez planı iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım tetra ve okta ftalosiyanin sentezine yönelik poliokso grupları içeren öncü ftalonitril türevlerinin sentezini içermektedir. Bu amaçla öncelikle 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril yapıları sentezlenmiş ve bu başlangıçlar üzerinden türevlendirme yapılarak poliokso grubu içeren mono ve disübstitüe ftalonitril yapıları sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MALDI-MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

İkinci kısım ise farklı biyolojik aktivite gösterebilecek oksazolon grupları içeren ftalonitril türevlerinin sentezini içermektedir. Sentez planının ilk aşamasında başlangıç molekülleri olarak tek ve iki aldehit fonksiyonel ucu içeren iki farklı ftalonitril türevi sentezlenmiştir. Bu yapılar üzerinden türevlendirme yapılarak elektron verici/çekici gruplar bulunduran ve oksazol-5-on grubu içeren altı farklı ftalonitril türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen türevlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS ve UV-Vis Absorpsiyon ve Emisyon spektroskopik yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Bu bölümde tez kapsamında yapılan tüm türevlerin sentez yöntemleri anlatılmaktadır, sentezlenen türevlerin spektroskopik verileri ve sonuçları sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Sentezlenen türevlerin spektroskopik karakterizasyon işlemlerinde FT-IR spektrumları KBr pelletleri hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR spektrometresi ile, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian Mercury AS 400 NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Absorpsiyon spektrumları ShimadzuUV-1601 spektrofotometresi ile, floresans ölçümleri ise Varian-Carry Eclipse spektroflorimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentez çalışmalarında ticari olarak kullanılan kimyasallar Merck, Alfa Aesar, Sigma Aldrich ve Fluka firmaları tarafından sağlanmıştır.

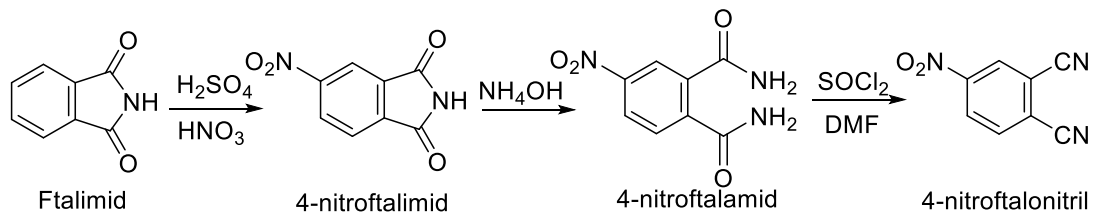
2.1 Poliokso Grubu İçeren Monosübstitüe Ftalonitril Sentezi



Şekil 2.1 Poliokso grubu içeren monosübstitüe ftalonitril genel sentez şeması

2.1.1 4-nitroftalonitril sentezi

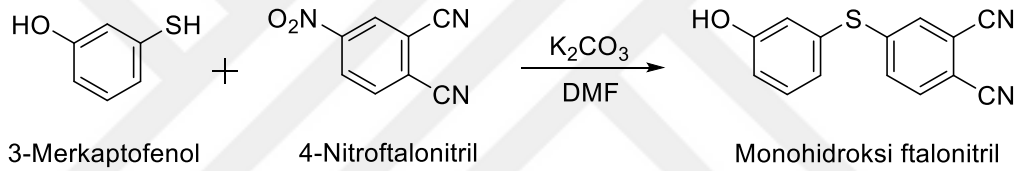
Başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-nitroftalonitril ftalimid'den başlanarak üç basamaklı bir reaksiyon sonucunda elde edildi. Öncelikle ftalimid'in H_2SO_4 içerisinde HNO_3 ile nitrolanması sonucunda 4-nitroftalimid yapısı %77 verim ile elde edildi. 4-nitroftalimid'in %30'luk NH_4OH çözeltisi ile verdiği reaksiyon sonucunda %77 verim ile 4-nitroftalamid sentezi gerçekleştirildi. Üçüncü basamakta ise 4-nitroftalamid'in DMF ortamında $SOCl_2$ ile verdiği reaksiyon sonucunda 4-nitroftalonitril %68 verim ile sentezlendi (Şekil 2.2) (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 2.2 4-nitroftalonitril sentezi

2.1.2 Monohidroksi ftalonitril sentezi

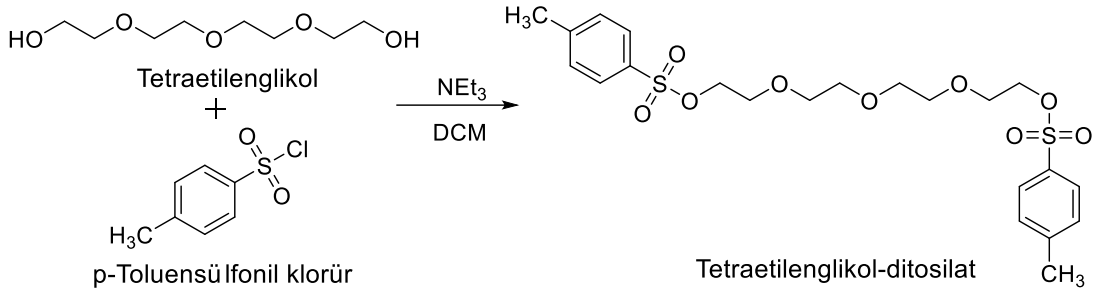
0,008 mol 3-merkaptofenol (1,0 g,), 0,024 mol K_2CO_3 (3,3 g) ve 5 mL DMF oda sıcaklığında yarım saat boyunca karıştırıldı. Yarım saat sonra reaksiyon ortamına 0,008 mol 4-nitroftalonitril (1,38 g) 5 mL DMF içinde çözülerek eklendi ve 90°C'de argon gazı ortamında 19 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı çöktürme işlemi için buzlu 75 mL 1 M HCl içerisine döküldü ve +4°C'ye kaldırıldı. 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntünün pH'ı nötralleşinceye kadar su ile yıkama yapıldı. Elde edilen madde kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırıldı. Kolon çözücü sistemi diklorometan ile başlatıldı ve gradient çözücü sistemi uygulanarak 50:1 DCM:EtOH sistemi ile sonlandırıldı. Saflandırma sonucunda %81 verim ile monohidroksi ftalonitril türevi elde edildi (Şekil 2.1-2.3) (Topkaya vd., 2022).



Şekil 2.3 Monohidroksi ftalonitril sentezi

2.1.3 Tetraetilenglikol-ditosilat sentezi

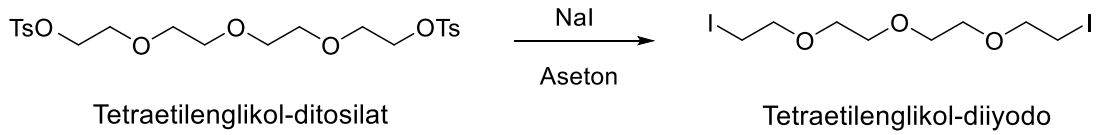
0,06 mol tetraetilenglikol (12,0 g) 30 mL DCM içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna eklendi ve buz banyosuna yerleştirildi. 30 mL DCM içinde çözünmüş olan 0,12 mol NEt_3 (17 mL) reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklendi. Yarım saatin sonunda 0,13 mol p-toluensülfonil klorür (25g) 300 mL DCM içinde çözülerek reaksiyon ortamına 4 saat boyunca damlatıldı ve 24 saat karıştırıldıktan sonra +4°C'ye kaldırıldı. 24 saat sonunda çökmüş olan trietilamonyum klorür tuzu süzüldü, su ile ekstraksiyon yapıldı ve çözücü ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen madde DCM çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırıldı Verim; %63 (Şekil 2.4) (Jadhav ve Kim, 2012).



Şekil 2.4 Tetraetilenglikol-ditosilat sentezi

2.1.4 Tetraetilenglikol-diiyodo sentezi

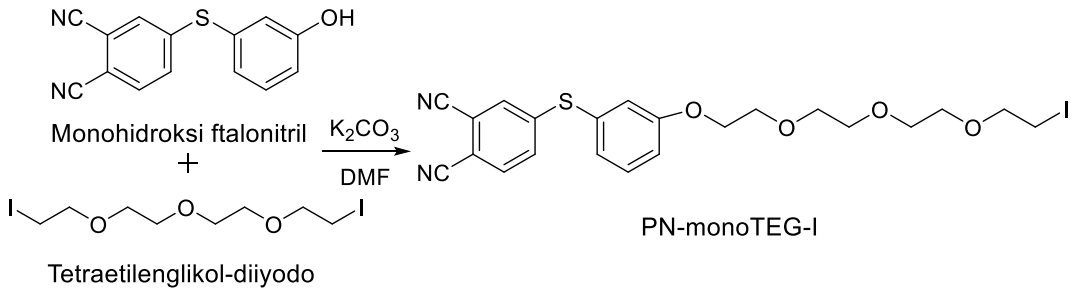
0,02 mol tetraetilenglikol-ditosilat (8,7 g) ve 0,08 mol NaI (12,0 g) 100 mL aseton ortamında, 60°C'de argon atmosferinde 10 saat boyunca karıştırıldı. 10 saat sonunda sonlandırılan reaksiyon karışımı süzüldü ve aseton ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen madde DCM içinde çözünerek su ile ekstraksiyon yapıldı ve kurutuldu. Ttetraetilenglikol-diiyodo %94 verim ile saf olarak elde edildi (Şekil 2.5) (Willersinn, Drechsler, Antonietti ve Schmidt, 2016).



Şekil 2.5 Tetraetilenglikol-diiyodo sentezi

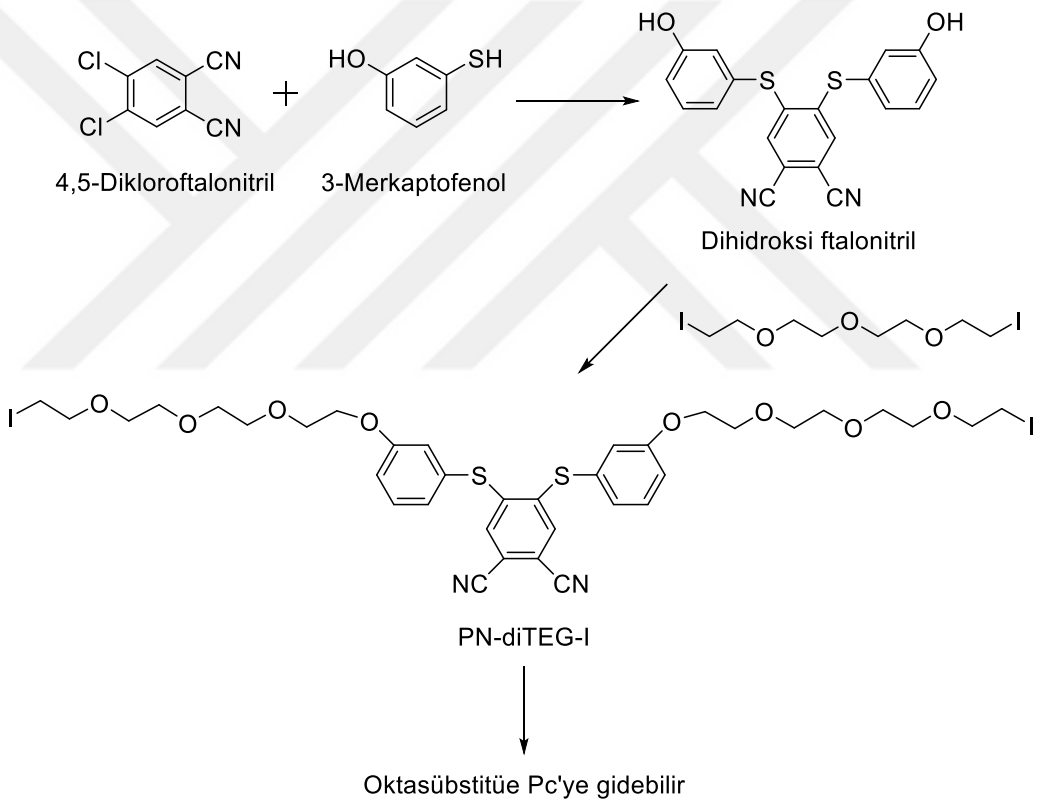
2.1.5 PN-monoTEG-I sentezi

0,001 mol monohidroksi ftalonitril (0,3 g) ve 0,01 mol K_2CO_3 (1,4 g) 10 mL DMF ortamında oda sıcaklığında yarım saat boyunca karıştırıldı. Yarım saat sonunda reaksiyon ortamına 0,001 mol tetraetilenglikol-diiyodo (0,4 g) eklendi ve 25°C'de 72 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve DMF reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Elde edilen madde için hekzan kolonu kuruldu ve gradient çözücü sistemi uygulanarak 1:1 hekzan:etil asetat çözücü karışımı ile kolon sonlandırıldı. PN-monoTEG-I türevi %46 verim ile saf halde elde edildi (Şekil 2.1-2.6).



Şekil 2.6 PN-monoTEG-I sentezi

2.2 Poliokso Grubu İçeren Disübstitüe Ftalonitril Sentezi

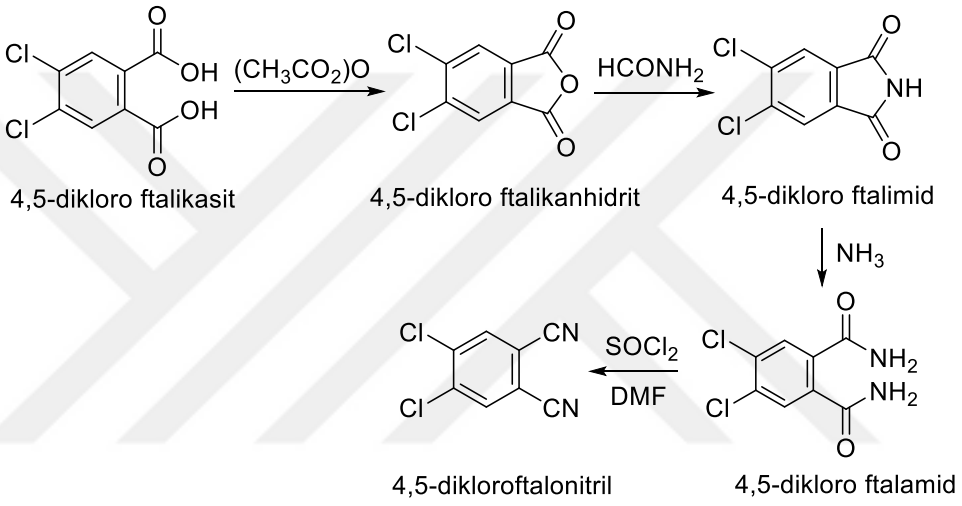


Şekil 2.7 Poliokso grubu içeren disübstitüe ftalonitril genel sentez şeması

2.2.1 4,5-dikloroftalonitril sentezi

İkinci başlangıç ftalonitril bileşiği olan 4,5-dikloroftalonitril 4,5-dikloro ftalikasit'den başlanarak dört basamaklı bir reaksiyon sonucunda elde edildi.

Öncelikle 4,5-dikloro ftaliksit ile asetik anhidritin verdiği reaksiyon sonucunda 4,5-dikloro ftalikanhidrit elde edildi. İkinci basamakta 4,5-dikloro ftalikanhidrit'in formamid ile verdiği reaksiyon sonucunda 4,5-dikloro ftalimid eldesi %64 verim ile gerçekleştirildi. Elde edilen 4,5-dikloro ftalimid'in %30'luk NH_4OH çözeltisi ile verdiği reaksiyon sonucunda % 90 verim ile 4,5-dikloro ftalamid sentezlendi. Son basamakta ise 4,5-dikloro ftalamid'in DMF ortamında $SOCl_2$ ile muamelesi sonucunda %80 verim ile 4,5-dikloroftalonitril sentezi gerçekleştirildi (Şekil 2.8) (Wöhrle, Eskes, Shigehara ve Yamada, 1993).

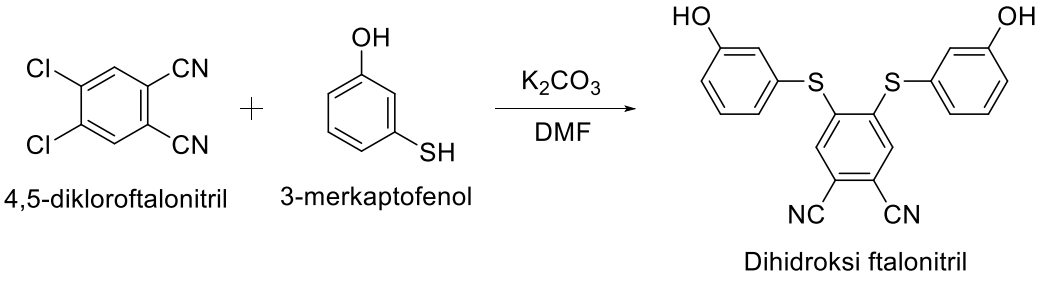


Şekil 2.8 4,5-dikloroftalonitril sentezi

2.2.2 Dihidroksi ftalonitril sentezi

0,01 mol 3-merkaptofenol (1,26 g), 0,1 mol K_2CO_3 (13,82 g) ve 10 mL DMF oda sıcaklığında argon gazı ortamında yarım saat boyunca karıştırıldı. Yarım saat sonunda reaksiyon ortamına 0,005 mol 4,5-dikloroftalonitril (1,0 g) 10 mL DMF içinde çözünerek eklendi ve argon atmosferinde, 90 °C'de, 23 saat boyunca karıştırıldı. 23 saat sonunda reaksiyon karışımı 1 M 75 mL HCl içerisine döküldü, karıştırıldı ve çöktürme işlemi için +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı vakumlu süzme ile süzüldü. Elde edilen madde kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırıldı. Kolon çözücü sistemi olarak DCM seçildi ve gradient çözücü sistemi uygulanarak 50:1 DCM:EtOH çözücü

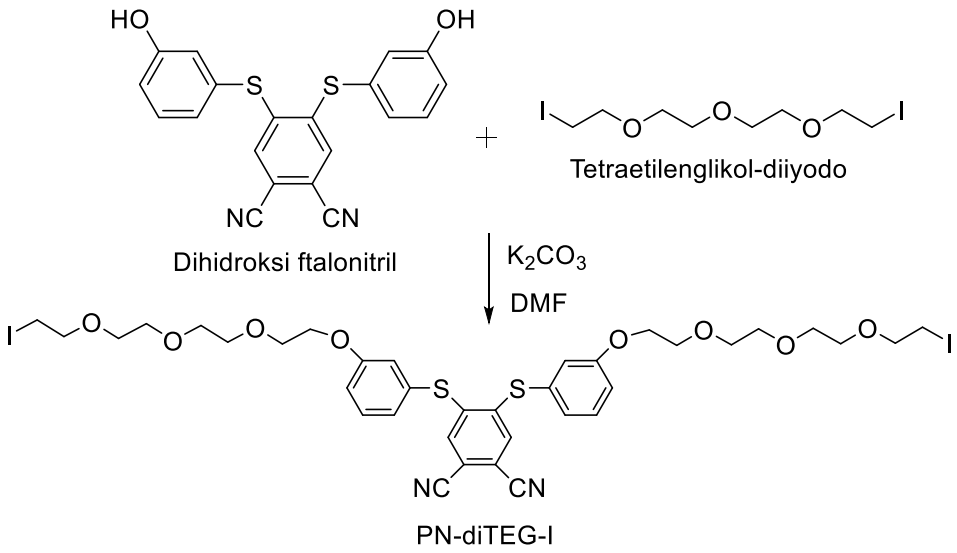
sistemi ile kolon sonlandırıldı. Sonuç olarak dihidroksi ftalonitril türevi %30 verim ile saf halde elde edildi (Şekil 2.7-2.9) (Mayukh, Lu, Hernandez ve McGrath, 2011).



Şekil 2.9 Dihidroksi ftalonitril sentezi

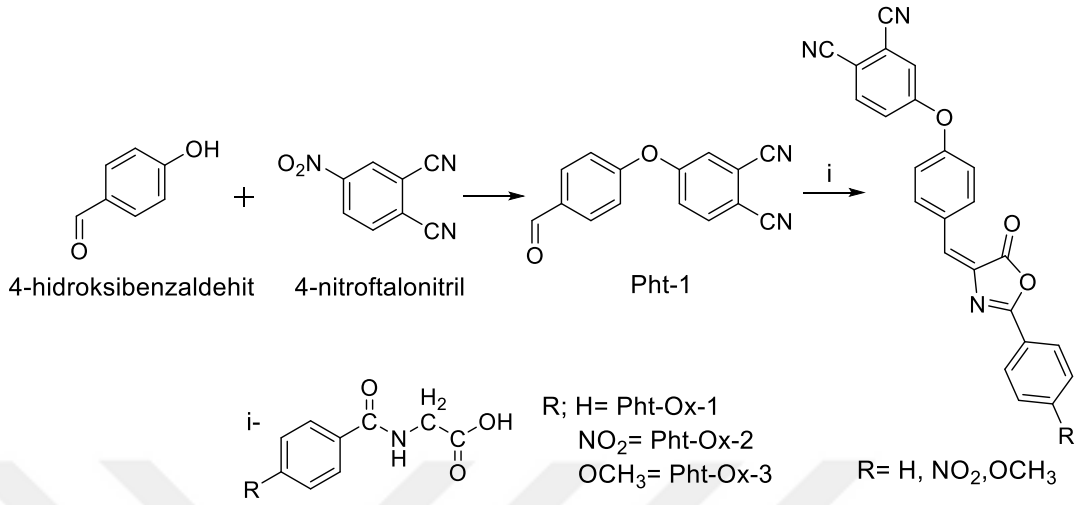
2.2.3 PN-diTEG-I sentezi

0,0009 mol dihidroksi ftalonitril (0,35 g), 0,02 mol K_2CO_3 (2,76 g) ve 10 mL DMF 25 °C'de yarım saat boyunca karıştırıldı. Ardından reaksiyon ortamına 0,0009 mol tetraetilenglikol-diiyodo (0,4 g) 5 mL DMF içerisinde çözülerek eklendi ve 25 °C'de 72 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve DMF uçuruldu. Elde edilen madde 1:1 etil asetat:hekzan çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırıldı ve %11 verim ile elde edildi (Şekil 2.7-2.10).



Şekil 2.10 PN-diTEG-I sentezi

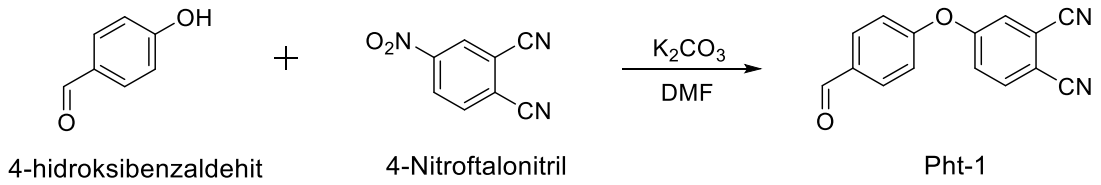
2.3 Oksazol-5-on Grubu İçeren Monosübstitüe Ftalonitril Sentezi



Şekil 2.11 Oksazol-5-on grubu içeren monosübstitüe ftalonitril genel sentez şeması

2.3.1 Pht-1 sentezi

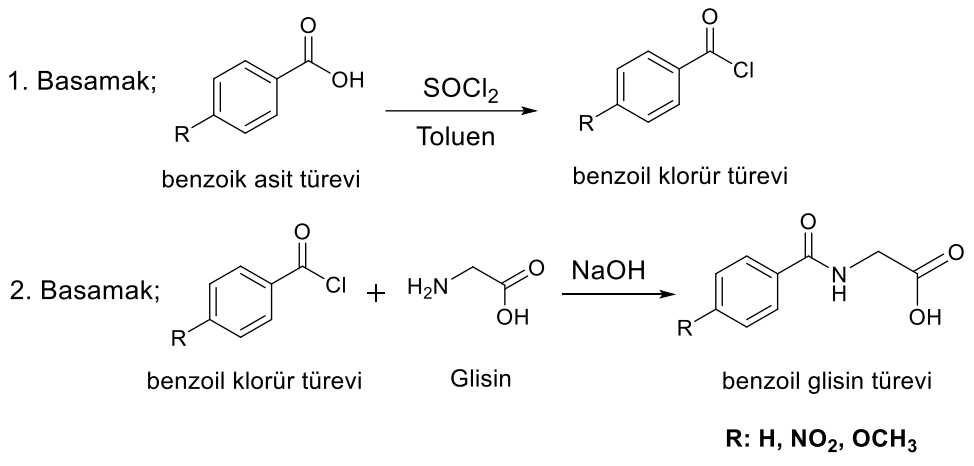
0,008 mol 4-hidroksi benzaldehit (1,0 g), 0,008 mol 4-nitroftalonitril (1,39 g) ve 15 mL DMF 15 dk boyunca oda sıcaklığında, argon atmosferinde karıştırıldı. Ardından reaksiyon ortamına 0,08 mol K_2CO_3 (11,0 g) eklendi ve 24 saat boyunca 25°C'de karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı 5:1 (v:v) buzlu su:aseton içine döküldü ve çöktürme işlemi için 48 saat boyunca +4 °C'de bekletildi. Çöken kısım vakumlu süzme ile süzüldü ve EtOH ile yıkandı. Başlangıç türevi olan Pht-1 %94 verim ile saf olarak elde edildi (Şekil 2.11-2.12) (Sen vd., 2015).



Şekil 2.12 Pht-1 sentezi

2.3.2 Glisin türevlerinin sentezi

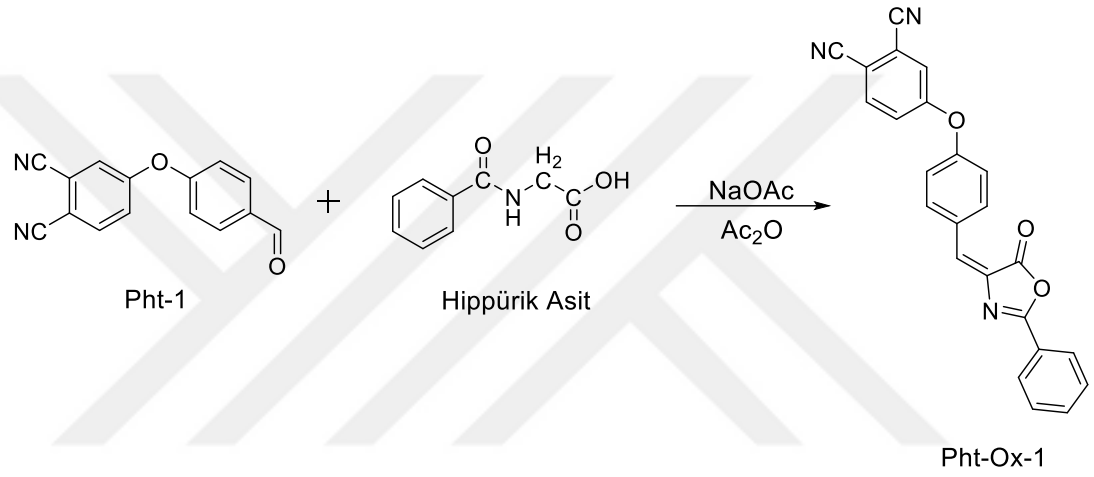
Oksazol grubu içeren ftalonitrillerin sentezinde başlangıç bileşikleri olarak kullanılan üç farklı glisin türevi literatüre göre aynı sentez prosedürü kullanılarak sentezlendi. Benzoil glisin (hippürik asit) sentezi için ilk basamakta 0,02 mol benzoik asit (2,0 g) 20 mL toluen içerisinde çözülerek 25°C'de karıştırıldı. Ardından reaksiyon ortamına 0,024 mol $SOCl_2$ (1,8 mL) yavaş yavaş eklendi ve 9 saat boyunca, geri soğutucu altında, 90°C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda toluen ortamdan uzaklaştırıldı ve bu basamak sonucunda benzoil klorür yapısı elde edildi. İkinci basamakta ise şilifli erlen içerisine 25 mL %10'luk NaOH çözeltisinde çözünmüş olan 0,014 mol glisin (1,0 g) konuldu ve kapağı kapatılarak hızlıca buz banyosunda karıştırıldı. Ardından reaksiyon ortamına beş dakika aralıklarla damla damla 0,014 mol benzoil klorür (2,0 g) eklendi ve hızlıca karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı 2 M buzlu HCl içerisine döküldü ve +4°C'de bekletildi. Çöken katılar vakumlu süzme ile süzüldü ve süzüntü nötralleşinceye kadar su ile yıkama yapıldı. Sonuç olarak %56 verim ile 1,4 g benzoil glisin sentezlendi. 4-nitrobenzoil glisin ve 4-metoksibenzoil glisin için aynı sentez prosedürü uygulandı. 4-nitrobenzoil glisin sentezi için 4-nitrobenzoik asit ve 4-nitrobenzoil klorür yapıları kullanılarak %35 verim ile 2,35 g madde elde edildi. 4-metoksibenzoil glisin sentezi için ise 4-metoksibenzoik asit ve 4-metoksibenzoil klorür yapıları kullanılarak %30 verim ile 0,6 g madde sentezlendi (Şekil 2.13) (Nazlı vd., 2020).



Şekil 2.13 Glisin türevlerinin genel sentez şeması

2.3.3 Pht-Ox-1 sentezi

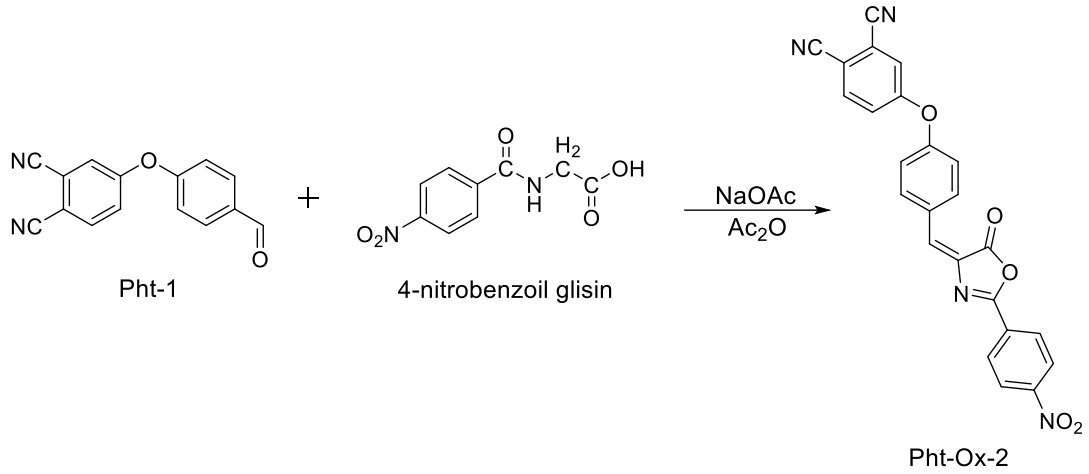
0,002 mol Pht-1 (0,5 g), 0,002 mol hippürik asit (0,4 g), 0,004 mol NaOAc (0,5 g) ve 0,08 mol Ac_2O (7 mL) 4 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. Isıtmadan sonra ise 12 saat boyunca 25°C'de karıştırıldı. 16 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi, +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı vakumlu süzme ile süzüldü. Elde edilen ham maddenin toluende kristallendirilerek saflandırıldı. Pht-Ox-1 %74 verim ile elde edildi (Şekil 2.11-2.14).



Şekil 2.14 Pht-Ox-1 sentezi

2.3.4 Pht-Ox-2 sentezi

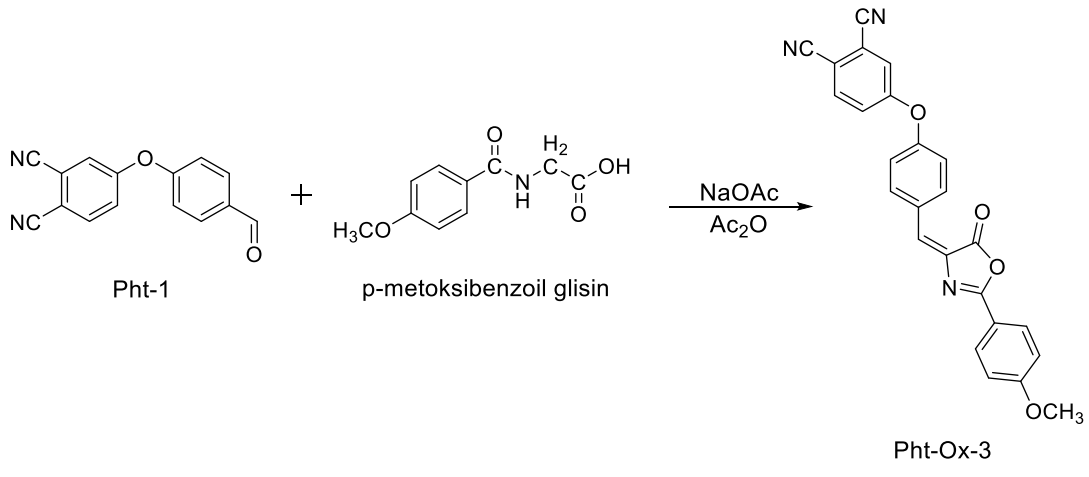
0,002 mol Pht-1 (0,5 g), 0,002 mol p-nitrobenzoil glisin (0,5 g), 0,004 mol NaOAc (0,5 g) ve 0,08 mol Ac_2O (8 mL) 4 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. Isıtmadan sonra ise 12 saat boyunca 25°C'de karıştırıldı. 16 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi ve +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı vakumlu süzme ile süzüldü. Elde edilen madde EtOH/DCM karışımında kristallendirildi. Pht-Ox-2 % 72 verim ile elde edildi (Şekil 2.11-2.15).



