

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇALKON GRUBU BİLEŞİKLER İLE
TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN
SENTEZİ VE METAL SENSÖR UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ÇAYEĞİL

Enstitü Anabilim Dalı : **KİMYA**
Enstitü Bilim Dalı : **ANORGANİK KİMYA**
Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA**

Temmuz 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇALKON GRUBU BİLEŞİKLER İLE
TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN
SENTEZİ VE METAL SENSÖR UYGULAMALARI

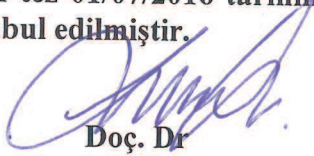
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ÇAYEĞİL

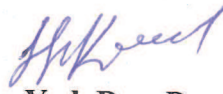
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

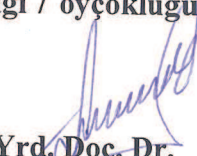
Bu tez 01/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Serdar SEZER
Jüri Başkanı



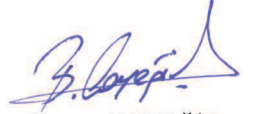
Yrd. Doç. Dr.
Hüseyin KARACA
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Burcu ÇAYEĞİL
01.07.2016

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında ilgi, hoşgörü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında sentezlediğim maddelerin NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan sayın Arş. Gör. Sedat SEVMEZLER'e teşekkür ederim.

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Hilal KUDAY, Arş. Gör. Ali KURU, Dr. Barış Seçkin ARSLAN, Şule KIRKIL ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım sırasında yaşadığım sıkıntı ve zorluklarda yardımını hiçbir zaman esirgemeyen ailem; Tefvik ÇAYEĞİL, Aysel ÇAYEĞİL, Ezgi ÇAYEĞİL ve nişanlım Kadir ERCAN'a en içten samimiyetimle teşekkür ederim.

İsimlerini sayamadığım ancak tezimin oluşum aşamasında yardımlarına başvurduğum diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2015.50.01.035 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Ftalosiyoninler.....	2
2.1.1. Ftalosiyoninlerin adlandırılması	3
2.1.2. Ftalosiyoninlerin fiziksel özellikleri	4
2.1.3. Ftalosiyoninlerin kimyasal özellikleri	5
2.1.4. Ftalosiyoninlerin sentezi.....	6
2.1.5. Ftalosiyoninlerin agregasyonu.....	8
2.1.6. Ftalosiyoninlerin karakterizasyonu.....	9
2.1.7. Ftalosiyoninlerin spektroskopik özellikleri	11
2.1.7.1. UV-Visible spektroskopisi	11
2.1.7.2. NMR spektroskopisi.....	12
2.1.7.3. Infrared (IR) spektroskopisi	13
2.2. Çalkonlar.....	14
2.2.1. Çalkonların fiziksel ve kimyasal özellikleri	14
2.2.2. Çalkonların sentezi	15

2.2.3. Çalkonların kullanım alanları	17
2.3. Ftalosiyanınların Metal Sensör Özellikleri	17
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOD	19
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	19
3.2. Deneysel Çalışmalar	20
3.2.1. Yöntem A: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on sentezi.....	20
3.2.2. Yöntem B: (E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil)fenoksi) ftalonitril sentezi	20
3.2.3. Yöntem C: (E)-3-(4-hidroksifenil) -1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden ZnPc sentezi	21
3.2.4. Yöntem D: (E)- 3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden CoPc sentezi.....	22
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	23
4.1. Çalkon Türevinin Spektral Verileri	23
4.2. Ftalonitril Türevinin Spektral Verileri.....	24
4.3. Metalli Ftalosiyanınların Spektral Verileri.....	25
4.4. Metalli Ftalosiyanınlar ile Metal Sensör Çalışması	26
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
KAYNAKLAR.....	32
EKLER	36
ÖZGEÇMİŞ	40

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ACN	: Asetofenon
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
°C	: Santigrat derece
cm ⁻¹	: dalga sayısı birimi
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklormetan
DMAE	: 2-(dimetilamino) etanol
DMF	: N,N-dimetil formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik asit
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
Hz	: Hertz
FTIR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
LB	: Langmuir-Blodgett
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbitali
M	: Molarite
Mg	: Miligram

MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
MHz	: Mega Hertz
mL	: Mililitre
Mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
N ₂	: Azot gazı
NH ₃	: Amonyak
Nm	: Nanometre
NO _x	: Azotoksit
Pc	: Ftalosiyenin
Pcs	: Ftalosiyeninler
ppm	: milyonda bir
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
Δ	: Kimyasal kayma
α	: alfa
β	: beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın IUPAC ve yaygın isimlendirmesi.....	3
Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri.....	7
Şekil 2.3. Metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri	8
Şekil 2.4. Ftalosiyanınların enerji diyagramları	10
Şekil 2.5. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-vis absorpsiyon pikleri	12
Şekil 2.6. Çalkon iskeletinin numaralama sistemi ile resimlenmiş halka yapısı ...	14
Şekil 2.7. Aldol kondenzasyonunun bazik mekanizması	15
Şekil 2.8. Aldol kondenzasyonunun asidik mekanizması	16
Şekil 3.1. Çalkon türevi sentez mekanizması	20
Şekil 3.2. İkinci basamak sentez mekanizması	21
Şekil 3.3. Metalli ftalosiyanınların elde ediliş reaksiyonu	22
Şekil 4.1. Pc-6 (a) ve Pc-7 (b) için UV-vis. spektrumu.....	26
Şekil 4.2. Pc-6 (a) ve Pc-7 (b) metalli ftalosiyanınların Cu ⁺² iyonu ile UV-Vis. spektrumları.....	27
Şekil 4.3. Pc-6 (a) ve Pc-7 (b) metalli ftalosiyanınların Fe ⁺³ iyonu ile UV-Vis. spektrumları.....	28

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Çalkon, Çinko, Kobalt, Metal sensörü

Bu çalışmada, metalli ftalosiyeninlerin (M = Zn, Co) sentezini içeren (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on çalkon olarak dört periferal pozisyon elde edildi. Elde edilen yeni bileşikler yüksek çözünürlükte, yaygın organik solventler kullanılarak FT-IR, ¹HNMR, HRMS ve UV-visible spektroskopik teknikler ile bu komplekslerin karakteristik kombinasyonları belirlendi. Bununla beraber yapmış olduğumuz çalışmada yeni metalli ftalosiyeninlerin metal iyon bağlayıcı titrasyon özellikleri Cu⁺² ve Fe⁺³ iyonları kullanılarak araştırıldı. Sonuç olarak; metalli ftalosiyeninler, metal sensör uygulamalarının yapımı için bize fırsat sağlamıştır.

SYNTHESIS AND METAL SENSING APPLICATIONS OF CHALCONE GROUP COMPOUNDS WITH SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanin, Chalcone, Zinc, Cobalt, Metal sensing

In the present work, the synthesis of novel metallophthalocyanines (M = Zn, Co) bearing (E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one as chalcone on four of the peripheral positions were achieved. These complexes have been characterized by a combination of FT-IR, ¹HNMR, HRMS and UV-vis. spectroscopy techniques and all the new compounds are highly soluble in most common organic solvents. In addition, metal ion binding titration properties are investigated. Cu⁺² and Fe⁺³ ions were used for titration. Consequently, give us the opportunity for application of metal sensing studies of phthalocyanines.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Makrosiklik halkalı bileşikler en az üç heteroatom içerirler. Dokuz veya daha fazla üyesi bulunan bu halkalı bileşikler birçok kimyasal mekanizmada rol alırlar. Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 18π -elektronlu düz makrosiklik, konjuge yapıdır. Bu yapı dört pirol grubunun birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasıyla oluşur ve porfirin adını alır. Porfirin yapısındaki metin (-CH=) köprüleri aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirdiğinde oluşan yapıya porfirazin, dört benzo grubunun porfirin yapısındaki pirol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin, porfirazin yapısına eklenmesiyle tetrabenzoporfirazin yani ftalosiyanın denir. Ftaosiyanın porfirin yapısından farkı dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirinlerin yanı sıra ftalosiyanın yapısal olarak doğada bulunmazlar, tamamen sentetik yollarla sentezlenmektedir [1].

Çalkonlar; baharatlarda, meyvelerde, sebzelerde, soya bazlı yiyeceklerde ve çaylarda oldukça fazla rastlanan doğal ürünlerdir. Doğal olmalarının yanı sıra sentetik olarakta üretilebilirler. Kimyasal olarak 3 karbonlu bir α,β -doymamış karbonil sistemi ve uç karbonlara bağlanan iki aromatik halkadan oluşurlar. Günümüzde sahip olduğu aktiviteden dolayı oldukça ilgi gören çalkonlar, ftalosiyanın başlangıç maddesi olarak da kullanılmaktadırlar [2].

Ftalosiyanınlar, özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak kullanılan elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilgi çekici malzemelerdir [3]. İletkenlik özellikleri değiştirilen indirgen veya yükseltgen gazların varlığında kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınlar en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanınların en büyük avantajıdır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, o-siyanobenzamit üretimi sırasında bulunmuş sentetik makrosiklik yapılardır. Bu bileşikler, 20. yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor türevleri olmalarıyla beraber ilk kez, 1907 yılında Braun ve Tchernia tarafından asetik anhidrit ve ftalamid reaksiyonu sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir.

1933 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından aydınlatılan metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin yapıları 1929'dan beri araştırılmaktaydı. Robertson'un yapmış olduğu X-ışınlarıyla difraksiyon analizleri, bu sonuçları desteklemiştir. O zamandan beri, neredeyse periyodik tablodaki bütün metal iyonlarıyla, metalli ftalosiyeninler hazırlanmıştır [4].

Ftalosiyeninler, uzun zamandan beri bilinen yüksek konjugasyonlu 18π -elektron sistemine sahip, düzlemsel bir makro halkadan oluşmuş bileşikleridir. Bu düzlemsel geometrideki molekül hem verici (donör), hem alıcı (akseptör) özellik gösterdiğinden nötralliğin sağlanması makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla gerçekleştirilir.

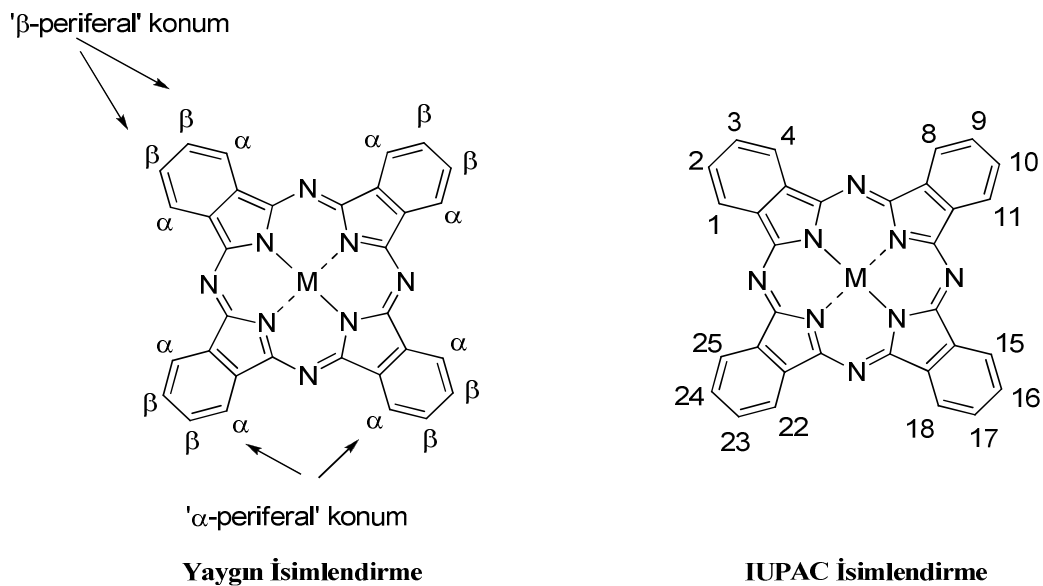
Ftalosiyeninin molekülü çok gergin yapıda olup, dört isoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelir. Ftalosiyeninin molekülünün merkezini oluşturan hidrojen atomları, metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyeninlerin oluşmasını sağlar. Metalli ftalosiyeninin sentezinde elde edilen ürün verimi, metallsiz ftalosiyeninin sentezine göre daha yüksektir. Çünkü metalli ftalosiyenin

sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirme etkisi, ürün veriminin artmasını sağlar [5].

2.1.1. Ftalosiyanın adlandırılması

Ftalosiyanın molekülleri üzerinde 16 tane uygun süstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyanın halkası Şekil 2.1.'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Birçok ftalosiyanın türevlendirmesini bu adlandırma sistemi ile adlandırmak mümkündür. Ftalosiyanın halkasındaki 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 numaralı karbon atomları "p" (periferal) yani çevresel konumlardaki süstitüentler, β -süstitüentler olarak adlandırılır iken; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 numaralı karbon atomları "np" (non-periferal) yani çevresel olmayan konumlardaki süstitüentler, α -süstitüentler olarak adlandırılır [6].

Metalsiz ftalosiyanın kısıltması "Pc" olarak yapılırken, metalli ftalosiyaninlerde bulunan kation, ftalosiyaninden önce kullanılarak kısıltma yapılır. Örneğin; CoPc, ZnPc gibi. Non-periferal konumlardaki en önemli sorun, burada bulunan grupların birbirine sterik engel oluşturmasıdır. Bununla ilgili çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Periferal konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür [7].



