



**PİRİDİN HALKALI KALKON SÜBSTİTÜE YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Murat DEMİROL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

TEMMUZ-2019

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN HALKALI KALKON SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DEMİROL

(091117111)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2019

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Temmuz 2019

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (FIRAT Ü.)



Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK (FIRAT Ü.)



Dr. Öğr. Üyesi Sultan Erkan KARİPER (CUM. Ü.)



TEMMUZ-2019

ÖNSÖZ

Son yıllarda kimyada dikkat çeken araştırma konularından birisi de porfirazin grubunda bulunan makro azot halkalı bileşikler olan ftalosiyanınlerdir. Bu bileşikler sentetik, teknolojik, mekanik ve teorik açıdan önemli bileşiklerdir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, piridin-3-aldehit ile 4'-hidroksiasetofenon reaksiyona sokuldu. Piridin ve hidroksil grubu taşıyan hetero halkalı kalkon bileşiği (**2**) elde edildi. İkinci aşamada bir önceki reaksiyonda elde edilen **2** maddesi, 4-nitroftalonitril ile DMF'de argon atmosferinde K_2CO_3 'lı ortamda etkileştirildi ve kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (**3**) elde edildi. Üçüncü aşamada ise **3** bileşiği ile $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzları DBU katalizörlüğünde argon atmosferinde ısı tabancasıyla ısıtıldı. Böylelikle metalli yeni ftalosiyanınlerin sentezi gerçekleştirildi (**4**, **5**, **6** ve **7**).

Birinci basamakta elde edilen **2** ve **3** bileşiklerinin yapısı 1H , ^{13}C -NMR, FT-IR spektroskopileri ile ikinci basamakta elde edilen metalli ftalosiyanınlerin yapıları ise UV-Vis FT-IR ve Kütle spektroskopisi ile karakterize edildi.

Bu tez çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ'ye ve Dr. Öğr. Üyesi Kenan KORAN'a teşekkür ederim. Ayrıca bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu işlemleri Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimi FF.14.17 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Murat DEMİROL

Elazığ-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	3
2.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	4
2.4. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	7
2.5. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	8
2.6. Kalkon Bileşikleri.....	9
2.7. Kalkonların Sentez Yöntemleri	9
2.8. Kalkonların Uygulama Alanları	11
2.9. Literatürde Olan Bazı Çalışmalar	11
3. MATERYAL VE METOT	
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	14
3.2.Kullanılan Araç, Gereçler.....	14
3.3. Spektroskopik Çalışmalar	14
3.4. Kullanılan Kimyasal Saflaştırılması	14
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	15
3.5.1. Piridin Halkalı Hidroksikalkon Bileşiğinin (1) Sentezi.....	15
3.5.1.1. 2 Bileşiğinin Karakterizasyonu	15
3.5.2. Piridin Halkalı Sübstitüe Ftalonitril Bileşiğinin (3) Sentezi.....	18
3.5.2.1. Piridin Halkalı Sübstitüe Ftalonitril Bileşiğinin (3) Karakterizasyonu	18

3.5.3.	Ni-Metalli Ftalosiyenin (4) Sentezi	21
3.5.3.1.	Ni-Metalli Ftalosiyenin (4) Karakterizasyonu	22
3.5.4.	Co-Metalli Ftalosiyenin (5) Sentezi	23
3.5.4.1.	Co-Metalli Ftalosiyenin (5) Karakterizasyonu	25
3.5.5.	Zn-Metalli Ftalosiyenin (6) Sentezi	26
3.5.5.1.	Zn-Metalli Ftalosiyenin (6) Karakterizasyonu	28
3.5.6.	Cu-Metalli Ftalosiyenin (7) Sentezi	29
3.5.6.1.	Cu-Metalli Ftalosiyenin (7) Karakterizasyonu	31
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
5.	ÖNERİLER	34
	KAYNAKLAR	35
	ÖZGEÇMİŞ	40

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, piridin ve hidroksil grubu taşıyan hetero halkalı kalkon bileşiği (**2**) piridin-3-aldehit ile 4'-hidroksiasetofenonun reaksiyonundan elde edildi.

İkinci aşamada kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (**3**), 2 maddesi ile 4-nitroftalonitril bileşikler DMF'de argon atmosferinde K_2CO_3 'lı ortamda etkileştirilerek elde edildi.

Üçüncü aşamada ise **3** bileşiği ile $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzları DBU katalizörlüğünde argon atmosferinde ısı tabancasıyla ısıtıldı. Böylelikle metalli yeni ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirildi (**4**, **5**, **6** ve **7**).

Birinci basamakta elde edilen **2** ve **3** bileşiklerinin yapısı 1H , ^{13}C -NMR, FT-IR spektroskopileri ile ikinci basamakta elde edilen metalli ftalosiyanınların yapıları ise UV-Vis FT-IR ve Kütle spektroskopisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Kalkon, Ftalosiyanın, Kalkon-ftalosiyanın, Metal kompleksleri, Piridin

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PYRIDINE RING CHALCO SUBSTITUTED NEW PHTHALOCYANINES

In the first step of this thesis, the heterocycle chalcone compound (**2**) bearing pyridine and hydroxyl group was obtained from the reaction of pyridine-3-aldehyde and 4'-hydroxyacetophenone. In the second step, the chalcone substituted phthalonitrile compound (**3**) was obtained by interacting with compound **2** and 4-nitrophthalonitrile compounds in DMF under argon atmosphere in K_2CO_3 medium.

In the third step, the metal salts of **3** and $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ and $Cu(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ metal salts were heated in DBU catalyzed argon atmosphere with heat gun. Thus, synthesis of new metal phthalocyanines was performed (**4**, **5**, **6** and **7**).