Şekil 2.15 Pht-Ox-2 sentezi

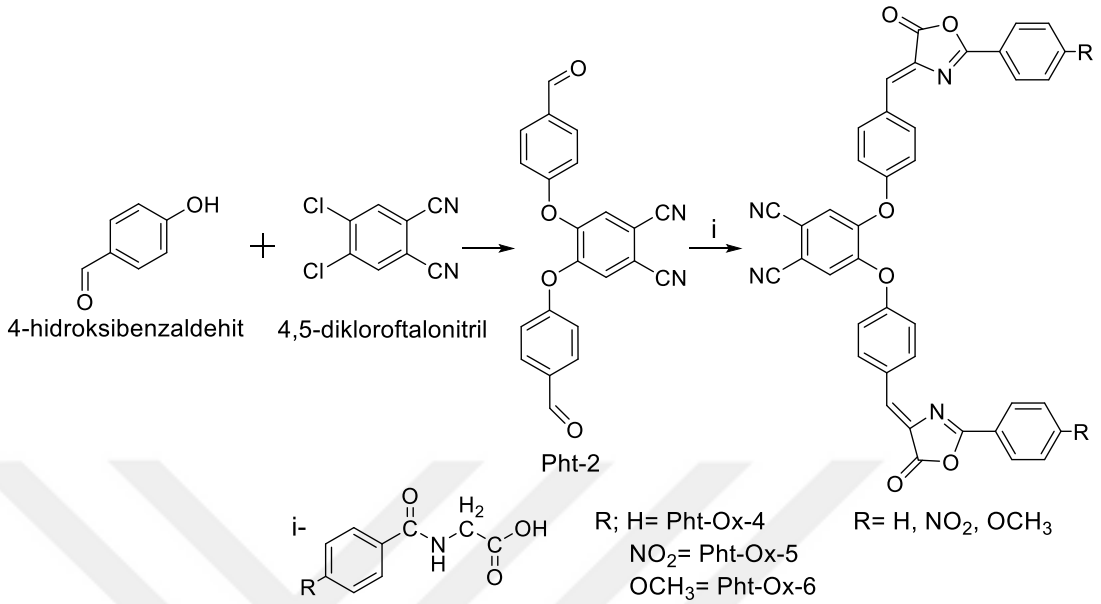
2.3.5 Pht-Ox-3 sentezi

0,003 mol Pht-1 (0,7 g), 0,003 mol p-metoksibenzoil glisin (0,6 g), 0,006 mol NaOAc (0,8 g) ve 0,1 mol Ac_2O (12 mL) 4 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. Isıtmadan sonra ise 12 saat boyunca 25°C'de karıştırıldı. 16 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi ve +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı süzüldü. Pht-Ox-3 % 80 verim ile elde edildi (Şekil 2.11-2.16).



Şekil 2.16 Pht-Ox-3 sentezi

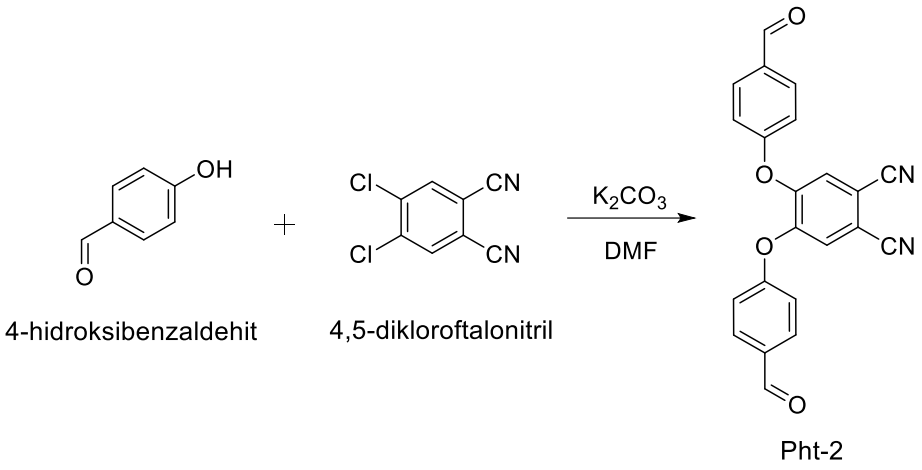
2.4 Oksazol-5-on Grubu İçeren Disübstitüe Ftalonitril Sentezi



Şekil 2.17 Oksazol-5-on grubu içeren disübstitüe ftalonitril genel sentez şeması

2.4.1 Pht-2 sentezi

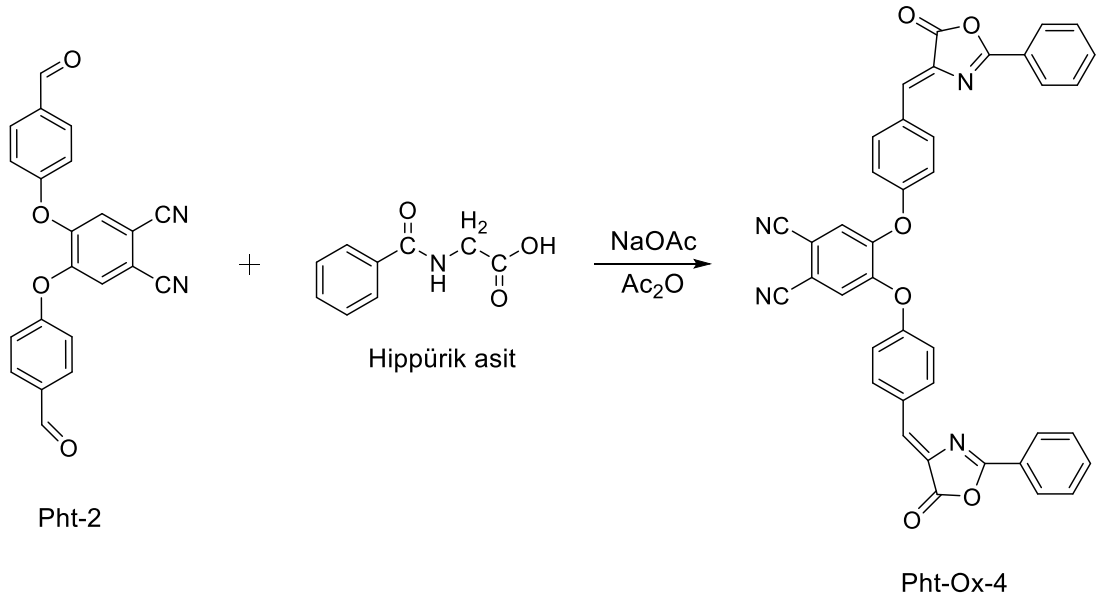
0,008 mol 4-hidroksi benzaldehit (1,0 g), 0,003 mol 4,5-dikloroftalonitril (0,6 g) ve 15 mL DMF 15 dk boyunca oda sıcaklığında, argon atmosferinde karıştırıldı. Ardından reaksiyon ortamına 0,03 mol K_2CO_3 (4,0 g) eklendi ve 24 saat boyunca 25°C'de karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı 5:1 (v:v) buzlu su:aseton içine döküldü ve çöktürme işlemi için 24 saat boyunca +4 °C'de bekletildi. Çöken kısım vakumlu süzme ile süzüldü ve EtOH ile yıkandı. Elde edilen ham maddenin saflandırma işlemi için kolon kromatografisi yöntemi uygulandı. Kolon çözücü sistemi 3:1 DCM :hekzan karışımı ile başlatıldı ve gradient uygulanarak 100:1 DCM:hekzan karışımı ile kolon sonlandırıldı. Saflandırma işlemi sonucunda başlangıç türevi olan Pht-2 %92 verim ile saf olarak elde edildi (Şekil 2.17-2.18) (Sen vd., 2015).



Şekil 2.18 Pht-2 sentezi

2.4.2 Pht-Ox-4 sentezi

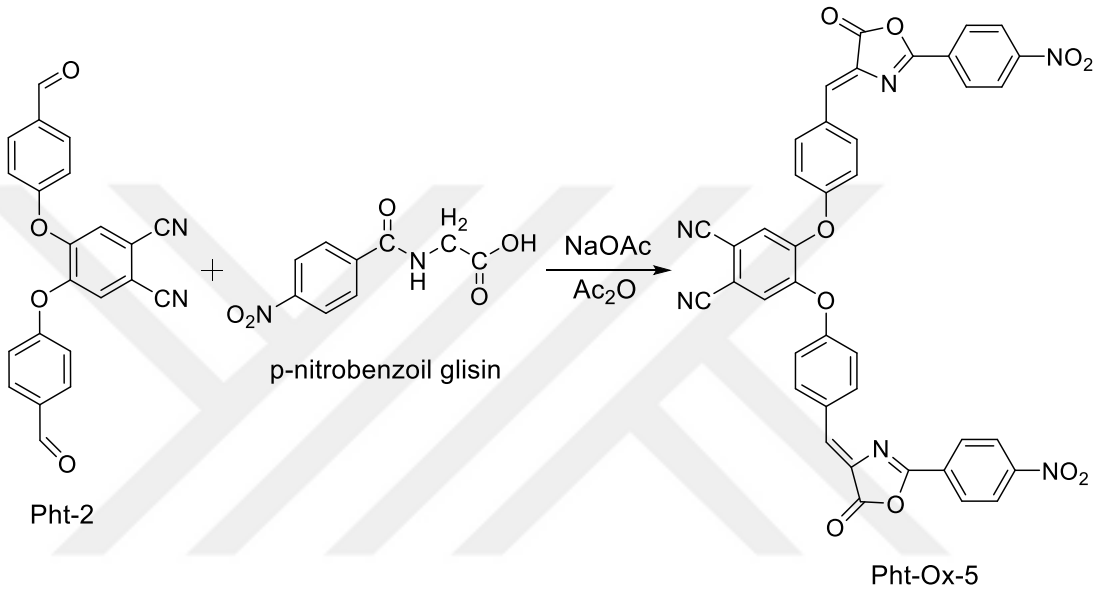
0,0012 mol Pht-2 (0,43 g), 0,0024 mol hippürik asit (0,43 g), 0,0048 mol NaOAc (0,7 g) ve 0,096 mol Ac_2O (9 mL) 24 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi ve +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı vakumlu süzme ile süzüldü. Pht-Ox-4 %54 verim ile elde edildi (Şekil 2.17-2.19).



Şekil 2.19 Pht-Ox-4 sentezi

2.4.3 Pht-Ox-5 sentezi

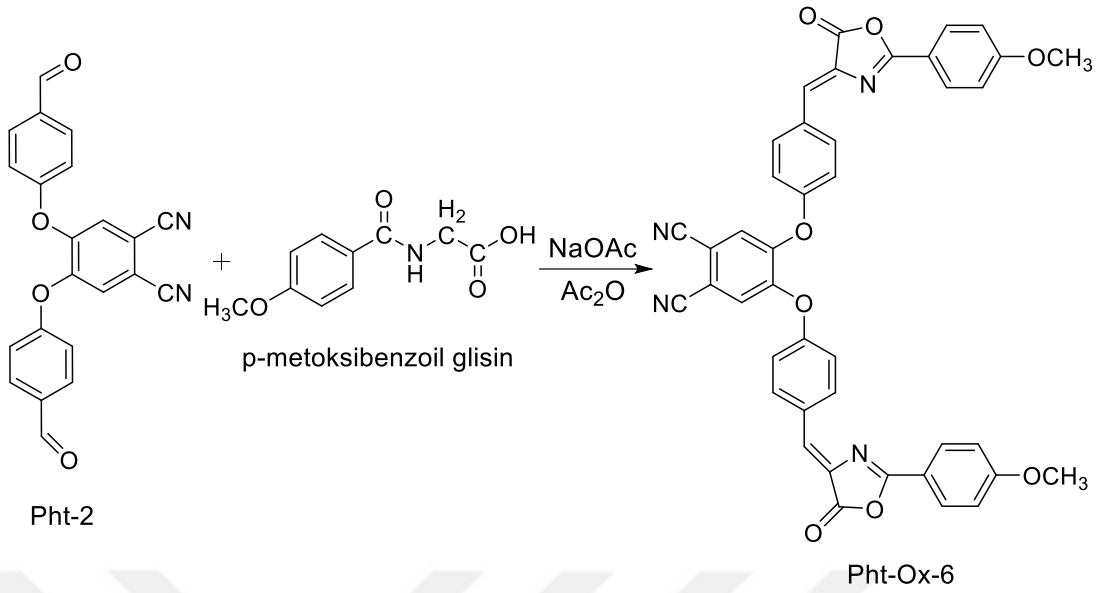
0,0012 mol Pht-2 (0,43 g), 0,0024 mol p-nitrobenzoil glisin (0,54 g), 0,0048 mol NaOAc (0,7 g) ve 0,096 mol Ac_2O (9 mL) 24 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi, +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı vakumlu süzme ile süzüldü. Pht-Ox-5 %80 verim ile elde edildi (Şekil 2.17- 2.20).



Şekil 2.20 Pht-Ox-5 sentezi

2.4.4 Pht-Ox-6 sentezi

0,0014 mol Pht-2 (0,5 g), 0,0028 mol p-metoksibenzoil glisin (0,6 g), 0,0056 mol NaOAc (0,8 g) ve 0,1 mol Ac_2O (10 mL) 24 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon ortamına 10 mL EtOH eklendi ve +4 °C'ye kaldırıldı. Çöken katı süzüldü. Pht-Ox-6 % 49 verim ile elde edildi (Şekil 2.17-2.21).



Şekil 2.21 Pht-Ox-6 sentezi

BÖLÜM 3
SONUÇLAR

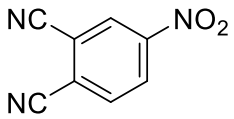
Bu bölümde sentezleri gerçekleştirilmiş ftalonitril türevlerinin FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS ve UV-Vis Absorpsiyon ve Emisyon spektroskopik yöntemleri kullanılarak elde edilen spektrumları ve sonuçları yer almaktadır.

Bu kapsamda öncelikle 4-nitroftalonitril, monohidroksi ftalonitril, tetraetilenglikol-ditosilat, tetraetilenglikol-diiyodo, PN-monoTEG-I, 4,5-dikloroftalonitril, dihidroksiftalonitril ve PN-diTEG-I türevlerinin FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS spektrumları ve yapısal analiz sonuçları verilmiştir.

İkinci kısımda ise başlangıç türevleri olan Pht-1 ile Pht-2 yapılarının ve oksazolon grubu içeren ftalonitril türevleri olan Pht-Ox-1, Pht-Ox-2, Pht-Ox-3, Pht-Ox-4, Pht-Ox-5 ve Pht-Ox-6 yapılarının FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS spektrumları ve yapısal analiz sonuçları verilmiştir. Ayrıca oksazolon grubu içeren ftalonitril türevlerinin DCM, THF ve DMSO çözücüleri kullanılarak yapılan UV-Vis Absorpsiyon ve Emisyon spektroskopik çalışmaları ve spektrumları da bu bölümde yer almaktadır.

Elde edilen tüm spektroskopik veriler dördüncü bölümde yorumlanmış ve tartışılmıştır.

3.1 4-Nitroftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.1 4-nitroftalonitril açık yapısı

Fiziksel durum **:** Beyaz, katı, toz

Erime noktası **:** 143°C

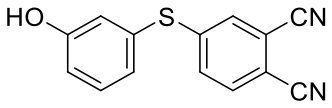
Miktar **:** 1,63 g

Verim : %68

FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3113- 3052 (ArH), 2242 (-CN), 1588-1536 (-C=C).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) **:** δ (ppm), 8,69 (s, 1H, ArH), 8,61 (d, 1H, ArH), 8,10 (d, 1H, ArH).

3.2 Monohidroksi ftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.2 Monohidroksi ftalonitril açık yapısı

Fiziksel durum **:** Beyaz, katı

Erime noktası **:** 194°C

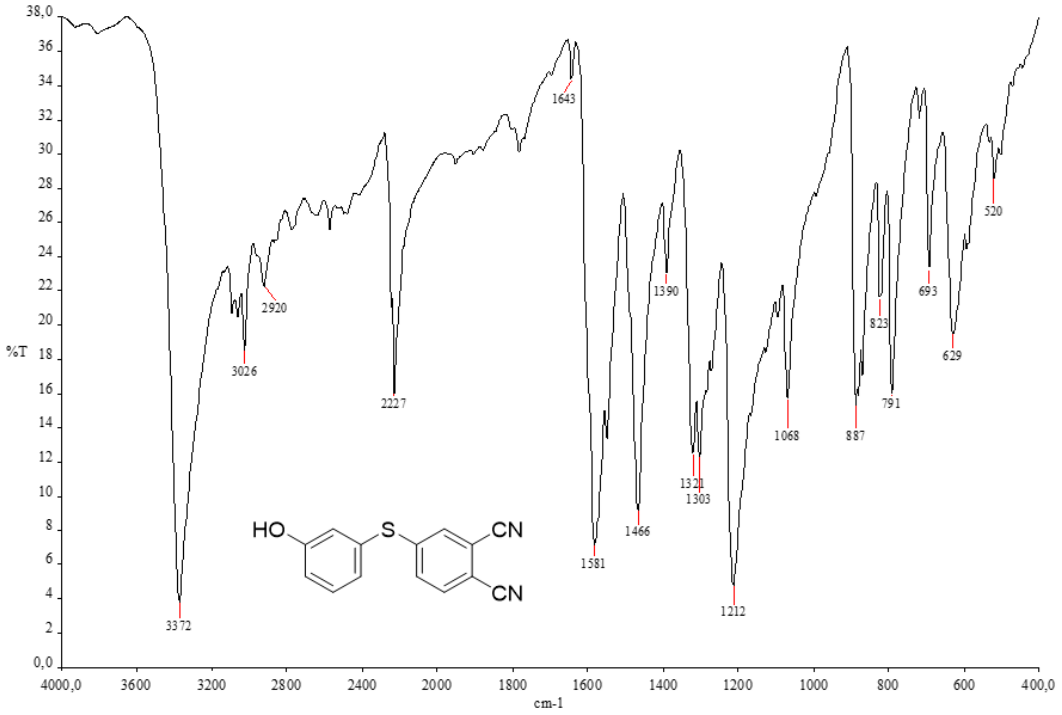
Miktar **:** 1,63 g

Verim **:** %81

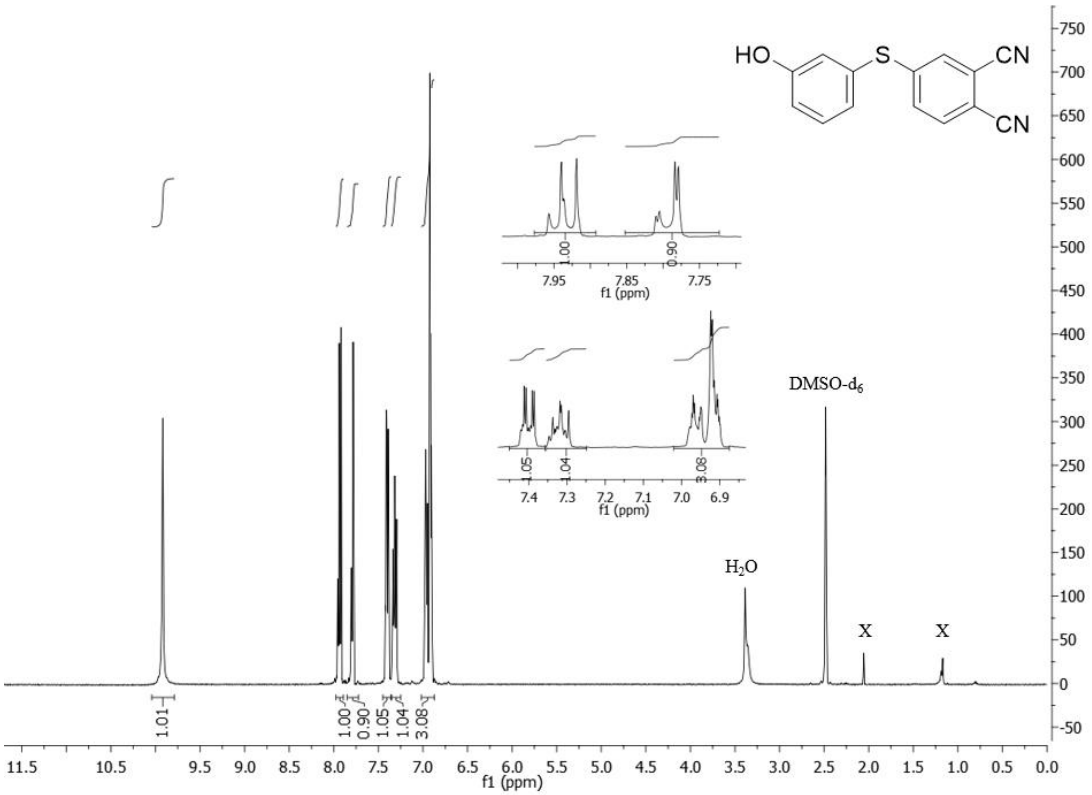
FT-IR (KBr) **:** ν̄ (cm^{-1}), 3372 (ArOH), 3026- 2920 (ArH), 2227 (-CN), 1581-1466 (- C=C).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) **:** δ (ppm), 9,94 (s, 1H, ArOH), 7,97 (m, *J*=10,5 Hz, 1H, ArH), 7,84 (dd, *J*=2,5 Hz, 1H, ArH), 7,44 (dd, J_{orto}=10,5 Hz, J_{meta}=2,5 Hz, 1H, ArH), 7,35 (dd, *J*=11 Hz, 1H, ArH), 7,00 (d, J_{orto}=10 Hz, J_{meta}=2 Hz, 1H, ArH), 6,97-6,78 (m, 2H, ArH).

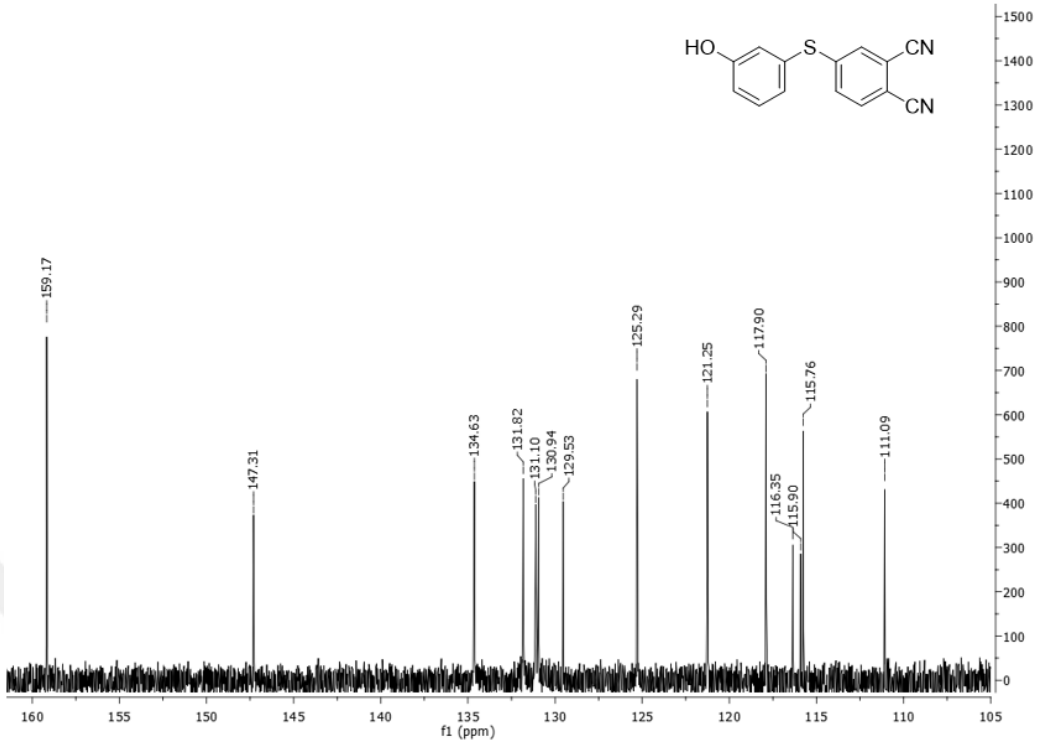
^{13}C NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) **:**δ (ppm), 159,17, 147,31, 134,63, 131,82, 131,10, 130,94, 129,53, 125,29, 121,25, 117,90, 116,35,115,90, 115,76, 111,09.



Şekil 3.3 Monohidroksi ftalonitril FT-IR spektrumu

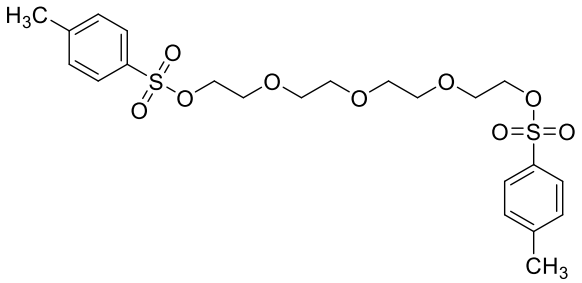


Şekil 3.4 Monohidroksi ftalonitril ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.5 Monohidroksi ftalonitril ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)

3.3 Tetraetilenglikol-ditosilat Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.6 Tetraetilenglikol-ditosilat açık yapısı

Fiziksel durum **:** Renksiz, viskoz sıvı

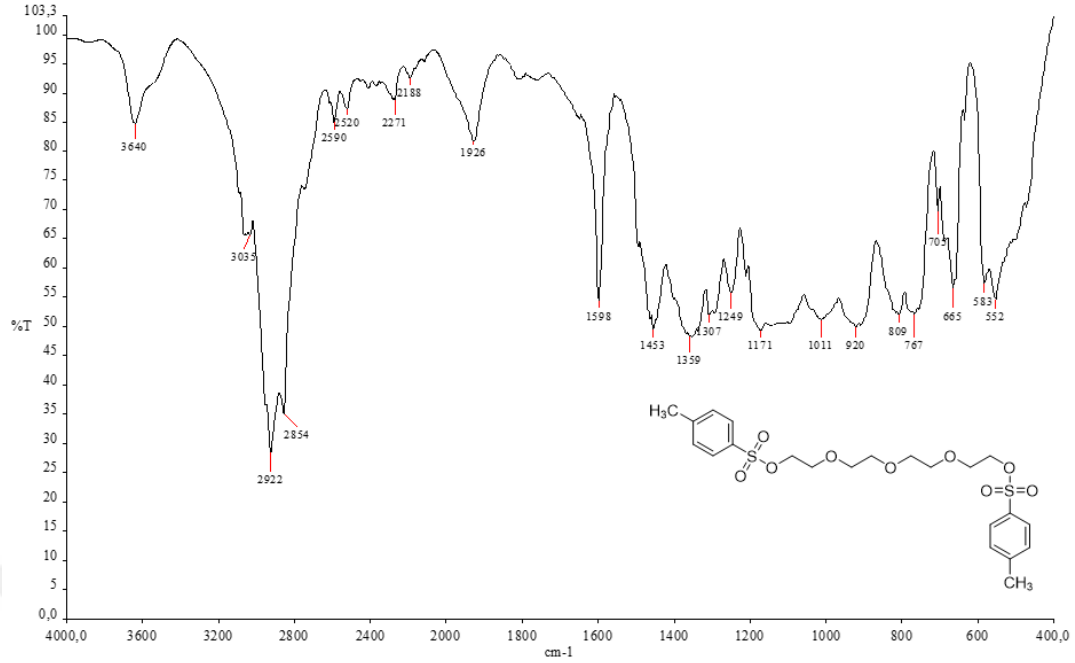
Miktar **:** 19,0 g

Verim **:** %63

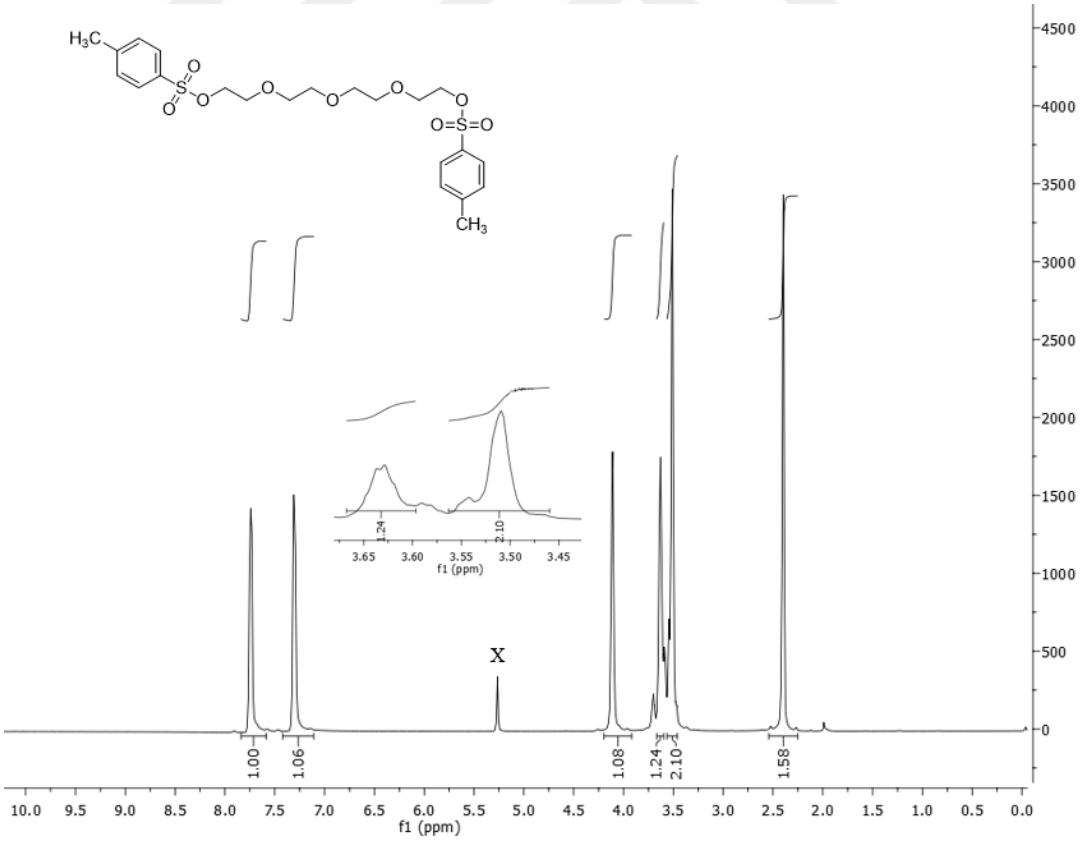
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3035 ($=CH_{ger}$), 2922-2854 ($-CH_{ger}$), 1598-1453 (-C=C-), 1359 (O=S=O), 1171 (-C-O-C-).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 7,74 (d, 4H, ArH), 7,30 (d, 4H, ArH), 4,11 (t, 4H, $S=O-CH_2$), 3,63 (m, 4H, $-CH_2$), 3,54-3,42 (m, 8H, $-CH_2$), 2,40 (s, 6H, $ArCH_3$).

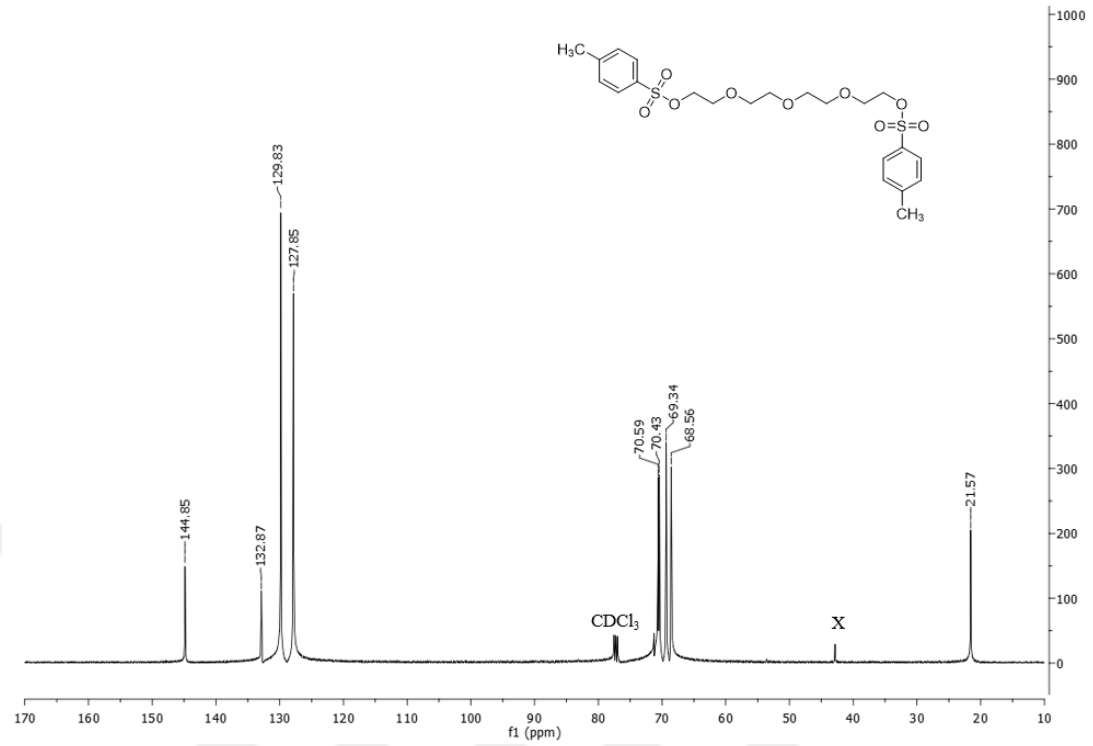
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 144,85, 132,87, 129,83, 127,85, 70,59, 70,43, 69,34, 68,56, 21,57.