Şekil 2.1. Ftalosiyanın IUPAC ve yaygın isimlendirmeleri.

2.1.2 Ftalosiyenin fiziksel özellikleri

Ftalosiyenin en belirleyici özellikleri renkleridir. Ftalosiyenin bileşiğinin kristal yapısı ve ftalosiyenin halkasına süstitüe olan ligantların kimyasal özellikleri, bu bileşiklerde çeşitli renklerde komplekslerin oluşmasına olanak sağlar. Genel olarak ftalosiyenin renkleri; kırmızıdan maviye, maviden yeşile değişen renklerde dir.

Ftalosiyenin üzerindeki belirli iki boyutlu π elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu özelliklerinin artması da; ftalosiyenin kimyasal ve termal olarak sağlam, olağan üstü optik ve elektriksel davranışlar göstermelerini sağlar [8].

Ftalosiyenin yüksek termal kararlılığından dolayı belirli bir erime noktası yoktur. Kolay kristallenirler ve yüksek vakum altında 500-900°C aralığında bozunmadan süblimleşirler. Ancak, alkali ve toprak alkali metallerini içeren ftalosiyenin yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında süblimleşmediği görülmüştür [9].

İminoisindolin ünitesinden oluşmuş makrohalka arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünmezler. Çözünmeyen Pc'lerin saflaştırılmasında zor olacağından periferik konumlara hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda fonksiyonel grupların bağlanması veya merkez atomu konumundaki metalin değiştirilmesi çözünebilirliklerini artırır. Ftalosiyenler, 10^{15} ile 10^4 cm^{-1} arasında değişen yarı ve metalik iletken özellik göstermektedirler [10].

Süstitüe olmamış ftalosiyenin, α ve β kristal formu en önemli ve en çok gözlenen kristal formlarındandır [11]. Bu iki tip yapı arasında; çözünebilirlik, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β formuna α formundan daha çok rastlanır ve bu yapı daha karardır.

Metalli ftalosiyenler D_{4h} simetrisinde kare düzlem yapıdadır. Bu ftalosiyenler aksenal yönlerden çeşitli moleküllerin metale bağlanması ile beş koordinasyonlu

pramit yapıya ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapıya dönüşebilirler. Metalsiz ftalosiyanimler ise düzlemseldir ve D_{2h} simetrisinde bulunurlar [12].

Ftalosiyanimin bileşiminin çoğunda makrosiklik halka $0,3\text{\AA}$ sapma ile düzlemseldir. Oyuk çapı yaklaşık $3,4\text{\AA}$ olan ftalosiyanimin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık olarak $1,35\text{\AA}$ 'dur ve molekül simetrisi D_{2h} simetrisine uymaktadır [13].

2.1.3. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanimler, yapılarındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları oluşturabilirler. Ftalosiyanimin molekülü etrafında bulunan 16 pozisyonun her biri aynı derecede süstitüsyona müsaittir. Ftalosiyanimler π elektronları bakımından oldukça zengindirler. Bu moleküller Hückel Kuralı'na göre 16 atom ve 18π -elektronuna sahip olduklarından aromatiklerdir [14]. Nötralite makrohalkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla sağlanır [5].

Ftalosiyanimler, kolayca yükseltgenir ve indirgenirler. Yükseltgenme ve indirgenmeler metal atomunda olabileceği gibi şartlara bağlı olarak halkada da gerçekleşebilir [15].

Bütün ftalosiyanimler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde (nitrik asit ve potasyum permanganat gibi), yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar.

Metalli ftalosiyanimlerden özellikle demir ftalosiyanim oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapması, demir ftalosiyaniminin ilginç bir özelliğidir. Bu özelliğinden dolayı benzaldehit (C_6H_5-CHO), ftalosiyanimin varlığında hava oksijeni ile benzoik aside (C_6H_5COOH) oksitlenebilir [16].

Kobalt ftalosiyanimin CoPc, sülfid artıklarının sülfata oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyanimler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Buna rağmen ftalosiyaniminin başlangıç

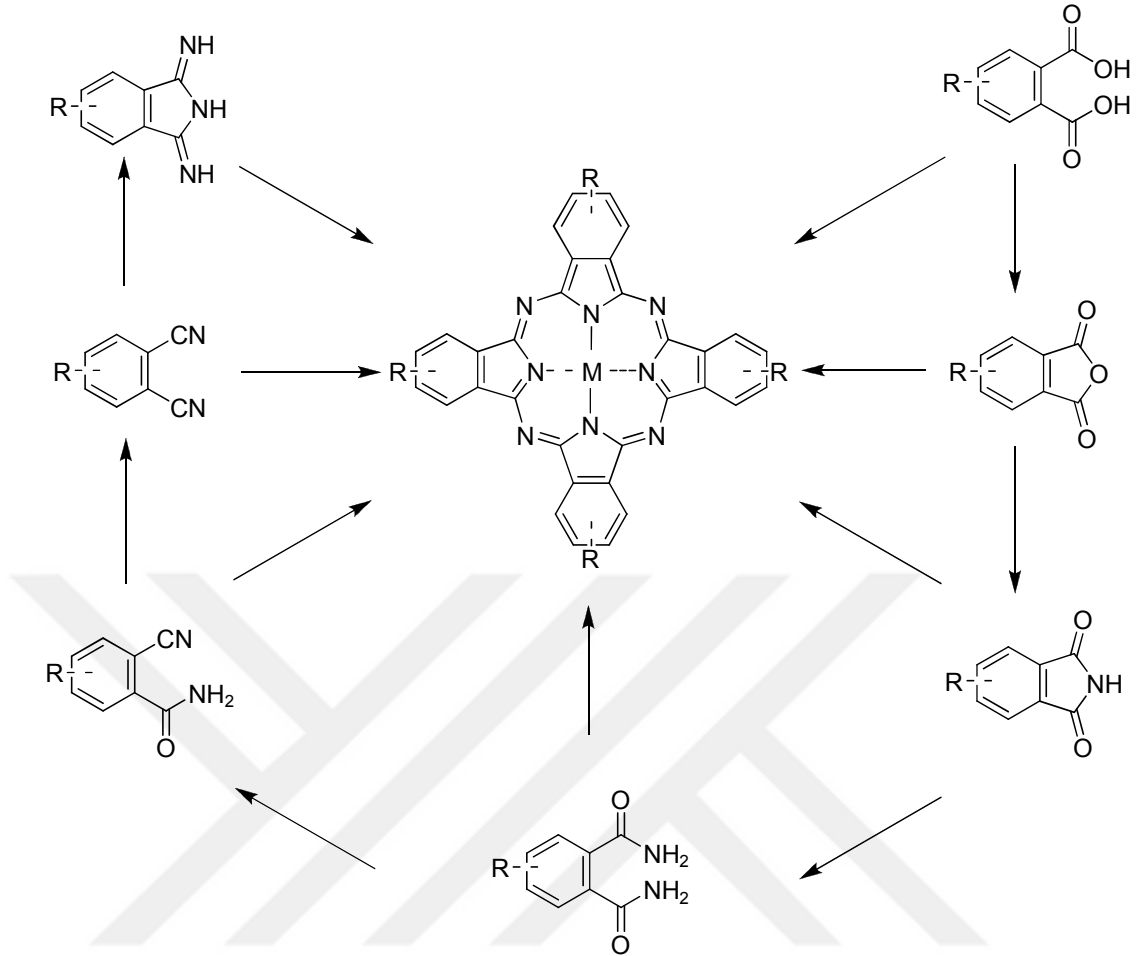
maddesi olan ftalonitril veya ftalimid sübstitüsyonları ile nitro grupları indirek olarak ftalosiyanimlere bağlanabilir. SnCl_2/HCl muamelesi ile nitro grupları amino ftalosiyanine indirgenebilir [17].

Merkez atom, ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerinde önemli bir yer tutar. Kararlı bir yapı için metal iyonu çapının ftalosiyanimin ortasındaki oyuk çapına uygun olması gerekmektedir. Metal iyonunun çapı ftalosiyanimin oyuk çapı ile tam olarak eşleşiyor ise molekül kararlıdır. Metal iyonunun çapı ftalosiyanimin oyuk çapından büyük veya küçük ise kararlılıktan söz edilemez ve bu durumda metal iyonları kolaylıkla ayrılır [18].

2.1.4. Ftalosiyanimlerin sentezi

Ftalosiyanimler, aromatik yapıdaki o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Ftalosiyanim sentezinin mümkün olabilmesi için karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı olmalı ve karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmalıdır. Bu şartlar sağlandığında ftalosiyanim sentezi gerçekleşir. Aksi takdirde ftalosiyanim sentezinden söz edilemez [19]. Ftalosiyanimler; ftalik asit, ftalikanhidrit, ftalimit, 1,2-dikarboksamit, ftalonitril, diiminoisindolin içeren orto-dikarboksili asit türevlerinden ve orto-siyanobenzamidlerden hazırlanabilir. o-sübstitüsyon zorunlu bir önkoşuldur [20].

Genel olarak ftalosiyanim bileşikleri farklı başlangıç maddelerinden (ftalikasit, ftalikanhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, diiminoisindolin v.s.) siklotramerizasyon yolu ile elde edilir.



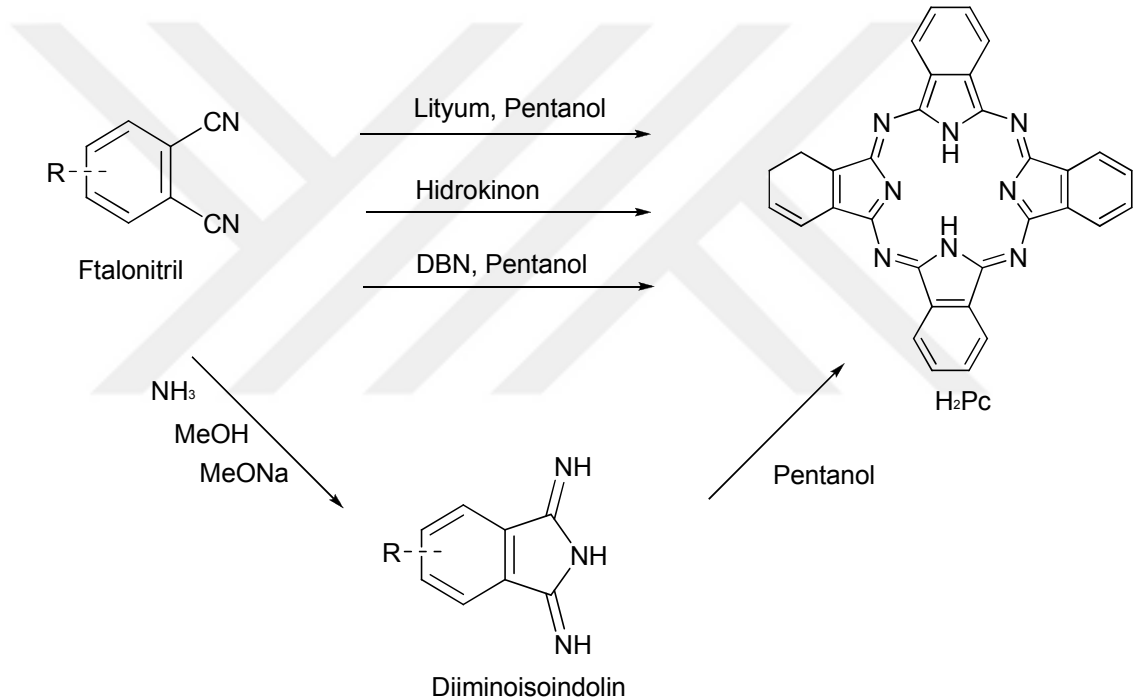
Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.

Ftalonitrilin bazık bir çözücü olan N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde veya bir baz (NH_3 , DBU veya DBN) ve bir çözücü (n-pentan-1-ol) içerisinde karıştırılıp ısıtılması ile metalsiz ftalosiyanimler (PcH_2) elde edilir. 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) organik süper bazlar olarak isimlendirilirler [21].

Bazı Ag^{2+} , Be^{2+} , Cd^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi metal iyonları asit ile etkileştirildiklerinde ftalosiyanimlerden kolaylıkla ayrılır. Ftalonitrilin siklotramerizasyonu için gerekli birincil bir alkol olan n- veya iso-pentan-1-ol ile metalin eklenmesiyle oluşan alkoksitler kullanılır ve metalsiz ftalosiyanim sentezlenmesi sağlanır. Kullanılan bu yöntem “Linstead Yöntemi” denilmektedir [22].

Başlangıç maddesi olan ftalonitrilden indirgen maddeler yardımıyla H_2Pc elde edilir. Hidrokinon gibi uygun organik indirgen maddeler kullanılarak, ftalonitril siklotetramerizasyonu için gerekli olan iki elektron ve iki proton ihtiyacı karşılanarak metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir [23].

Metallsiz ftalosiyanın sentez yollarından bir diğeri, ftalonitrile amonyak eklenmesi ile başlangıç maddesi olan 1,3-diiminoisoindolin sentezidir. Genellikle bir DMAE çözeltisi içerisinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatma yapılarak gerçekleştirilir [24].



Şekil 2.3. Metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri.

2.1.5. Ftalosiyanın agregasyonu

Aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Bu kümelere de agregat adı verilir.