The structure of the compounds **2** and **3** was characterized by 1H , ^{13}C -NMR, FT-IR spectroscopy and the structure of the metal phthalocyanines obtained by UV-Vis, FT-IR and Mass spectroscopy.

Key Words: Chalcone, Phthalocyanine, Chalcone-phthalocyanine, Metal complexes, Pyridine

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil.2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin yapısı	3
Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması	4
Şekil 2.3. Metalli ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik gösterimi	5
Şekil 2.4. Ftalosiyenin monekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin UV/Görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	8
Şekil 2.6. Kalkon bileşiğini genel gösterimi	9
Şekil 2.7. Kalkonların genel sentez yöntemi	9
Şekil 2.8. Mikrodalga yöntemiyle 1,5-diketon sentezi.....	10
Şekil 2.9. Kalkonlara tiyol türevlerinin katılması	10
Şekil 2.10. Ferrosenilkalkonlara çözücüsüz ortamda 1,5-diketon katılması	10
Şekil 3.1. 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	16
Şekil 3.2. 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	17
Şekil 3.3. 2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	17
Şekil 3.4. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	19
Şekil 3.5. 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	19
Şekil 3.6. 3 Bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	20
Şekil 3.7. 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	22
Şekil 3.8. 4 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	22
Şekil 3.9. 4 Bileşiğinin kütle spektrumu	23
Şekil 3.10. 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	25
Şekil 3.11. 5 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	25
Şekil 3.12. 5 Bileşiğinin kütle spektrumu	26
Şekil 3.13. 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	28
Şekil 3.14. 6 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	28
Şekil 3.15. 6 Bileşiğinin kütle spektrumu	29
Şekil 3.16. 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 3.17. 7 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	31
Şekil 3.18. 7 Bileşiğinin kütle spektrumu	32

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. 2 Bileşiminin FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri	16
Tablo 3.2. 3 Bileşiminin FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri	20



KISALTMALAR

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklor metan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler, hem bilimsel hem de uygulamalı çalışmalar alanında çok önemli bir yere sahiptir [1,2]. Üzerinde bu kadar çok çalışma yapılmış olması kimyasal ve termal anlamda kararlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde birçok çalışma alanına konu olmuş ve çalışılmıştır. [1,3].

Ftalosiyanim kelimesinin kökeni Yunancaya dayanmaktadır. Yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinin birleşmesi ile türemiş bir kelimedir. 8 tane karbon ve 8 tane azot olmak üzere toplam 16 üyeden oluşan makrosiklik yapıdaki ftalosiyanimler 18 tane π elektronuna sahip yüksek konjugasyonlu, renkli ve oldukça kararlı bileşiklerdir. Genel anlamda ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört tane diiminoizindolin biriminin kondenzasyonu sonucunda oluşan ürünler olarak kabul edilmektedir [4].

Ftalosiyanim ilk olarak Braun ve Tcherniac adlı iki araştırmacı tarafından 1907 de Londra'da yaptıkları o-siyanobenzamid sentez çalışması sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Asetik anhidritten ve ftalimid bileşiklerinden yola çıkılarak yapılan bu sentez çalışması sırasında yan ürün olarak elde edilen Ftalosiyanim ozaman yeteri kadar dikkate alınmamış ve üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. 1927'de Diesbach ve Vonderweid yaptıkları çalışmada piridin içerisindeki 1,2-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürü ısıtarak %23 verimle bakır içeren ftalosiyanim, üretmeyi başarmışlardır. Bu keşiften kısa bir süre sonra Scottish Dyes Ltd. Şirketi tarafından ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi esnasında tesadüfen ele edilen demir ftalosiyanim'in güçlü pigment özelliği fark edilmiş ve bu alandaki potansiyeli dikkat çekmiştir.[1].

Ftalosiyanimlerin yapısı Linstead ve ekibinin 1929-1933 yılları arasında Londra Üniversitesinde yaptığı çalışmalar neticesinde büyük oranda aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar sırasında yapılan bazı fizikokimyasal ölçümlerle ftalosiyanimlerin yapıları ve bazı kimyasal özellikleri açıklığa kavuşmuştur [5].

Ftalosiyanimler metallerle oluşturdukları bileşiklerin sayıları oldukça fazladır. Ftalosiyanimlerin yapılarındaki halka boşluklarına 70'den fazla katyon bağlanarak farklı bileşikler oluşturabilmektedir. Bu bileşiklerin yapısındaki makrosiklik yapıya bağlanabilecek çok geniş bir sübstitüent çeşitliliği mevcuttur. Ftalosiyanimlerin yapısına

bağlanan bu sübstitüentler bileşiğin kimyasal ve elektronik yapısının çeşitlenmesine sebep olmaktadır. Bu sübstitüentlerin büyük hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda olması, ftalosiyaninlerin organik çözücülerde daha iyi çözünmesini sağlar [6].

Ftalosiyanin moleküllerinin yapısında çeşitli yöntemlerle değişiklik yapmak mümkündür. Halkada bulunan π -sisteminin değiştirilmesi, izoindol grupların sayısının ve yerinin değiştirilmesi bazı izoindol gruplarla farklı heterosiklik grupların yer değiştirmesi gibi yöntemlerle bu değişiklikleri yapmak mümkün olabilmektedir [6]. Ftalosiyaninlerin kullanım amaçlarına göre optik, yapısal, elektronik ve koordinasyon özellikleri bakımından bir çok değişiklik yapılarak bu moleküllerin kullanım alanları genişletilebilmektedir. Bu özelliklerin amaca göre yer değiştirmesi, onlara farklı uygulama alanları sağlamaktadır. Ftalosiyaninler bilgi teknolojilerinden yarı iletkenlere [6,7], fotohissedicilerden [6, 8-10] elektrokromik araçlara [5,10], gaz sensörlerinden [6,12] likit kristal malzemelere [6, 13], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemelerden [6,14] Langmuir-Blodgett filmleri [6,15] gibi pek çok alanda kullanılabilmektedirler [6,16]. Son yıllarda yapılar yeni çalışmalarla ftalosiyaninler foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak da kullanılmaktadırlar [6,17].