Şekil 3.7 Tetraetilenglikol-ditosilat FT-IR spektrumu

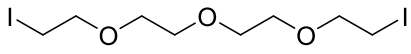


Şekil 3.8 Tetraetilenglikol-ditosilat ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.9 Tetraetilenglikol-ditosilat ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3.4 Tetraetilenglikol-diiyodo Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.10 Tetraetilenglikol-diiyodo açık yapısı

Fiziksel durum **:** Sarı, viskoz sıvı

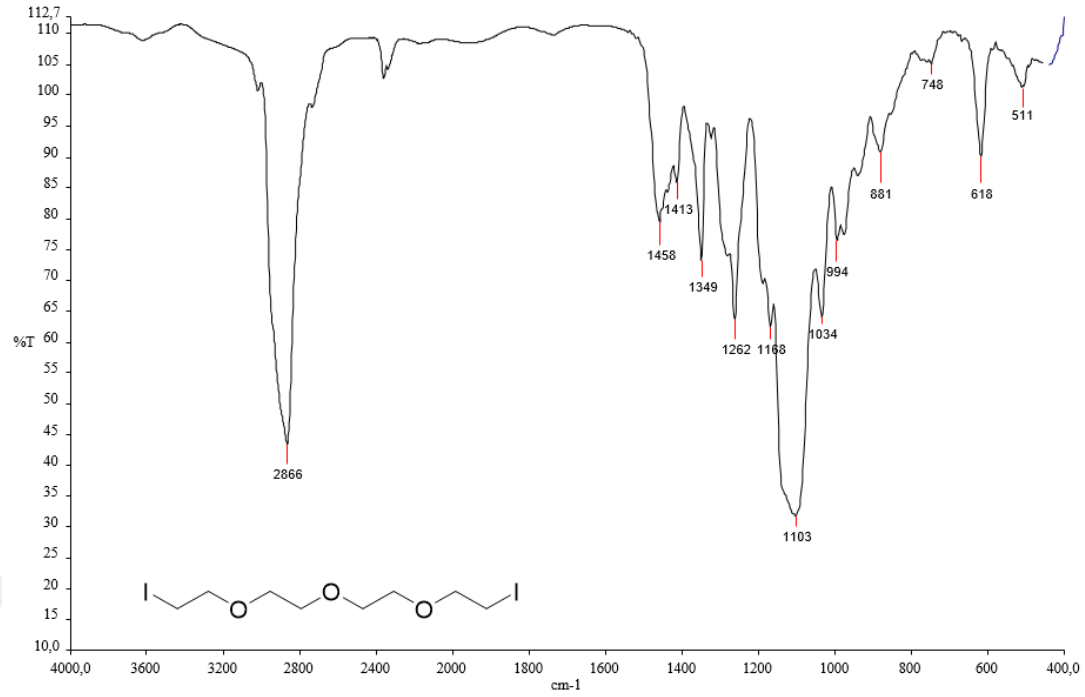
Miktar **:** 7,55 g

Verim : %94

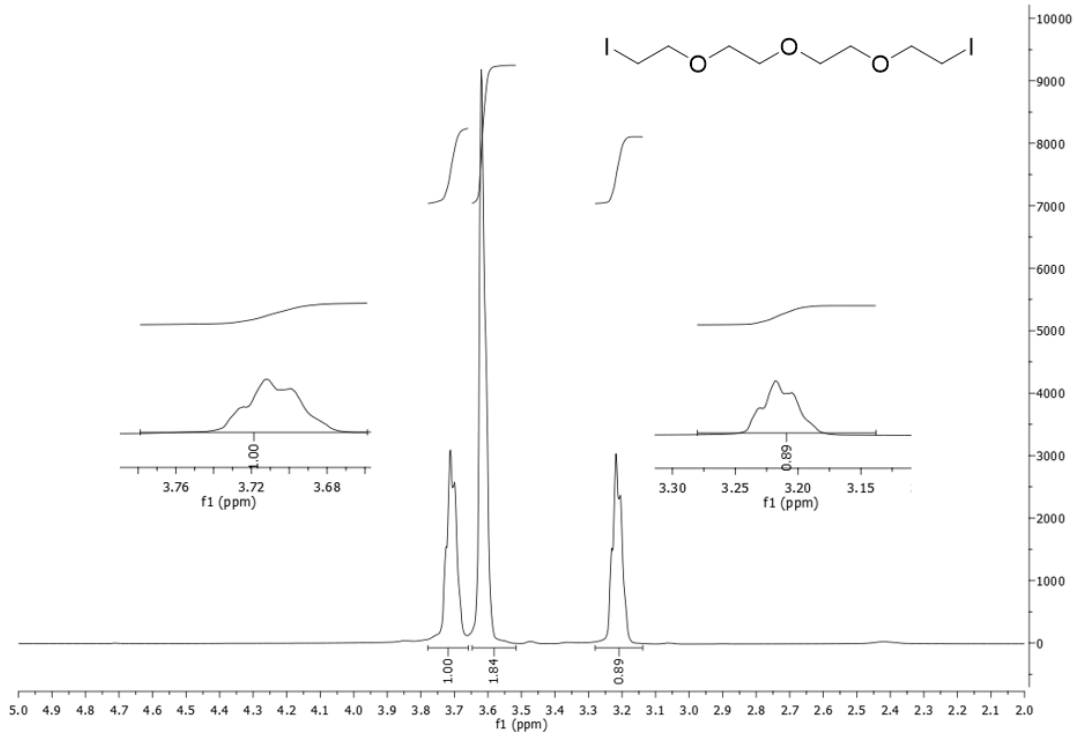
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 2866 ($C\text{-}H_{ger}$), 1168, 1103, 1034 ($\text{-}C\text{-}O\text{-}C\text{-}_{ger}$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 3,72-3,70 (t, 4H, -O-$CH_2C\underline{\mathbf{H_2}}$-I), 3,62 (s, 8H, -O-$\underline{\mathbf{CH_2CH_2}}$-O-), 3,23-3,20 (t, 4H, -O-$C\underline{\mathbf{H_2}}CH_2$-I).

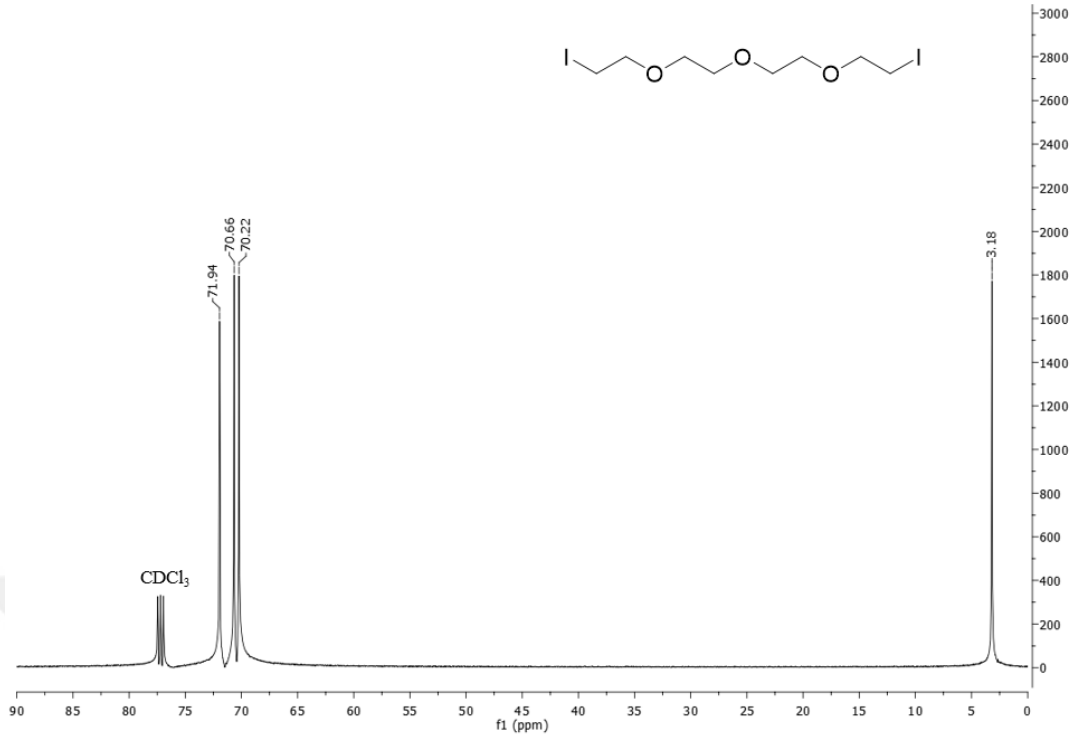
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 71,94, 70,66, 70,22, 3,18.



Şekil 3.11 Tetraetilenglikol-diiyodo FT-IR spektrumu

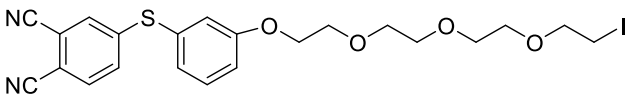


Şekil 3.12 Tetraetilenglikol-diiyodo ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.13 Tetraetilenglikol-diiyodo ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3.5 PN-monoTEG-I Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.14 PN-monoTEG-I açık yapısı

Fiziksel durum **:** Sarı, sıvı

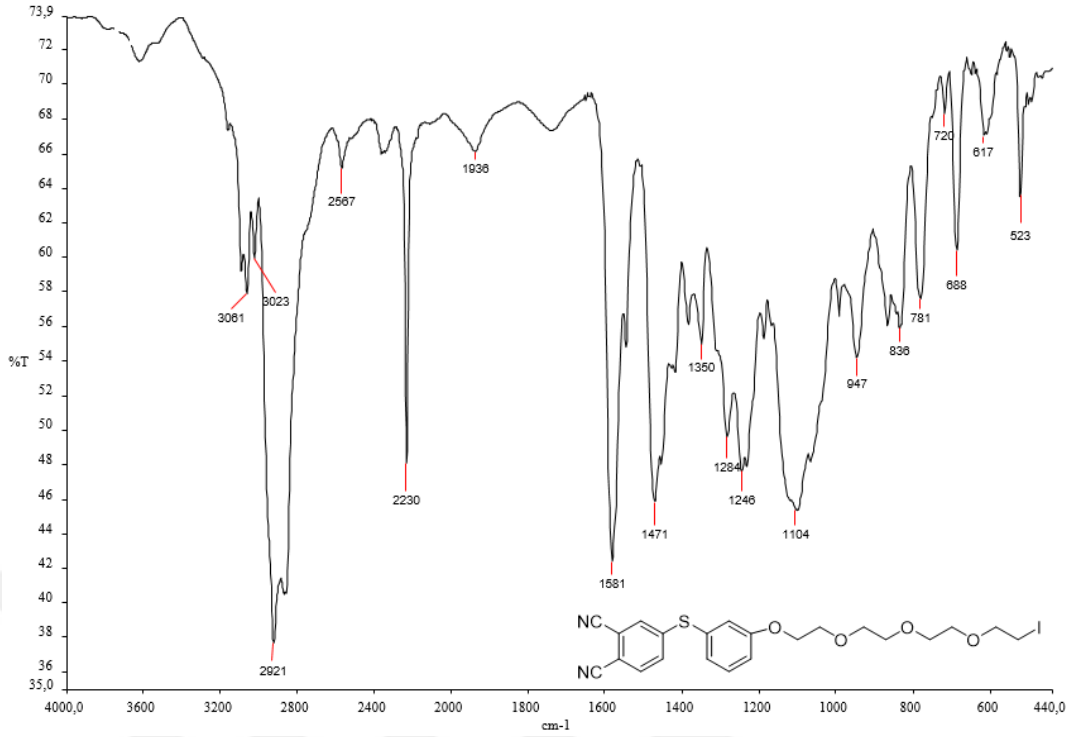
Miktar **:** 0,25 g

Verim **:** %46

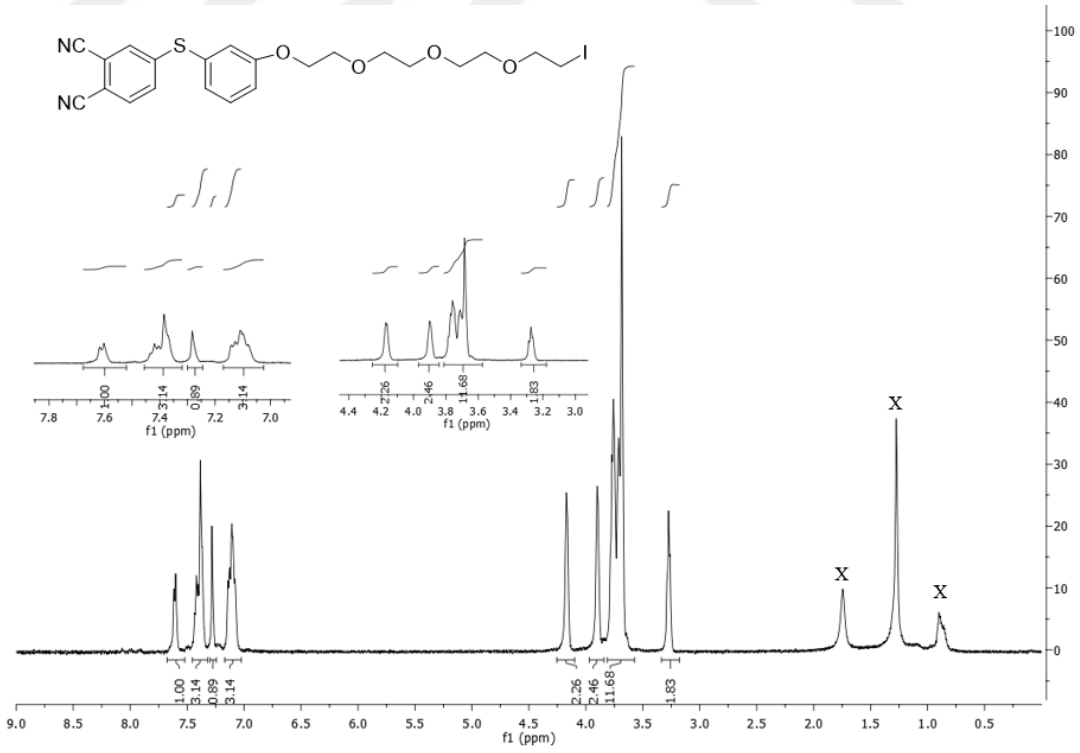
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3061-3023 ($=CH_{ger}$), 2921 ($-CH_{ger}$), 2230 (-CN), 1581-1471 (-C=C), 1104 ($-C-O_{ger}$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 7,61 (d, *J*=10 Hz, 1H, ArH), 7,43-7,38 (m, 3H, ArH), 7,14-7,08 (m, 3H, ArH), 4,17 (t, 2H, Ar-O-C**H$_2$**CH_2-), 3,90 (t, 2H, Ar-O-CH_2C**H$_2$**-), 3,78-3,68 (m, 10 H, -O-**CH_2CH_2**-O-**CH_2CH_2-O-CH_2**), 3,28-3,26 (t, 2H, -O-CH_2C**H$_2$**-I).

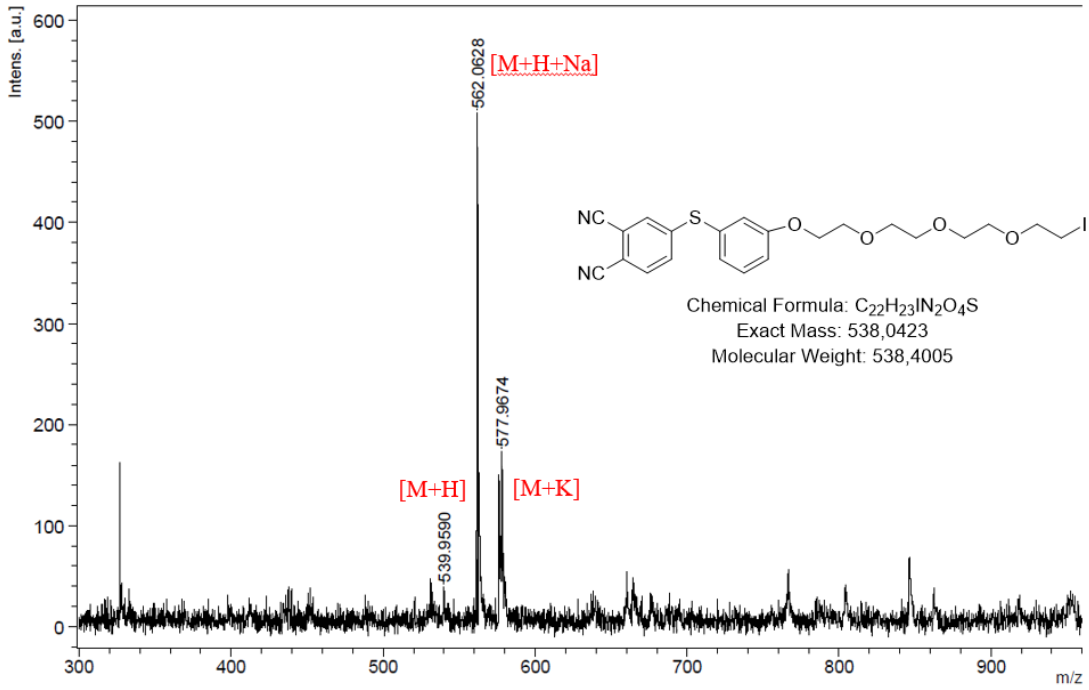
MALDI-TOF-MS (matrix DIT) **:** Hesaplanan: $C_{22}H_{23}IN_2O_4S$ m/z: 538,0423 $[M^+]^+$; Bulunan, m/z: 539,9590 $[M+H]^+$, 562,0628 $[M+Na+H]^+$, 577,9674 $[M+K]^+$.



Şekil 3.15 PN-monoTEG-I FT-IR spektrumu

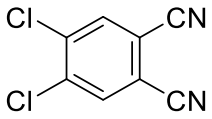


Şekil 3.16 PN-monoTEG-I ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.17 PN-monoTEG-I MALDI-MS spektrumu (DIT)

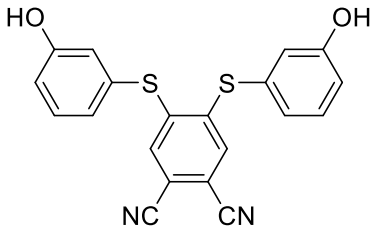
3.6 4,5-Dikloroftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.18 4,5-dikloroftalonitril açık yapısı

Fiziksel durum	**:** Beyaz, katı, toz
Erime noktası	**:** 180-184°C
Miktar	**:** 1,58 g
Verim	**:** %80
FT-IR (KBr)	**:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3085- 3015 (ArH), 2239 (-CN), 1575 (-C=C), 732 (-C-Cl).
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz)	**:** δ (ppm), 7,93 (s, 2H, ArH).
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz)	**:** δ (ppm), 139,09, 135,06, 115,09, 113,66.

3.7 Dihidroksi ftalonitril Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.19 Dihidroksi ftalonitril açık yapısı

Fiziksel durum **:** Beyaz, katı

Erime noktası **:** 240 °C

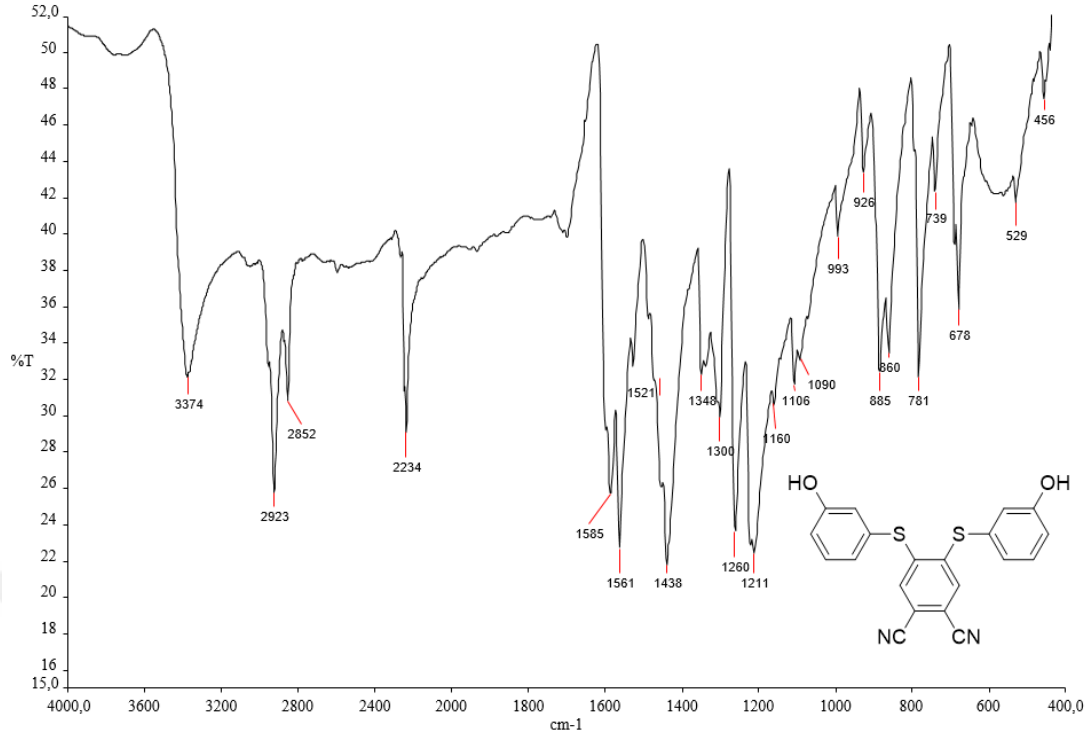
Miktar **:** 0,56 g

Verim **:** %30

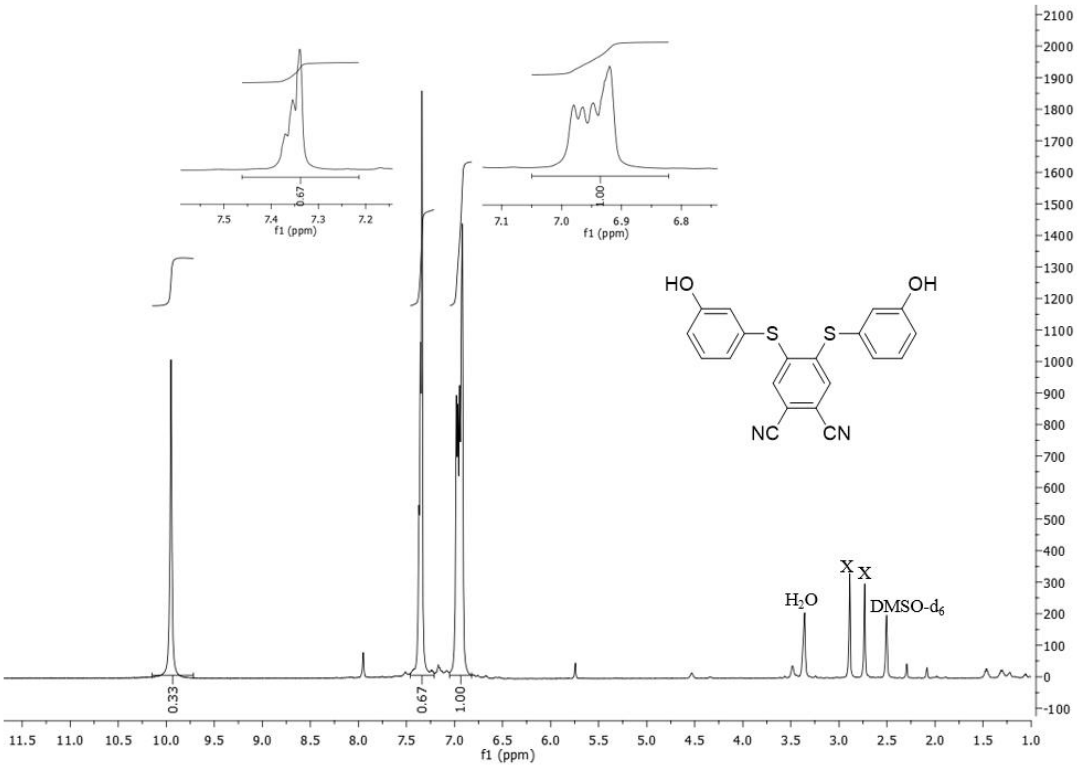
FT-IR (KBr) **:** ν̄ (cm^{-1}) 3374 (ArOH), 3077- 2923 (ArH), 2234 (CN).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) **:** δ (ppm), 9,95 (s, 2H, ArOH), 7,37-7,34 (m, 4H, ArH), 6,98-6,92 (m, 6H, ArH).

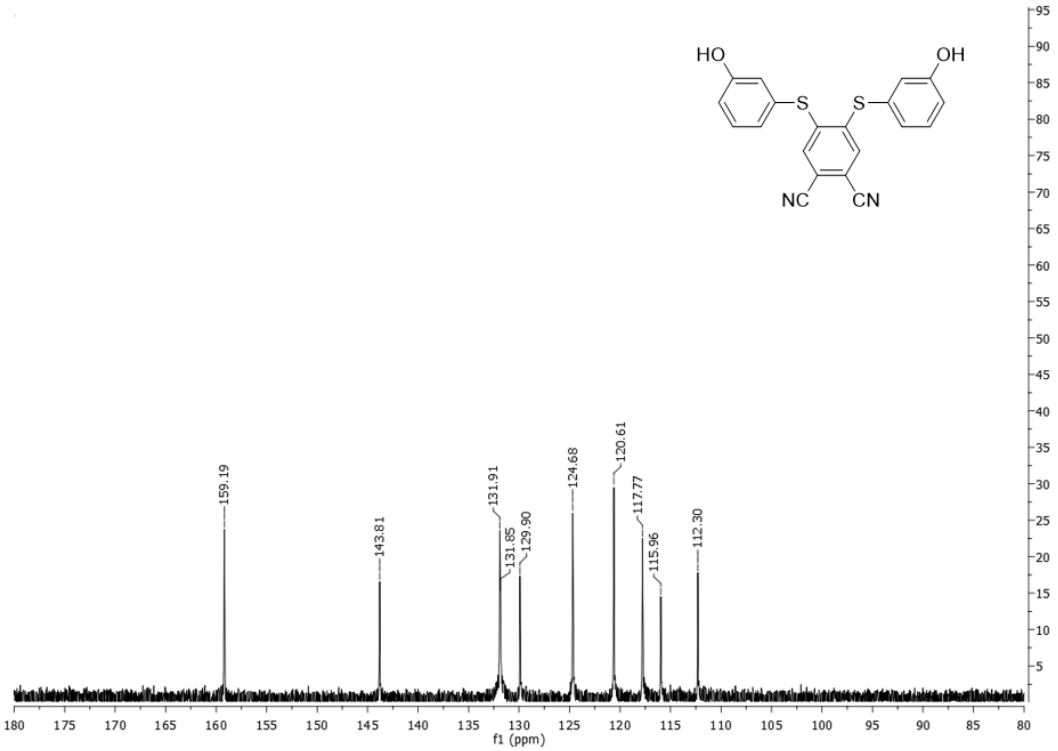
^{13}C NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) **:** δ (ppm), 159,19, 143,81, 131,91, 131,85, 129,90, 124,68, 120,61, 117,77, 115,96, 112,30.



Şekil 3.20 Dihidroksi ftalonitril FT-IR spektrumu

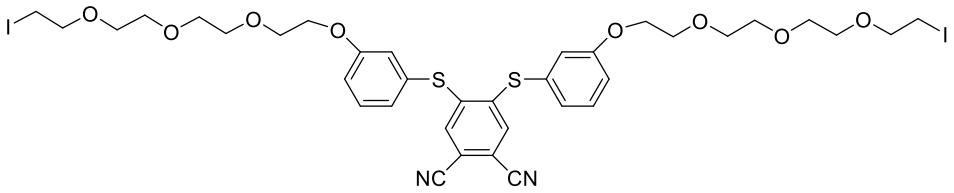


Şekil 3.21 Dihidroksi ftalonitril ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.22 Dihidroksi ftalonitril ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)

3.8 PN-diTEG-I Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.23 PN-diTEG-I açık yapısı

Fiziksel durum **:** Sarı, sıvı

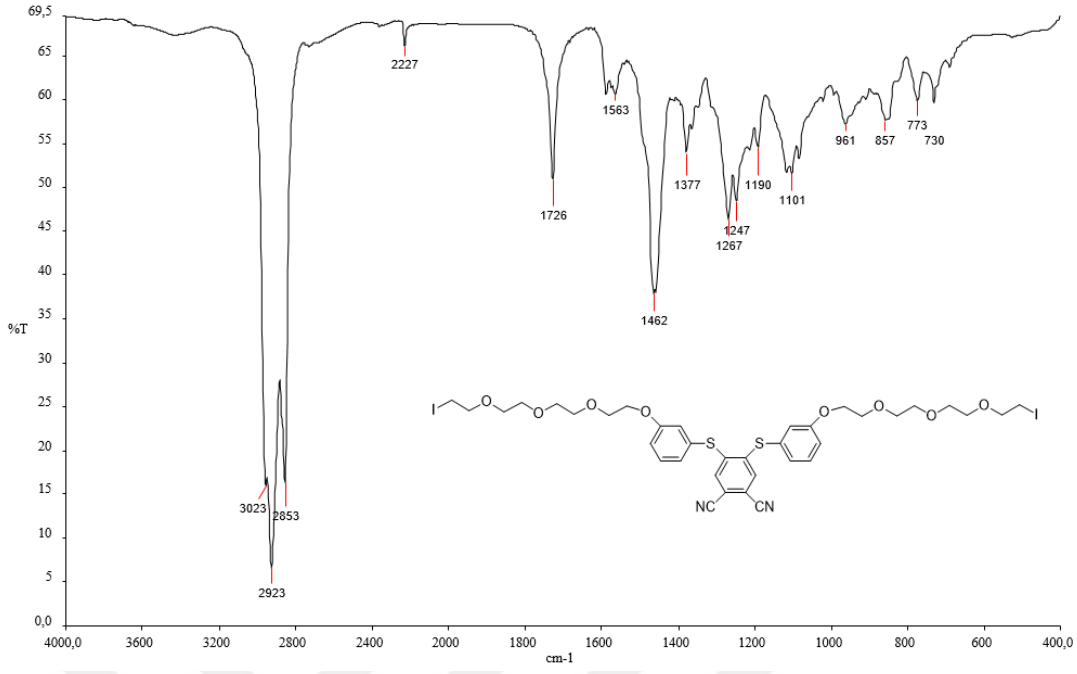
Miktar **:** 0,1 g

Verim **:** %11

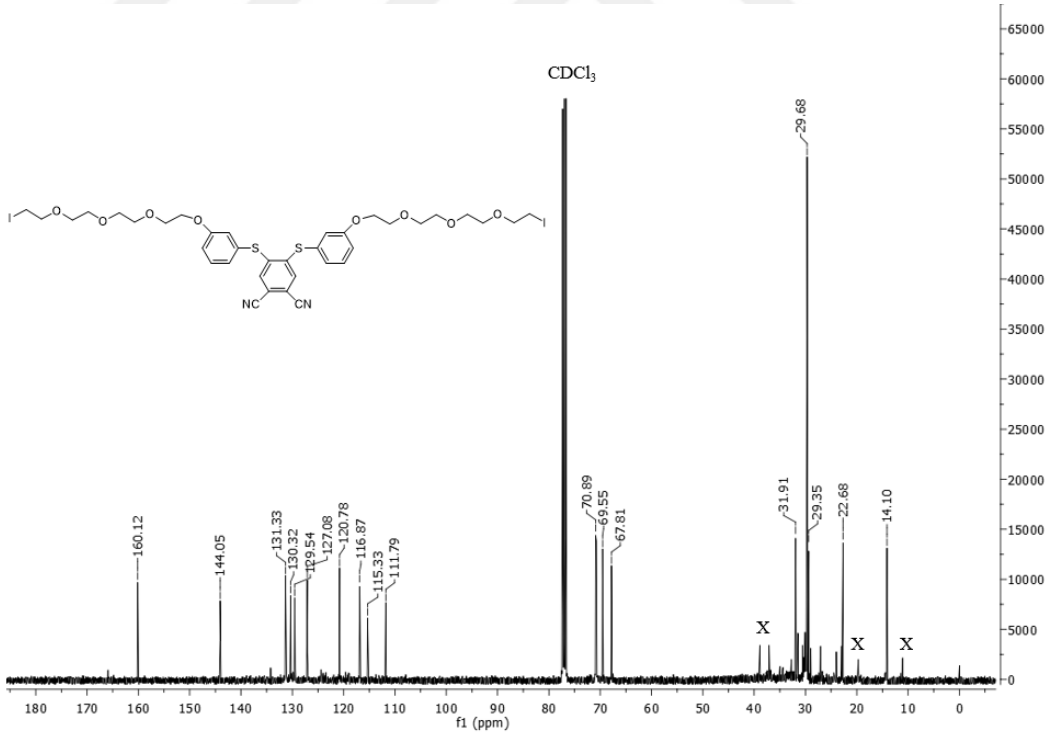
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3061-3023 ($=CH_{ger}$), 2923-2853 ($-CH_{ger}$), 2227 (-CN), 1563-1462 (-C=C), 1101 ($-C-O_{ger}$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 160,12, 144,05, 131,33, 130,32, 129,54, 127,08, 120,78, 116,87, 115,33, 111,79, 70,89, 69,55, 67,81, 31,91, 29,68, 29,35, 22,68, 14,10.

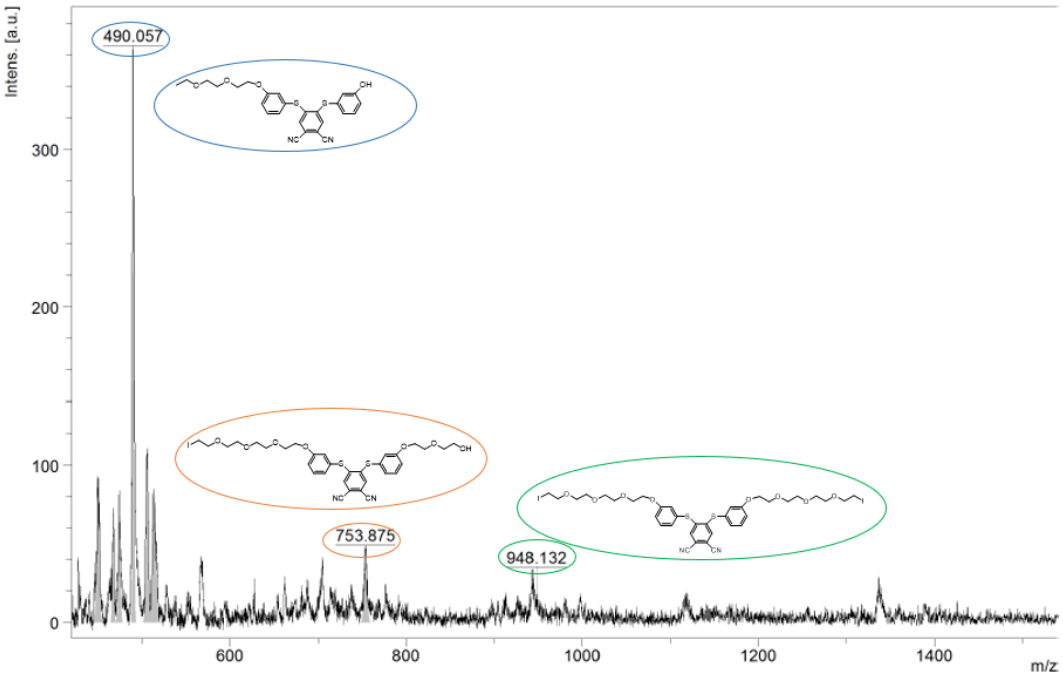
MALDI-TOF-MS (matrix DIT) **:** Hesaplanan: $C_{36}H_{42}I_2N_2O_8S_2$ m/z: 948.132$[M]^+$,753,875[M-(C_4H_7IO+3H)], 490,057[M($C_{10}H_{18}I_2O_4$)].