Ftalosiyeninlerin yapısı (metalli, nötral v.b.), büyüklüğü, periferel konumdaki süstitüentler ve süstitüe grubun pozisyonu agregasyon üzerine çok etkilidir. Ftalosiyeninlerin agregasyonu fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Bu değişim ftalosiyenin molekülünün rengini, fotodinamik ve katalitik aktivitesini etkiler [25].

Konsantrasyon etkisi, sıcaklık, faz hali, çözücü etkisi, merkez iyonun atom ağırlılığının artması, merkez iyonun aksiyel konumlarına ambidentat ligantların (birden farklı verici atoma sahip ligantlar) bağlanması, çözücü ortamına ilave edilen alkali veya toprak alkali tuzların etkisi ftalosiyeninlerin, agregasyona uğramasına sebep olan bazı etkenlerdir [26].

Agregasyon ¹H NMR spektrumlarında yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler görülmez. UV-Visible spektrumlarında ise absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine neden olur [27].

2.1.6. Ftalosiyeninlerin karakterizasyonu

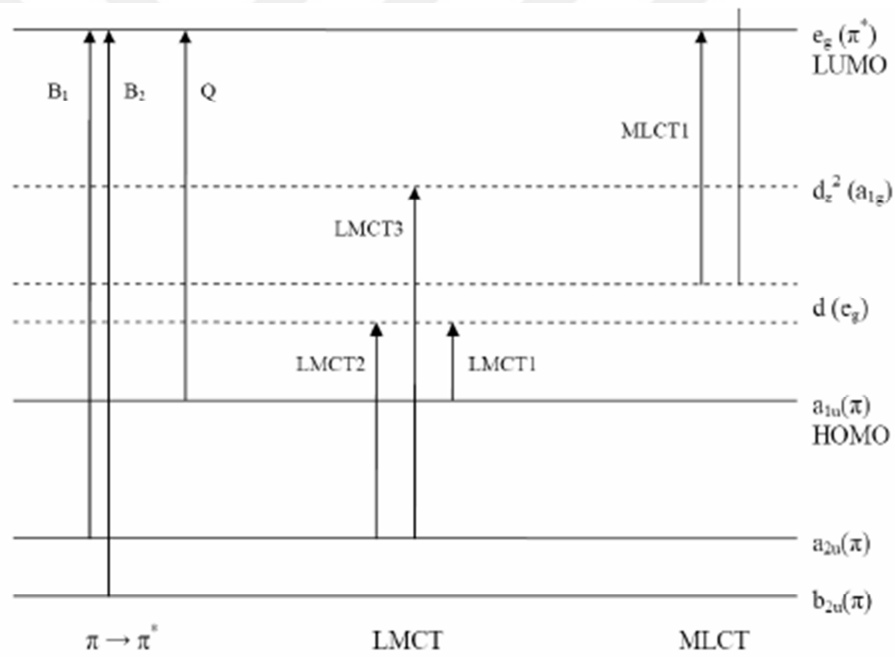
Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-Vis. spektroskopileri bütün ftalosiyeninler için uygundur. Özellikle, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan spektrumun görünür bölge kısmındaki Q-bantının konumu, hem süstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Kullanılan bu yöntemler sayesinde farklı bileşikler için faydalı bilgiler elde etmek mümkün olabilir [28].

π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-Vis. bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen değişik absorpsiyon verirler. Q bantları 500-750 nm, B veya Soret bantları 320-420 nm'de ortaya çıkarlar. Metallik ve metallsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır.

Metallik ftalosiyeninlerdeki B (Soret) bandı B₁ ve B₂ olmak üzere iki elektronik geçişten kaynaklıdır. Bu bantlardan ilki olan, a_{2u} simetrikli moleküler orbitalden e_g

simetrik moleküler orbitale olan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandı B_1 , diğeri b_{2u} simetrik moleküler orbitalden e_g simetrik moleküler orbitale olan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandı B_2 'dir. B_1 ve B_2 bantlarının üst üste çakışması sonucu UV-Visible spektrumunda iki yerine tek ve yayvan bir bant gözlemlenir. Metalli ftalosiyanın 650-750 nm'deki Q bandı (temel hal) HOMO→LUMO (uyarılmış hal) geçişlerine karşılık gelmektedir [29].

Metalsiz ftalosiyanın D_{2h} simetrisinde metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisindedir. D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçiş LUMO enerji seviyesinde dejenerasyona sebep olduğundan metalsiz ftalosiyanın Q bandında yarımalar gözlemlenir.



Şekil 2.4. Ftalosiyanın enerji diyagramı.

Çözülebilir birçok ftalosiyanın türevleri için NMR kullanışlı bir tekniktir. Ancak, çözelti içerisindeki ftalosiyanın agregasyonunun piklerde genişlemeye sebep olabileceği için iyi bir spektrum elde edilemeyebilir. Uygun bir çözücü seçimi, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklıklar sonuçları iyileştirebilir. Agregasyonun bir sonucu olarak pik konumları şiddetli bir şekilde değişir. Bundan dolayı ftalosiyanın

halkasına doğrudan bağlı olan hidrojenler için kimyasal kayma değerinin değişim aralığı yaklaşık 2 ppm'dir.

Ftalosiyanın yapısal olarak karakterizasyonunda X-Ray yöntemi büyük önem göstermektedir. Bu tür yapıların çoğu X-Ray ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın sentezindeki karışıklıkların çözümünde kütle spektroskopisi büyük bir yarar sağlamıştır [30].

2.1.7. Ftalosiyanın spektroskopik özellikleri

Ftalosiyanın, görünen ışığı absorpladıklarından dolayı çoğunlukla mavi ve yeşil renklere gözlemlenirler. Moleküler spektroskopide çok ilginç özellikler göstermektedirler.

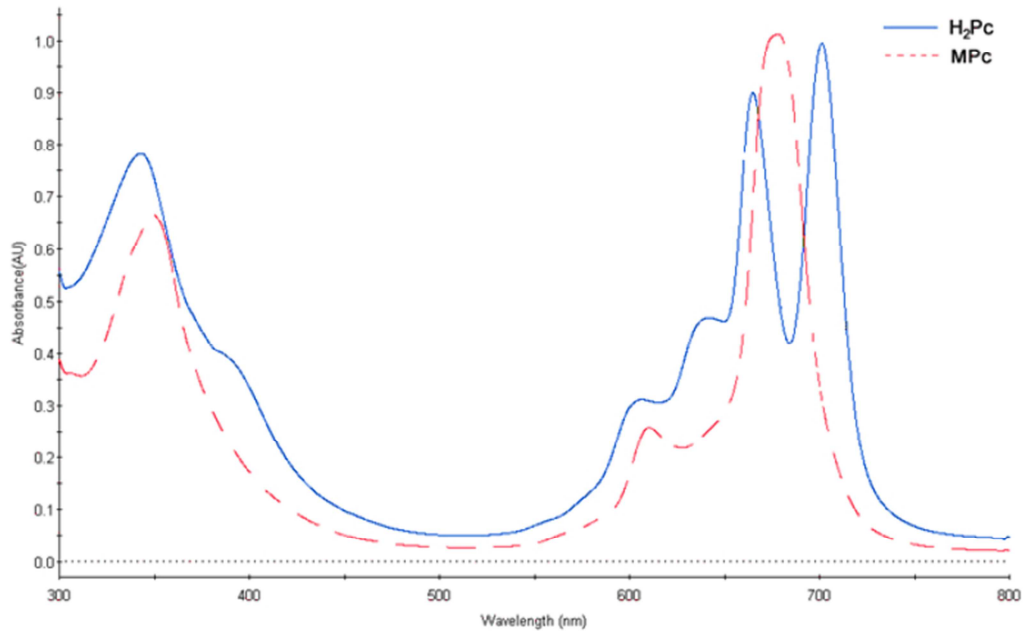
2.1.7.1. UV-Visible spektroskopisi

Ftalosiyanın için UV-Vis. spektrumunda spesifik pik 670 nm civarında Q bandına ait bir piktir. B (Soret) bandı olarak adlandırılan ve ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarında daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan pikler, ftalosiyanın için karakteristiktir.

Soret bantları $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı olur. Bu geçişler, çözücü cinsi, süstitüentler, metal iyonu ve değerliğine göre farklılıklar gösterir. Ftalosiyanın 10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis. spektrumuna bakıldığında Q ve B bantları dışında farklı bantlarda gözlemlenebilir. Bu bantlar bazı moleküllerin spektrumunda; Metal-Ligand Yük Transfer (MLCT) geçişleri, Ligand-Metal Yük Transfer (LMCT) geçişleri veya dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki hareketli eşleşmelerden meydana gelen uyarılmalardır. Yük transfer geçişleri (CT) bantlarının yönleri ve enerjileri, metal merkezinin hem spinine hem de oksidasyon basamağına bağlıdır. UV-Vis. spektrumunda bu bantlar 450 ve 600 nm arasında görünür bölgede zayıf olarak gözlemlenirler.

Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarında; 1,4-pozisyonunda periferel süstitüentlerin alkoksi veya alkil gruplarının bulunması, ftalosiyeninlerin içediği çeşitli metaller, farklı çözücü türleri, metalli ftalosiyenlerde aksiyel konumlara koordine olabilen çözücüler, kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara neden olur [31].

Metalli ve metallsiz Ftalosiyeninleri ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır. Bu aralıkta metallsiz ftalosiyeninler iki eşit bant veririrken, metalli ftalosiyeninler daha kuvvetli tek bir bant verirler [28].



Şekil 2.5. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis. absorpsiyon pikleri.

2.1.7.2. NMR spektroskopisi

Ftalosiyeninler makrosiklik π -elektron sistemine sahip olduklarından dolayı diğer büyük diamanyetik halkalı yapılar gibi ¹H-NMR spektrumunda kaymalar gösterir [32].

Oktosüstitüe ftalosiyeninler tek bir izomerden oluşurken tetrasüstitüe ftalosiyeninler izomer karışımı halinde bulunurlar. Bundan dolayı oktosüstitüe

ftalosiyaninler düzgün spektrumlar verirken tetrasüstitüe ftalosiyaninler yayvan spektrumlar verirler [33].

Bazı paramanyetik ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görülmektedir. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc, CoPc gibi manyetik özellik gösteren moleküller bu özelliklerinden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görünmezler.

Metalli ftalosiyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarını karmaşık hale getiren halkaya eklenen süstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlardır. Süstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri, düşük alana veya yüksek alana kayabilir. Genel olarak düşük alana kayanlar elektron veren grupların sinyalleriyken, elektron çekici grupların siyalleride yüksek alana kaymalarına sebep olur [34].

2.1.7.3. Infrared (IR) spektroskopisi

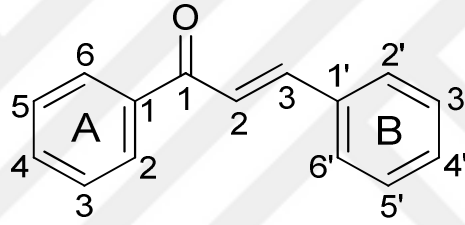
Infrared ışınları organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşimlere neden olur. Organik bileşikteki her fonksiyonel grubun infrared ışınlarının kendine özgü soğurma özellikleri vardır. IR spektroskopisi, molekülün fonksiyonel gruplarının belirlenmesine yardımcı olur. Absorbansa karşılık dalga sayısı (cm^{-1}) veya % geçirgenlik grafiği çizilerek IR spektrumu elde edilir [35].

Ftalosiyanin molekülünde yapının büyüklüğü ve bağların çokluğu nedeni ile pek çok bant gözlemlenir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları birbirine benzemesine rağmen metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları kısmen karmaşıktır. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı $1580-1610 \text{ cm}^{-1}$, C-C gerilme titreşim bandı $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750-790 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki N-H titreşimlerinden kaynaklanır. Metalsiz ftalosiyaninler 3280 cm^{-1} civarında görülen zayıf bir N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır [36].

2.2. Çalkonlar

Çalkonlar veya 1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeleti içeren tüm bileşikler flavonoid ailesine mensup olup, doğal ya da sentetik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin karakteristik özellikleri, propan zincirindeki olefinik bağ ve keto grubunun bulunmasından ileri gelmektedir. Ayrıca çalkonlar kimyasal olarak üç karbonlu bir α,β -doymamış karbonil sistemi ve uç karbonlara bağlanan iki aromatik halkadan oluşurlar [37].

Çalkonların ilk üyesi, 1,3-difenil-2-propen-1-on olan ve bu sınıfa adını veren çalkondur. Şekil 2.5.'te gösterilen benzilidenasetofenon yapısı, doğal olarak bulunmayan sentetik bir maddedir [38].



Şekil 2.6. Çalkon iskeletinin numaralama sistemi ile resimlenmiş halka yapısı.

Çalkonlar, yiyeceklerde çok fazla rastlanan doğal ürünlerdir. Meyvelerde, sebzelerde, çayda, baharatlarda ve soya bazlı yiyeceklerde bulunmaktadır. Çalkonlar sahip oldukları farmakolojik aktiviteleri sayesinde de günümüzde büyük ilgi odağıdır [2].