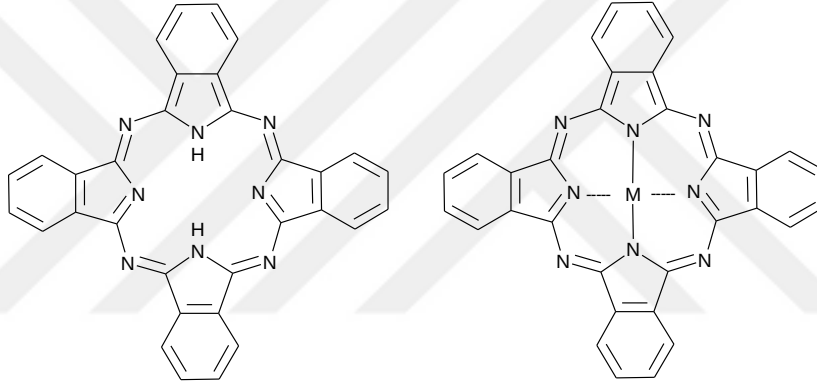
Ftalosiyaninlerin yapısının değiştirilmesi ve geliştirilmesinin en kolay yolu farklı sübstitüentler bağlamaktır. Ftalosiyaninlerin sentezlenmesi sırasında farklı başlangıç maddeleri kullanılarak yapısına farklı sübstitüentler bağlanılır ve çok farklı yapıda bileşikler elde edilebilir. Örneğin; metalsiz ftalosiyaninler, 1A ve 2A grubu metallerinin komplekslerinin, metalsiz haliyle de hazırlanabilirler. Bu metal kompleksleri elde edilirken, ftalonitriller ve diğer ftalosiyaninlerin başlangıç maddelerinin, metal alkolatlarla olan reaksiyonları kullanılır. Kondenzasyon tepkimesi şeklinde gerçekleşen bu reaksiyonların mekanizmaları, ftalosiyanini oluşturmada kullanılan başlangıç maddeleri, merkezi metal katyonunun koordinasyonunu takip eden reaktif ara ürünleri ve halka kapanmasını içermektedir [6].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin (Pc) orijinal adı; Yunancadaki *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Ftalosiyaninlerin bileşikleri mavi renkten sarımsı yeşile kadar bir çok farklı renk tonun da olabilmektedir [5].

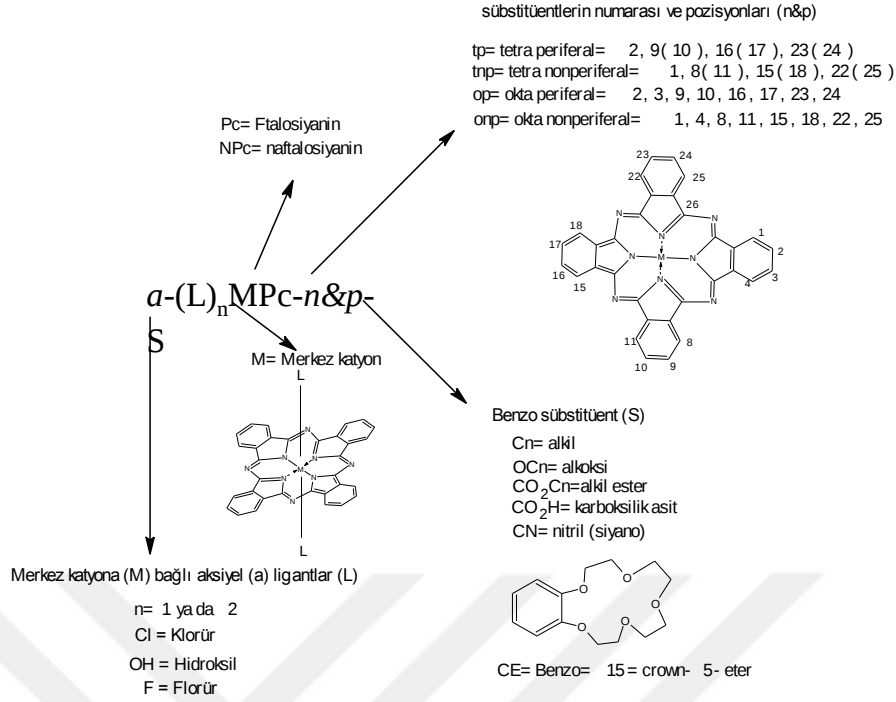
Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu 18 tane π elektronuna sahip 8 tane karbon ve 8 tane azot atomu olmak üzere 16 tane üyeye sahip sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, dört tane isoindolin ünitesinin kondenzasyon tepkimesi sonucu oluştuğu için tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da isimlendirilirler [5].



Şekil.2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin yapısı

2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin Şekil 2,2’de şematik olarak adlandırılması verilmiştir.