Şekil 3.24 PN-diTEG-I FT-IR spektrumu

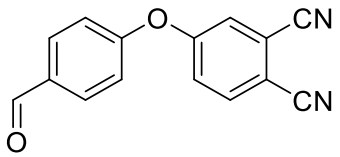


Şekil 3.25 PN-diTEG-I ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.26 PN-diTEG-I MALDI-MS spektrumu (DIT)

3.9 Pht-1 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.27 Pht-1 açık yapısı

Fiziksel durum **:** Kırık beyaz, katı

Erime noktası **:** 150°C

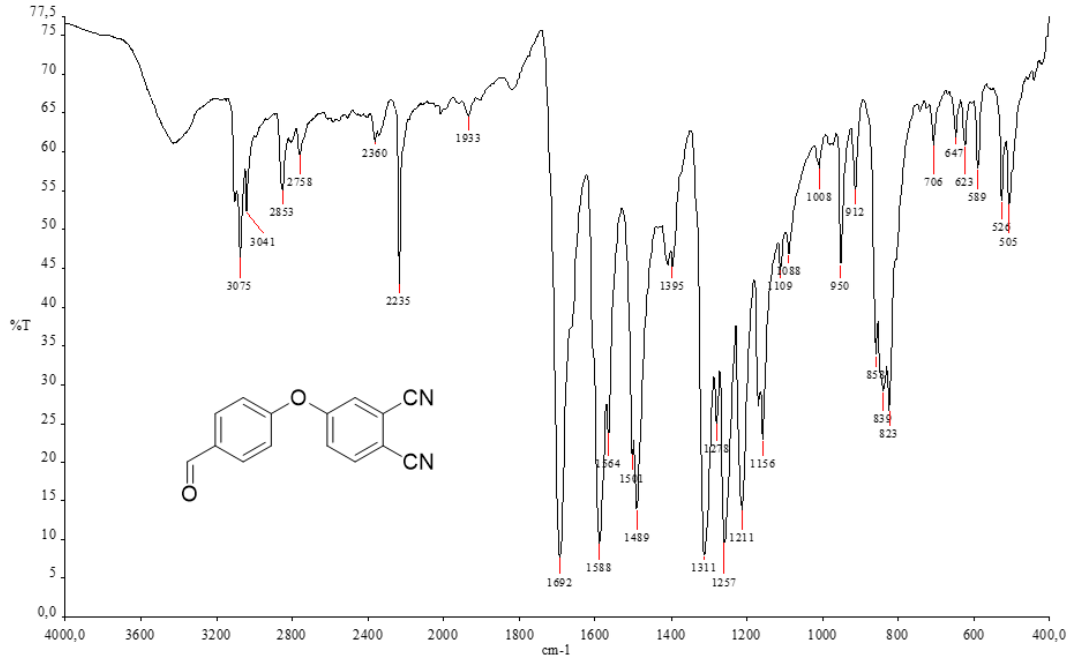
Miktar **:** 1,88 g

Verim **:** %94

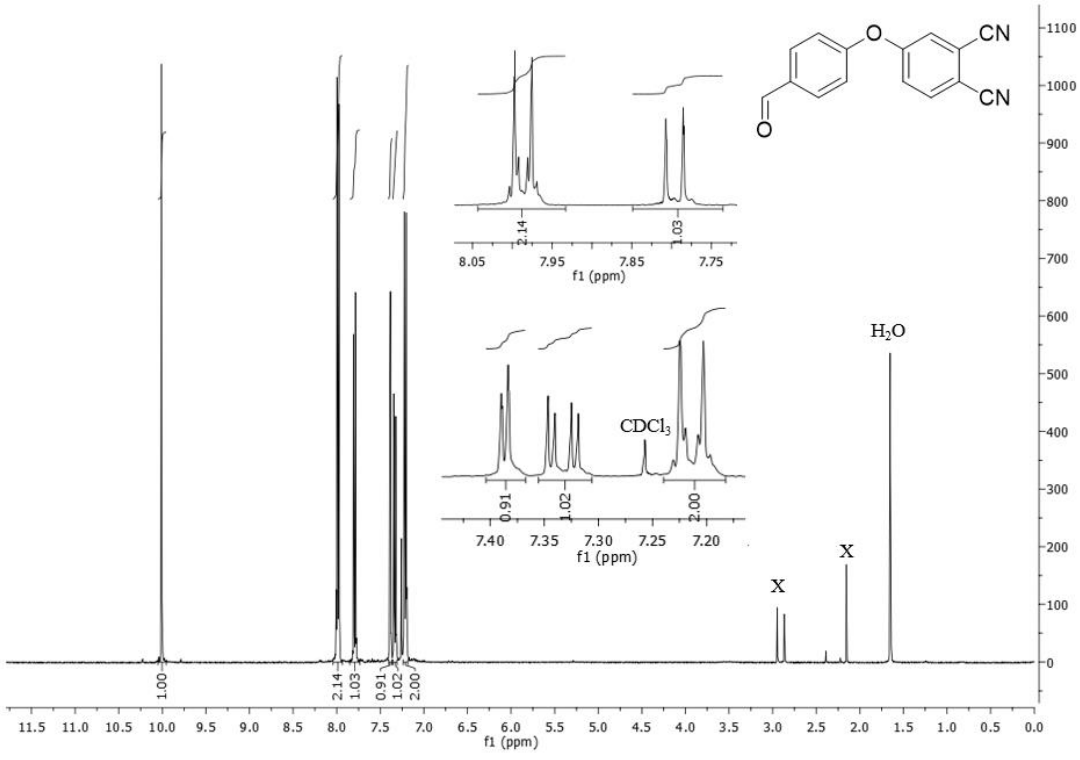
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3075-3041 (Ar, $=CH_{ger}$), 2853-2758 ($OC-H_{ger}$), 2235 (-CN), 1692 (-C=O), 1588-1489 (Ar, $C=C_{ger}$), 1257-1156 (-C-O), 912-706 ($=CH_{oops}$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 10,00 (s, 1H, C<u>H</u>O), 7,99 (d, *J*=11 Hz, 2H, Ar<u>H</u>), 7,80 (d, *J*=11 Hz, 1H, Ar<u>H</u>), 7,39 (s, *J*=3 Hz, 1H, Ar<u>H</u>), 7,33 (dd, J_{orto}=11 Hz, J_{meta}=3,5 Hz, 1H, Ar<u>H</u>), 7,21 (d, *J*=11 Hz, 2H, Ar<u>H</u>).

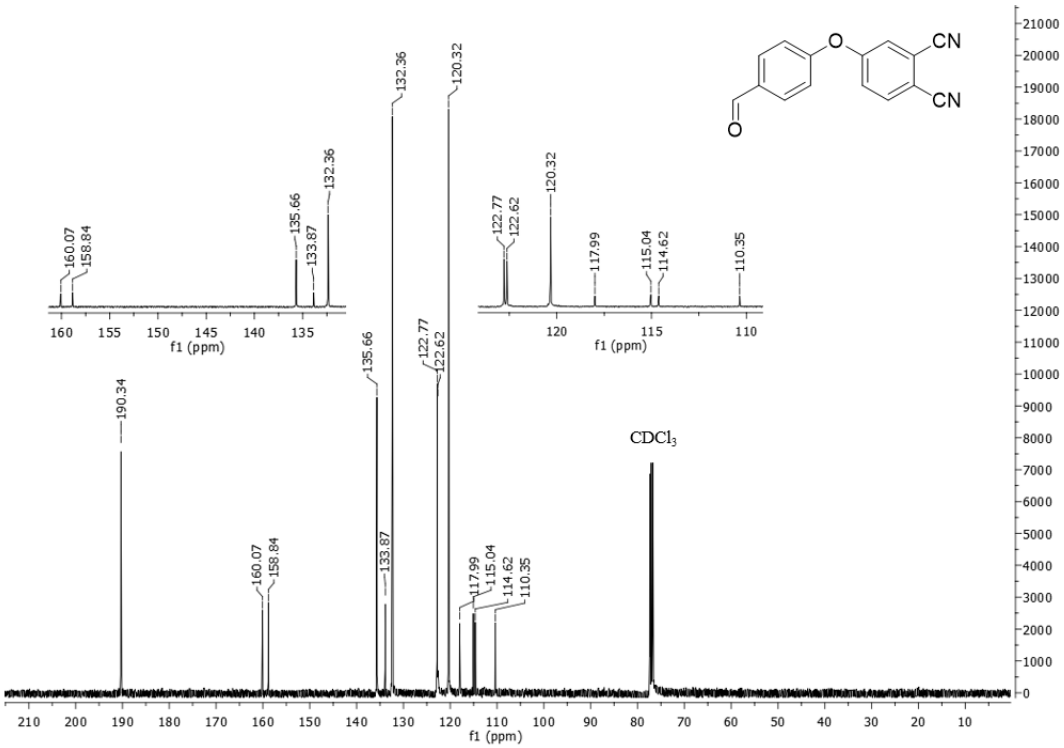
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 190,34, 160,07, 158,84, 135,66, 133,87, 132,36, 122,77, 122,62, 120,32, 117,99, 115,04, 114,62, 110,35.



Şekil 3.28 Pht-1 FT-IR spektrumu

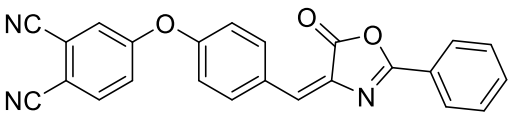


Şekil 3.29 Pht-1 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.30 Pht-1 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3.10 Pht-Ox-1 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.31 Pht-Ox-1 açık yapısı

Fiziksel durum/Erime noktası **:** Açık sarı, katı/210-217°C

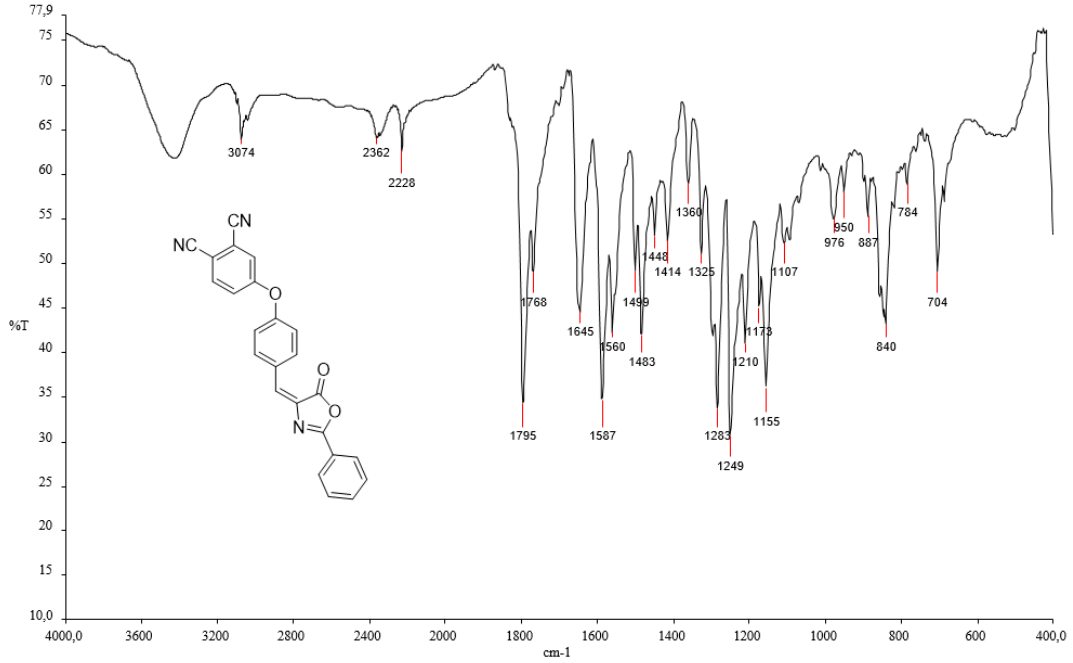
Miktar/ Verim **:** 0,58 g/ %74

FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3074 (=CH_{ger}), 2228 (-CN), 1795,1768 (-O-C=O), 1645(-C=N), 1587-1483 (C=C_{ger}), 1249 (-C-N), 1155 (-C-O).

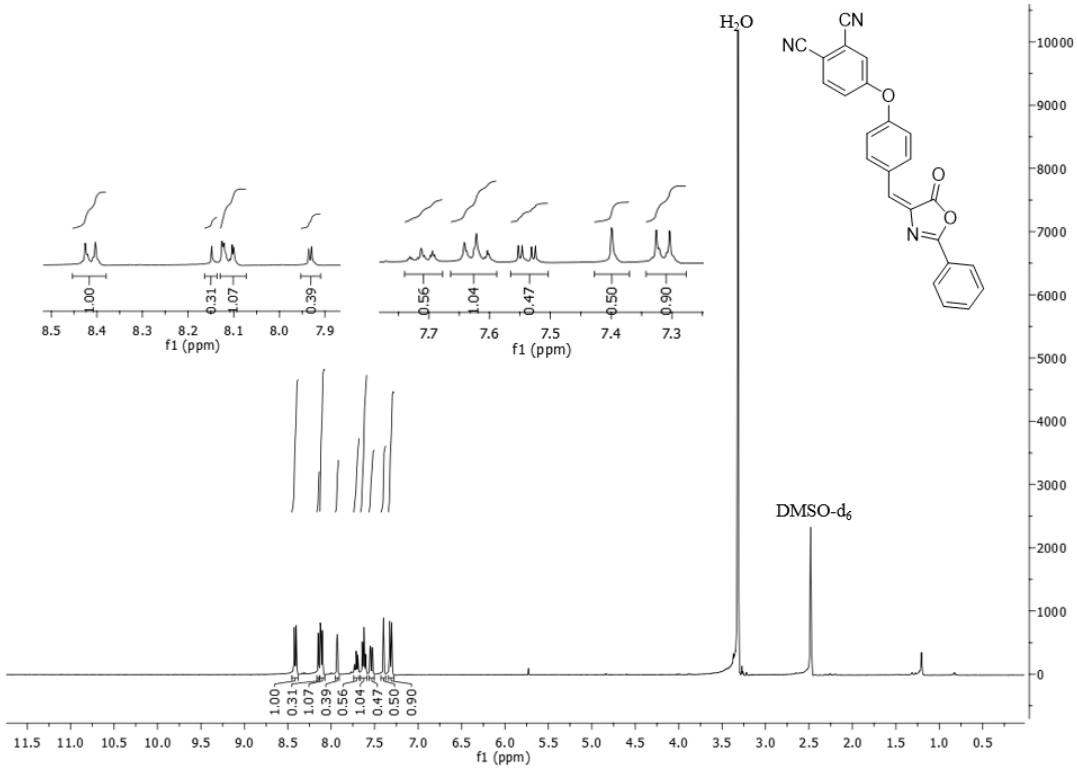
^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) **:** δ (ppm), 8,41 (m, *J*=11 Hz, 2H, Ar<u>H</u>), 8,15 (s, *J*=11 Hz, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 8,11 (dd, 2H, Ar<u>H</u>), 7,93 (d, *J*=3 Hz, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 7,71 (dd, *J*=9,5 Hz, 1H, Ar<u>H</u>), 7,62 (dd, *J*=9,5 Hz, 2H, Ar<u>H</u>), 7,54 (dd, J_{orto}=11 Hz, J_{meta}=3,5 Hz, 1H, Ar<u>H</u>), 7,40 (s, 1H, =C<u>H</u>), 7,31 (d, *J*=11 Hz,2H, Ar<u>H</u>).

^{13}C NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) **:** δ (ppm), 167,32, 163,51, 160,30, 156,80, 136,84, 135,20, 134,21,133,20, 130,98, 130,11, 129,82, 128,43, 125,49, 124,18, 123,73, 120,59, 117,30, 116,29, 115,77, 109,60.

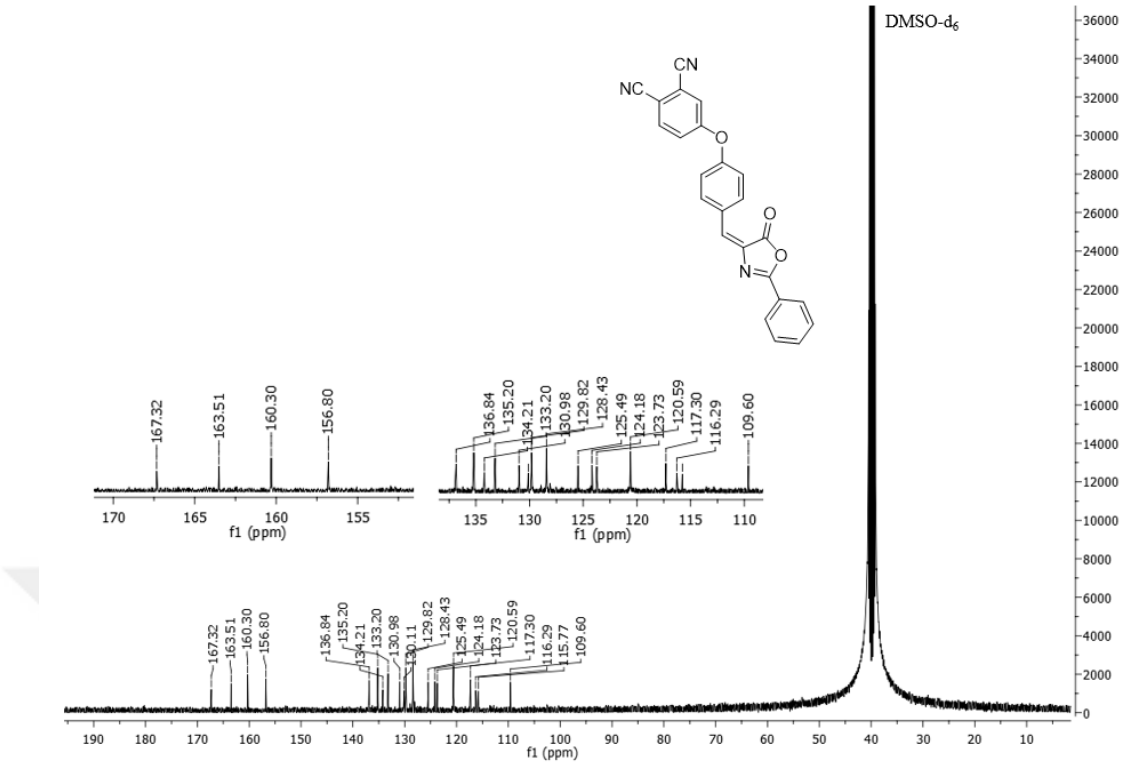
MALDI-TOF-MS (matrix DIT) **:** Hesaplanan: $C_{24}H_{13}N_3O_3$ m/z: 391.3860 $[M^+]^+$; Bulunan, m/z: 390,893 $[M-H]^+$, 414,663 $[M+Na]^+$.



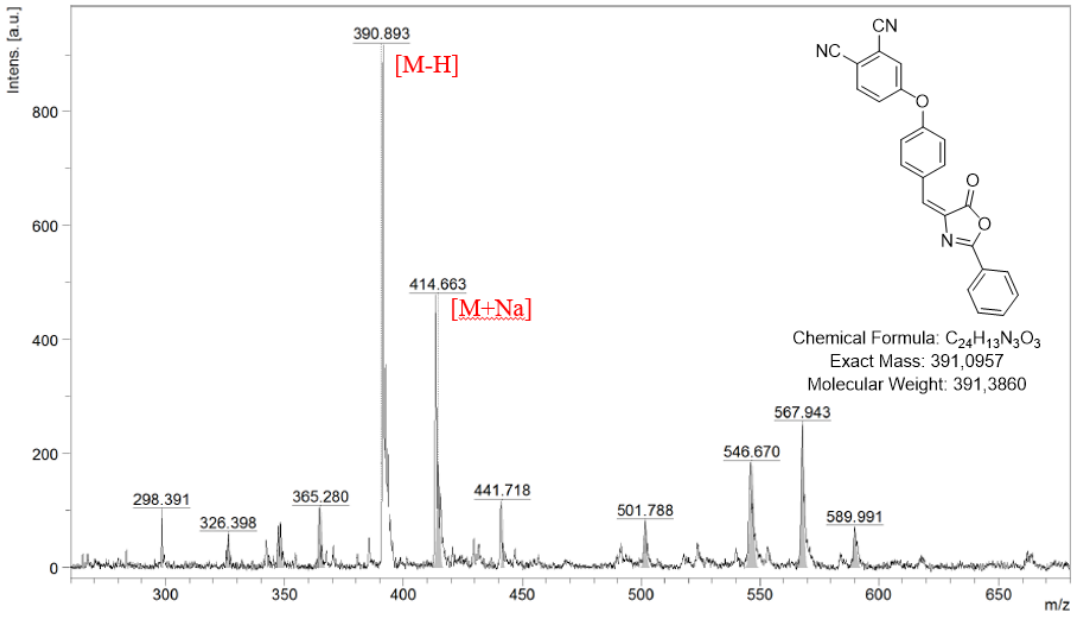
Şekil 3.32 Pht-Ox-1 FT-IR spektrumu



Şekil 3.33 Pht-Ox-1 ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)

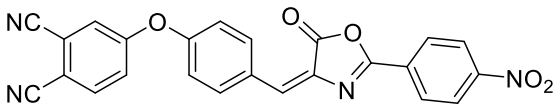


Şekil 3.34 Pht-Ox-1 ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.35 Pht-Ox-1 MALDI-MS spektrumu (DIT)

3.11 Pht-Ox-2 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.36 Pht-Ox-2 açık yapısı

Fiziksel durum **:** Turuncu, katı

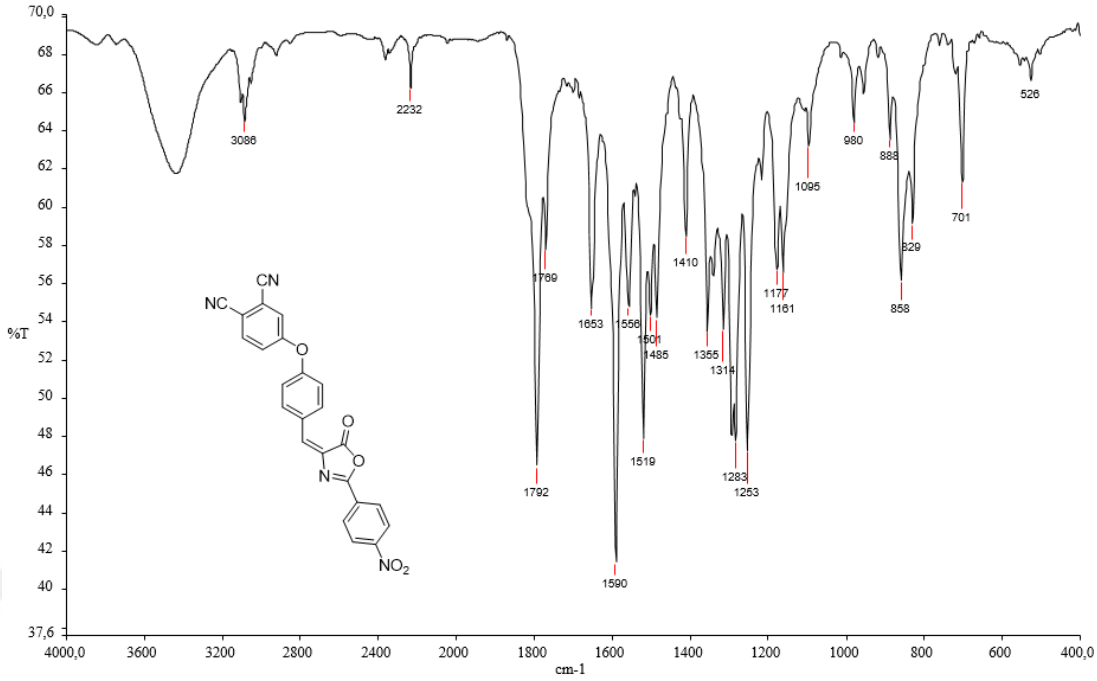
Erime noktası **:** 257°C

Miktar **:** 0,63 g

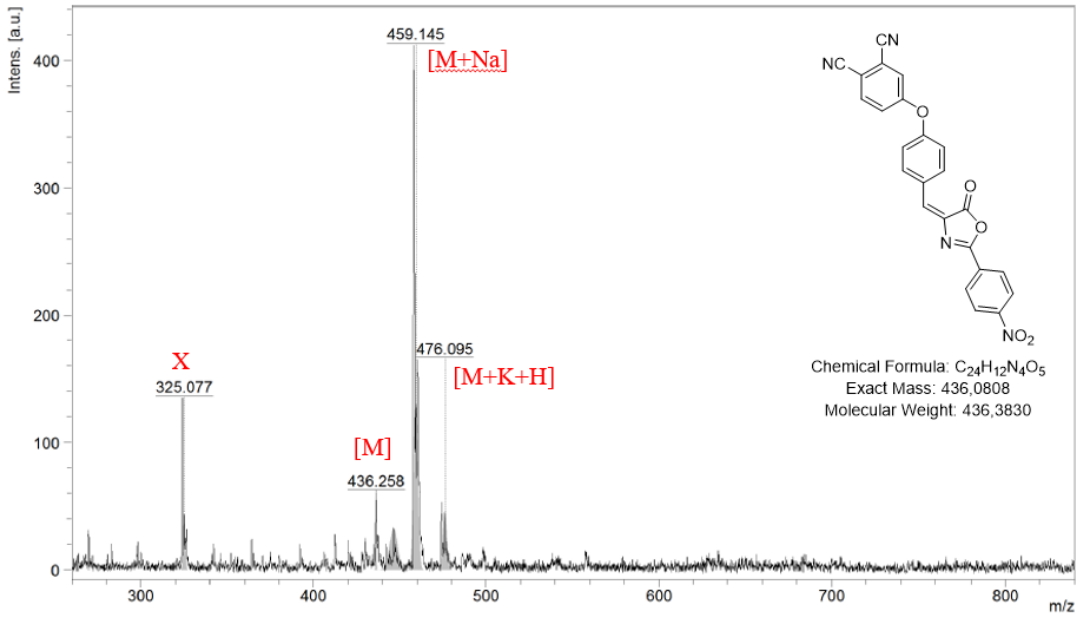
Verim **:** %72

FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3086 ($=CH_{ger}$), 2232 (-CN), 1792, 1769 (-O-C=O), 1653 (-C=N), 1590-1485 ($C=C_{ger}$), 1519 ($N=O_{as.ger}$), 1355 ($N=O_{sim.ger}$), 1253 (-C-N), 1177,1161 (-C-O).

MALDI-TOF-MS (matrix DIT) **:** Hesaplanan: $C_{24}H_{12}N_4O_5$ m/z: 436.3830 $[M]^+$; Bulunan, m/z:436,258 $[M]^+$, 459,145 $[M+Na]^+$, 476,095 $[M+K+H]^+$.

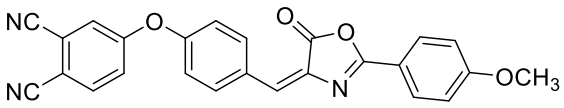


Şekil 3.37 Pht-Ox-2 FT-IR spektrumu



Şekil 3.38 Pht-Ox-2 MALDI-MS spektrumu (DIT)

3.12 Pht-Ox-3 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.39 Pht-Ox-3 açık yapısı

Fiziksel durum/Erime noktası **:** Açık sarı, katı/180-186°C

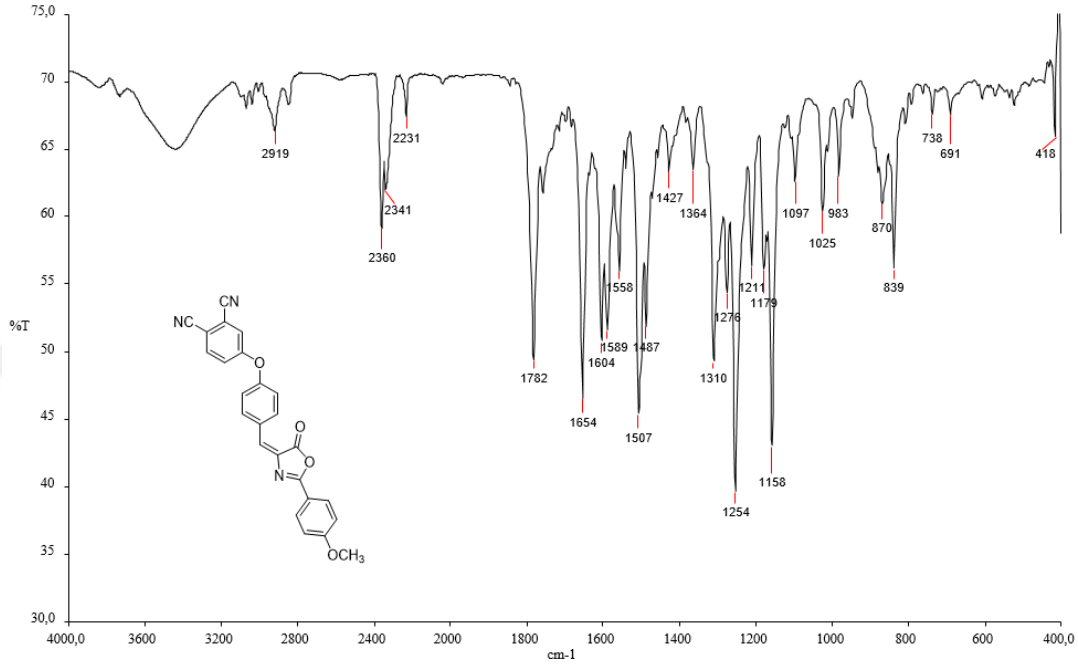
Miktar/ Verim **:** 0,01 g/ %80

FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3100 (=CH_{ger}), 2919 (-C-H_{ger}), 2231 (-CN), 1782 (-O-C=O), 1654 (-C=N), 1604-1558 (-C=C_{ger}), 1254 (-C-N), 1179-1097 (-C-O).

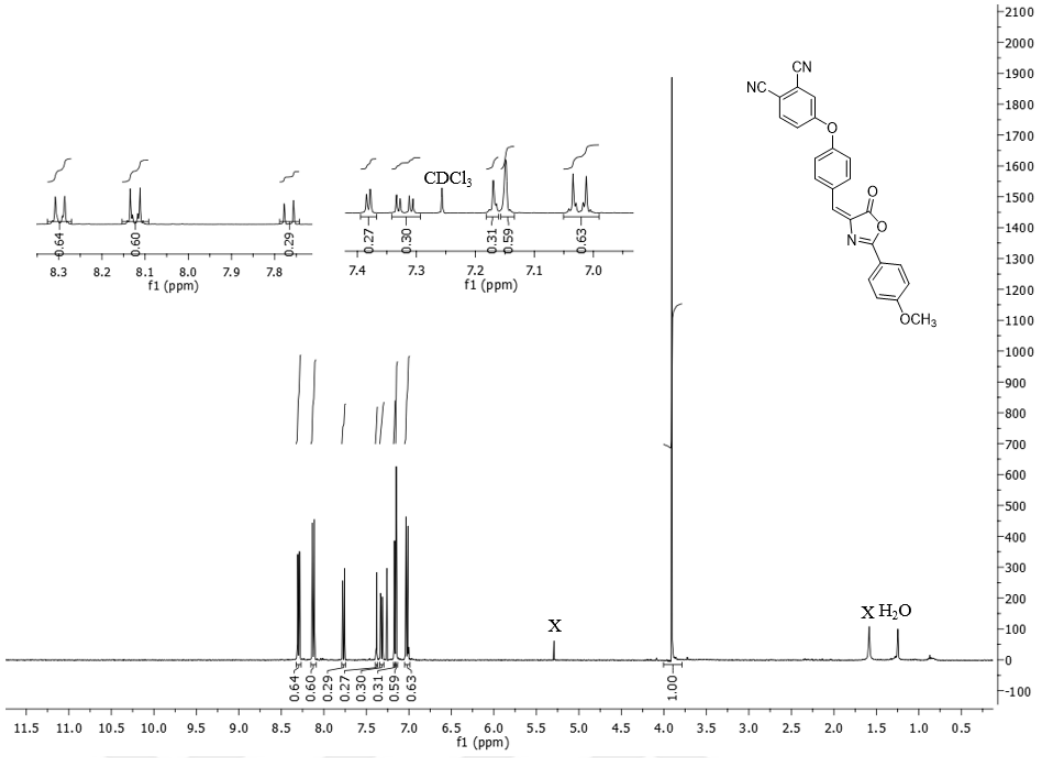
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 8,30 (d, *J*=11 Hz, 2H, -CH_3O-ArH), 8,12 (d, *J*=11 Hz, 2H, -O-ArH), 7,77 (d, *J*=11 Hz, 1H, CN-ArH), 7,38 (d, *J*=3,5 Hz, 1H, CN-ArH), 7,32 (dd, J_{orto}=11 Hz, J_{meta}=3 Hz, 1H, CN-ArH), 7,17 (s, 1H, =CH), 7,15 (d, *J*=11 Hz, 2H, -O-ArH), 7,02 (d, *J*=11 Hz, 2H, -CH_3O-ArH), 3,91 (s, 3H, O-CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 167,57, 164,11, 163,91, 160,79, 155,40, 135,52, 134,48, 133,94, 131,74, 130,54, 127,90, 122,25, 122,06, 120,51, 117,86, 117,53, 115,18, 114,74, 114,57, 109,69, 55,60.