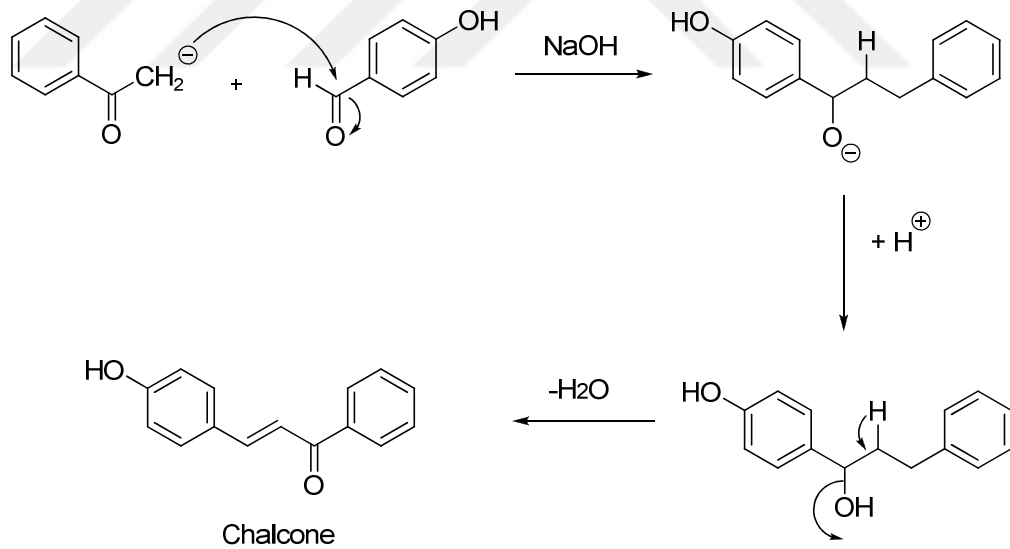
2.2.1. Çalkonların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çalkonların yapısında α,β -doymamış sisteminin bulunması onları kimyasal olarakta önemli kılmaktadır ve çok sayıda hetero halkalı bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu açıdan çalkonlar, karbon-karbon, karbon-sülfür ve karbon-azot bağı oluşturmak için ideal bileşiklerdir. Çalkon 280 nm ve 340 nm'de iki maksimum absorpsiyon değerine sahiptir [39].

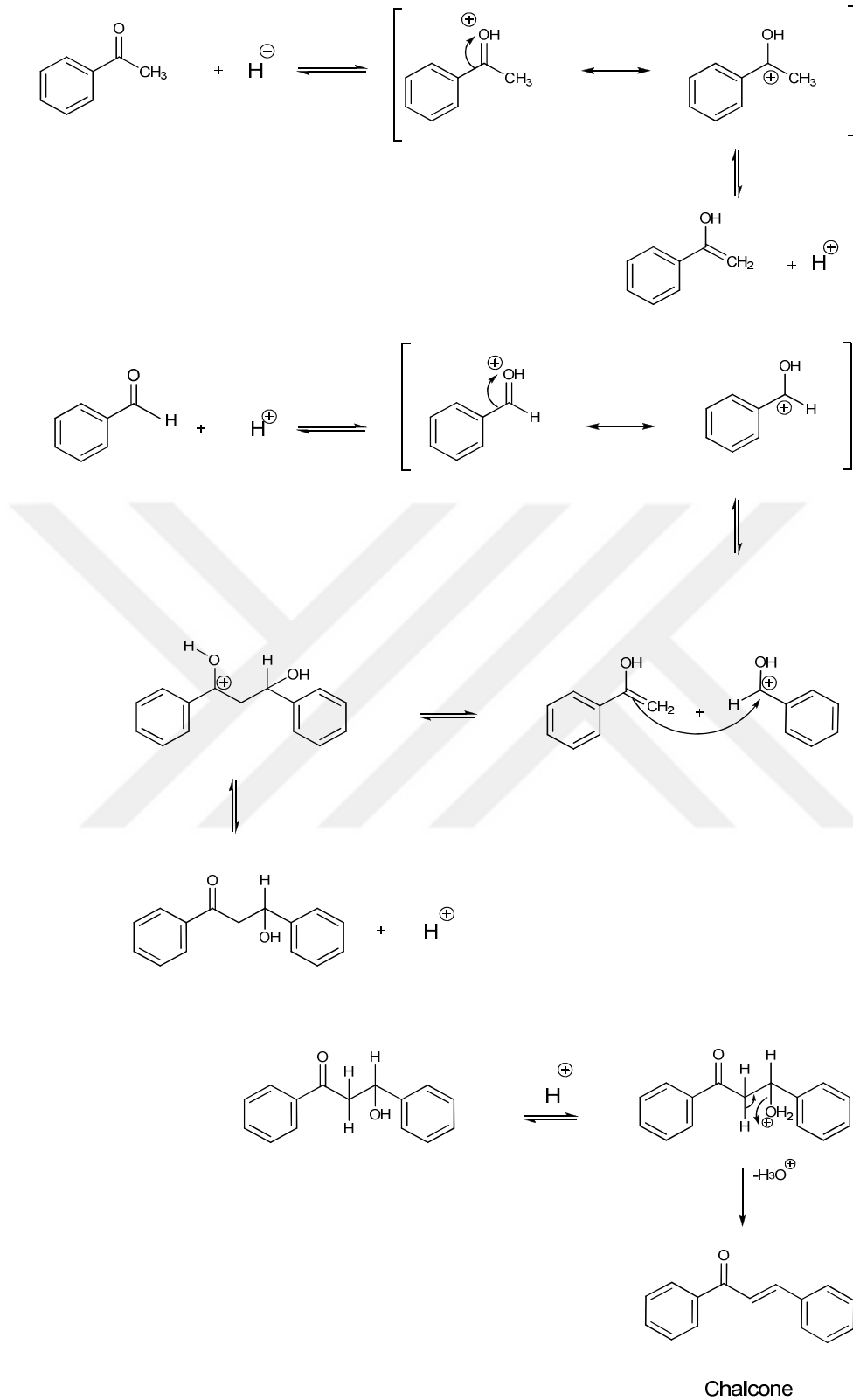
2.2.2. Çalkonların sentezi

Çalkon reaksiyonları, genel olarak KOH ve NaOH gibi ortamı bazik yapan maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Geleneksel metoda alternatif olarak farklı katalizör eşliğinde asidik veya bazik ortamlarda gerçekleştirilen çalkon sentezleride bulunmaktadır [40].

Çalkonların sentezi ilk kez Claisen ve Claparede tarafından 1881 yılında gerçekleştirilmiştir. Claisen ve Claparede benzaldehiti asetofenon ile hidroklorik asitli ortamda reaksiyona sokarak benzilidenasetofenonu yani ilk çalkonu elde etmişlerdir. Benzilidenasetofenon, Kostanecki ve Rossbachtarafından 1896 yılında bu kez etanollü ve hidroksitli ortam kullanılarak, benzaldehitin asetofenon ile muamelesi sonucunda kazanılmıştır. Bu reaksiyonlar, Claisen Schmidt kondenzasyonu ismiyle bilinen reaksiyonların temelini oluşturan aldol kondenzasyonunun özel bir şeklidir [41].



Şekil 2.7. Aldol kondenzasyonunun bazik mekanizması.



Şekil 2.8. Aldol kondenzasyonunun asidik mekanizması.

2.2.3. Çalkonların kullanım alanları

Çalkonlar, tıbbi terapinin yanı sıra UV absorpsiyon filtresi olarak polimerlerde, optik materyallerde, holografik kayıt teknolojisi gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Ayrıca özellikle hidroksi grubu bulunduran çalkonlar, gıda endüstrisinde anti oksidant, tatlandırıcı ilaç, kozmetikte güneşten koruyucu madde ve fotografik emilsiyon ajanı olarak da kullanılmaktadırlar.

Oldukça önemli bileşikler arasında olan çalkonlar, endüstri sektöründe değişik uygulama alanlarına sahip olan ve gösterdikleri biyolojik aktivitelerle ön plana çıkmaktadırlar. Bu nedenle çalkon türevlerinin sentezi, özelliklerinin belirlenmesi ve uygulama alanlarının genişletilmesi güncel ve önemli bir konudur [42].

2.3. Ftalosiyanınlerin Metal Sensör Özellikleri

Ftalosiyanınler; özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak kullanılan elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilgi çekici malzemelerdir [3]. İletkenlik özellikleri değiştirilen indirgen veya yükseltgen gazların varlığında kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınler en çok çalışılan sensörlerdir. Ftalosiyanınlerin avantajı, bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi olmasıdır.

Ftalosiyanınler ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklıdırlar. Bundan dolayı, mikro elektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri kolaylıkla oluşturabilmektedirler. Ftalosiyanınler bu özelliklerinden dolayı sensör uygulamalarında da kullanılmaktadır [1].

Ftalosiyanimler sahip oldukları gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlarından dolayı çevre şartlarının kendileri üzerinde fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

Son yıllarda atmosfere salınan zehirli gazların oranı git gide artmaktadır. Kış aylarında daha çok büyük şehirlerde yaşanan hava kirliliklerinin sebeplerinden olan bu zehirli gazların atmosferdeki oranlarının tespiti ve sürekli izlenebilirliği için bu gazların tespitine yönelik hassas sensörlerin geliştirilmesi oldukça önem taşımaktadır. Bu açıdan metalli ftalosiyanimler oldukça fazla rağbet görmektedir. Birçok zehirli gaza karşı bu bileşikler oldukça hassas ve seçimli olabilmektedirler. Ayrıca ftalosiyanimler metal atomunun veya sübstitüentlerin değiştirilmesi ile istenilen özelliklere sahip moleküllerin sentezine olanak sağladıklarından dolayı avantajlıdırlar [43].

Tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde ftalosiyanimler ve metal kompleksleri sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarının hissediler [44].

Son zamanlarda yapılan çalışmalar nikel ftalosiyanimlerden üretilen ince filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ozon tabakasına karşı iyi bir sensör olarak davranabildiğini ortaya koymuştur [43].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, Heidolph ve VWR ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemleri BUCHI R-3 döner buharlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Madde tartımları KERN hassas terazide yapıldı.

Elde edilen maddelerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 marka cihazı kullanılarak tespit edildi.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, VARIAN Infinity Plus model 300 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (NMR) cihazı ile elde edildi.

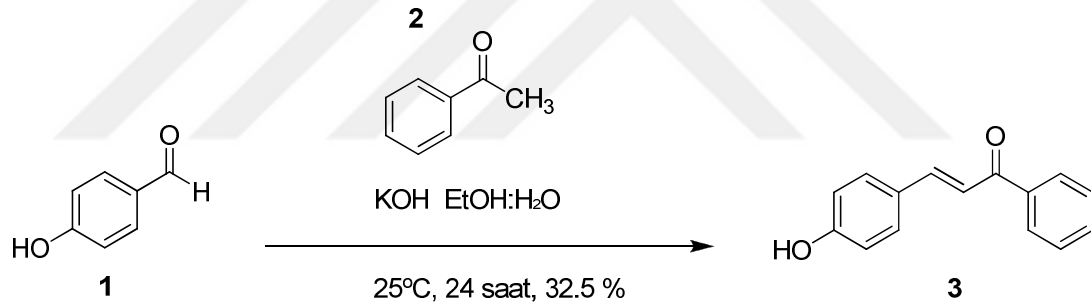
Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları FTIR spektrometresi Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile UV spektrumları ise Shimadzu UV-2600 ultraviyole spektrofotometre cihazı ile elde edildi.

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar; Merck, Alfa Aesar ve Sigma firmalarından temin edildi. 4-hidroksibenzaldehit, asetofenon, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, etil asetat, hekzan, 4-nitroftalonitril, DMF (dimetilformamid), potasyum karbonat, 2-(dimetilamino)-etanol (DMAE), etil alkol, döterokloroform, dötero DMSO, DMSO, dietil eter, metanol, saf su, $\text{N}_2(\text{g})$, çinko (II) asetatdihidrat, kobalt (II) asetat tetrahidrat, silika jel, mavi bant, siyah bant, preparatif TLC (20x20 cm alüminyum plaka). Kullanılan çözücüler standart yöntemlere göre saflaştırıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Yöntem A: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on sentezi

Bir balon içerisine 41,0 mmol 4-hidroksibenzaldehit, üzerine 41,0 mmol asetofenon ilave edilip daha önceden hazırlanan Etanol-su (1:1) karışımı 41,0 mmol'deki KOH çözeltisinde ekleyip manyetik karıştırıcı vasıtasıyla reaksiyon 24 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırıldı. 24 saatin sonunda TLC bakılarak reaksiyonun bitmiş olduğu anlaşıldı. Reaksiyon alındı ve buz banyosu içerisinde 20 ml'ye yakın seyreltik HCl eklenerek nötralizasyon yapıldı. Nötralizasyon sonucunda madde çöktü. Reaksiyon balonumuz bu şekilde bir saate yakın manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Gooche krozedden süzüldü ve hekzan ile yıkandı. Katı madde alınıp etanol ile kristalizasyon işlemi yapıldı. **3** maddesi sentezlendi.