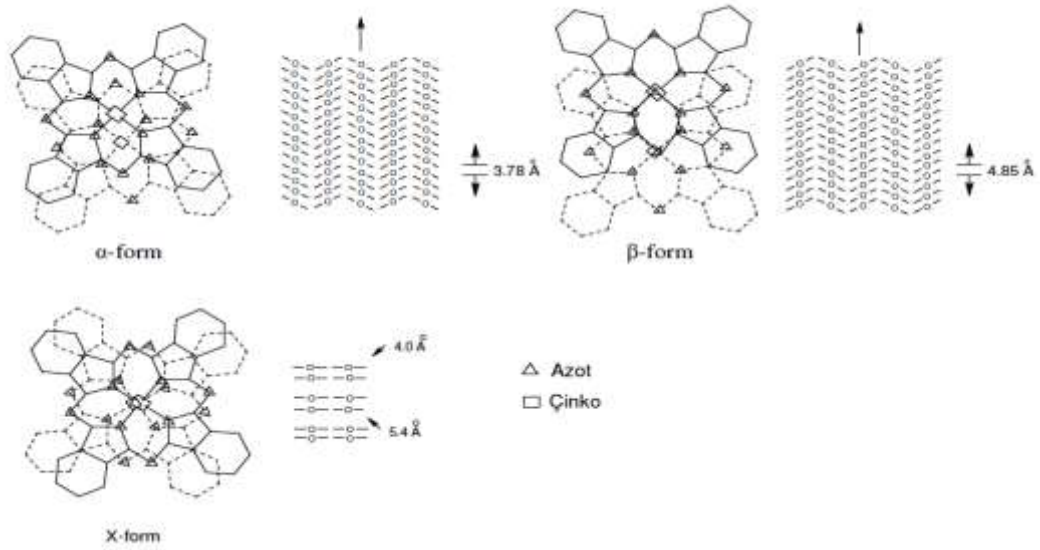


Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

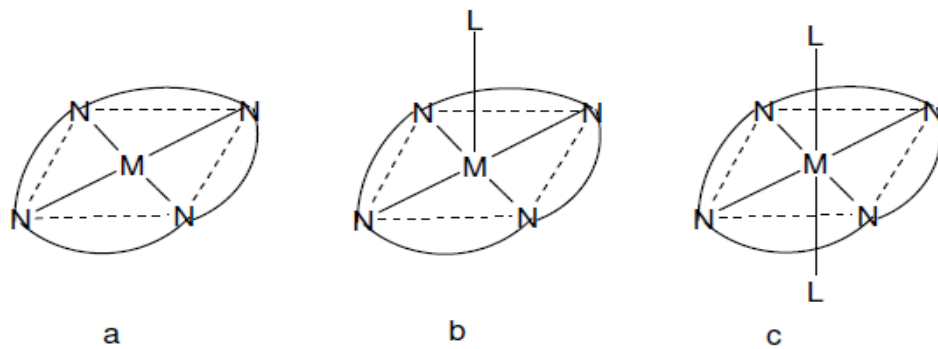
Ftalosiyeninler standart şartlarda genelde kristal yapıda bulunurlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyeninlerin α - yapısı ve β - yapısı olmak üzere iki çeşit kristal yapısı vardır. Bu kristal yapılar arasında başta renk, çözünürlük ve termodinamik kararlılık olmak üzere çeşitli farklılıklar bulunmaktadır. Bu kristallerden β - yapısında bulunan kristal formu, α - yapısında bulunan kristal formuna göre daha karardır. Bu yapılar X- ışını difraksiyonu yöntemi ile birbirinden ayrılabilirler. Ftalosiyeninlerin α - yapısı ve β - yapısı dışında bir de X- yapısı bulunmaktadır [18].

Ftalosiyeninlerin α - yapısı sentezlenmeleri sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Örneğin; derişik sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözünmüş ftalosiyeninlerin seyreltilmesi sonucu α - formu çöker. α -formundan daha kararlı yapıda olan β - formu, ancak sentez reaksiyonu sırasında organik çözücü kullanılarak elde edilebilir. α -formu aromatik yapıdaki organik çözücülerde çözülerek yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak β - formu elde edilebilir (Şekil 2.3) [19]. X kristal yapısı ise α - yapısının parçalanarak öğütülmesiyle elde edilebilir. Ftalosiyenin bileşiklerinde bulunan makro siklik halka düzlemsel yapıda olup 0.3 Å sapma gösterir. Ayrıca D_{4h} simetrisine sahip olan ftalosiyenin molekülü yaklaşık 3.4 Å kalınlığındadır [20,21].



Şekil 2.3. Metalli ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyaninler süblimleşebilme özelliğine sahiptir. Bu yüzden birçok Ftalosiyanin bileşiği için erime noktası mevcut değildir. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda süblimleşebilirler. Ayrıca hem yarı iletken hem de metalik iletkenlik özelliğine sahiptirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm^{-1} arasında değişmektedir [22]. Merkezi simetriye sahip kare düzlem şeklinde bir kristal yapıları mevcuttur. Bu merkeze, kristal yapıda herhangi bir bükülme olmadan iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metaller yerleştirilir. Farklı moleküller eksensel bir şekilde metale bağlanarak, kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramidal yapı veya altı koordinasyonlu yapı oluştururlar (Şekil 2.4) [23].



Şekil 2.4. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu yapı, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu yapı, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu yapı

Ftalosiyeninler, aromatik yapılı o-dikarboksilli asit veya asit türevi olan amid, imid ve nitril gibi maddelerden kimyasal yollarla elde edilebilirler. Ayrıca kimyasal yollarla ftalosiyenin sentezlenebilmesi için, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan organik bileşiğin yapısındaki karbon atomları arasında ikili bağ bulunmalıdır. Karboksil grupları eğer doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse, ftalosiyenin sentezi gerçekleşmemektedir.