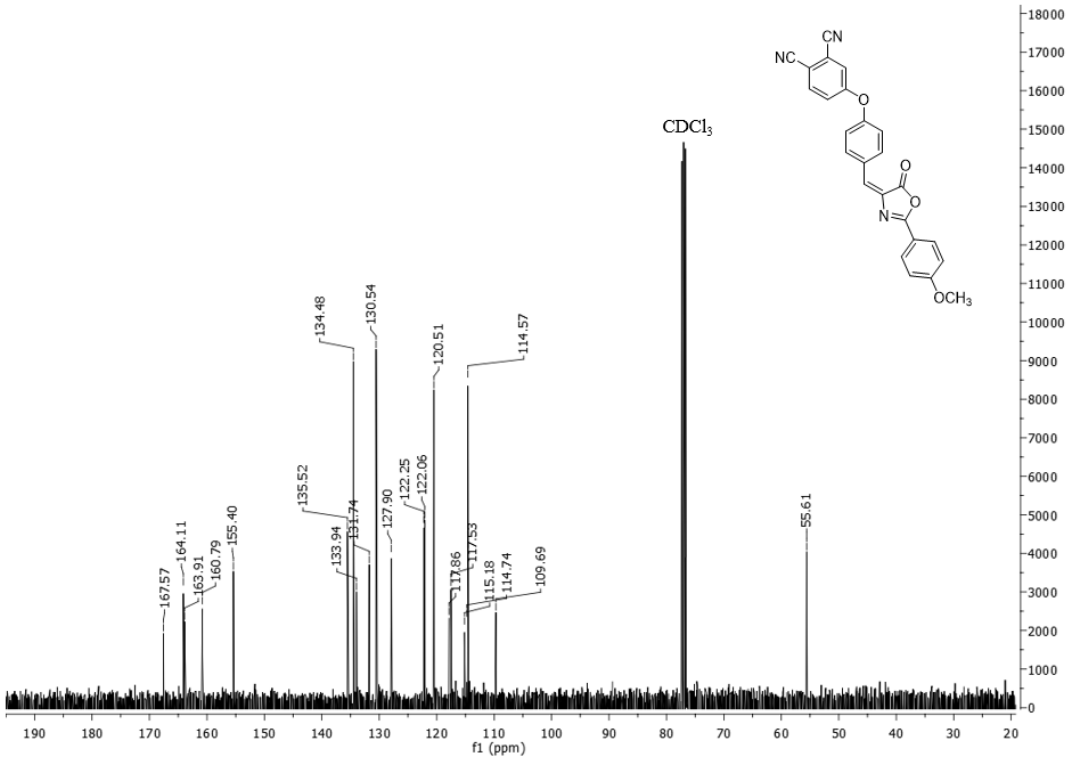
MALDI-TOF-MS (matrix DIT) **:** Hesaplanan: $C_{25}H_{15}N_3O_4$ m/z: 421,4120 $[M]^+$; Bulunan, m/z:421,579 $[M]^+$, 443,786 $[M+Na-H]^+$, 460,609 $[M+K]^+$.



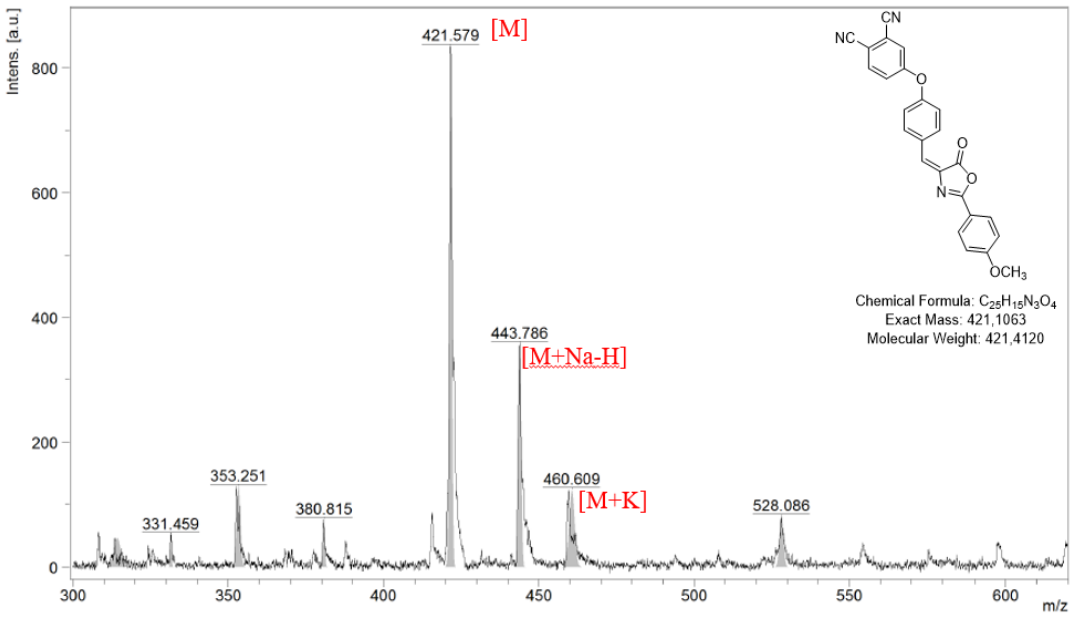
Şekil 3.40 Pht-Ox-3 FT-IR spektrumu



Şekil 3.41 Pht-Ox-3 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

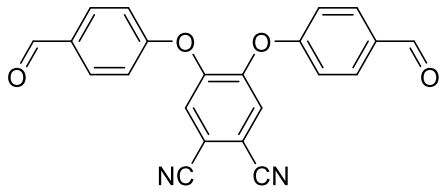


Şekil 3.42 Pht-Ox-3 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.43 Pht-Ox-3 MALDI-MS spektrumu (DIT)

3.13 Pht-2 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.44 Pht-2 açık yapısı

Fiziksel durum **:** Beyaz, katı

Erime noktası **:** 153°C

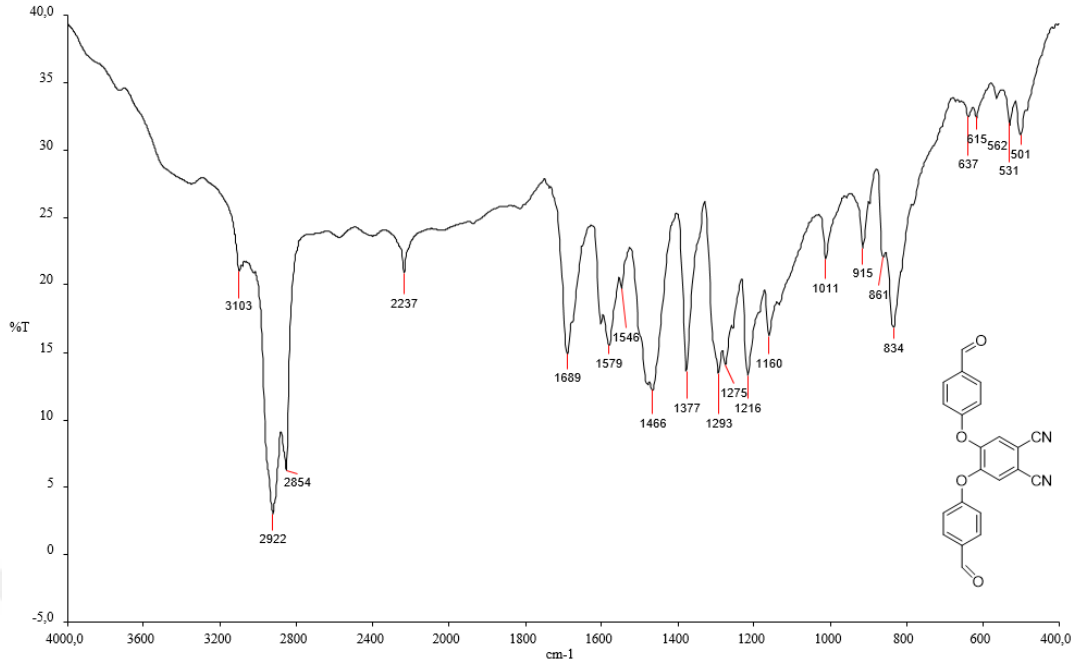
Miktar **:** 1,03 g

Verim **:** %92

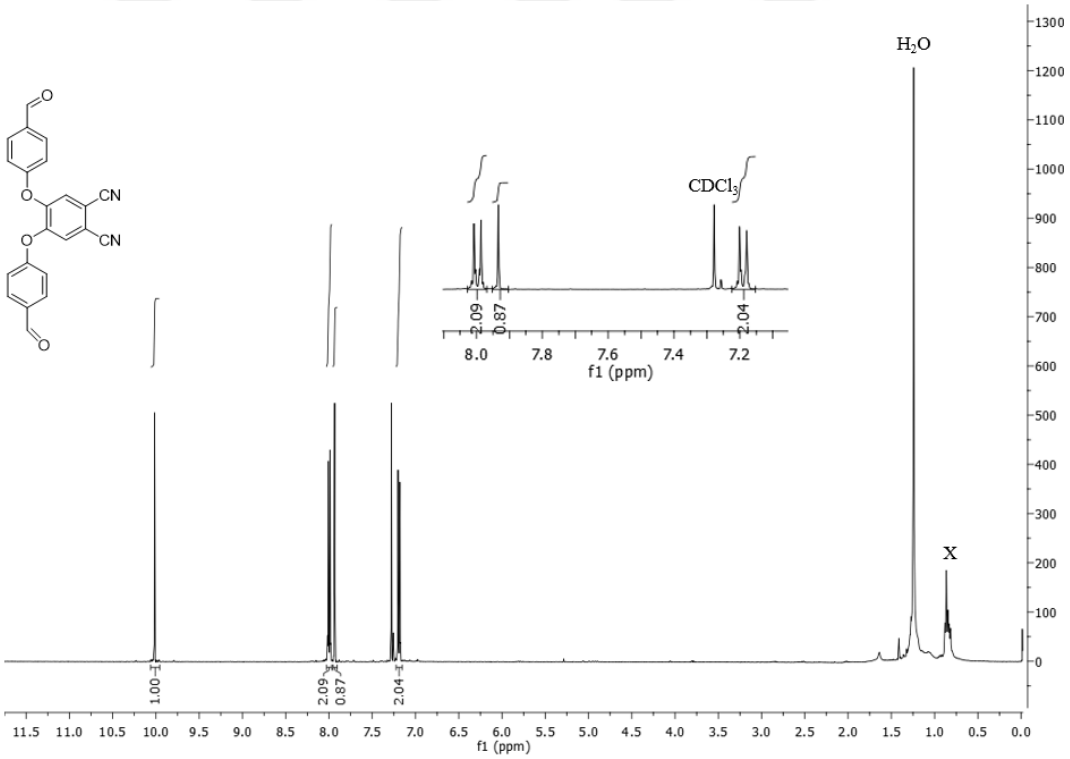
FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3103 (Ar, $=CH_{ger}$), 2922,2854 ($OC-H_{ger}$), 2237 (-CN), 1689 (-C=O), 1579-1466 (Ar, $C=C_{ger}$), 1216-1160 (-C-O), 915-615 ($=CH_{oops}$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 10,01 (s, 2H, C<u>H</u>O), 8,00 (d, *J*=11 Hz, 4H, Ar<u>H</u>), 7,93 (s, 2H, Ar<u>H</u>), 7,19 (d, *J*=11 Hz, 4H, Ar<u>H</u>).

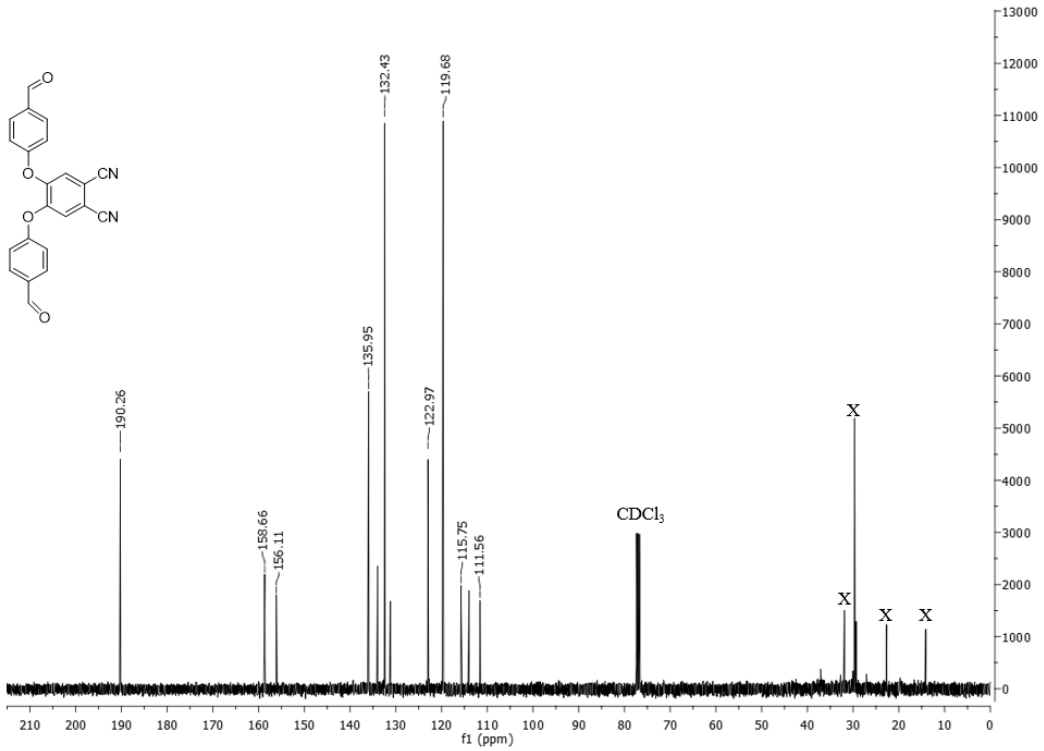
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 190,26, 158,66, 156,11, 135,95, 132,43, 122,97, 119,68, 115,75, 111,56.



Şekil 3.45 Pht-2 FT-IR spektrumu

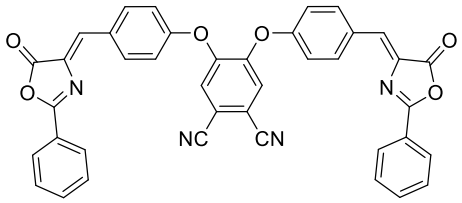


Şekil 3.46 Pht-2 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.47 Pht-2 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3.14 Pht-Ox-4 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.48 Pht-Ox-4 açık yapısı

Fiziksel durum/Erime noktası **:** Açık sarı, katı/230-237°C

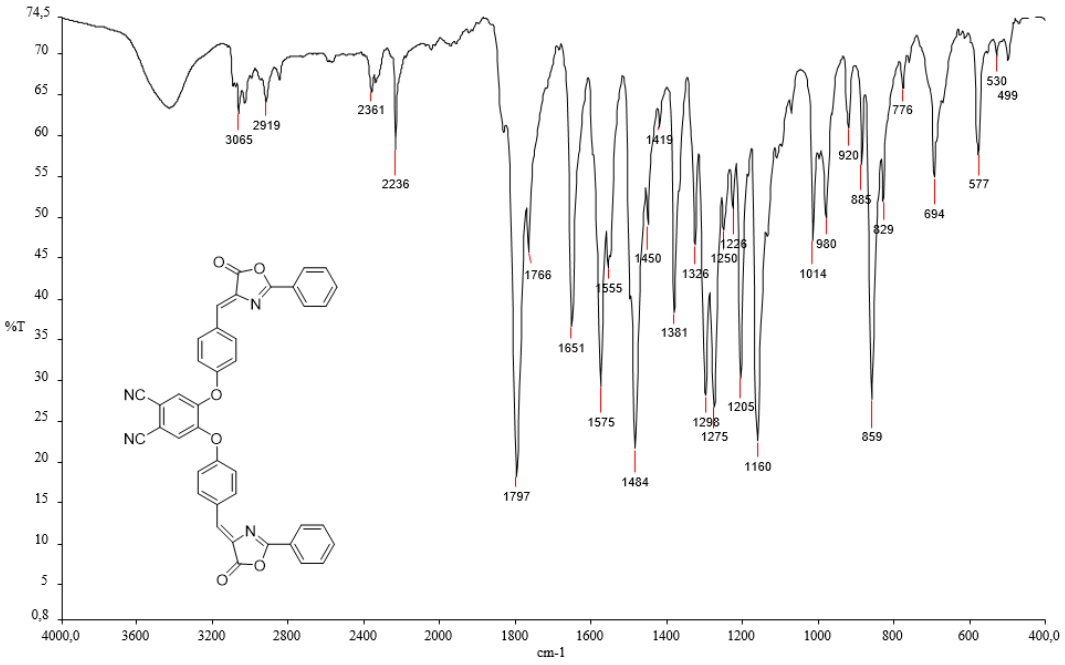
Miktar/ Verim **:** 0,43 g/ %54

FT-IR (KBr) **:** $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3065 ($=CH_{ger}$), 2236 (-CN), 1797,1766 (-C=O), 1651 (-C=N), 1575-1484 ($C=C_{ger}$), 1298,1275 (-C-N), 1160 (-C-O), 980-577 ($=CH_{oops}$).

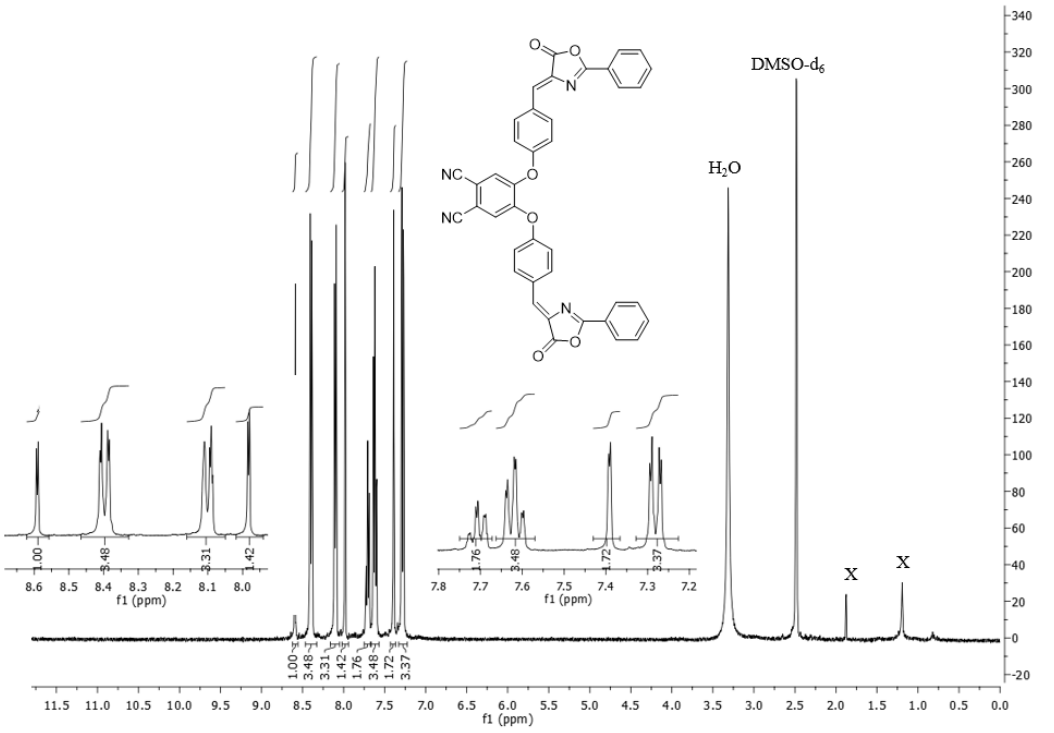
^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) **:** δ (ppm), 8,59 (d, *J*=3 Hz, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 8,40 (dd, J_{orto}=11 Hz, J_{meta}=2,5 Hz, 4H, Ar<u>H</u>), 8,10 (dd, 4H, Ar<u>H</u>), 7,99 (d, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 7,70 (m, 2H, Ar<u>H</u>), 7,62 (m, J_{orto}=10 Hz, J_{meta}=2 Hz, 4H, Ar<u>H</u>), 7,39 (d, 2H, =C<u>H</u>), 7,28 (dd, *J*=11 Hz, 4H, ArH).

^{13}C NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) **:** δ (ppm), 167,29, 163,46, 157,06, 155,68, 136,86, 135,19, 134,17, 133,14, 130,13, 129,80, 128,40, 125,53, 119,47, 115,96, 115,29, 111,62.

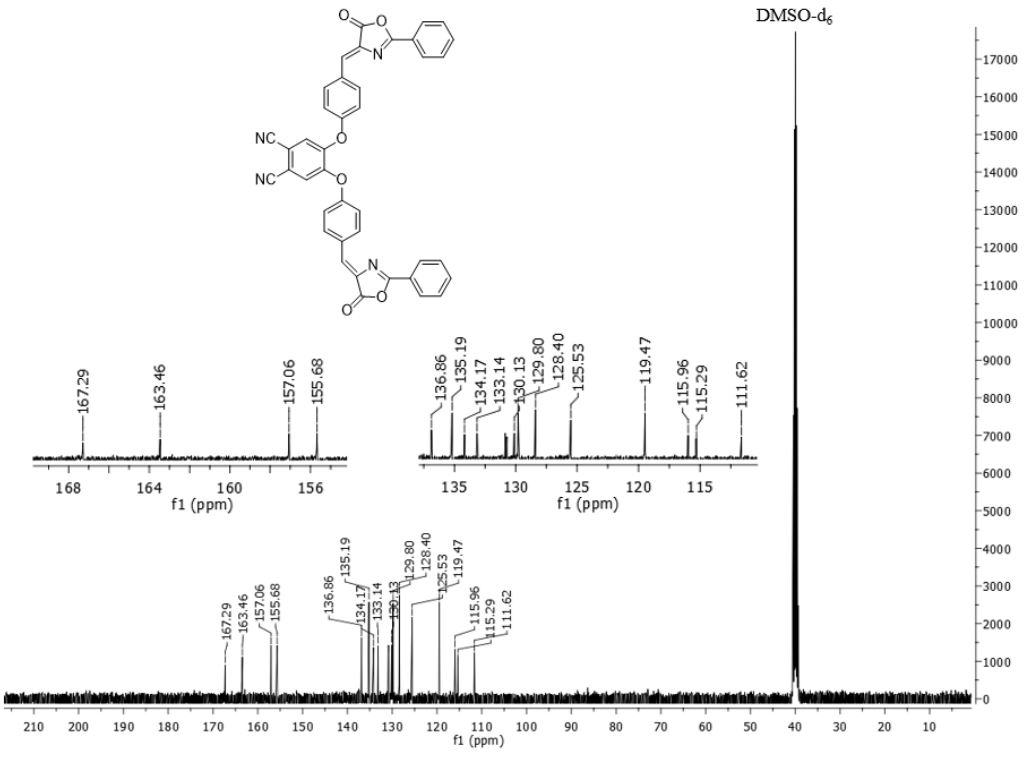
MALDI-TOF-MS (matrix DHB) **:** Hesaplanan: $C_{40}H_{22}N_4O_6$ m/z: 654,6380 $[M^+]^+$, 524,762 $[M-(C_{12}H_{12})+Na+3H]$, 486,470 $[M-(C_{10}H_5NO_2)+3H]$, 331,907 $[M-(C_{22}H_{13}NO_2)]$.



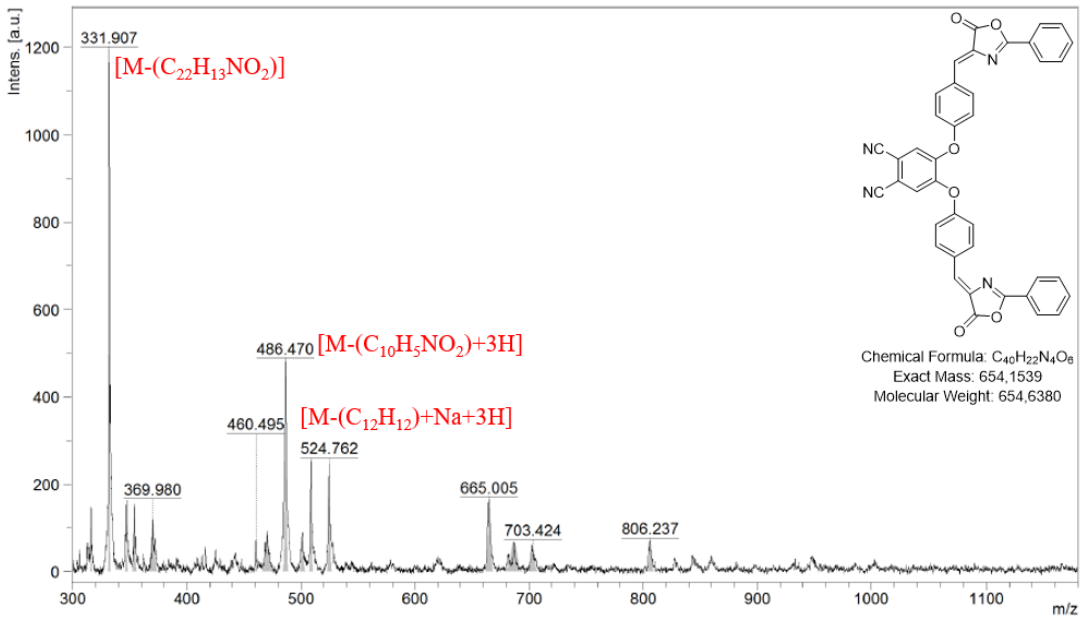
Şekil 3.49 Pht-Ox-4 FT-IR spektrumu



Şekil 3.50 Pht-Ox-4 ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6)

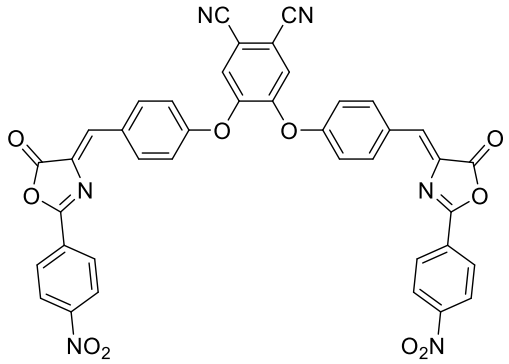


Şekil 3.51 Pht-Ox-4 ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.52 Pht-Ox-4 MALDI-MS spektrumu (DHB)

3.15 Pht-Ox-5 Yapısal Analiz Sonuçları



Şekil 3.53 Pht-Ox-5 açık yapısı

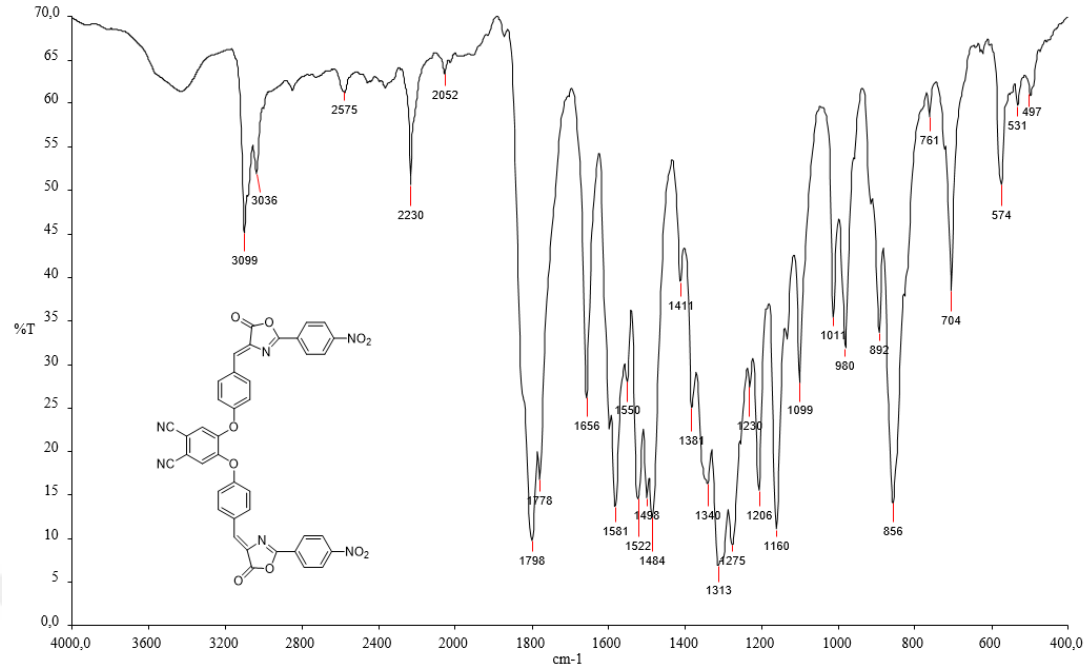
Fiziksel durum/Erime noktası **:** Koyu sarı, katı/245°C

Miktar/ Verim **:** 0,72 g/ %80

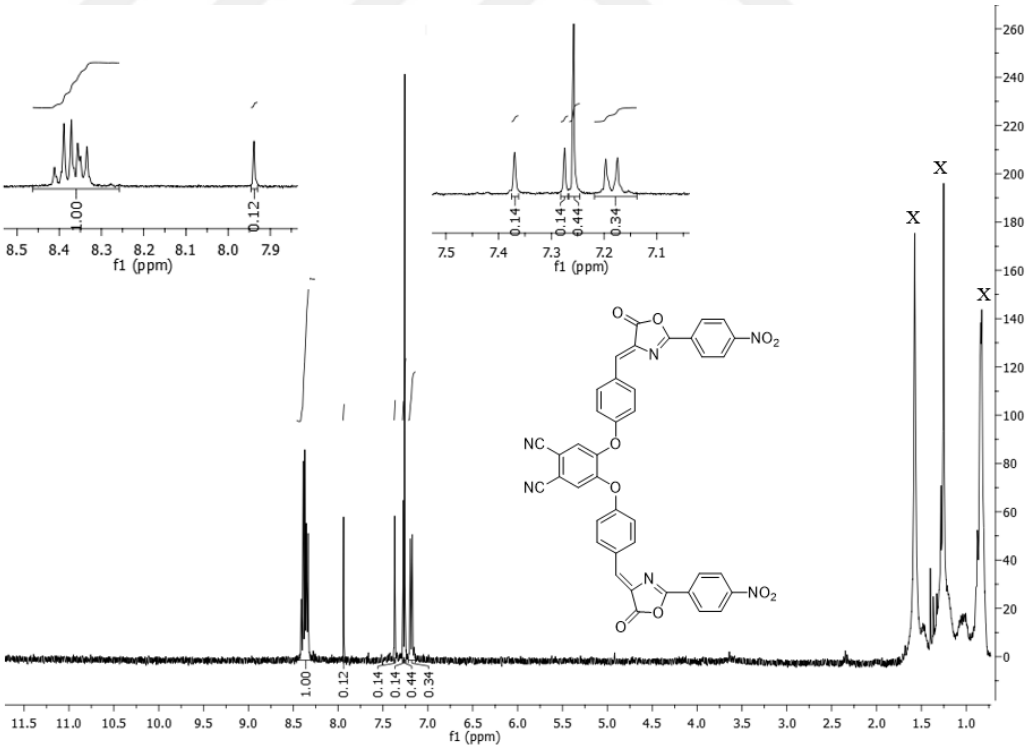
FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3099 ($=CH_{ger}$), 2230 (-CN), 1798, 1778 (-O-C=O), 1656 (-C=N), 1522 ($N=O_{as.ger}$), 1340 ($N=O_{sim.ger}$), 1160 (-C-O), 1275 (-C-N), 980-574 ($=CH_{oops}$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) **:** δ (ppm), 8,41-8,33 (m, 10H, Ar<u>H</u>), 7,94 (s, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 7,37 (s, 1H, CN-Ar<u>H</u>), 7,28-7,16 (m, 8H, Ar<u>H</u>).

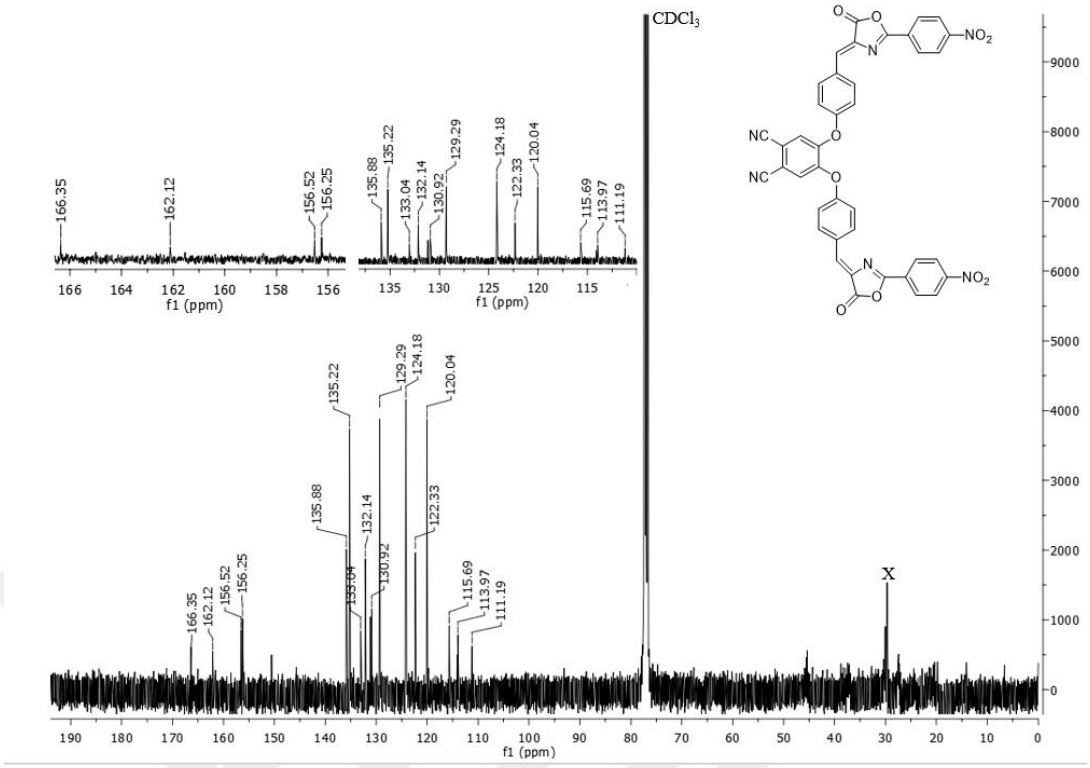
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) **:** δ (ppm), 166,35, 162,12, 156,52, 156,25, 135,88, 135,22, 133,04, 132,14, 130,92, 129,29, 124,18, 122,33, 120,04, 115,69, 113,97, 111,19.