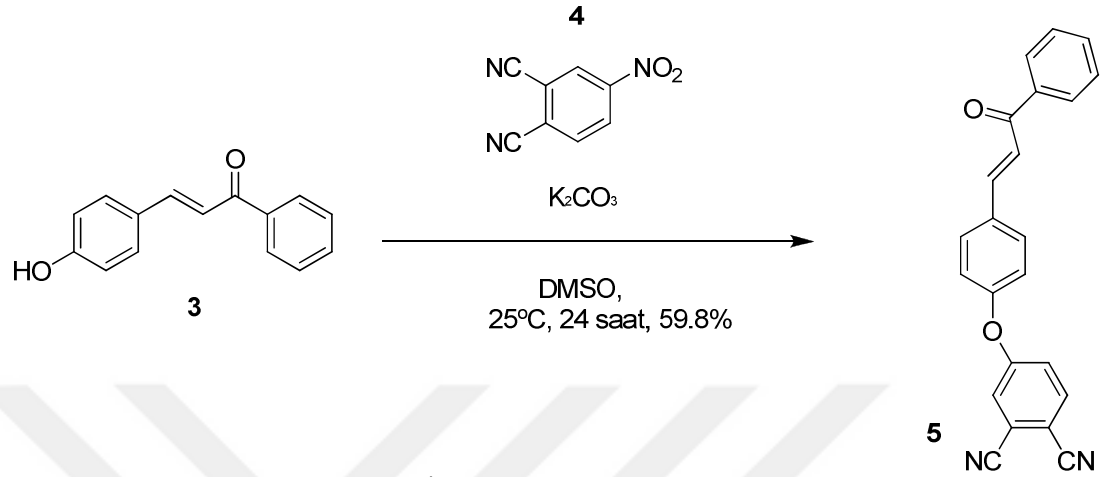


Şekil 3.1. Çalkon türevi sentez mekanizması.

3.2.2. Yöntem B: (E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil)fenoksi)ftalonitril sentezi

4,45 mmol **3** maddesi ve 4,45 mmol 4-nitroftalonitril bir balon içerisine konarak damla damla 15 mL DMSO ilave edildi. Çözünen karışıma 8,90 mmol K₂CO₃ eklenerek azot gazı atmosferinde reaksiyon kuruldu. 24 saat sonunda TLC bakıldı. Reaksiyon bittiği anlaşıldığında reaksiyon balonu 500 mL'lik bir beherin içerisine alınıp soğuk destile su ile iyice yıkandı. Sarı bir çökelti oluştu. Bu karışım 500 mL'lik beherde bir buçuk saate yakın manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ekstraksiyon balonuna alınan çözelti bol su ve etilasetat ile bir kaç kez ekstraksiyon yapıldı.

Organik faza geçen maddemiz temiz bir beher içerisinde ayrılarak $MgSO_4$ ile suyu giderildi. Vakum altında uçuruldu. Etanolde kristalizasyon işlemi yapıldı. Gooche krozesinden süzülür ve **5** maddesi elde edildi.



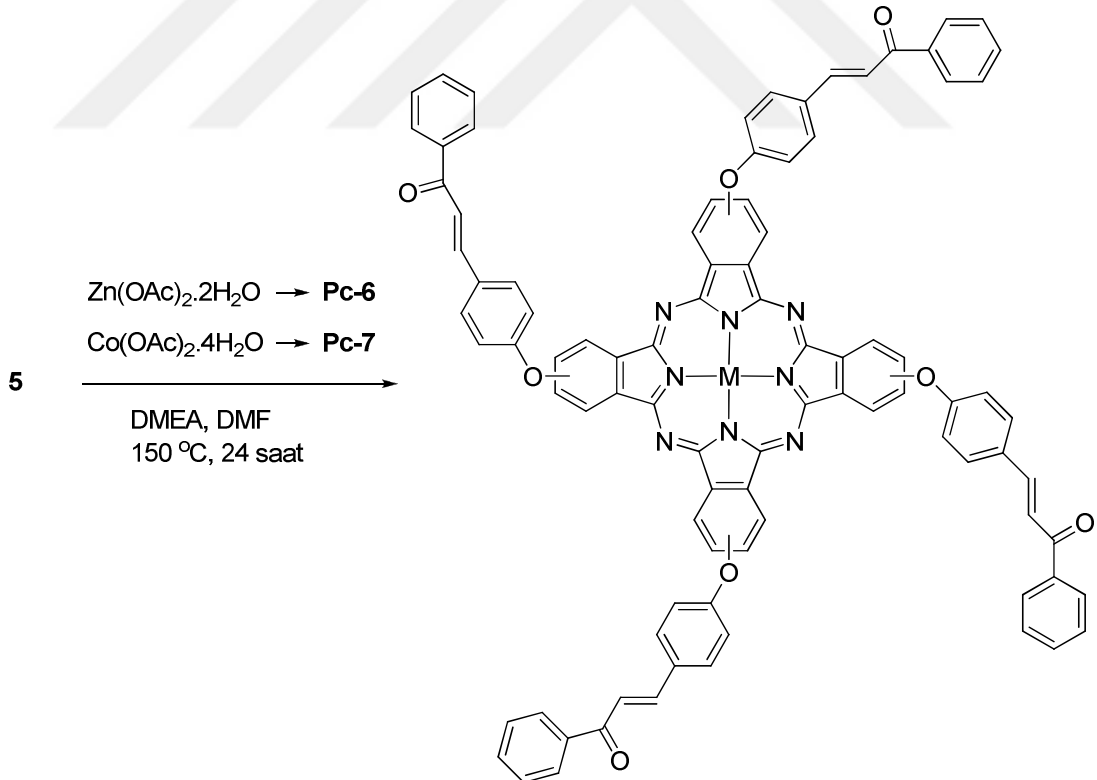
Şekil 3.2. İkinci basamak sentez mekanizması.

3.2.3. Yöntem C: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden ZnPc sentezi

0,57 mmol **5** bileşiği bir balon içerisinde alınarak üzerine DMAE/DMF (1:2) ilave edilip madde çözüldü. Karışım üzerine 0,14 mmol $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (çinko (II) asetat dihidrat) eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan yağ banyosuna yerleştirdiğimiz balonumuz, kurduğumuz düzenek sayesinde azot gazı atmosferinde 24 saat süre ile yüksek sıcaklıkta karıştırıldı. TLC bakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Balondaki karışıma damla damla metanol-su (1:1) ilave edildi ve çökelti oluşana kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti gooche krozesinden süzülür ve metanol ile yıkayıp $MgSO_4$ ile kurutuldu. Katı madde DCM ile çözümlenerek bir balona alındı ve çözücü uzaklaştırıldı. Sabit faz olarak silica jel, hareketli faz olarak etilasetat:hekzan (1:3) karışımı kullanılarak saflaştırıldı.

3.2.4. Yöntem D: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden CoPc sentezi

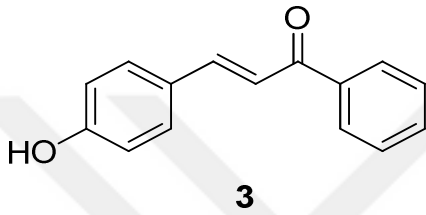
0,71 mmol **5** bileşiği bir balon içerisine alınarak üzerine DMEA/DMF (1:2) ilave edilip madde çözüldü. Karışım üzerine 0,18 mmol $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (kobalt (II) asetat tetrahidrat) eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan yağ banyosuna yerleştirdiğimiz balonumuz, kurduğumuz düzenek sayesinde azot gazı atmosferinde 24 saat süre ile yüksek sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Balondaki karışıma damla damla metanol-su (1:1) ilave edildi ve çökelti oluşana kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti gooche krozesinde süzülür ve metanol ile yıkanıp MgSO_4 ile kurutuldu. Katı madde DCM ile çözülerek bir balona alındı ve çözücü uzaklaştırıldı. Sabit faz olarak silica jel, hareketli faz olarak etil asetat:hekzan (1:3) karışımı kullanılarak saflaştırıldı.



Şekil 3.3. Metalli ftalosiyenin elde edilmiş reaksiyonu.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Çalkon Türevinin Spektral Verileri



(E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on;

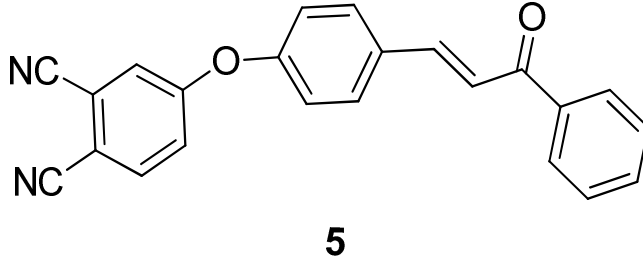
5 g (41,0 mmol) 4-hidroksibenzaldehit, 4,78 mL (41,0 mmol) asetofenon ve 9,20 g (41,0 mmol) KOH çözeltisi kullanılarak yöntem A'ya göre %32,5 verimle 2,99 g madde elde edildi. $C_{15}H_{12}O_2$ molekülünün gerçek ağırlığı 224,25 g/mol iken MALDI-TOF ile ölçülen molekül ağırlığı 226 g/mol bulunmuştur. Erime noktası $191^{\circ}C$ 'dir. 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FTIR spektrumları sırasıyla EK1, EK2 ve EK3'de gösterilmiştir.

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.13 (s, 1H), 8.13 (d, $J=7.32$, 2H), 7.79-7.70 (m, 4H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.61-7.53 (m, 2H), 6.85 (d, $J=8.49$, 2H) δ 189.6, 160.8, 145.2, 138.6, 131.7.

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 189.6, 160.8, 145.2, 138.6, 131.7 (çakışık 2C sinyalleri), 129.3 (çakışık 2C sinyalleri), 129.0 (çakışık 2C sinyalleri), 126.4 (çakışık 2C sinyalleri), 119.1, 116.5(çakışık 2C sinyalleri).

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3164, 3019, 1647, 1598, 1579, 1555, 1509, 1373, 1348, 1322, 1282, 1216, 1183, 1166, 1108, 1040, 1020, 1001, 993, 976, 941, 896, 861, 832, 778;

4.2. Ftalonitril Türevinin Spektral Verileri



(E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil) fenoksi) ftalonitril;

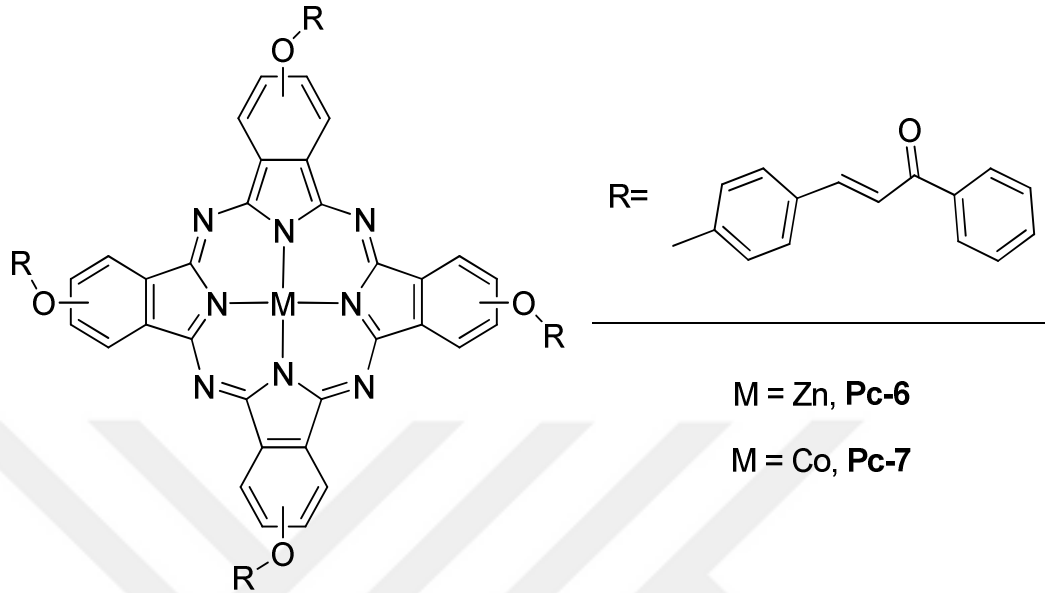
1 g (4,45 mmol) **3** maddesi ve 0,77 g (4,45 mmol) 4-nitroftalonitril 15 mL DMSO'da çözülüp 1,23 g (8,90 mmol) K_2CO_3 eklenerek yöntem B'ye göre %59,8 verimle 0,932 g madde elde edildi. $C_{23}H_{14}N_2O_2$ molekülünün gerçek ağırlığı 330,37 g/mol iken MALDI-TOF ile ölçülen molekül ağırlığı 350,9 g/mol olarak bulunmuştur. Erime noktası 175 °C'dir. 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FTIR spektrumları sırasıyla EK4, EK5 ve EK6'da verilmiştir.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03 (d, $J=7.03$, 2H), 7.85-7.71 (m, 4H), 7.65-7.48 (m, 4H), 7.36-7.25 (m, 2H), 7.14 (d, $J=8.20$, 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ 190.4, 161.2, 155.5, 143.2, 138.2, 135.8, 133.3, 133.2, 130.9 (çakışık 2C sinyalleri), 128.9 (çakışık 2C sinyalleri), 128.8(çakışık 2C sinyalleri), 122.8, 122.2, 122.1, 121.1 (çakışık 2C sinyalleri), 118.0, 115.4, 115.1, 109.7.

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}):3068, 3044, 2234, 1657, 1604, 1589, 1561, 1504, 1487, 1446, 1403, 1338, 1284, 1254, 1212, 1174, 1158, 1110, 1087, 1035, 1019, 966, 950, 899, 875, 852, 838, 825, 782.