Ftalosiyenin bileşiğinin yapısında bulunan merkez bileşiğin kimyasal özelliğini belirler. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi sırasında ortamda bulunan metal iyonları yönlendirme etkisi nedeniyle elde edilen ürün veriminin artmasını sağlarlar. Bu sebepten dolayı metalli ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasındaki ürün verimi, metalsiz ftalosiyenlere kıyasla çok daha fazla olmaktadır.

Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı bulunan metalin çapına bağlıdır. Ftalosiyenin bileşiğinin yapısında bulunan metalin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapından (1.34 Å) farklı ise, molekülün kararlılığı azalır ve metal atomlarının ftalosiyeninlerden ayrılması kolaylaşır.

Metalli ftalosiyeninler bileşiklerinin, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki farklı yapısı mevcuttur. Alkali ve toprak alkali metalleri içeren ftalosiyeninler, genelde elektrovalent yapıda bulunurlar. Elektrovalent yapıdaki bu moleküller organik çözücülerde iyi çözünürler. Bu yapılar, anorganik asitlerin seyreltik sulu çözeltileri, alkollerin sulu çözeltileri veya su ile etkileştiklerinde yapılarında bulunan metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Ftalosiyeninlerin lityum ile oluşturdukları moleküller diğer moleküllerden farklı olarak, oda sıcaklığında alkol içinde de çözünürler. Diğer metalli ftalosiyeninlerle etkileştiğinde ise, tuzun yapısında bulunan metal katyonu ile lityum yer değiştirerek yeni ftalosiyenin molekülü oluşturur.

Ftalosiyeninlerin bakır ile oluşturdukları moleküller, seryum sülfat ile çok kolay yükseltgenme reaksiyonu verirler. Bu sebepten dolayı bakır ftalosiyeninlerin kantitatif analizi bu yöntem kullanılarak yapılır. Kobalt ftalosiyenin bileşikleri ise sülfite artıklarının sülfatlara yükseltgenme reaksiyonu sırasında katalizör olarak kullanılır. Bu yüzden yükseltgenme reaksiyonları sırasında metalli ftalosiyeninler genellikle katalizör olarak kullanılırlar.

Ftalosiyeninler nitrik asit çözeltisinde yapısal bozunmaya uğrarlar. Bu yüzden nitrolama tepkimesi vermezler. Ancak aynı durum sülfat için geçerli değildir. Bu yüzden rahatlıkla sülfolanabilmektedirler. Bu nedenle ftalosiyeninler, yükseltgen özelliği çok fazla

olan nitrik asit ve potasyum permanganat çözeltileri ile tepkimeye girdiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimit oluşturur.

Ftalosiyaninlerin spektroskopik özellikleri, yapılarından dolayı çok çeşitlilik gösterebilmektedir. Görünen ışığı absorplayarak çoğunlukla mavi ve yeşil olmak üzere farklı renklerde görülebilirler.

Elektronik özellikleri ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları, bileşiğin kristal halindeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çözeltiden ya da buhar fazı ölçümlerine bakılarak yapılır. Ayrıca ftalosiyaninlerin elektrik, optik ve fotokimyasal özellikleri de molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir.

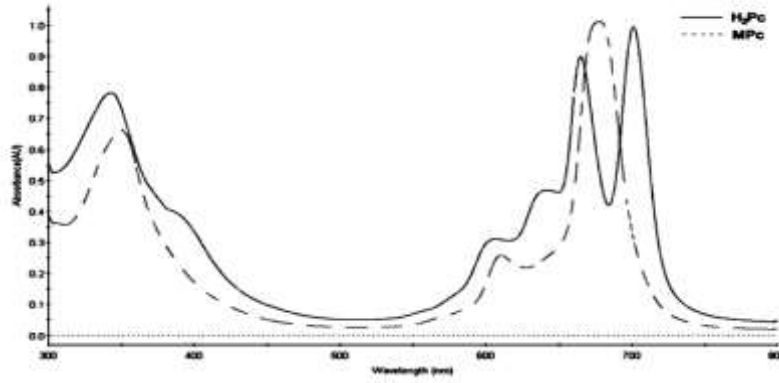
Ftalosiyaninlerin elektronik özellikleri, UV-Vis bölgesinde ortaya çıkan Q ve B bandları arasındaki geçişlere bakılarak anlaşılır [23].

2.4. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

π elektronları açısından oldukça zengin olan ftalosiyanin bileşikleri UV/Görünür bölge de kendine has pikler oluşturarak tanımamızı sağlarlar. Oluşan bu pikler π - π^* ve n - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve aşağıda verilmiştir;

- L bandları 270-230 nm
- N bandları 330-285 nm
- B veya Soret bandları 420-320 nm
- Q bandları 720-500 nm

Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerini birbirinden ayırt etmeye ve tanımamıza yarayan geçişler π - π^* geçişleri olan Q bandları ile n - π^* geçişleri olan B veya Soret bandlarıdır. Metallik ftalosiyaninler tek band verirler Metalsiz ftalosiyaninler ise birbirine eşit eşit çift band verirler. Yine metallik ftalosiyaninlerin oluşturdukları tek band metalsiz ftalosiyaninlerin çift bandından daha şiddetlidirler. Ftalosiyanin bileşiklerinde kullanılan metal iyonları ve çözücüler Q bandındaki piklerin değişmesine neden olarak farklı pikler oluşturabilirler [2].



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin UV/Görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında görülen bandların sayısının oldukça fazla olması ve makrosiklik yapının büyük olması gözlenen bantların yorumlanmasını ve karakterize edilmesini oldukça güçleştirmektedir. -NH titreşimleri Metallsiz ile metalli ftalosiyeninlerin arasında IR spektrumlarında görülen en büyük farktır. Bunun dışında Metallsiz ile metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında dikkat çekici bir fark yoktur.