Şekil 3.54 Pht-Ox-5 FT-IR spektrumu

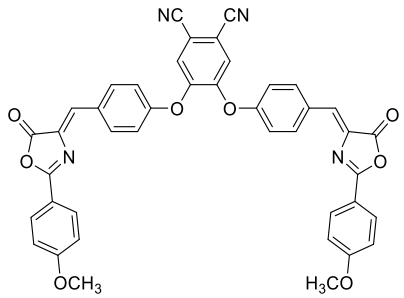


Şekil 3.55 Pht-Ox-5 ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.56 Pht-Ox-5 ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3.16 Pht-Ox-6 Yapısal Analiz Sonuçları

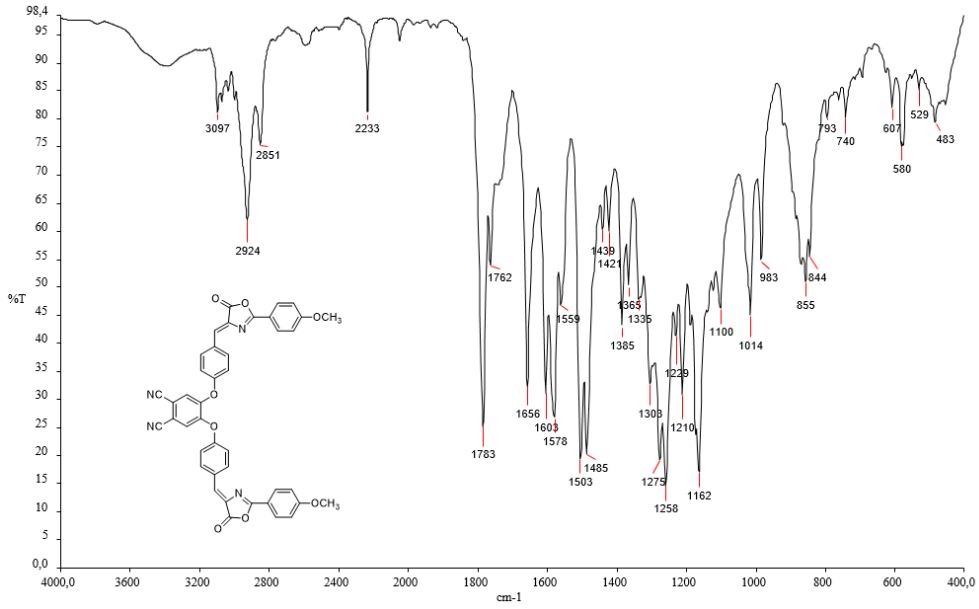


Şekil 3.57 Pht-Ox-6 açık yapısı

Fiziksel durum/Erime noktası **:** Açık sarı, katı/261-265°C

Miktar/ Verim **:** 0,49 g/ %49

FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3097 (=C-H_{ger}), 2924,2851 (C-H_{ger}), 2233 (-CN), 1783 (-O-C=O), 1656 (-C=N), 1578-1485 (C=C_{ger}), 1258 (-C-N), 1162-1100 (-C-O).

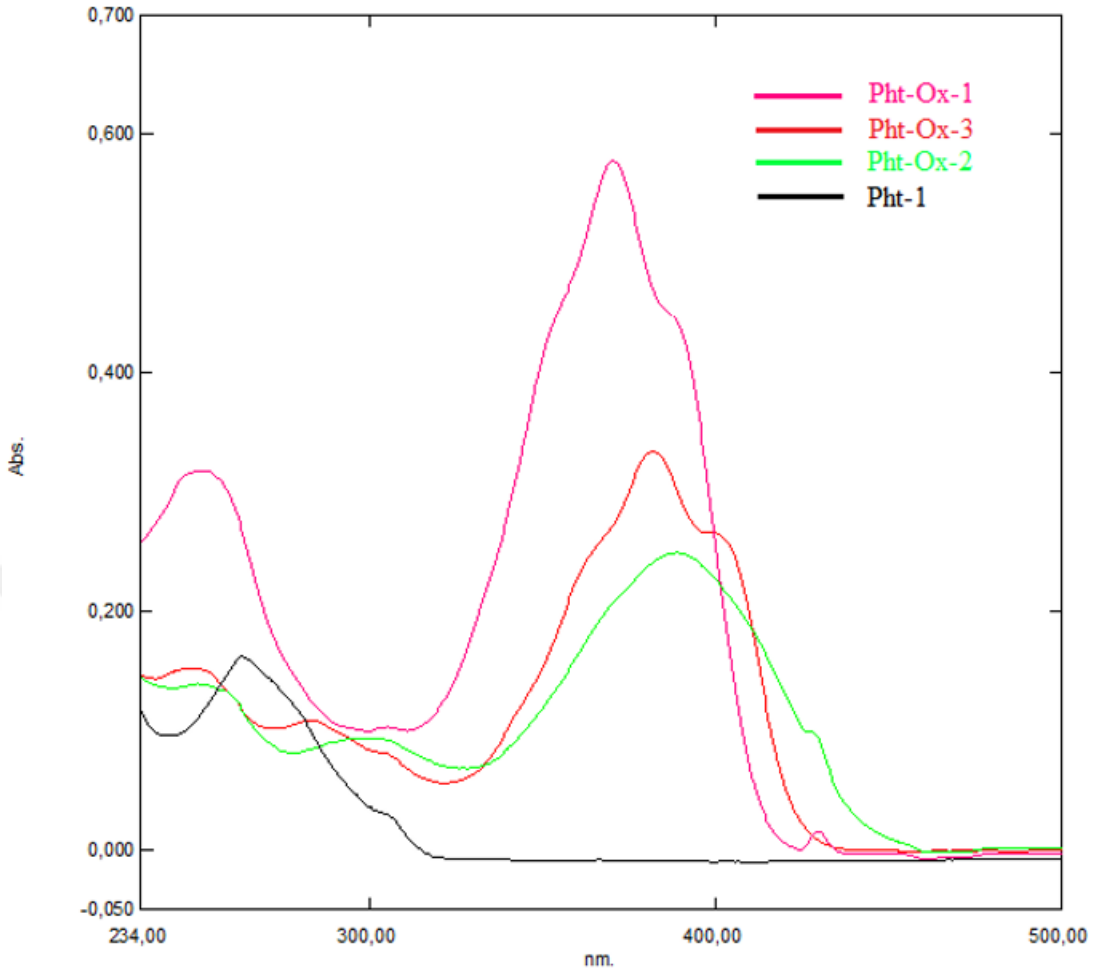


Şekil 3.58 Pht-Ox-6 FT-IR spektrumu

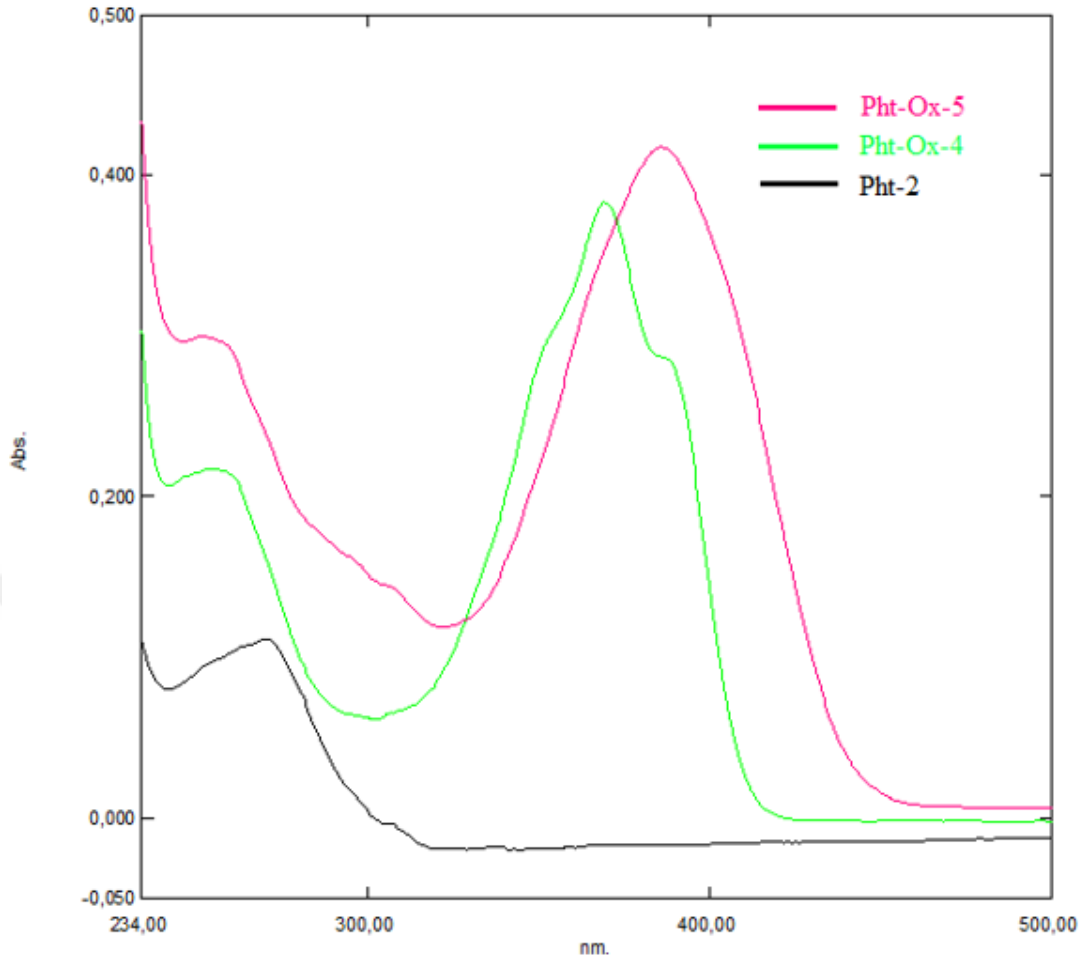
3.17 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon Spektrum Sonuçları

Tablo 3.1 Oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevlerinin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorbans, maksimum eksitasyon, maksimum emisyon, uyarılma dalga boyları, stokes kayması ve molar absorptivite katsayısı değerleri

Kod	Çözücü	λ^{ab}_{max}	$\log\varepsilon_{max}$	λ_{uyarma}	λ^{ex}_{max}	λ^{emis}_{max}	$\Delta\lambda$
Pht-Ox-1	DCM	370	4,7	370	367	426	56
	THF	370	4,6	365	377	425	55
	DMSO	375	4,6	365	374	434	59
Pht-Ox-2	DCM	388	4,5	390	392	513	125
	THF	388	3,7	390	394	502	114
	DMSO	396	4,4	375	396	592	196
Pht-Ox-3	DCM	381	4,6	365	381	442	61
	THF	380	4,6	370	379	441	61
	DMSO	385	4,5	370	382	436	51
Pht-Ox-4	DCM	370	4,8	365	365	423	53
	THF	371	4,8	365	368	428	57
	DMSO	375	4,7	370	375	433	58
Pht-Ox-5	DCM	386	4,7	386	393	508	122
	THF	388	4,9	388	405	501	113
	DMSO	395	4,9	395	395	583	188
Pht-Ox-6	DCM	381	5,2	381	360	440	59
	THF	380	5,1	380	378	439	59
	DMSO	385	5,0	385	384	447	62

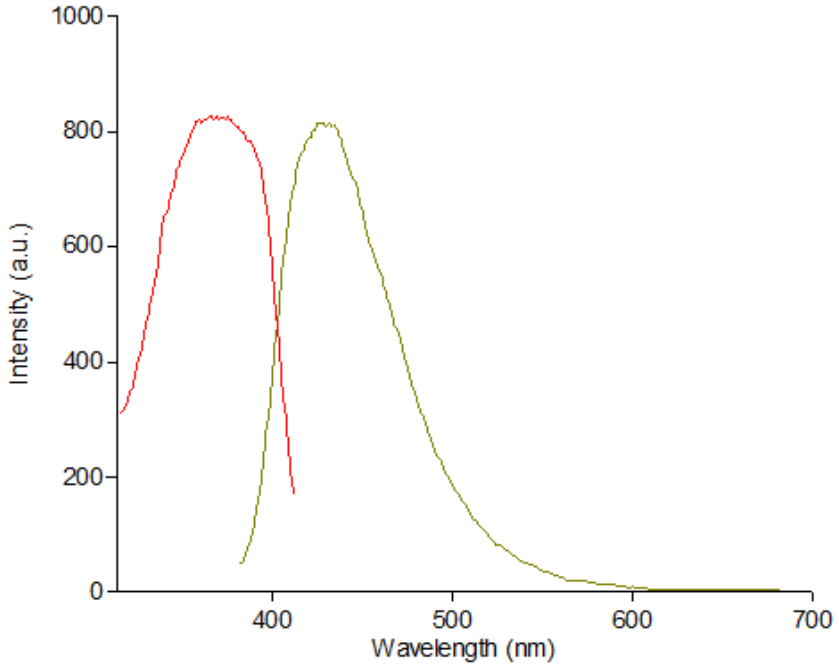


Şekil 3.59 Pht-1 ve oksazol-5-on grubu içeren monosübstitüe ftalonitrillerin absorpsiyon spektrumları

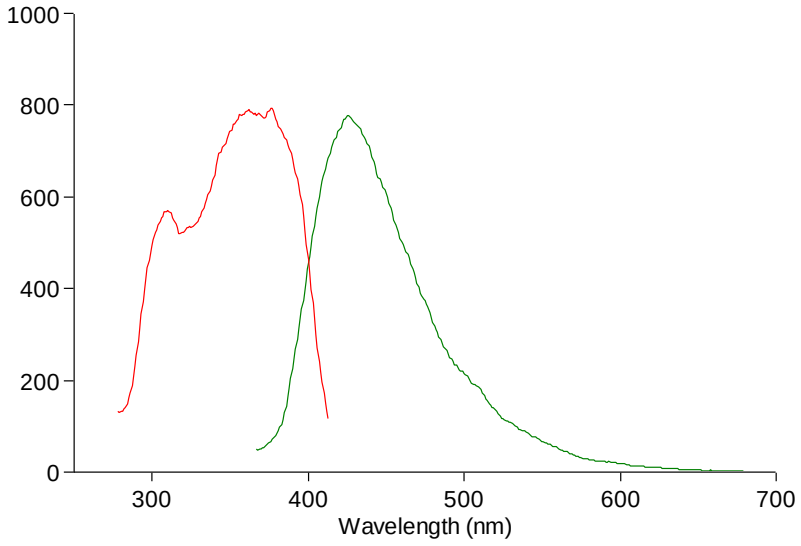


Şekil 3.60 Pht-2 ve oksazol-5-on grubu içeren disübstitüe ftalonitrillerin absorpsiyon spektrumları

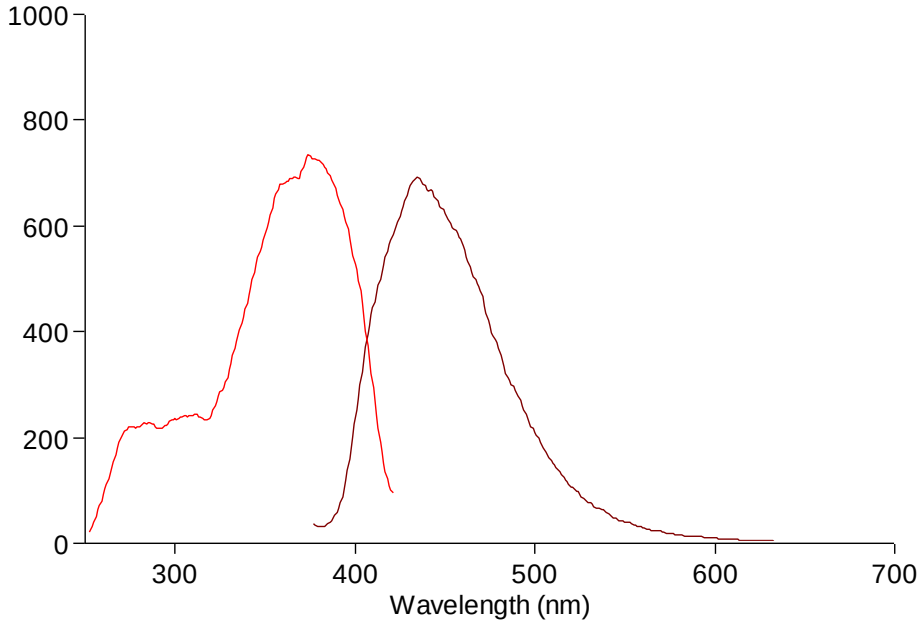
3.18 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin Eksitasyon Ve Emisyon Spektrum Sonuçları



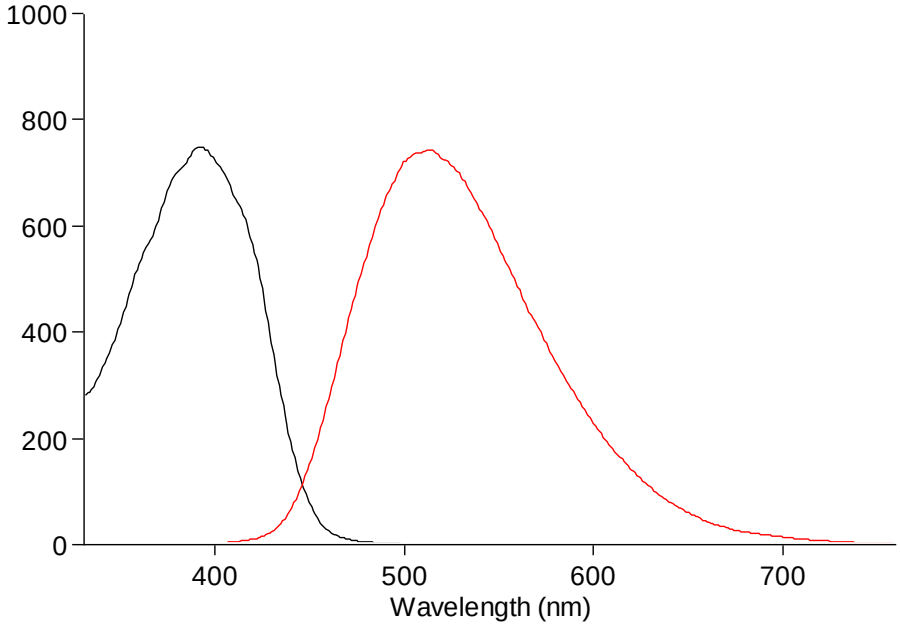
Şekil 3.61 Pht-Ox-1 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



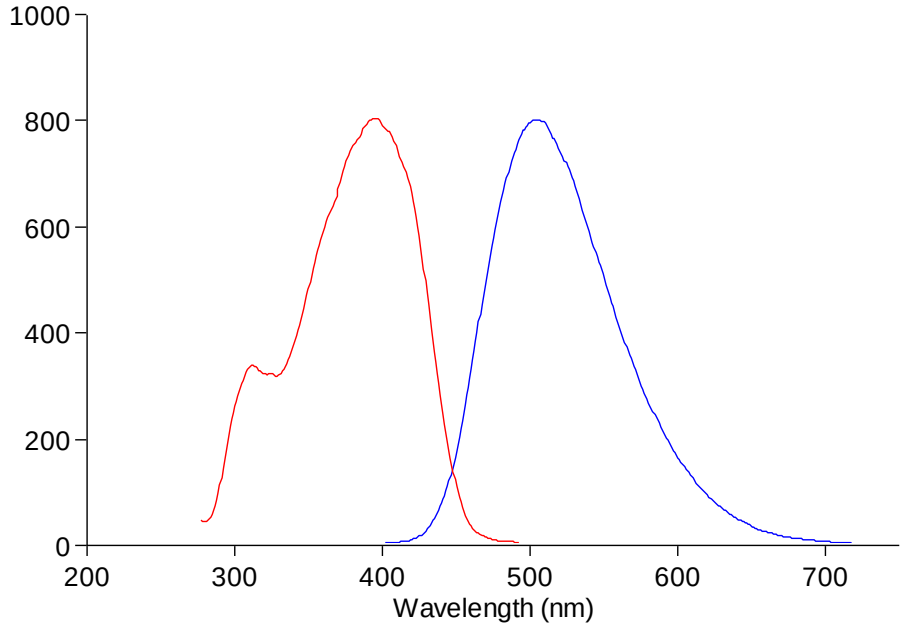
Şekil 3.62 Pht-Ox-1 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



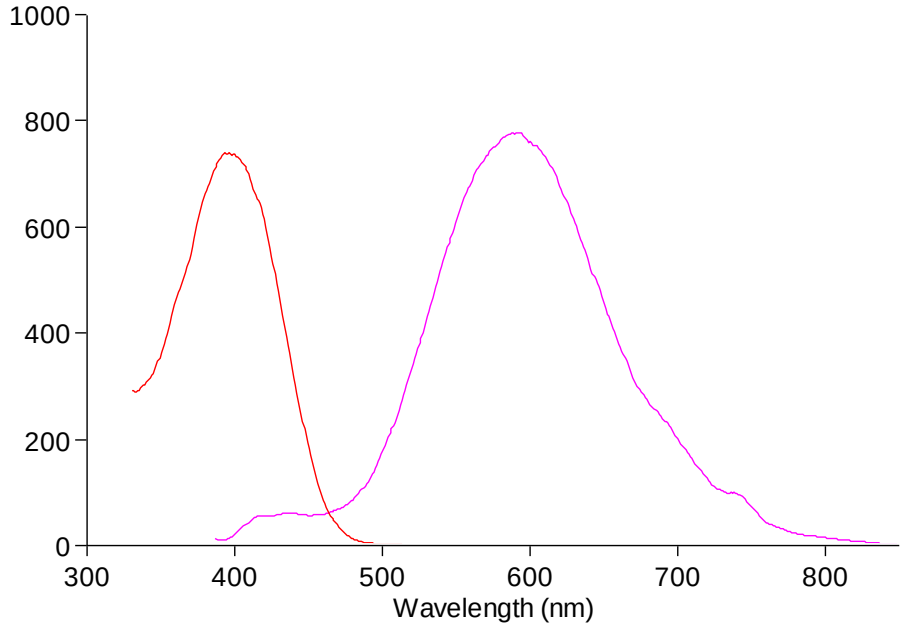
Şekil 3.63 Pht-Ox-1 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



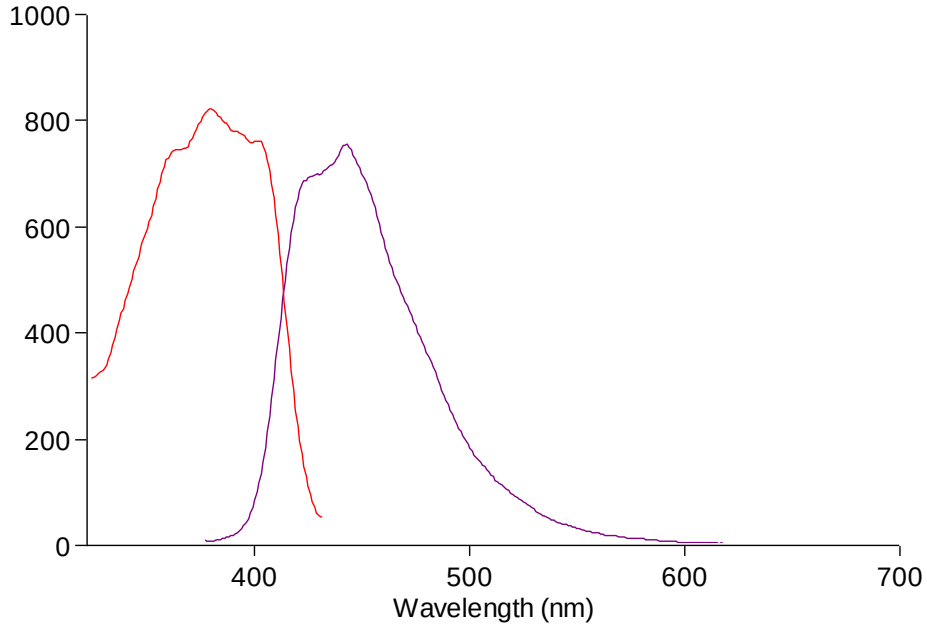
Şekil 3.64 Pht-Ox-2 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



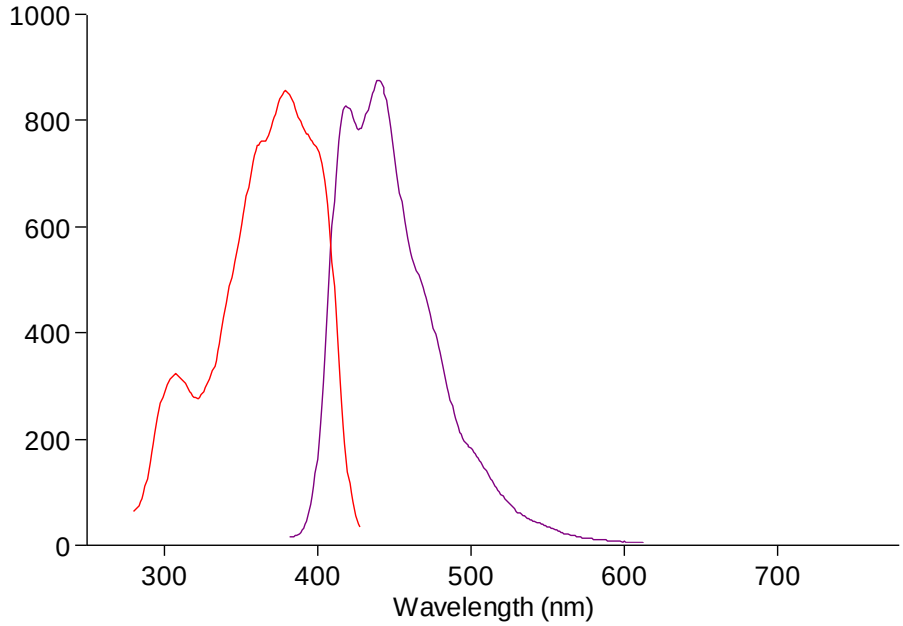
Şekil 3.65 Pht-Ox-2 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



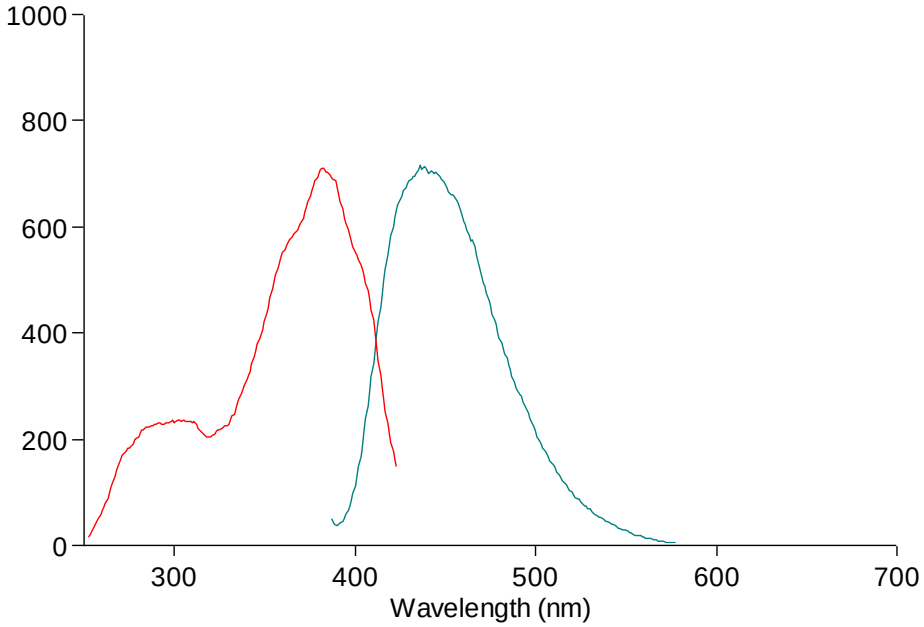
Şekil 3.66 Pht-Ox-2 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



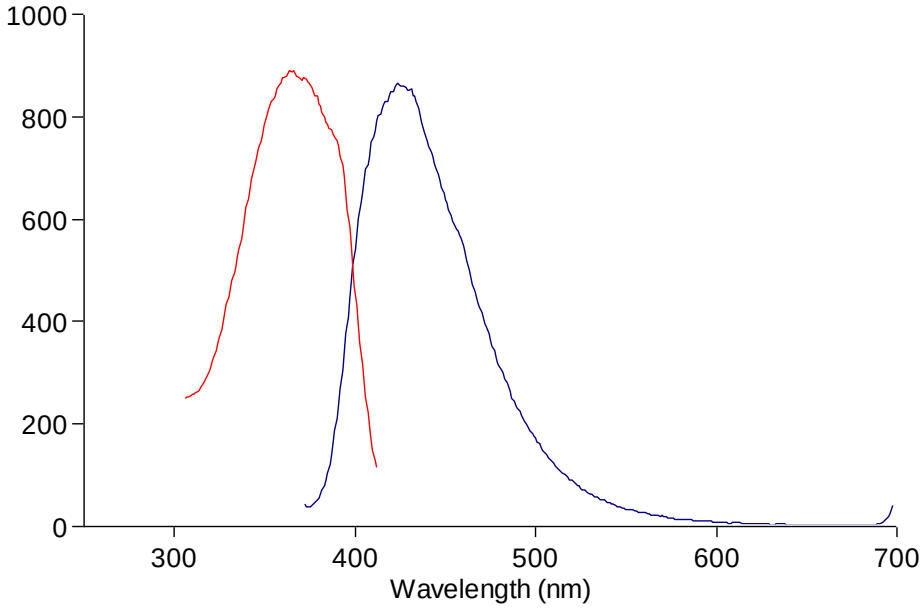
Şekil 3.67 Pht-Ox-3 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



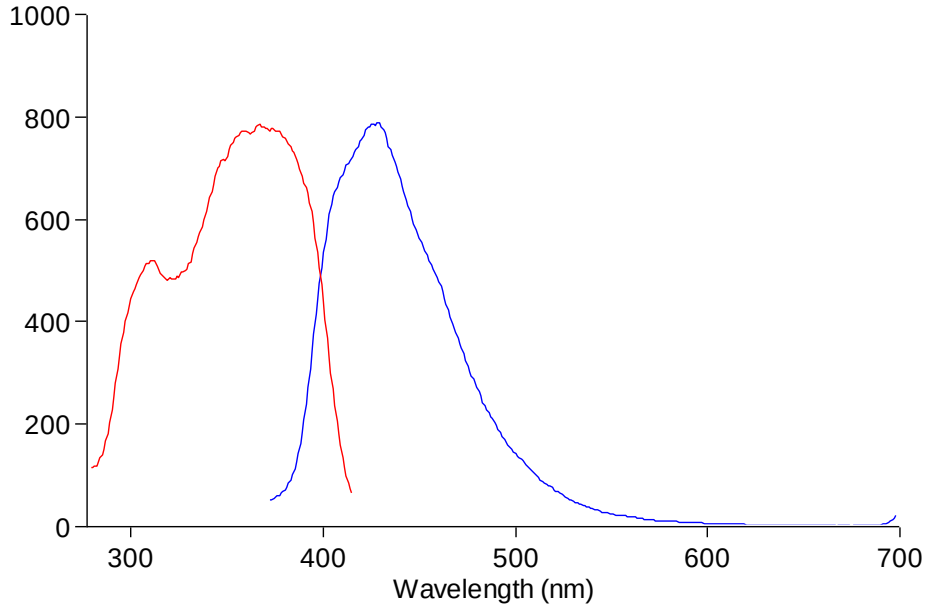
Şekil 3.68 Pht-Ox-3 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



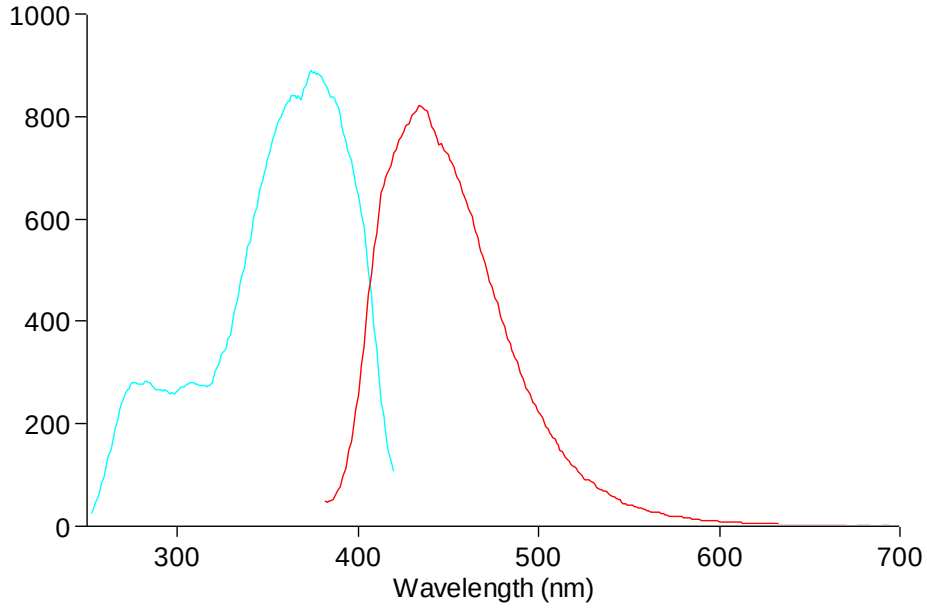
Şekil 3.69 Pht-Ox-3 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



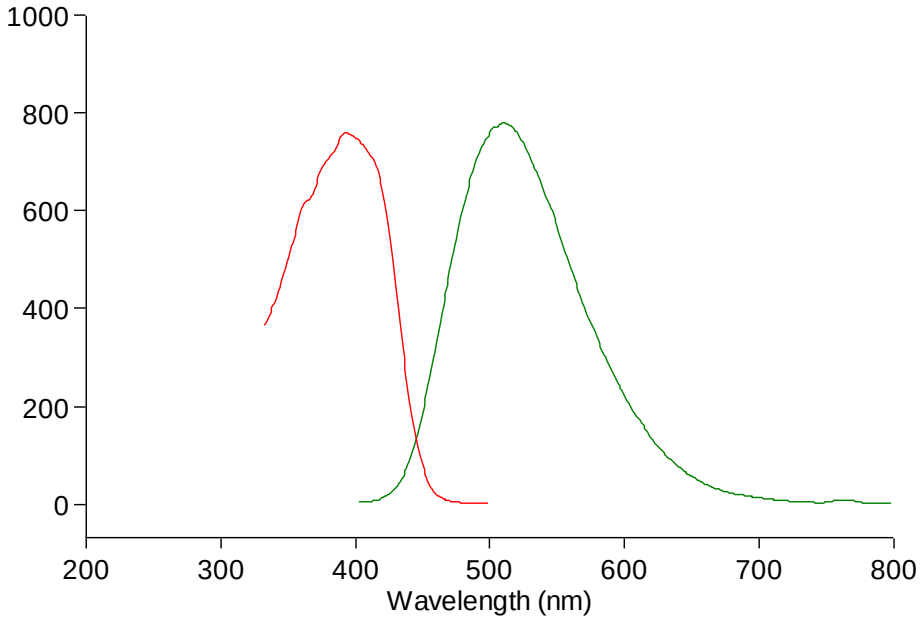
Şekil 3.70 Pht-Ox-4 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