4.3. Metalli Ftalosiyeninlerin Spektral Verileri



(E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden ZnPc;

Pc-6: 200 mg (0,57 mmol) **5** maddesi, 12 mL DMAE/DMF (1:2) ve 31,3 mg (0,14 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yöntem C'ye göre %44 verimle 0,113 g yeşil renkte ürün elde edildi. Erime noktası 300°C 'den büyüktür. $\text{C}_{92}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$ molekülünün gerçek ağırlığı 1466,89 g/mol iken MALDI-TOF ile bulunan ağırlık 1467,7 g/mol'dür. FTIR ve UV-Vis spektrumları EK7 ve Şekil 4.1.'de verilmiştir.

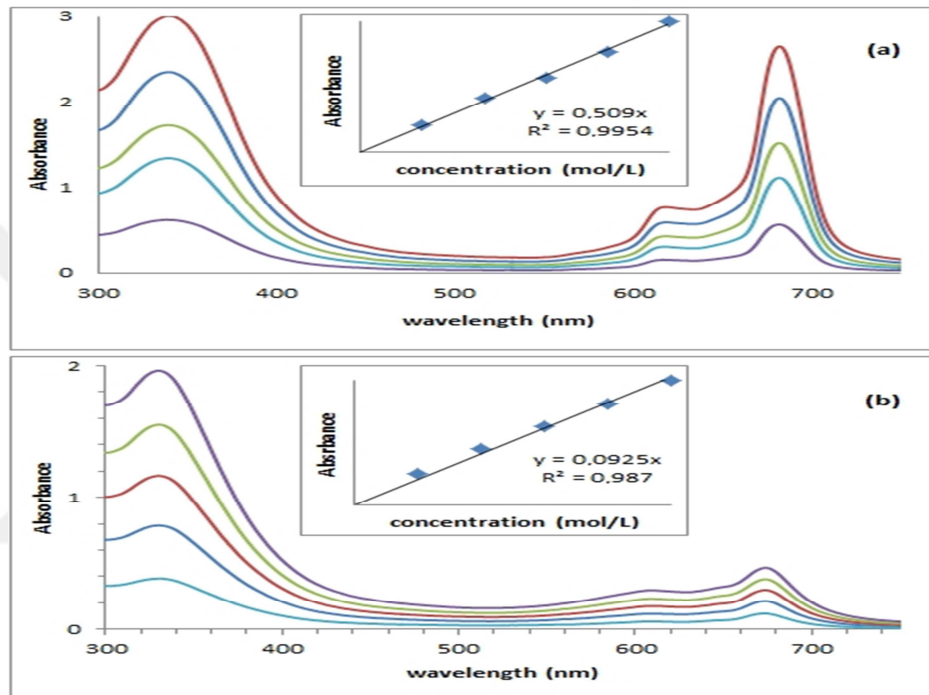
FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3198, 3063, 2956, 2923, 2853, 1769, 1721, 1660, 1593, 1576, 1503, 1468, 1447, 1418, 1395, 1359, 1333, 1267, 1230, 1213, 1665, 1075, 1038, 1015, 981, 945, 926, 889, 831, 777.

(E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on üzerinden CoPc;

Pc-7: 250 mg (0,71 mmol) **5** maddesi, 13,5 mL DMAE/DMF (1:2) ve 44,4 mg (0,18 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yöntem D'ye göre %53 verimle 0,152 g koyu yeşil renkte ürün elde edildi. Erime noktası 300°C 'den büyüktür. $\text{C}_{92}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$ molekülünün gerçek ağırlığı 1460,41 g/mol iken MALDI-TOF ile ölçülen ağırlık 1461,7 g/mol olarak bulunmuştur. Kobalt ftalosiyenin paramanyetik merkez metal

iyonuna sahip olduğu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. IR ve UV-Vis spektrumları EK8 ve Şekil 4.1.'de verilmiştir.

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}):3059, 2922, 2851, 1717, 1659, 1592, 1574, 1524, 1503, 1468, 1447, 1408, 1329, 1261, 1230, 1212, 1163, 1116, 1093, 1057, 1034, 1014, 977, 956, 878, 777.



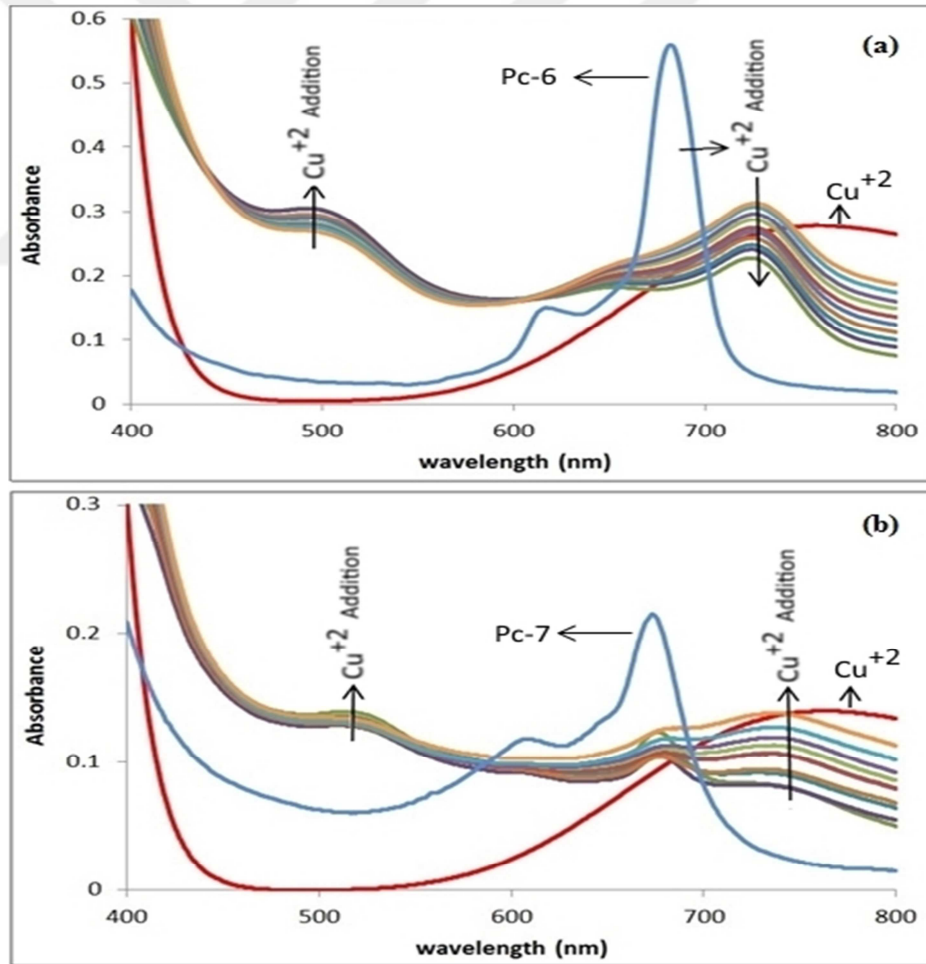
Şekil 4.1.Pc-6 (a)ve Pc-7 (b) için UV-vis. spektrumu.

4.4. Metalli Ftalosiyanimler ile Metal Sensör Çalışması

Sentezlemiş olduğumuz metalli ftalosiyanimler DCM'da, metal tuzlarımız ise asetofenon içerisinde çözündüklerinden solvent karışımımız DCM/ACN (1:1) oranında karıştırarak hazırlandı. Sentezlediğimiz çinko ve kobalt metalli ftalosiyanimler $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ metal tuzları ile DCM/ACN (1:1) solvent karışımı içerisinde farklı konsantrasyonlarda ve her biri için ayrı ayrı molaritelerde hesaplanarak hazırlandı.

Şekil 4.2 (a)'da Kırmızı hat: Cu^{+2} çözeltisinin UV-Vis. spektrumu, mavi hat: ZnPc çözeltisinin ($5,13 \times 10^{-5}$ M) UV-Vis. spektrumudur. Diğer hatlar 10mL'lik balonjojelerde 1/10M, 2/10M, 3/10M, 4/10M, 5/10M, 6/10M, 7/10M, 8/10M, 9/10M ve 10/10M oranlarında ZnPc konsantrasyonu doğrusal olarak arttırılıp Cu^{+2} çözeltisi ile 10mL'ye tamamlanarak UV-Vis.'da ölçülmüş absorbans pikleridir.

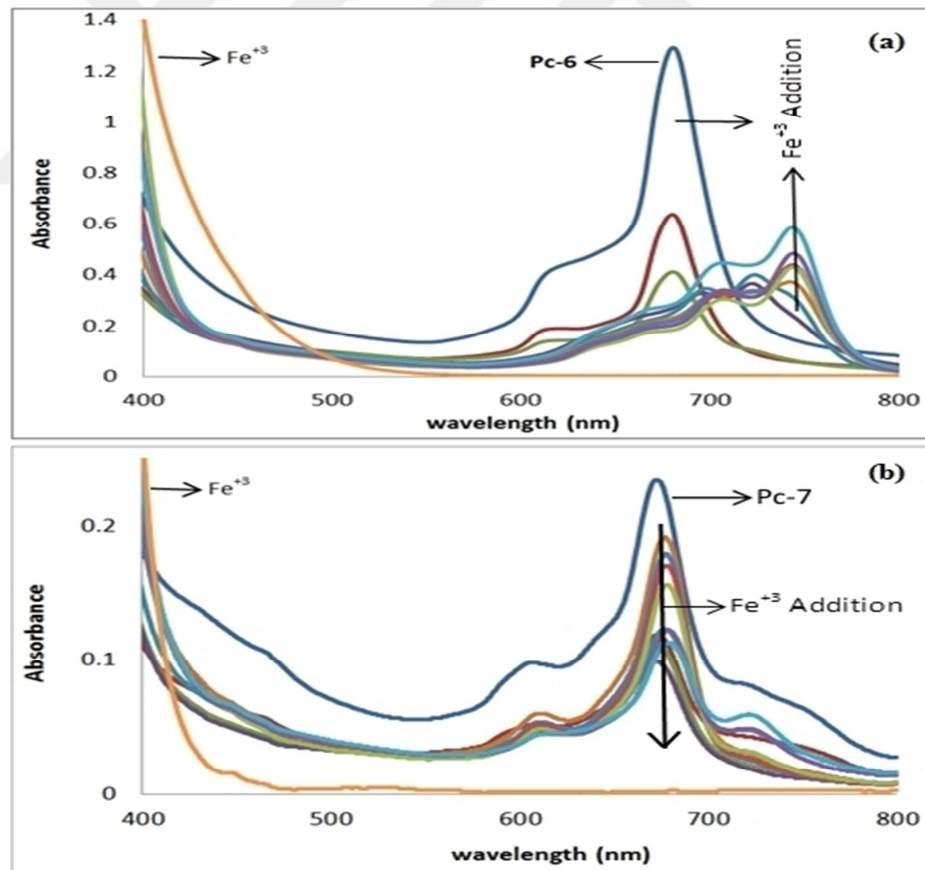
Şekil 4.2. (b)'de Kırmızı hat Cu^{+2} çözeltisinin UV-Vis. spektrumu; mavi hat: CoPc (5.48×10^{-6} M) çözeltisinin UV-Vis. spektrumudur. Diğer hatlar 10 mL'lik balonjojelerde 1/10M, 2/10M, 3/10M, 4/10M, 5/10M, 6/10M, 7/10M, 8/10M, 9/10M ve 10/10M CoPc çözeltisinin konsantrasyonu doğrusal olarak arttırılıp Cu^{+2} çözeltisi ile 10mL'ye tamamlanarak UV-Vis.'da ölçülmüş absorbans pikleridir.



Şekil 4.2. **Pc-6 (a)** ve **Pc-7 (b)** metalli ftalosiyeninlerin Cu^{+2} iyonu ile UV-Vis. spektrumları.

Şekil 4.3.'de **Pc-6** ve **Pc-7** ftalosiyaninlerin Fe^{+3} ile titrasyonları görülmektedir. Şekil 4.3. (a)'da kahverengi hat: Fe^{+3} çözeltisinin UV-Vis. spektrumu, mavi hat: ZnPc ($2,70 \times 10^{-6}$ M) çözeltisinin UV-Vis. spektrumdur. Diğer spektrumlara ait hatlar $2,7 \times 10^{-6}$ M ZnPc için 10 mL'lik balonjojelerde hazırlanmış 1/10M, 2/10M, 3/10M, 4/10M, 5/10M, 6/10M, 7/10M, 8/10M, 9/10M ve 10/10M Fe^{+3} çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanarak UV-Vis.'da ölçülmüş absorbans pikleridir.

Şekil 4.3. (b)'de kahverengi hat: Fe^{+3} çözeltisinin UV-Vis. spektrumu, mavi hat: CoPc ($2,70 \times 10^{-5}$ M) çözeltisinin UV-Vis. spektrumdur. Diğer spektrumlara ait hatlar $2,7 \times 10^{-5}$ M CoPc için 1/10M, 2/10M, 3/10M, 4/10M, 5/10M, 6/10M, 7/10M, 8/10M, 9/10M ve 10/10M Fe^{+3} çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanarak UV-Vis.'da ölçülmüş absorbans pikleridir.