Metallsiz ftalosiyeninlerin yapısında bulunan düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektronu bileşiğın yapısında bulunan NH- protonlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kuvvetli alana kaymasını bu durum metallsiz ftalosiyeninler için belirli bir fark oluşturmaktadır. Yine Ftalosiyeninlerin yapısında bulunan makrosiklik yapıdaki $18-\pi$ elektronu sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında geniş ve diamanyetik halka pikleri göstermektedir. Görülen bu pikler düşük alanda gözlenmektedir. [23].

2.5. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

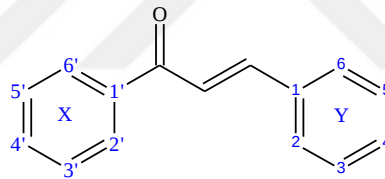
Metalli ftalosiyeninler (MPc) elektrokatalizör, suyun hidrojene indirgenmesi için fotokatalizör, yüksek enerji yoğunluklu pillerin elde edilmesinde ve koyu mavi renge sahip oldukları için mürekkep olarak da kullanılmaktadırlar [24,25].

Bakır ftalosiyenin kompleksi kimyasal ve ısı direnci özelliklerinden dolayı plastikte, yazıcı mürekkeplerinde, boyalarda ve tekstilde kullanılmaktadırlar. Aromatik halkadaki hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesinden dolayı ftalosiyenin bileşiğine has yeşil renk meydana gelmektedir. Bromlama sonucu açık yeşil, klorlama sonucu ile de mavi-yeşil ftalosiyeninler meydana gelmektedir [26].

2.6. Kalkon Bileşikleri

Yapısında iki tane aromatik halka bir tane keton grubu ve ana zincirde bir tane ikili bağ bulunduran propan olarak tanımlanan kalkon bileşikleri ayrıca flavonoid sınıfı bir bileşiktir. Günlük hayatta kullanılan birçok bitki ve meyve yapısında bulunan bu bileşiklerin ekstraksiyon yöntemi sentezlenmesinde bitki ve meyveler önemli ölçüde kullanılmaktadır. Kalkon bileşikleri doğal olarak bitki ve sebzelerden elde edilebileceği gibi kimyasal yollarla laboratuvar ortamında yapay olarak da elde edilebilmektedir. Yine kalkon bileşiklerin bir birçok farklı bitki ve meyvenin yapısında bulunması bu bileşiklerin sağlık açısından çok önemli olmasını ve birçok hastalığın tedavisi için kullanılmasını sağlamıştır.

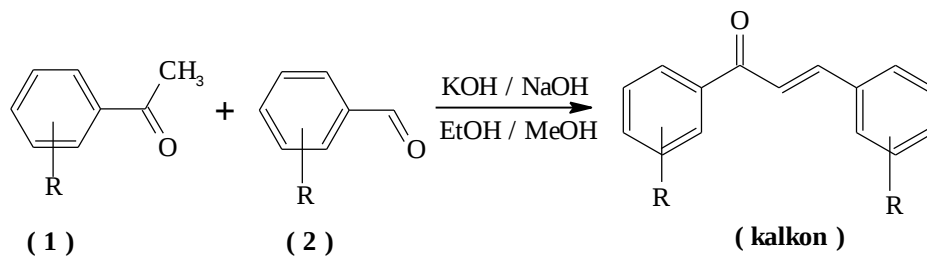
Kalkon bileşikleri adlandırılırken ana zincir olan propan zincirinin üzerinde bulunan keton grubuna yakın olan aromatik halka X simgesi ile ve bu yapının üzerindeki karbon atomlarının numaraları üssü (') simgesi ile gösterilir. Propan zincirinin üzerindeki ikili bağa yakın olan aromatik halka ise Y simgesi ile ve bu aromatik halka üzerindeki karbon atomlarının numaraları ise normal olarak gösterilir [27].



Şekil 2.6. Kalkon bileşiğinin genel gösterimi

2.7. Kalkonların Sentez Yöntemleri

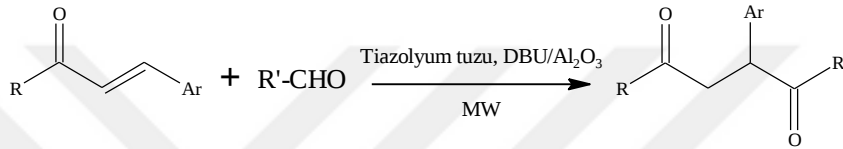
Kalkon bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılan başlıca yöntem Claisen-Schmidt kondenzasyon yöntemidir. Bu yöntemde çözücü olarak içerisinde kuvvetli baz olan NaOH/KOH gibi bazların bulunduğu etanol ve metanol çözeltileri kullanılır. Bu çözücülerin içerisinde sübstitüe asetofenonlar (1) ve sübstitüe benzaldehit (2) türevleri reaksiyona sokularak kalkon bileşikleri elde edilirler [28,29].



Şekil 2.7. Kalkonların genel sentez yöntemi

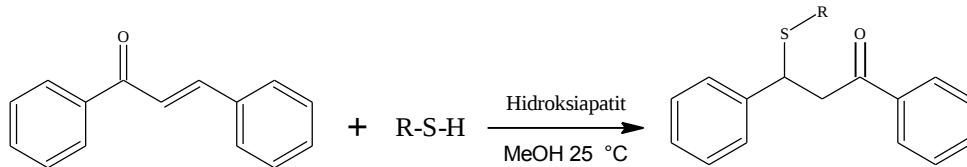
Claisen-Schmidt kondenzasyon yöntemi dışında da farklı katalizörlerin ve farklı çözeltilerin kullanıldığı kalkon bileşiklerinin sentezleme yöntemleri bulunmaktadır. [30-31].