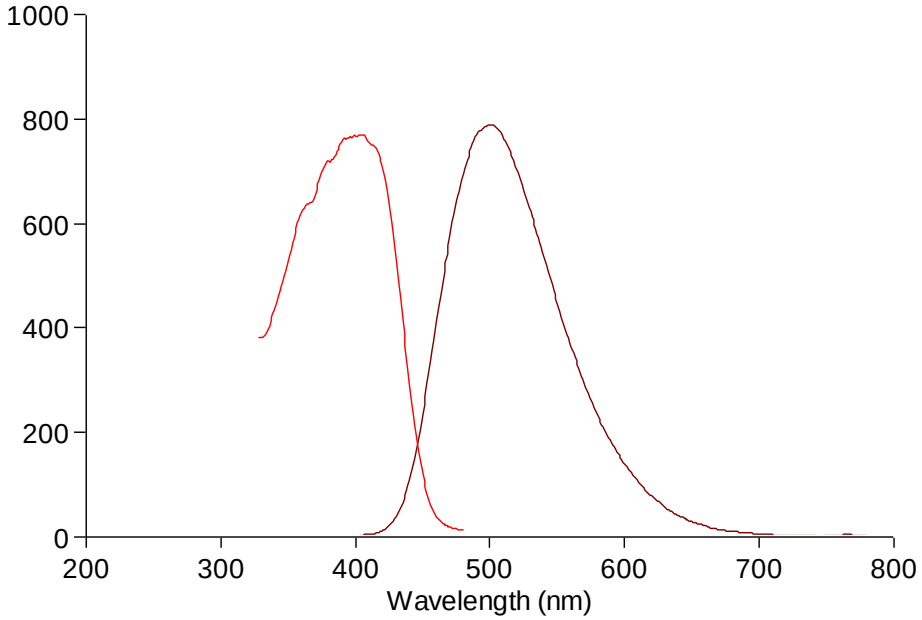
Şekil 3.71 Pht-Ox-4 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



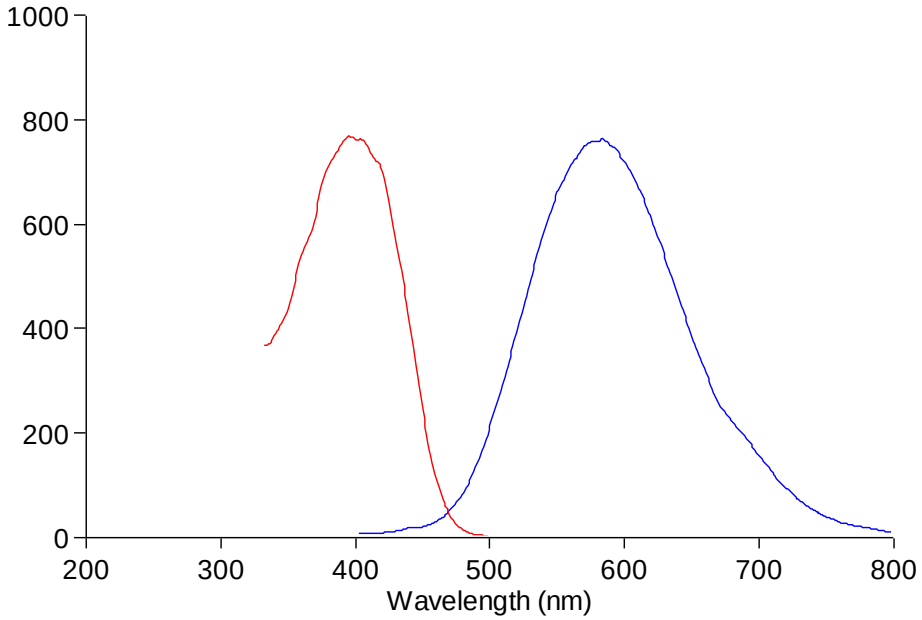
Şekil 3.72 Pht-Ox-4 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



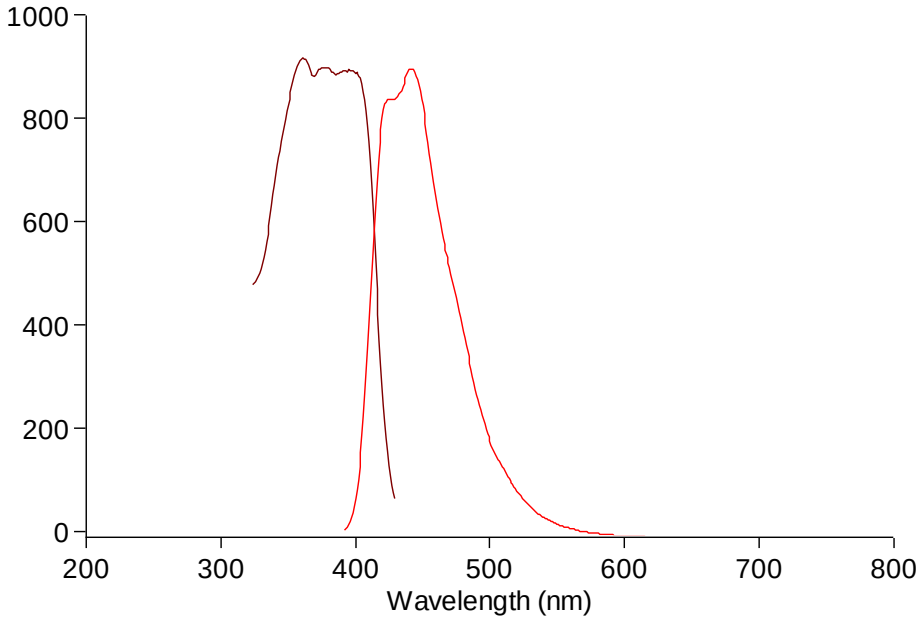
Şekil 3.73 Pht-Ox-5 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



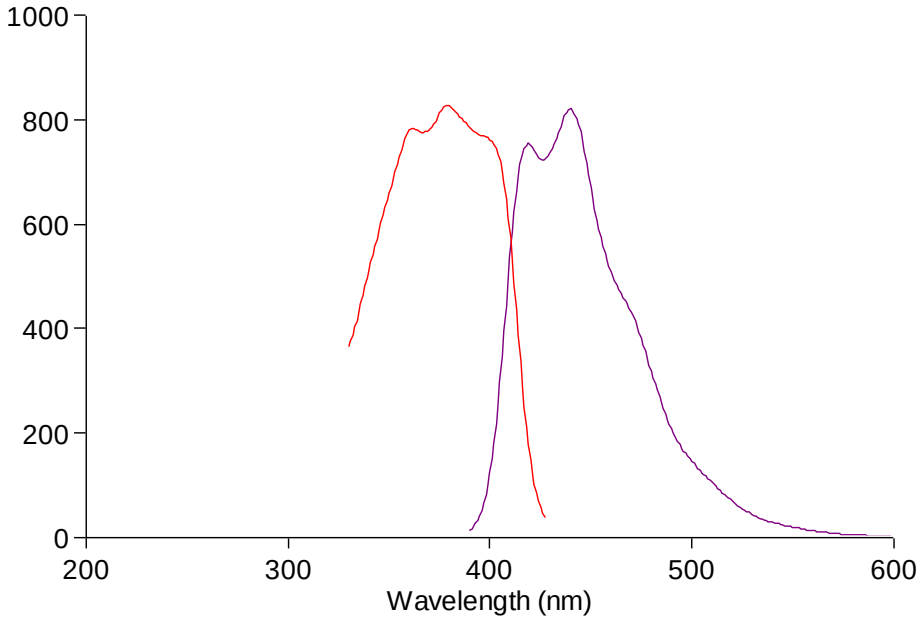
Şekil 3.74 Pht-Ox-5 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



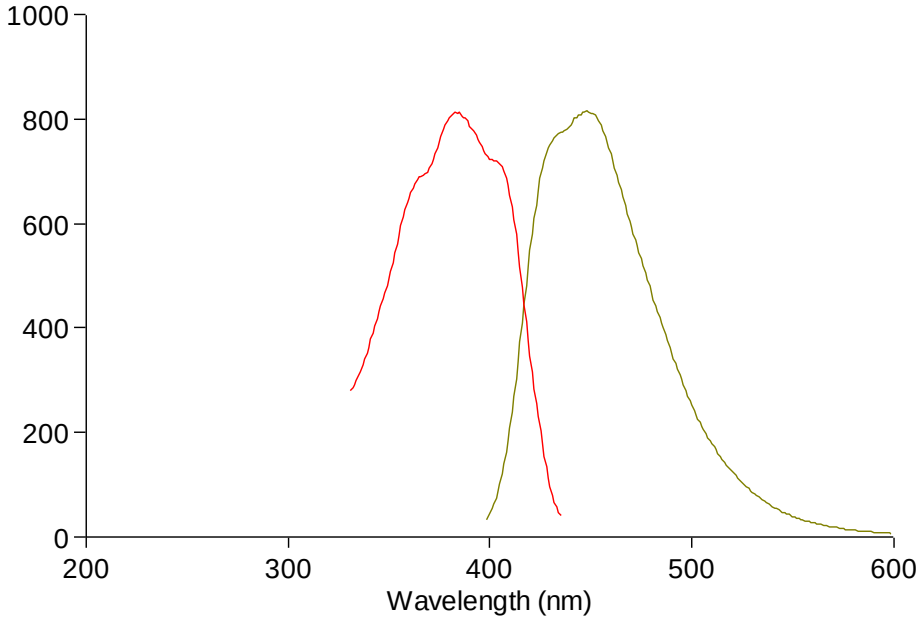
Şekil 3.75 Pht-Ox-5 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu



Şekil 3.76 Pht-Ox-6 DCM içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu

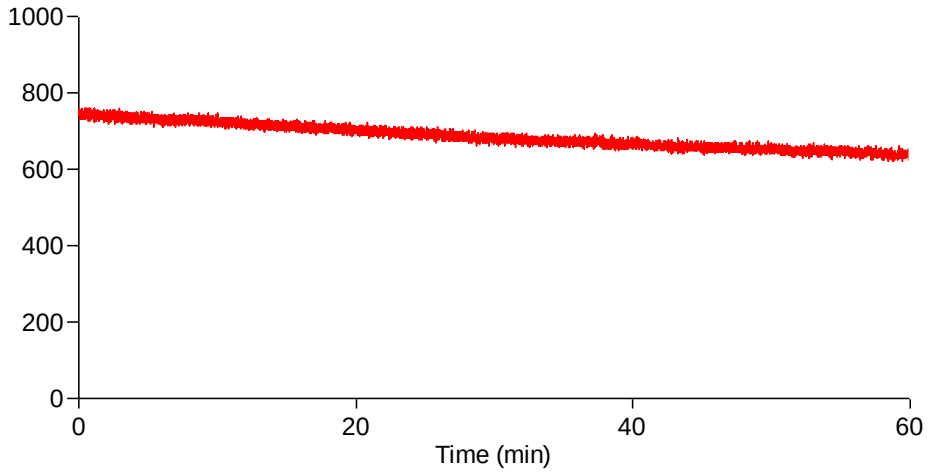


Şekil 3.77 Pht-Ox-6 THF içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu

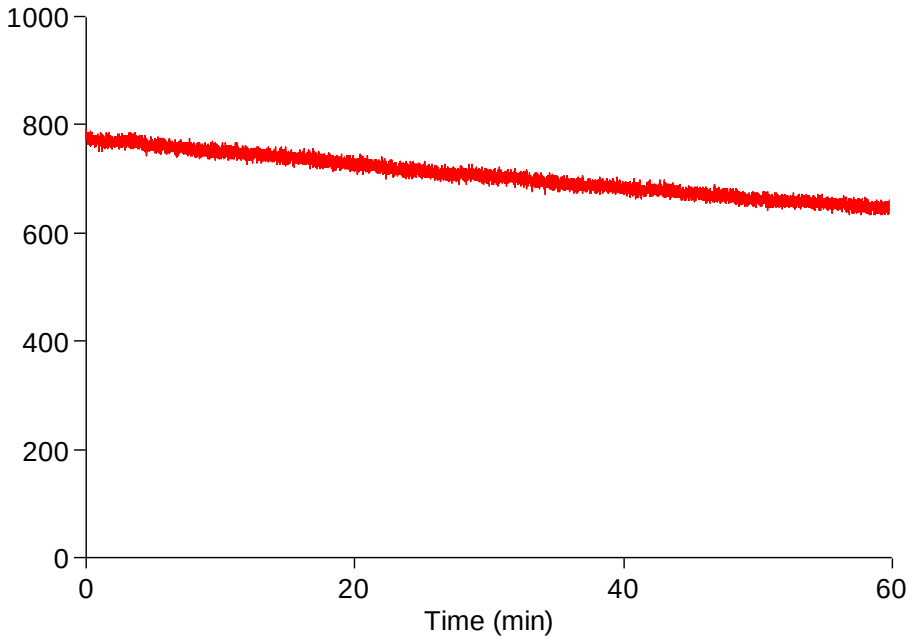


Şekil 3.78 Pht-Ox-6 DMSO içerisinde eksitasyon ve emisyon spektrumu

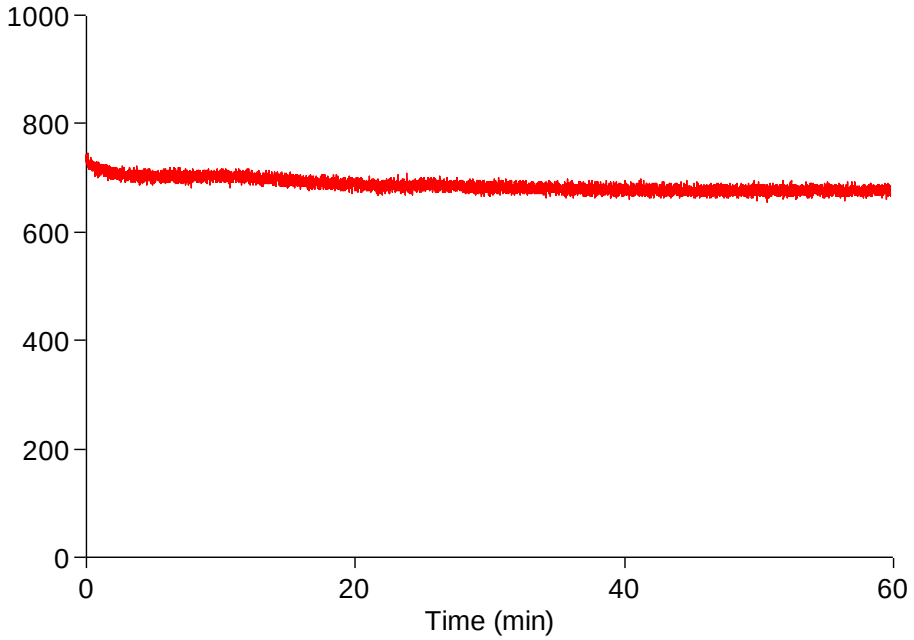
3.19 Oksazol-5-on Grubu İçeren Ftalonitril Türevlerinin Fotokararlılık Testi Sonuçları



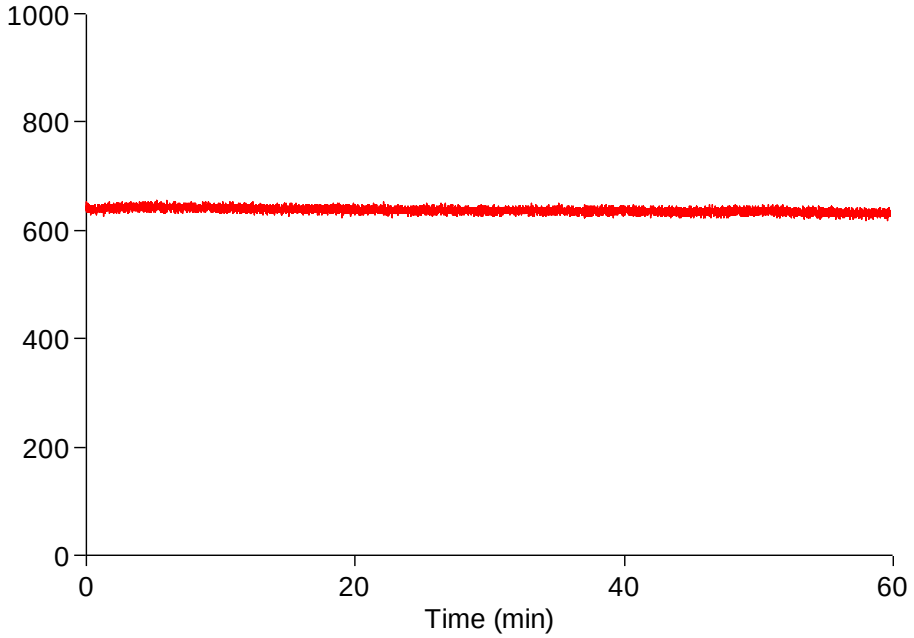
Şekil 3.79 Pht-Ox-1 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



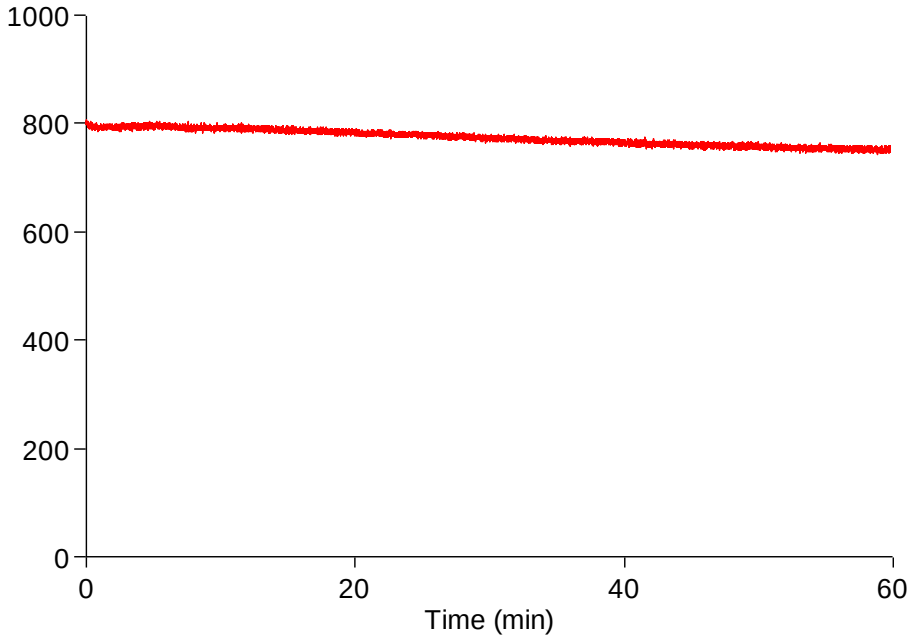
Şekil 3.80 Pht-Ox-1 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



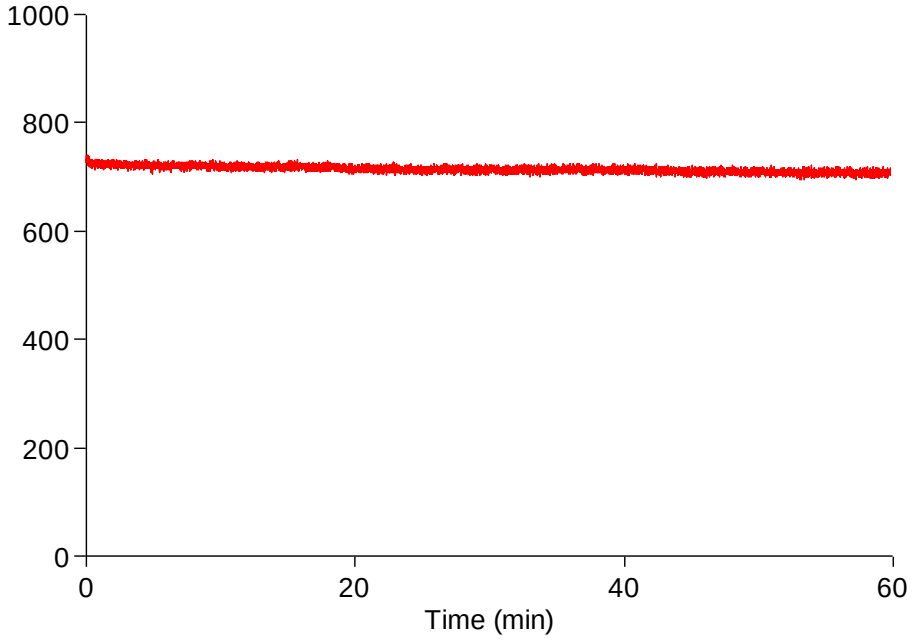
Şekil 3.81 Pht-Ox-1 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu



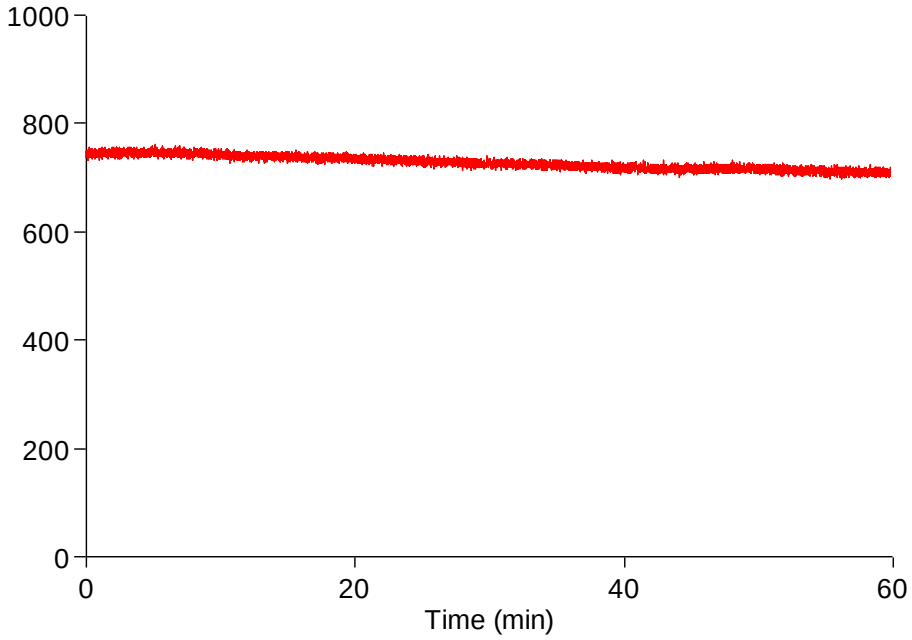
Şekil 3.82 Pht-Ox-2 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



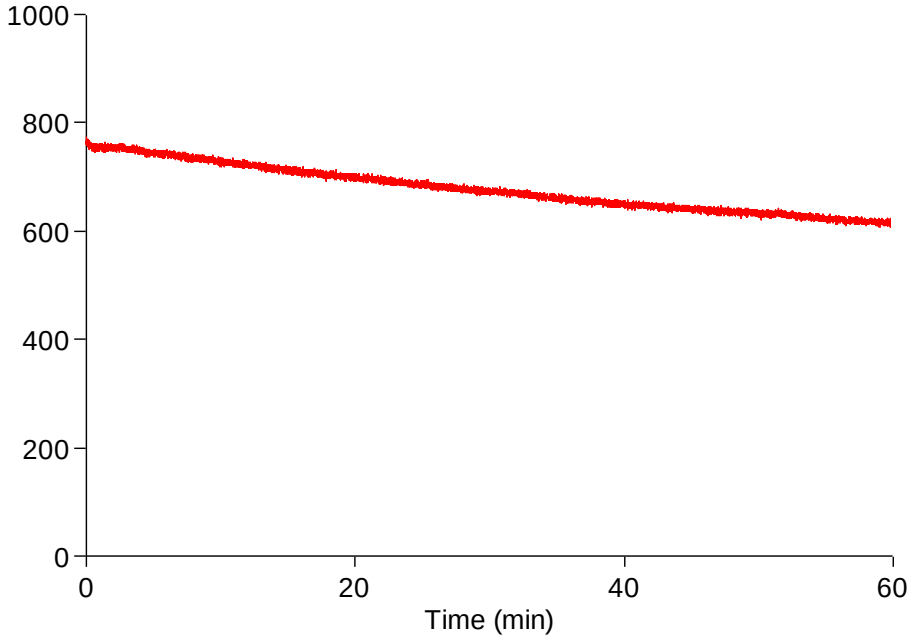
Şekil 3.83 Pht-Ox-2 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



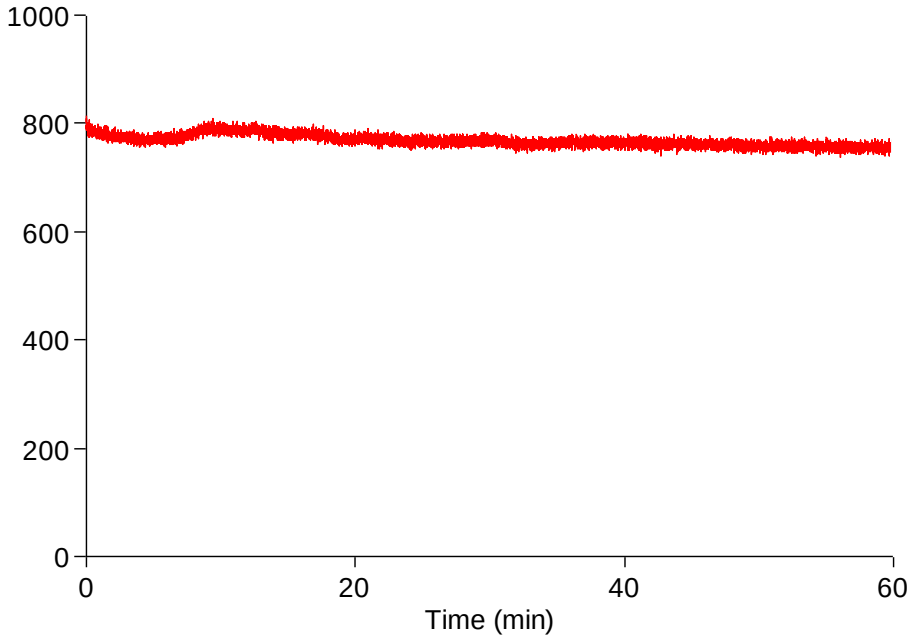
Şekil 3.84 Pht-Ox-2 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu



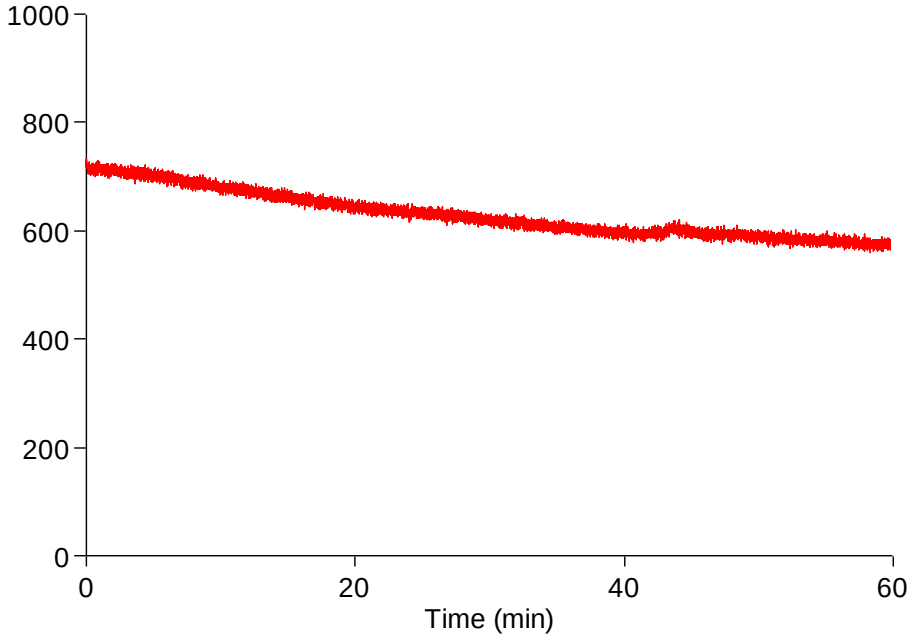
Şekil 3.85 Pht-Ox-3 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



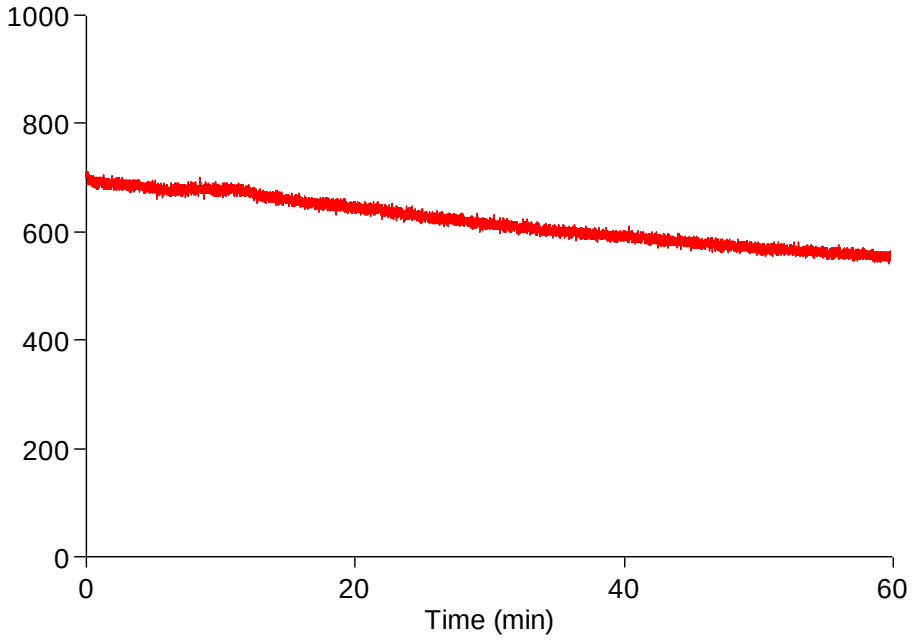
Şekil 3.86 Pht-Ox-3 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



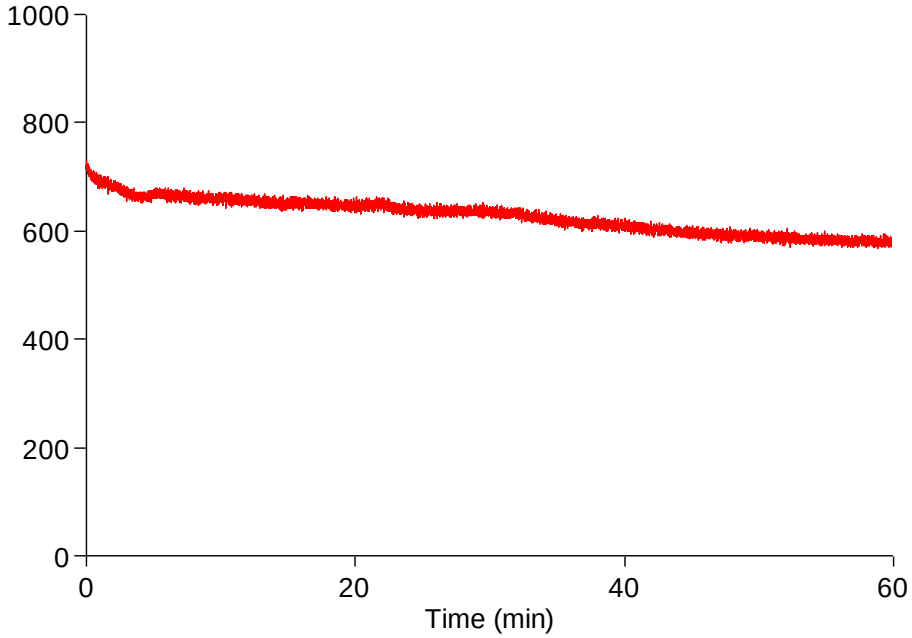
Şekil 3.87 Pht-Ox-3 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu



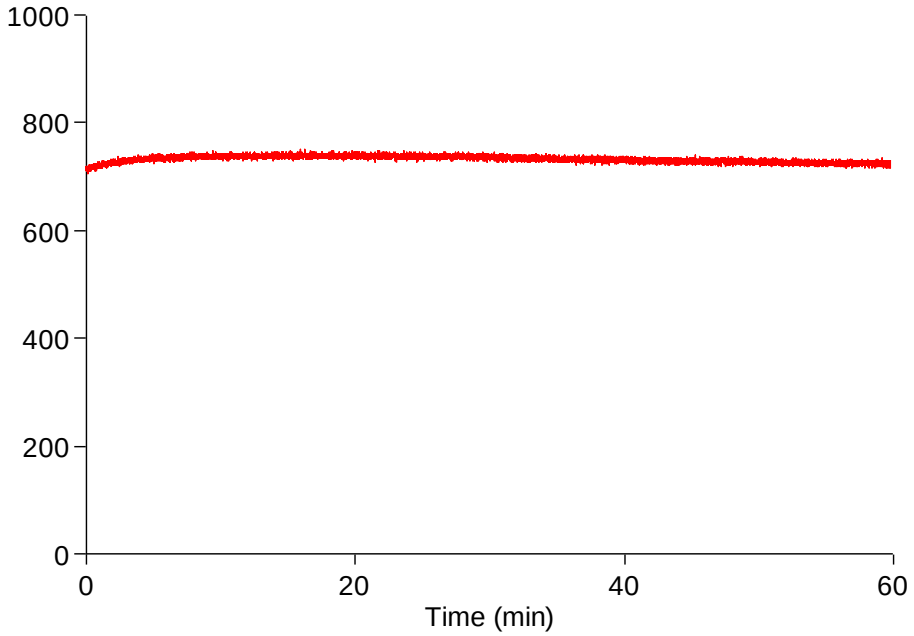
Şekil 3.88 Pht-Ox-4 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