Şekil 4.3. **Pc-6** (a) ve **Pc-7** (b) metalli ftalosiyaninlerin Fe^{+3} iyonu ile UV-Vis. spektrumları.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; ilk olarak, 4-hidroksibenzaldehit ve asetofenonun bazik ortamdaki aldol reaksiyonu sonucunda **3** maddesi sentezlendi. **3** maddesinden yola çıkılarak; 4-nitroftalonitril, DMSO ve K_2CO_3 varlığında nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile sentezlenen **5** maddesi, metalli ftalosiyanınların sentezinde kullanıldı. $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Co(OAc)_4 \cdot 4H_2O$ metal tuzları kullanılarak çinko ftalosiyanın (**Pc-6**) ve kobalt ftalosiyanın (**Pc-7**) sentezlendi. Metalli ftalosiyanınların sentezinde DMAE, yüksek sıcaklıkta katalizör olarak kullanıldı. Elektronik absorpsiyon spektrumunda, **Pc-6** ve **Pc-7** ftalosiyanınlarının her ikisinin de agregasyon oluşturmadığı ve iyi çözündüğü gözlemlendi. Sentezlenen ürünlerin verimleri %32 - %60 arasında hesaplandı.

Yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (**Pc-6** ve **Pc-7**) yapılarının aydınlatılmasında; IR, UV, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF ve LC-HRMS teknolojileri kullanıldı.

1H -NMR spektroskopisi, 7 ve 8,3 ppm arasında aromatik yapı karakterizasyonundan dolayı **3** ve **5** bileşikleri için benzer piklere sahiptirler. Ftalosiyanınların benzen halkası karakteristik proton sinyalleri verdiği için, aromatik halkada küçük kimyasal kayma farklılıkları 1H -NMR spektroskopisi ile tespit edildi. Birinci ve ikinci basamak için 1H -NMR spektrumları incelendiğinde; EK1'de 10,13 ppm'de gelen karakteristik -OH pikinin EK4'te kaybolması, yine EK1'de 6,85 ppm'de gelen olefinik bağların EK4'te 7,1'de gelmesi -CN gruplarının bağlanmasından ileri gelip **3** maddesinin **5** maddesine dönüştüğünü gösterdi. Ancak, **Pc-6** ve **Pc-7** bileşiklerinin molekül yapılarının büyük olması ve kobalt ftalosiyanın metalinin paramanyetik özelliğe sahip olmasından dolayı NMR spektroskopisinden yararlanılamadı. Bunun yerine IR ve UV-Vis. spektrumları incelendi.

IR spektroskopisi tüm reaksiyon basamakları için bize spesifik bilgi verdi. **3** maddesinde 3164 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş karakteristik bandın fenolik -OH pikini verdiği, **5** maddesinin oluşmasıyla ise bu -OH pikinin kaybolduğu ve 2234 cm^{-1} 'de **5** maddesi için karakteristik olan tekli bağ -CN titreşim piklerinin olduğu gözlemlendi (EK6). Elde ettiğimiz IR sonuçları, $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarını destekledi. **5** bileşiğinde 1657 cm^{-1} 'de gözlemlenen C=O karbonil bandı, ftalosiyanınlerin tetramerizasyonundan dolayı **Pc-6** bileşiği için 1721 cm^{-1} ve **Pc-7** bileşiği için 1717 cm^{-1} 'de görüldü. **5** bileşiğindeki C=C gerilme titreşim bandı 1604 cm^{-1} 'de görülürken, ftalosiyanın sentezinde bu bant **Pc-6** bileşiği için 1660 cm^{-1} 'de ve **Pc-7** için 1659 cm^{-1} 'de görüldü. 2234 cm^{-1} 'de kaybolan güçlü karakteristik tekli bağ -CN titreşim pikleri, **Pc-6** ve **Pc-7** bileşiklerinin her ikisi içinde **5** monomerinin siklotetramerizasyonunu kanıtladı (EK7 ve EK8).

Pc-6 ve **Pc-7** bileşiklerinin UV-vis. spektrumu, $10^{-6}\text{ M} - 10^{-5}\text{ M}$ arasında geniş aralıklarda DCM'da kaydedildi. Her iki ftalosiyanın içinde elektronik absorpsiyon spektrumu $300-750\text{ nm}$ aralığında B ve Q bantlarını gösterdi (Şekil4.1.'de). Tüm absorbans spektrumlarında, **Pc-6** ve **Pc-7** bileşikleri için 335 nm ve çevresinde tipik soiret bant görüldü.

Ftalosiyanınlerin farklı organik solventlerdeki çözünürlük aralığı göz önüne alınarak, farklı metal sensörü uygulamaları yapıldı. Bu uygulamalarda; ftalosiyanınlerin sensör yeteneğini kontrol etmek için tamamen çözünmüş reaksiyon ortamı, ideal koşullar, uygun metal ile sensör etkileşimlerine dikkat edildi.

Sentezlenen maddelerin çözünürlük farklılıklarına bakıldığında, **Pc-6** ve **Pc-7** bileşikleri DCM'da çözünürken, asetonitrilde çözünmedi. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'da asetonitrilde çözünürken, DCM'da çözünmedi. Bu maddelerin tümü DCM-asetonitril (1:1) oranında karıştırıldığında çözüldüler. Bu yüzden, çalkon türevli ftalosiyanınlerin metal sensör çalışmaları DCM-asetonitril (1:1) karışımında gerçekleştirildi.

Her iki ftalosiyaniminde tipik agregasyon oluşturmayan pikler verdiği ve iyi çözüldükleri Şekil 4.1.'de de açıkça görüldü. **Pc-6** bileşiği; 679 nm'de güçlü bir Q bandına, 614 nm'de titreşim bandı ile 645 nm'de bir omuza ve ayrıca 336 nm'de soret bant pikine sahiptir. Diğer yandan **Pc-7** bileşiğinin 678 nm'de daha ince fakat temiz bir Q bandına, 612 nm'de bir titreşim bandı ile 650 nm'de bir omuza ve 333 nm'de bir soret bant pikine sahip olduğu gözlemlendi.

Pc-6 bileşiği için Şekil 4.2. (a) 'da Q bandı maksimum absorpsiyon noktası 679 nm'de iken, Cu^{+2} titrasyonu ile 722 nm'de ve 492 nm'de yeni bir bant görüldü. Benzer davranışlar Şekil 4.2. (b) 'de **Pc-7** bileşiği içinde görüldü. 670 nm'de Q bandı minimum absorpsiyon noktası vermesi ile 737 nm ve 513 nm'de yeni bir bant oluştuğu görüldü.

Şekil 4.3. (a) 'da **Pc-6** bileşiği Q bandının maksimum absorpsiyon noktası 670 nm'de iken Fe^{+3} titrasyonu ile etkileşime girmesi sonucunda 721 nm'de yeni bir bant oluştu. Kahverengi hat Fe^{+3} çözeltilisinin UV-Vis spektrumu, mavi hat ZnPc çözeltilisini UV-Vis spektrumudur. Benzer davranışlar, Şekil 4.3. (b)'de **Pc-7** bileşiği için de görüldü. Ancak, buradaki etkileşimin Pc-6 bileşiğinin Fe^{+3} çözeltilisindeki etkileşiminden daha düşük olduğu gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1] Thomas, A.L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton Florida.
- [2] Nowakowska Z. (2007). A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. *Eur J Med Chem*, 42: 125-137.
- [3] Xingfa Ma, Hongzheng Chen, Minmin Shi, Gang Wu, Mang Wang, Ji Huang., 2005. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature. *Thin Solid Films*, 489, 257 – 261.
- [4] Linstead, R.P.,1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters , *J. Chem. Soc.*,28, 1016-1017.
- [5] Yılmaz, İ., Sübstütü Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
- [6] Rager, C., Schmid, G. and Hanack, M., (1999).“Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines”, *Chemistry - A European Journal*, 5: 280-288.
- [7] Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
- [8] Erbil, H. Y., (1985). Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları. TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü.
- [9] Şen, N. B., Terminal Alkinil Sübstütü Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [10] Barrett, P. A., Dent, C. E. and Linstead, R. P. (1936), “A General Investigation of Metallic Derivatives.”, *Journal of the Chemical Society*, 1719-1736.

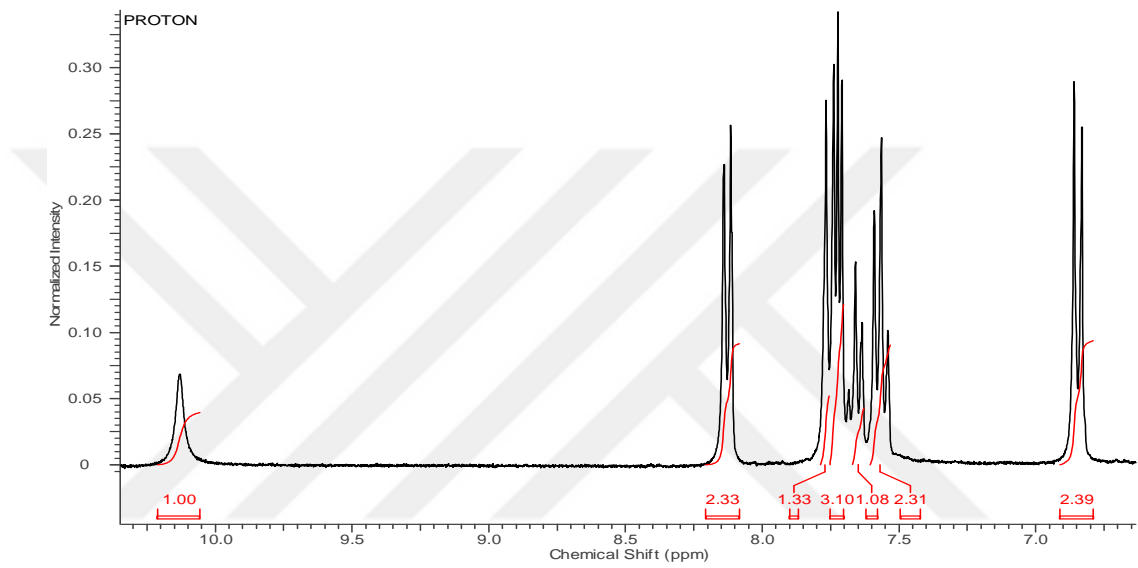
- [11] Ukei, K., (1973), "Lead Phthalocyanine", *Acta Crystallographica*, 29: 2290-2292
- [12] Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, 3 (1989) 139–289.
- [13] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H., (1982), "Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)", *Acta Crystallographica*, 38: 776 – 770.
- [14] Marks, T. J. and Stojakovic, D. R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1 İminoisojndolato) Uranium and Its Derivatives.", *J. Am. Chem – Soc.*, 100: 4695 – 1705.
- [15] Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
- [16] Gülbınar, S., Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyanimin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
- [17] Sharp, H. J. and Lardon, M., (1968). "Methods of İnterpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Spectra İn Solution and Glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72:3230.
- [18] Iwatsu, F., Kobayashi, T. and Uyeda, N., (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84: 3223– 3230.
- [19] Ficken, G. E., Linstead, R. P., Stephen, E., Whalley, M., 1958. Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course, *J. Chem. Soc.*, 3879-3886.
- [20] Ficken, G. E., Linstead, R. P., 1952. Conjugated macrocycles, XXIII. Tetracyclohexenotetrazaporphin, *J. Chem. Soc.*, 4846.
- [21] Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., 1980. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, 10, 1277-1280.

- [22] McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J., 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1*, 4, 1169-1177.
- [23] Snow, A. W., Griffith, J. R., Marullo, N. P., 1984. Synthesis and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds, *Macromolecules*, 17(8), 1614-1624.
- [24] Leznoff, C. C., Drew, D. M., 1996. The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1,11,15,25-tetrasubstituted phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, 74(3), 307-318.
- [25] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 62 (2006) 2123-2131.
- [26] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. Ve Drenth, W. And Notle, R. M.J., (1987). "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 4261-4265.
- [27] Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyter.H., (1993)."Aggregation of An Octasubstituted Phthalocyanine In Dodecane Solution", *J. Phys. Chem.*,97:6069-6073.
- [28] McKeown, N.B., *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, 1998.
- [29] Chidawanyika, W. J. U., *Photophysicochemical Studies of d¹⁰ Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles*, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
- [30] Özgür, Y., *Ftalosiyeninlerin Tekstildeki Katalitik Uygulamaları*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [31] Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluoresence Spectra of Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 1636-1637.
- [32] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their 1H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 3034-3040.

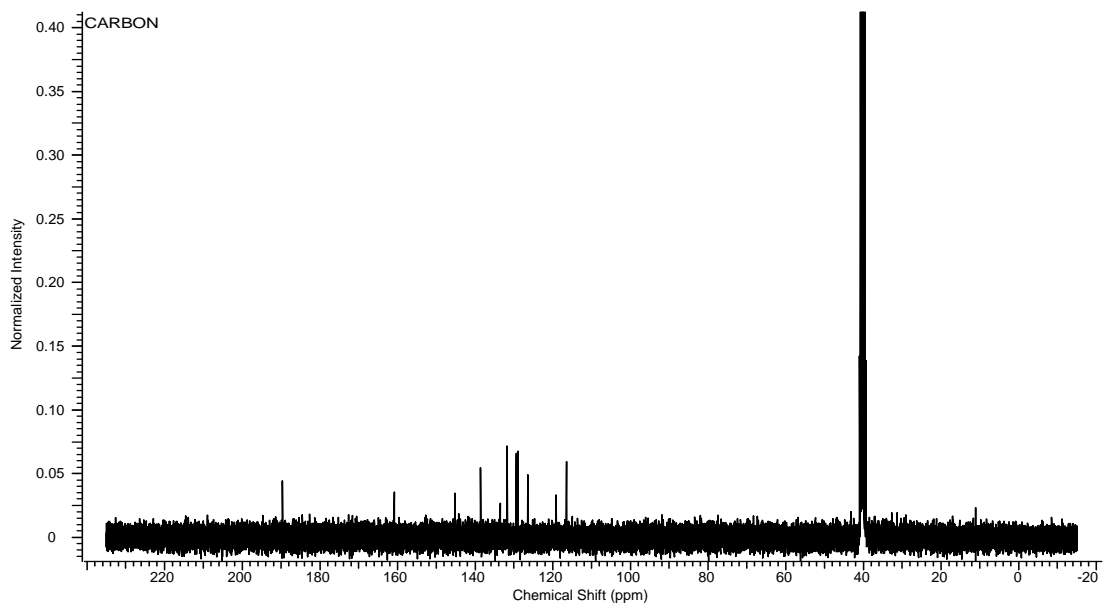
- [33] Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5698-5705.
- [34] Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2132-2133.
- [35] Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [36] Atacı, E., Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2012.
- [37] Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Egermangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B. ve Santos, A. R. S., "Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones", *Antimic. Age. Chem.*, London, 2003, 47, 1449-1451.
- [38] Miquel, J. F., "Isomere cis-trans des Styryl-cetones; Para et metahydroxychalcones"., *Bull. Soc. Chim.*, France, 1961, pg. 1369.
- [39] Sedat, S., Şalkon Üre Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [40] Solhy A, Tahir R, Sebti S, Skouta R, Bousmina M, Zahouily M, Larzek M. (2010). Efficient synthesis of chalcone derivatives catalyzed by re-usable hydroxyapatite. *Appl Catal A: Gen*, 374: 189-193.
- [41] Solomons TWG, Fryhle CB. (2002). *Organik Kimya*. 7. Baskıdan Çeviri. Literatür Yayınları, 783-785.
- [42] Fayed, T. A. and Awad, M. K., "Dual Emission of Chalcone Analogue Dyes Emitting in the Red Region", *Chemical Physics*, USA, 2004, 303, 317-326.
- [43] Chaabane, R.F., Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Film Transistors: The Effects of Ozone, *Mat. Sci. Eng.*, 26 (2006) 551 – 554.
- [44] Semih, U, Ö., Floresans Özellik Gösteren Ftalosiyanınların Sentezi Karakterizasyonu ve Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010.

EKLER

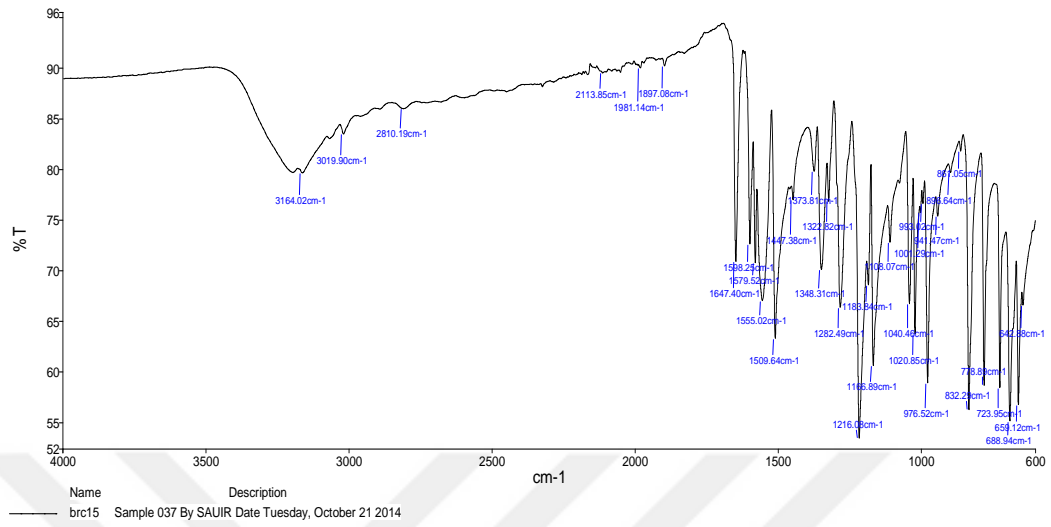
EK 1: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**3**) ^1H NMR spektrumu



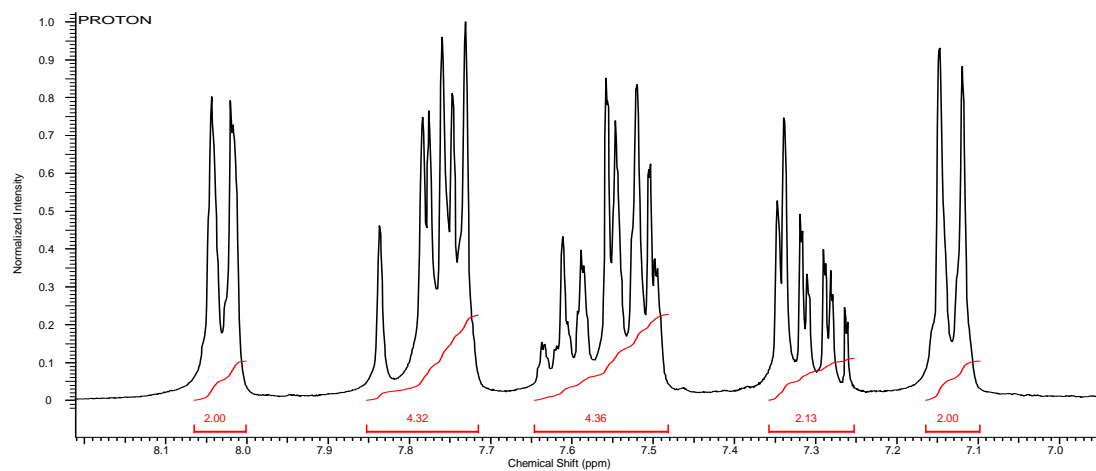
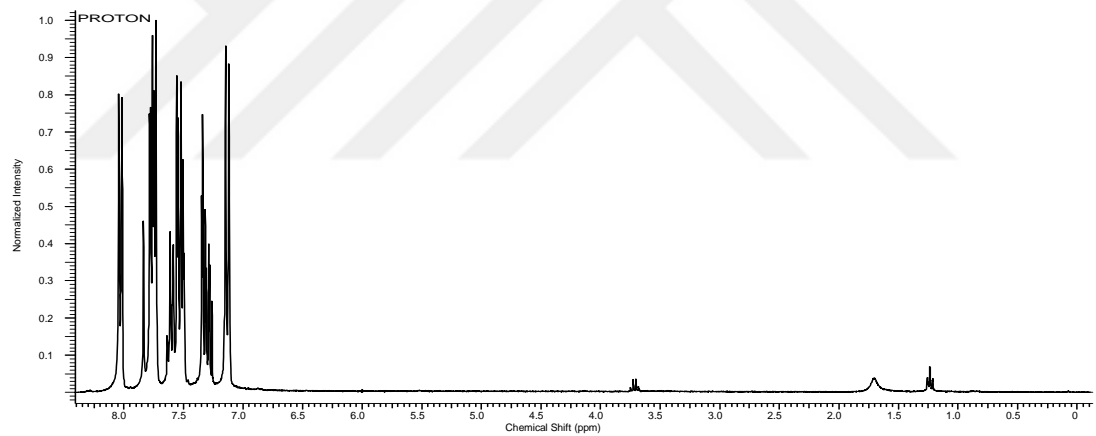
EK 2: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**3**) ^{13}C NMR spektrumu



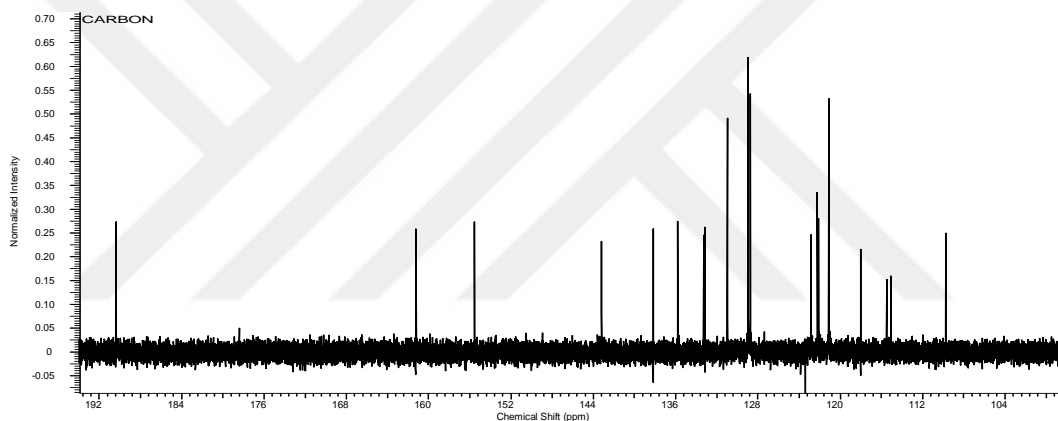
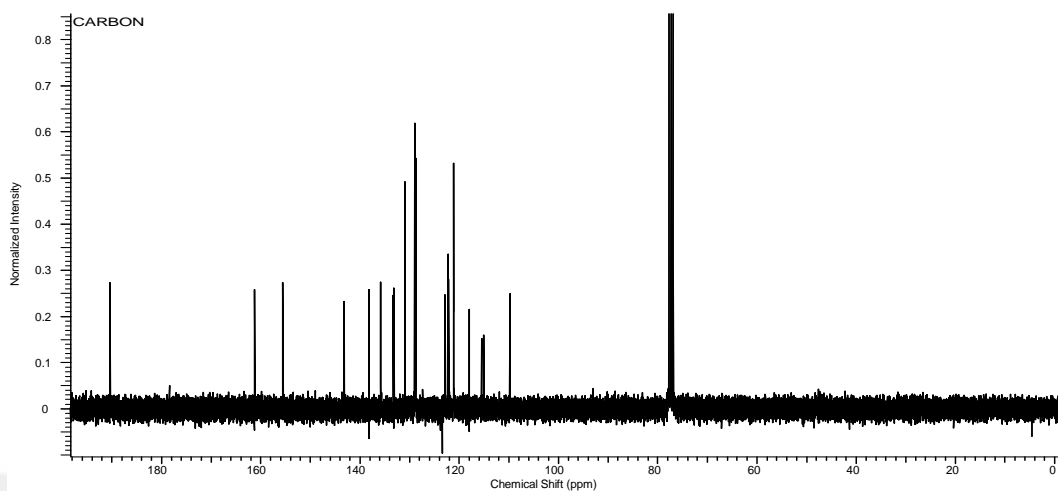
EK 3: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (3) bileşiğinin FTIR spektrumu



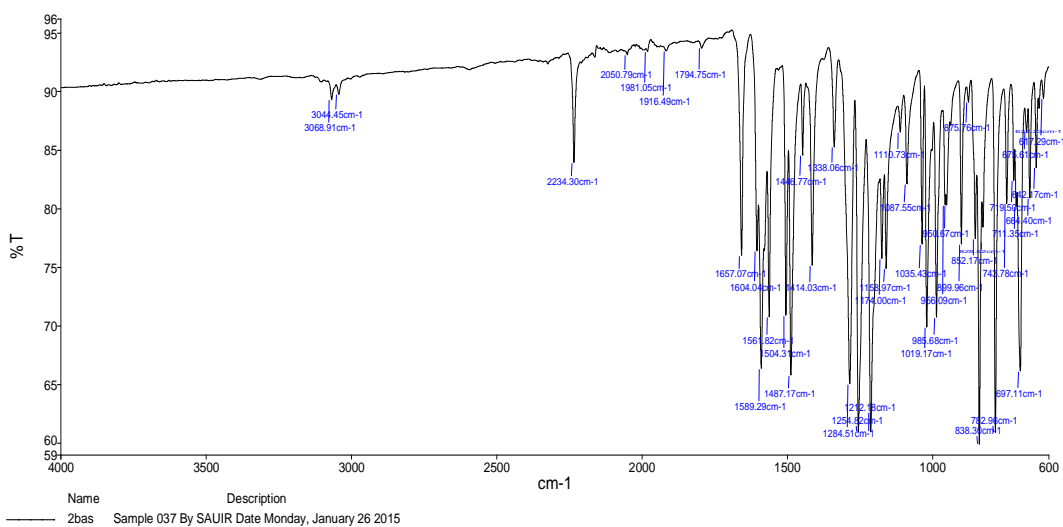
EK 4: (E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil) fenoksi) ftalonitril ¹HNMR spektrumu



EK 5: (E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil) fenoksi) ftalonitril ¹³CNMR spektrumu



EK 6: (E)-4-(4-(3-okso-3-fenilprop-1-enil) fenoksi) ftalonitril (5) FTIR spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Burcu ÇAYEĞİL, 04.04.1988'de Bursa'da doğdu. İlköğrenim eğitimini Bursa Yıldırım İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise eğitimini Kırklareli'de İMKB ÇP Lisesinde aldıktan sonra Eylül 2008'de Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve kaydoldu. Haziran 2012'de Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Eylül 2013'te Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisansını kazandı ve çalışmalarına başladı. Erasmus öğrenci değişimi programı çerçevesinde Eylül 2015-Şubat 2016 tarihleri arasında Polonya UTP (University of Technology and Life Sciences) Üniversitesi'nde eğitim aldı.