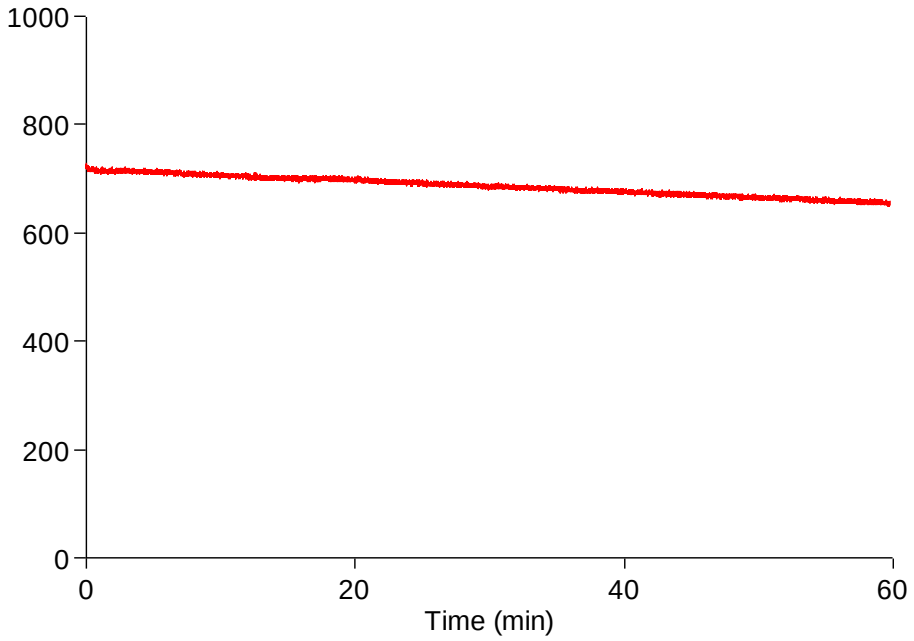
Şekil 3.89 Pht-Ox-4 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



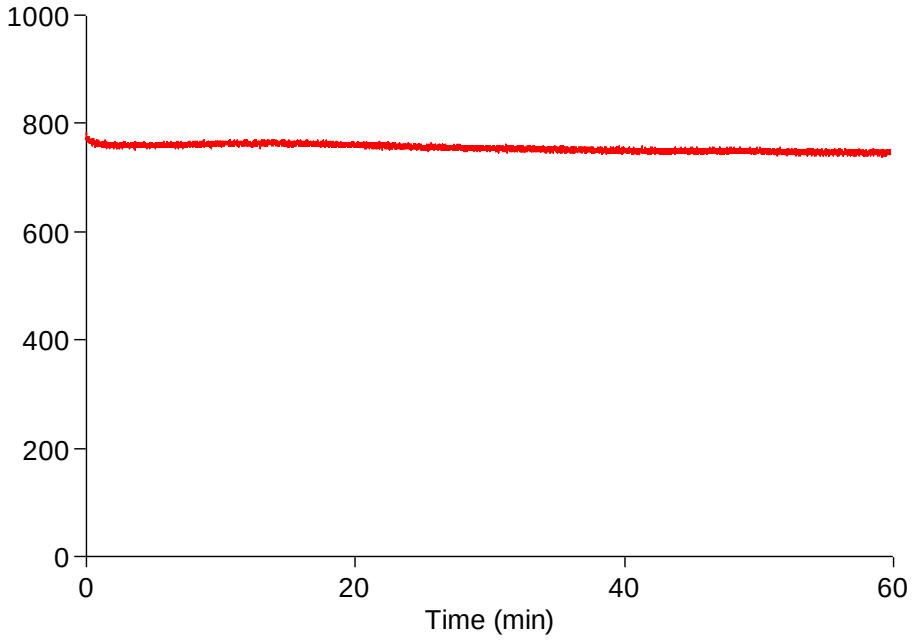
Şekil 3.90 Pht-Ox-4 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu



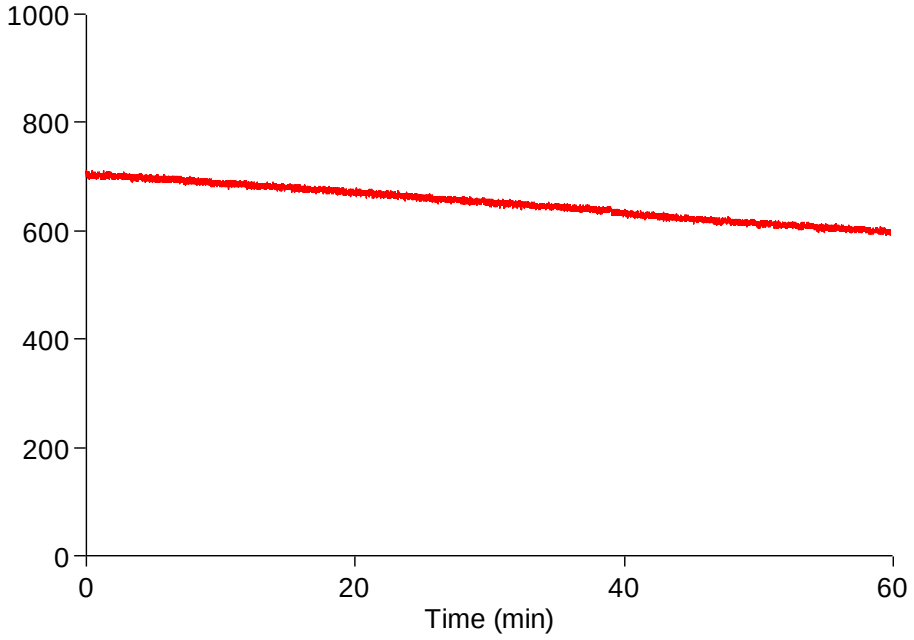
Şekil 3.91 Pht-Ox-5 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



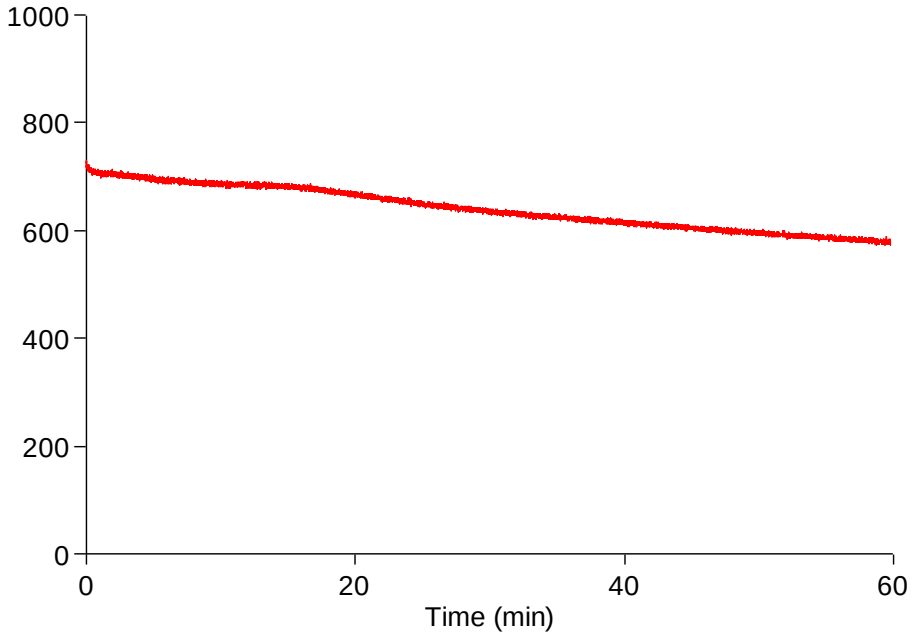
Şekil 3.92 Pht-Ox-5 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



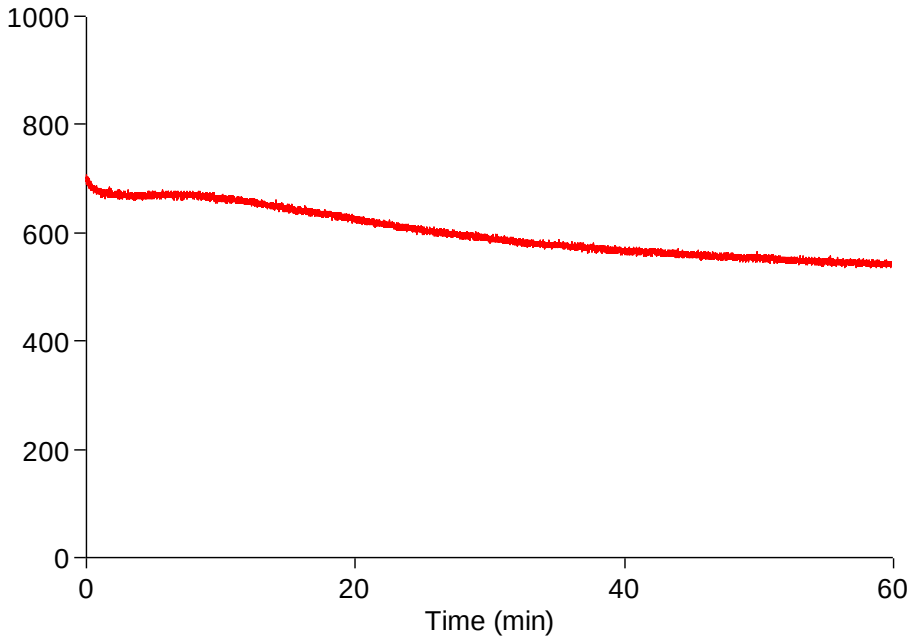
Şekil 3.93 Pht-Ox-5 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.94 Pht-Ox-6 DCM içerisinde fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.95 Pht-Ox-6 THF içerisinde fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.96 Pht-Ox-6 DMSO içerisinde fotokararlılık test sonucu

BÖLÜM 4
TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında ileri türevlendirmelerde öncü molekül olarak kullanılabilecek ve biyolojik aktivite gösterebilecek farklı konumlarda sübstitüent içeren mono ve bis ftalonitril türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ftalonitriller, sadece sentetik kimyada önemli ara maddeler veya öncüler değil, aynı zamanda hem biyolojik öneme sahip ftalosiyanin türevleri için başlangıç ürünlerini oluşturması, hem de endüstriyel kullanım için malzeme tasarımında potansiyel kullanımları nedeniyle de dikkat çekmektedirler.

Tez kapsamında, iki farklı başlangıç ftalonitril türevinden yola çıkılarak mono ve diftalonitrillerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İleriye yönelik çalışmalarda, sentezlenen monoftalonitriller, tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin öncü moleküllerini oluştururken, diftalosiyaninler ise okta sübstitüe ftalosyaninlerin öncü moleküllerini oluşturabileceklerdir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen mono ve diftalonitril türevleri ayrıca içerdikleri sübstitüent türü açısından iki kısma ayrılmıştır. İlk kısımda tetraetilenglikol sübstitüenti içeren ftalonitril türevleri, ikinci kısımda ise oksazol-5-on grubu içeren ftalonitril türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezlerde kullanılan çıkış maddeleri ve elde edilen tüm ürünler tezin materyal ve yöntem kısmında verilmiştir. Tetraetilenglikol sübstitüenti içeren ftalonitril türevlerinin genel sentez şeması Şekil 2.1 ve 2.7'de gösterilmiştir. Bu grubun sentezlenmesinin amacı, ileriye yönelik çalışmalarda, uçta bulunan iyot grupları üzerinden nükleofilik yer değiştirme gibi tepkimelerle farklı grupların bağlanmasına öncü moleküller oluşturmaktır. Bu kısım üzerinden, gerek biyolojik öneme sahip olan farklı gruplar bağlanarak, gerekse polimerleşebilecek farklı gruplar bağlanarak birçok yeni sınıf moleküllerin sentezi gerçekleştirilebilir. Bu grupta tetraetilen sübstitüentinin seçilmesinin iki nedeni vardır. Birincisi ftalonitril türevlerinin biyolojik ortamlardaki çözünürlüğünün arttırılmasıdır. İkincisi ise ileriki çalışmalarda sentezlenecek ftalosiyanin türevlerinde oluşabilecek agregasyonun önlenmesidir. Bu kısımda öncelikle 4-nitroftalonitril (Şekil 2.2 ve 3.1) ve 4,5- dikloroftalonitril yapılarının

sentezleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8 ve 3.18). Daha sonra bu başlangıç ftalonitrillerinin 3-hidroksi merkaptofenol ile tepkimeye girmesi ile ilk aşama mono ve di ftalonitril türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.3, 2.9, 3.2 ve 3.19). Burada merkaptofenol grubunun seçilmesinin nedeni, ileri çalışmalarda yapıda kükürt grubunun bulunması ile biyolojik ortamlarda uyumluluk sağlanabilmesidir, ayrıca kükürt grubu ağır atom etkisi yaratabileceğinden singlet oksijen verimliliğinin arttırılmasında olumlu etki yaratması beklenmektedir. Sonraki aşamada ise, sırasıyla tetraetilenglikol ditosilat (Şekil 2.4 ve 3.6) ve tetraetilenglikol diiyodo yapıları sentezlenmiştir (Şekil 2.5 ve 3.10). Son olarak tetraetilen glikol diiyodo yapılarının, mono ve diftalonitril molekülleri üzerindeki hidroksil grupları üzerinden vermiş olduğu yer değiştirme tepkimeleri ile ilk kısma ait hedef ftalonitril türevlerinin sentezi tamamlanmıştır (Şekil 2.6, 2.10, 3.14 ve 3.23).

Elde edilen türevlerin saflandırma işlemleri kolon kromatografisi tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen başlangıçların ve hedef ürünlerinin yapı analiz çalışmaları, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MALDI-MS spektroskopik yöntemleri ile yapılarak, sırasıyla sonuçlar kısmında verilmiştir (Şekil 3.3 ile 3.26 aralığı). FT-IR spektrumları incelendiğinde, tüm nitril türevleri için karakteristik olarak, 2227-2234 cm^{-1} aralığında -CN gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Tetraetilen sübstitüentlerinin bağlanması ile de, 3000 cm^{-1}'in altında alifatik bölgede –CH gerilme titreşimleri, 2923-2853 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. PN-monoTEG-I türevinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, alifatik bölge protonlarının yapıyla uyum sağladığı görülmektedir (Şekil 3.16). Aromatik bölge protonları incelendiğinde ise 7.61-7.08 ppm arasındaki pikler, genişletilmiş spektrumlar üzerinde ayrıntılı olarak aydınlatılabilmektedir. Ancak, PN-diTEG-I için elde edilen ^{1}H NMR spektrumu, tetraetilenglikol gruplarının artması ile karmaşık hale gelmiş ve ayrıntılı analizi gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte her iki türev, PN-monoTEG-I ve PN-diTEG-I için alınan ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen verilerle, yapılardaki karbon sayısı birbiri ile uyumludur. Dithranol (DIT) matrix sisteminde elde edilen MALDI-MS spektrumu da PN-monoTEG-I yapısını doğrulamaktadır. PN-diTEG-I e ait MALDI-MS spektrumu incelendiğinde ise, küçük şiddette moleküler iyon piki gözlenmektedir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise, biyolojik aktivite gösterebilecek oksazol-5-on grupları içeren ftalonitril türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez planının ilk aşamasında başlangıç molekülleri olarak tek ve iki aldehit fonksiyonel ucu içeren iki farklı ftalonitril türevi Pht-1 (Şekil 2.12 ve 3.27) ile Pht-2 (Şekil 2.18 ve 3.44) sentezlenmiştir ve yapısal aydınlatmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.29,3.30, 3.40 ve 3.47). Bu yapılar üzerinden türevlendirme yapılarak elektron verici/çekici gruplar bulunduran ve oksazol-5-on grubu içeren altı farklı ftalonitril türevi (Pht-Ox-1, Pht-Ox-2, Pht-Ox-3, Pht-Ox-4, Pht-Ox-5 ve Pht-Ox-6) elde edilmiştir (Şekil 2.11, 2.17, 3.31, 3.36, 3.39, 3.48, 3.53 ve 3.57). Tüm oksazol-5-on türevlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç aldehit grupları için sırasıyla, 1692 ve 1689 cm^{-1} de gözlenen - $C=O_{ger}$ titreşim dalga sayısının kaybolduğu ve beklenildiği gibi oluşan oksazol-5-on halkasındaki karbonil titreşim dalga sayısının, 1795-1782cm^{-1}'de olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.28, 3.32, 3.37, 3.40, 3.45, 3.49, 3.54 ve 3.58). Pht-Ox-1, Pht-Ox-3, Pht-Ox-4, Pht-Ox-5 türevlerine ait ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde, aromatik bölgenin yakınlaştırılarak yapılan ayrıntılı analizi sonucu elde edilen verilerin yapılarla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 3.33, 3.41, 3.50 ve 3.55). Yine aynı yapılara ait ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler ile yapılardaki karbon sayısı birbiri ile uyumludur (Şekil 3.34, 3.42, 3.51 ve 3.56). Ancak, Pht-Ox-2 ve Pht-Ox-6 türevinde meydana gelen çözünme problemi nedeni ile, tüm çözücü sistemleri ile çalışılmasına rağmen alınan NMR spektrumlarında hiçbir şekilde pikler gözlenememiştir. Yapılara ait MALDI-MS spektrumları incelendiğinde ise sırasıyla mono oksazol-5-on türevleri, Pht-Ox-1, Pht-Ox-2 ve Pht-Ox-3 için moleküler iyon pikleri veya sodyum ve potasyum tutmuş halleri gözlenebilmiştir (Şekil 3.35, 3.38 ve 3.43). İki taraflı oksazol-5-on türevleri için ise yapıda daha çok parçalanmaların olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.52).

İkinci kısımda sentezlenen ftalonitrillerde, oksazol-5-on grubunun bağlanması ile oluşan yeni kromofor sistemin, absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyları üzerindeki olumlu/olumsuz etkisinin incelenebilmesi için farklı polaritedeki üç çözücü DCM, THF ve DMSO içerisinde UV-Vis Absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmış ve tüm spektrumlara ait sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir (Tablo 3.1). Mono ve di oksazol-5-on türevleri için alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde,

oksazol-5-on gruplarının bağlanması ile beklenildiği gibi aldehit grubu içeren başlangıç türevlerine göre yaklaşık 100 nm civarında kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 3.59-3.60). Ancak literatürde yer alan benzer oksazol-5-on yapıları ile kıyaslandığında, yapılarda bulunan nitril grubunun elektron çekici etkisi nedeni ile 15-20 nm'lik kırmızıya kaymalar gözlenmektedir. Her bir yapı için beklenen en yüksek değer çözünürlüğün daha iyi olması nedeni ile DMSO'da elde edilmiştir. Tüm türevler incelendiğinde nitro grubu içeren türevlerde konjuge sistemin uzamasının etkisi ile en yüksek dalga boyu kayması yaklaşık 20-25 nm olarak gözlenmiştir. Emisyon ve eksitasyon spektrumları incelediğinde ise, tüm türevlerde yaklaşık 50-60 nm civarında Stokes kayması gözlenirken, nitro türevlerinde bu fark 100 nm'nin üstüne çıkmakta, hatta DMSO çözücü sisteminde 200 nm'ya yaklaşmaktadır (Şekil 3.61 ile Şekil 3.78 aralığı). Sentezlenen türevlerde dalga boyu kaymasının 100 nm nin üzerine çıkması nitro gruplarını içeren bu moleküllerde konjuge π sistemine ek olarak güçlü donör-akseptör özelliği kazandırdığı görülmektedir. Bu sonuç moleküllerin sensör çalışmalarında kullanılabilecek aday moleküller olarak ileriye yönelik çalışmalarda önem arz etmekte ve umut vadetmektedir. Tüm yapıların sabit absorpsiyon dalga boyunda 1 saat süre ile ışığa maruz bırakılarak yapılan fotokararlılık testleri sonuçları kayda değer bir ölçüde moleküllerin foto kararlı olduğunu göstermektedir (Şekil 3.79 ile Şekil 3.96 aralığı).

Sonuç olarak, bu tez kapsamında iki farklı grup altında toplamda 8 adet final mono ve di ftalonitril türevleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen bu moleküller, ileriye yönelik yapılabilecek uygulama çalışmalarına ve ftalosiyanin moleküllerinin sentezinde kullanılmak üzere öncü molekül olmaları nedeni ile önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Albelwi, F. F., Al-anazi, M., Naqvi, A., Hritani, Z. M., Okasha, R. M., Afifi, T. H. vd. (2021). Novel oxazolones incorporated azo dye: Design, synthesis photophysical-DFT aspects and antimicrobial assessments with In-silico and In-vitro surveys. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, *7*, 100032.

Aranyos, V., Castano, A. M. ve Grennberg, H. (1999). An application of the stille coupling for the preparation of arylated phthalonitriles and phthalocyanines. *Acta Chemica Scandinavica*, *53*, 714-720.

Barrett, A. G., Hanson, G. R., White, A. J., Williams, D. J. ve Micallef, A. S. (2007). Synthesis of nitroxide-functionalized phthalocyanines. *Tetrahedron*, *63*(24), 5244-5250.

Bergmann, M. ve Stern, F. (1926). ber Dehydrierung von Aminos uren. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, *448*(1), 20-31.

Bunin, D. A., Martynov, A. G., Safonova, E. A., Tsivadze, A. Y. ve Gorbunova, Y. G. (2022). Robust route toward cationic phthalocyanines through reductive amination. *Dyes and Pigments*, *207*, 110768.

Burmester, C. ve Faust, R. (2008). A reliable route to 1, 2-diamino-4, 5-phthalodinitrile. *Synthesis*, *2008*(08), 1179-1181.

Cabezón, B., Quesada, E., Esperanza, S. ve Torres, T. (2000). Synthesis of crowned triazolephthalocyanines. *European Journal of Organic Chemistry*, *2000*(15), 2767-2775.

Carter, H. E. (2004). Azlactones. *Organic Reactions*, *3*, 198-239.

Cleary, T., Brice, J., Kennedy, N. ve Chavez, F. (2010). One-pot process to Z-α-benzoylamino-acrylic acid methyl esters via potassium phosphate-catalyzed Erlenmeyer reaction. *Tetrahedron letters*, *51*(4), 625-628.

Conway, P. A., Devine, K. ve Paradisi, F. (2009). A simple and efficient method for the synthesis of Erlenmeyer azlactones. *Tetrahedron*, *65*(15), 2935-2938.

Drager, A. S. ve O'Brien, D. F. (2000). Novel synthesis of liquid crystalline phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, *65*(7), 2257-2260.

Ellis, G. P. ve Romney-Alexander, T. M. (1987). Cyanation of aromatic halides. *Chemical Reviews*, *87*(4), 779-794.

Ermeydan, M. A., Dumoulin, F., Basova, T. V., Bouchu, D., Gürek, A. G., Ahsen, V. vd. (2010). Amphiphilic carbohydrate–phthalocyanine conjugates obtained by glycosylation or by azide–alkyne click reaction. *New Journal of Chemistry*, *34*(6), 1153-1162.

Fairfull-Smith, K. E., Brackmann, F. ve Bottle, S. E. (2009). The Synthesis of Novel Isoindoline Nitroxides Bearing Water-Solubilising Functionality.

Han, Y., Tang, D. H., Wang, G. X., Sun, Y. N., Guo, Y., Zhou, H. vd. (2020). Phthalonitrile resins derived from vanillin: Synthesis, curing behavior, and thermal properties. *Chinese Journal of Polymer Science*, *38*(1), 72-83.

Haneen, D. S., Abou-Elmagd, W. S. ve Youssef, A. S. (2021). 5 (4 H)-oxazolones: Synthesis and biological activities. *Synthetic Communications*, *51*(2), 215-233.

Harmandar, K., Saglam, M. F., Sengul, I. F., Ekineker, G., Balcik-Ercin, P., Göksel, M. vd. (2021). Novel triazole containing zinc (II) phthalocyanine Schiff bases: Determination of photophysical and photochemical properties for photodynamic cancer therapy. *Inorganica Chimica Acta*, *519*, 120286.

Hasan, M. ve Shalaby, M. (2016). Synthesis, click reaction, molecular structure, spectroscopic and DFT computational studies on 3-(2, 6-bis (trifluoromethyl) phenoxy)-6-(prop-2-yn-1-yloxy) phthalonitrile. *Journal of Molecular Structure*, *1113*, 88-98.

Hopff, H. ve Gallegra, P. (1968). Über siliciumaromatische Verbindungen I. Trimethylsilylphtalsäuren und davon abgeleitete Farbstoffe. *Helvetica Chimica Acta*, *51*(2), 253-260.

Iqbal, Z., Lyubimtsev, A. ve Hanack, M. (2008). Synthesis of phthalonitriles using a palladium catalyst. *Synlett*, *2008*(15), 2287-2290.

Ishizuka, T., Ishibuchi, S. ve Kunieda, T. (1993). Chiral synthons for 2-amino alcohols. Facile preparation of optically active amino hydroxy acids of biological interest. *Tetrahedron*, *49*(9), 1841-1852.

Ivanov, A. V., Svinareva, P. A., Zhukov, I. V., Tomilova, L. G. ve Zefirov, N. S. (2003). New phthalocyanine complexes based on 4, 5-isopropylidenedioxyphthalonitrile. *Russian chemical bulletin*, *52*(7), 1562-1566.

Jadhav, A. H. ve Kim, H. (2012). Short oligo (ethylene glycol) functionalized imidazolium dicationic room temperature ionic liquids: Synthesis, properties, and catalytic activity in azidation. *Chemical engineering journal*, *200*, 264-274.

Jat, L. R., Mishra, R. ve Pathak, D. (2012). Synthesis and anticancer activity of 4-Benzylidene-2-phenyloxazol-5 (4H)-one derivatives. *Int J Pharm Pharm Sci*, *4*(1), 378-380.

Jun, E. E. (1893). Ueber die Condensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, *275*(1), 1-8.

Keller, T. M. ve Price, T. R. (1982). Amine-cured bisphenol-linked phthalonitrile resins. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, *18*(6), 931-937.

Kolesnikov, T. I., Orlova, A. M., Tsegelskaya, A. Y., Cherkaev, G. V., Kechekyan, A. S., Buzin, A. I. vd. (2021). Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior. *European Polymer Journal*, *161*, 110865.

Laskoski, M., Dominguez, D. D. ve Keller, T. M. (2013). Alkyne-containing phthalonitrile resins: Controlling mechanical properties by selective curing. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *51*(22), 4774-4778.

Leznoff, C. C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A. M. ve Terekhov, D. S. (1999). Syntheses of octaalkynylphthalocyanines from halophthalonitriles. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *3*(6-7), 406-416.

Li, Z., Guo, Y., Wang, G., Xu, S., Han, Y., Liu, X. vd. (2018). Preparation and characterization of a self-catalyzed fluorinated novolac-phthalonitrile resin. *Polymers for Advanced Technologies*, *29*(12), 2936-2942.

Mariappan, G., Saha, B. P., Datta, S., Kumar, D. ve Haldar, P. K. (2011). Design, synthesis and antidiabetic evaluation of oxazolone derivatives. *Journal of Chemical Sciences*, *123*(3), 335-341.

Martynov, A. G., Birin, K. P., Gorbunova, Y. G. ve Tsivadzea, A. Y. (2013). Modern synthetic approaches to phthalonitriles with special emphasis on transition-metal catalyzed cyanation reactions. *Macroheterocycles*, *6*, 23-32.

Mavridis, E., Bermperoglou, E., Pontiki, E. ve Hadjipavlou-Litina, D. (2020). 5-(4 H)-Oxazolones and Their Benzamides as Potential Bioactive Small Molecules. *Molecules*, *25*(14), 3173.

Mayukh, M., Lu, C. W., Hernandez, E. ve McGrath, D. V. (2011). Peripheral Substitution of a Near-IR-Absorbing Soluble Phthalocyanine Using "Click" Chemistry. *Chemistry–A European Journal*, *17*(30), 8472-8478.

Nagamani, C., Basavarajaiah, S. M., Nagaraj, S. ve Saraswathi, D. C. (2016). Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Oxazolone Derivatives. *International Journal of Computer Engineering Research*, *6*, 31-34.

Nazlı, İ. H., Alp, S., Topkaya, D., Güney Afacan, İ. ve Nalbantsoy, A. (2020). Synthesis and Characterization of Two Novel Oxazol-5-ones Derivatives and Their Multifunctional Properties; pH Sensitivity, Electropolymerizability and Antiproliferative Activity. *Journal of Fluorescence*, *30*(5), 1063-1073.

Ndebele, N., Sen, P. ve Nyokong, T. (2021). Electrocatalytic activity of Schiff base containing copper phthalocyanines towards the detection of catechol: Effect of heteroatoms and asymmetry. *Polyhedron*, *210*, 115518.

Nechausov, S. S., Aleksanova, A. A., Morozov, O. S., Bulgakov, B. A., Babkin, A. V. ve Kepman, A. V. (2021). Low-melting phthalonitrile monomers containing maleimide group: Synthesis, dual-curing behavior, thermal and mechanical properties. *Reactive and Functional Polymers*, *164*, 104932.

Nemykin, V. N. ve Lukyanets, E. A. (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.

Nyokong, T. (2011). Desired properties of new phthalocyanines for photodynamic therapy. *Pure and Applied Chemistry*, *83*(9), 1763-1779.

Okutan, M., Yakuphanoglu, F., Köysal, O., Durmuş, M. ve Ahsen, V. (2007). Dielectric spectroscopy analysis in employing liquid crystal phthalonitrile derivative in nematic liquid crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *67*(2), 531-535.

Pinto, I. L., West, A., Debouck, C. M., DiLella, A. G., Gorniak, J. G., O'Donnell, K. C. vd. (1996). Novel, selective mechanism-based inhibitors of the herpes proteases. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *6*(20), 2467-2472.

Sakakibara, Y., Okuda, F., Shimobayashi, A., Kirino, K., Sakai, M., Uchino, N. vd. (1988). The cyanation of aromatic halides catalyzed by Nickel (0) complexes generated in situ. I. General scope and limitations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *61*(6), 1985-1990.

Sen, P. ve Yildiz, S. Z. (2017). The investigation of oxidative bleaching performance of peripherally Schiff base substituted tri-nuclear cobalt-phthalocyanine complexes. *Inorganica Chimica Acta*, *462*, 30-39.

Sen, P., Atmaca, G. Y., Erdoğmuş, A., Dege, N., Genç, H., Atalay, Y. vd. (2015). The synthesis, characterization, crystal structure and photophysical properties of a new meso-BODIPY substituted phthalonitrile. *Journal of fluorescence*, *25*(5), 1225-1234.

Shaabani, A. ve Rezayan, A. H. (2005). A very fast and easy procedure for the synthesis of metallophthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *9*(09), 617-620.

Sharma, N., Banerjee, J., Shrestha, N. ve Chaudhury, D. (2015). A review on oxazolone, it's method of synthesis and biological activity. *European J Biomed Pharm Sci*, *2*(3), 964-987.

Terekhov, D. S., Nolan, K. J., McArthur, C. R. ve Leznoff, C. C. (1996). Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their 1H NMR spectra. *The Journal of organic chemistry*, *61*(9), 3034-3040.

Tikdari, A. M., Fozooni, S. ve Hamidian, H. (2008). Dodecatungstophosphoric acid (H3PW12O40), samarium and ruthenium (III) chloride catalyzed synthesis of unsaturated 2-phenyl-5 (4H)-oxazolone derivatives under solvent-free conditions. *Molecules*, *13*(12), 3246-3252.

Tomoda, H., Saito, S. ve Shiraishi, S. (1983). Synthesis of metallophthalocyanines from phthalonitrile with strong organic bases. *Chemistry Letters*, *12*(3), 313-316.

Tomoda, H., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S. (1980). Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *Chemistry Letters*, *9*(10), 1277-1280.

Topkaya, D., Aydin, D., Aziza, H. B., Sahin, Z., Isci, U., Durand, D. vd. (2022). Tetra vs Octa-How it affects the photophysical, photochemical, physicochemical and biological properties of mercaptophenolsubstituted Zn phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.

Towns, A. D. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, *42*(1), 3-28.

Verma, C., Ebenso, E. E., Quraishi, M. A. ve Rhee, K. Y. (2021). Phthalocyanine, naphthalocyanine and their derivatives as corrosion inhibitors: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *334*, 116441.

Wang, A., Long, L. ve Zhang, C. (2012). Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Tetrahedron*, *68*(11), 2433-2451.

Wang, H., Wang, J., Guo, H., Chen, X., Yu, X., Ma, Y. vd. (2018). A novel high temperature vinylpyridine-based phthalonitrile polymer with a low melting point and good mechanical properties. *Polymer Chemistry*, *9*(8), 976-983.

Wang, J., Khanamiryan, A. K. ve Leznoff, C. C. (2004). Multisubstituted phthalonitriles for phthalocyanine synthesis. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *8*(11), 1293-1299.

Willersinn, J., Drechsler, M., Antonietti, M. ve Schmidt, B. V. (2016). Organized polymeric submicron particles via self-assembly and cross-linking of double hydrophilic poly (ethylene oxide)-b-poly (N-vinylpyrrolidone) in aqueous solution. *Macromolecules*, *49*(15), 5331-5341.

Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A. (1993). A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, *1993*(02), 194-196.

Wöhrle, D., Schnurpfeil, G. ve Knothe, G. (1992). Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases. *Dyes and Pigments*, *18*(2), 91-102.

Xu, M., Luo, Y., Lei, Y. ve Liu, X. (2016). Phthalonitrile-based resin for advanced composite materials: Curing behavior studies. *Polymer Testing*, *55*, 38-43.

Yadav, L. D. S., Misra, A. R. ve Singh, H. (1988). Ring transformation of Michael adducts of 4-benzylidene-5-oxazolones and 3-mercapto-s-triazoles to 2, 3-dihydro-4H-s-triazolo [3, 4-b][1, 3] thiazin-4-ones with some antifungal activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *36*(3), 633-636.

Young, J. G. ve Onyebuagu, W. (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, *55*(7), 2155-2159.