α,β doymamış karbonil yapılarından dolayı kalkon bileşikleri kimyasal olarak etkinliği çok fazla olan bileşiklerdir. Kalkon bileşiklerinin bu kimyasal etkinliği birçok farklı farklı nükleofilik katılma tepkimesi gerçekleştirmesine olarak tanımaktadır. Bu katılma tepkimelerinden birisi olan 1,4 katılmaları bu reaksiyonlardan biridir. Mikrodalga yöntemi ve bazik alüminanın kullanıldığı tepkimelerde gerçekleşen kalkon bileşiklerine 1,4 katılma reaksiyonları sonucunda bir yeni ve farklı ürün sentezlenmiştir [35].



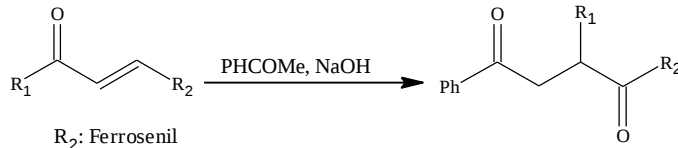
Şekil 2.8. Mikrodalga yöntemiyle 1,5-diketon sentezi

Kalkon bileşiklerine metanol çözeltisinde bulunan hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ bileşiğinin katalitik etkisi ve Michael reaksiyonu yöntemi ile çeşitli tiyol türevleri sentezlenmiştir [36].



Şekil 2.9. Kalkonlara tiyol türevlerinin katılması

NaOH bileşiğinin katalizör olarak kullanıldığı Michael reaksiyonu yöntemi ile Ferrosenil içeren kalkonlar ile asetofenonun tepkimesinden 1,5-diketon bileşikleri sentezlenmiştir [37,38].



Şekil 2.10. Ferrosenilkalkonlara, çözücüsüz ortamda 1,5-diketon katılması

2.8. Kalkonların Uygulama Alanları

Hem doğal yollarla hem de kimyasal yollarla elde edilebilen kalkon bileşikleri çok farklı biyolojik etkinliklerine sahip oldukları için sağlık alanında birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadırlar. Tedavi amaçlı kullanılmalarının yanında kanser hastalığının ortaya çıkmasını engelleme özellikleri bakımından da sağlık alanında önemli bir yere sahiptir [39]. Kalkon bileşiklerinin bu biyolojik aktiviteleri yapılarında bulunun ketovinil grubundan kaynaklanmaktadır. [40]. Ketovinil grubu bulunduran kalkon bileşikleri birçok yenilebilir bitki yapısında bol miktarda bulunmaktadır. Hem doğal maddelerde bol miktarda bulunması hem de sahip oldukları biyolojik aktiviteler kalkon bileşiklerinin kanser araştırmalarındaki yerini ve önemini arttırmıştır [41].

Yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda kalkon bileşiklerinin; antikanser, antiinflamatuvar, antiinvasiv, antifungal aktivite, antioksidant, antimalarial etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir [42-44]. Yine bazı kalkon bileşiklerinin HIV virüsünün aktivitelerini azalttığı tespit edilmiştir [45].

Kalkon bileşikleri sağlık alanında çok farklı kullanım alanlara sahip olmalarının yanında optik malzemelerde UV-absorbsiyon filtresi olarak da kullanılmaktadır. Yine gıda endüstrisi ve holografik kayıt cihazları çok farklı alanda da sıkça kullanılmaktadır [46].

2.9. Literatürde Olan Bazı Çalışmalar

Betül Nur BALKAŞ yaptığı çalışmada 2,6-dimetoksifenoksi ve 2,3-dimetoksifenoksi grup bulunduran ligantlardan yola çıkarak ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemiştir. Azo (-N=N-) köprülü 2,6-dimetoksifenoksi grubu içeren başlangıç maddesi kullanarak gerçekleştirdiği deneylerde ise herhangi bir ürün elde edememiştir. Çalışmalarında okso (-O-) yapılı 2,3-dimetoksifenoksi grubu içeren başlangıç maddeleriyle alfa ve beta süstitüeli metalli (Cu, Co, Zn) ve metalsiz ftalosiyanınlar üretmiştir. Elde ettiği ürünlerin yapısını bir çok farklı spektroskopik yöntem kullanarak aydınlatmıştır. Ayrıca derişim ve çözücü farkı ile ftalosiyanınların elektronik spektrumlarındaki değişimlerini incelemiştir [47].

Ahmet ŞİRİN yaptığı çalışmada ilk olarak 4-nitro ftalonitrilin ve 4-merkaptobenzoik asit bileşiklerinden yola çıkarak 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril bileşiğini elde etmiştir. Sentezlediği bileşiği saflaştırdıktan sonra çeşitli spektral

yöntemlerle kimyasal yapısını aydınlatmıştır. Bu bileşiğin n-dodekanol içinde metalik lityum ile tepkimesinden 2,9,16,23-tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanın bileşiğini elde etmiştir. Elde edilen yeni bileşiğin n-dodekanol bileşiğiyle gerçekleştirdiği esterleşme reaksiyonu sonucunda ftalosiyanın bileşiğini sentezlemiştir. Ürünü kromatografik yöntemlerle saflaştırmış ve oluşan ftalosiyanın bileşiğini çinko ve kobalt iyonları ile metallenmiş ve metalli ftalosiyanınlar elde etmiştir.

Elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır [48].

Neşe DABAN yaptığı çalışmada, 2,8-bis(trifluoromethyl)quinolin-4-ol ve 4-nitroftalonitril kullanarak gerçekleştirdiği tepkimede, 4-((2,8-bis(trifluoromethyl)quinolin-4-yl)oxy)phthalonitrile bileşiğini elde etmiştir. Elde ettiği bu başlangıç maddesi ile CoPc, ZnPc ve FePc komplekslerinin reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanınlar elde etmiştir.

Elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır [49].

Cansu BİLEN yaptığı çalışmalarda 3,4,5-trimetoksifenol, 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5 dikloro-ftalonitril bileşikleriyle 3-(3,4,5 trimetilfenoksi)ftalonitril , 4-(3,4,5-trimetilfenoksi)ftalonitril ve 5-kloro-4-(3,4,5-trimetilfenoksi)ftalonitril ligantlarından yola çıkarak elde ettiği ftalosiyanın bir çok farklı metal ile tepkimeye sokarak 12 adet orijinal ftalosiyanın elde etmiş ve bu elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin birbirinden farklı davranışlar sergilediğini tespit etmiştir [50].

Yağmur YENİAY yaptığı çalışmada 8-(*tert*-bütil)-3-(*ph*idroksifenil) kumarin bileşiğini elde etmiş ve elde ettiği bu bileşiği kullanarak yeni ftalonitril bileşiklerini elde etmiştir. Elde edilen ftalonitril bileşiklerinden çinko(II) ve indiyum(III)asetat içeren ftalosiyanın bileşiklerini elde etmiştir. Elde edilen ürünleri saflaştırarak kimyasal yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır.

Elde edilen bileşiklerin agregasyon ölçümleri, singlet oksijen kuantum verim ölçümleri ve fotobozunma kuantum verim ölçümleri yapılarak bu bileşiklerin fotoduyarlastırıcı olarak fotodinamik terapi için kullanılmasını amaçlamıştır [51].

Zeynep Neslihan EROL yaptığı çalışmada önce ftalimidden 4-nitroftalimid maddesini sentezlemiş ve bu maddeyi 4-nitroftalamid maddesini üretmek için kullanmıştır. Daha sonra tiyoniklorür bileşimini kullanarak 4-nitroftalonitril maddesini sentezlemiştir. Bu çalışma sırasında pirol, aseton ve 4-hidroksiasetofenonun bileşiklerinden mono-mezo-4-hidroksifenil-kaliks[4]pirol bileşimini elde etmiştir. Elde ettiği bu bileşikten ftalonitril bileşiklerini elde etmiştir. Son olarak mono-mezo-[3,4-disiyanofenoksi-4-fenil]kaliks[4]pirol bileşiğinin uygun metal tuzları ile reaksiyonundan $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çinko ve kobalt metalli ftalosiyeninler elde etmiştir [52].

Mehmet ÇETİNKAYA yaptığı çalışmada 2,3,5-trimetilfenol, 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 3,4-dikloroftalonitril bileşiklerinden yola çıkarak sırası ile 3-(2,3,5-trimetilfenoksi)ftalonitril, 4-(2,3,5-trimetilfenoksi)ftalonitril ve 3-kloro-4-(2,3,5-trimetilfenoksi)ftalonitril bileşiklerini elde etmiştir. Daha sonra 2,3,5-trimetilfenoksi ile çeşitli metallerin reaksiyonundan metalli ve metalsiz Ftalosiyenin bileşikleri elde etmiştir.

Elde edilen ftalosiyeninlerin parlak ve koyu bir renge sahip olmasından dolayı boyar madde olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir [53].

Nurcan GÖGSU yaptığı çalışmada dietilstilbestrol bileşiği, 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril maddelerinden yola çıkarak, (4,4'-hex-3-ene-3,4-diil) bis (4,1-fenilen) bis (oksi) diftalonitril ve (3,4'-hex-3-ene-3,4-diil) bis (4,1-fenilen) bis (oksi) diftalonitril maddelerini sentezlemiştir. Elde ettiği bu maddelerden metalli mononükleer ve dinükleer ftalosiyeninler ile α ve β çinko ftalosiyenin bileşiklerini sentezlemiştir [54].

Emine Gülruh DURUK yaptığı çalışmada 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) bileşiğinden yola çıkarak nonperiferal ftalosiyenin bileşimini elde etmiştir. Yine yaptığı çalışmalarda dört adet klor ve dört adet 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi bileşiğiyle periferal süstitüye metalli ftalosiyenin maddelerini sentezlemiştir [55].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

K_2CO_3 , $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, 4-nitroftalonitril ve DBU Aldrich firmasından, $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, THF (tetrahidrofuran), n-hekzan, DMF (dimetilformamid), $CHCl_3$ (kloroform), CH_2Cl_2 (diklormetan), Aseton Merck firmasından satın alınmıştır.

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Manyetik karıştırıcı ısıtıcı, reaksiyon balonları, ayırma hunisi, ısı tabancası, dönerli buharlaştırıcı, beher, erlen, pipet, mezür, baget, geri soğutucu, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi kullanılmıştır.

3.3. Spektroskopik Çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatmasında Fırat Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında bulunan ve aşağıda verilen spektroskopi yöntemleri ve cihazları kullanılmıştır.

- Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi : FT-IR spektrumları için,
- Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR : 1H , ^{13}C -NMR Spektrumları
- T80⁺ UV/Vis Spektrometre cihazı : Ultraviyole spektrumları için kullanılmıştır.
- Kütle spektroskopisi

3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

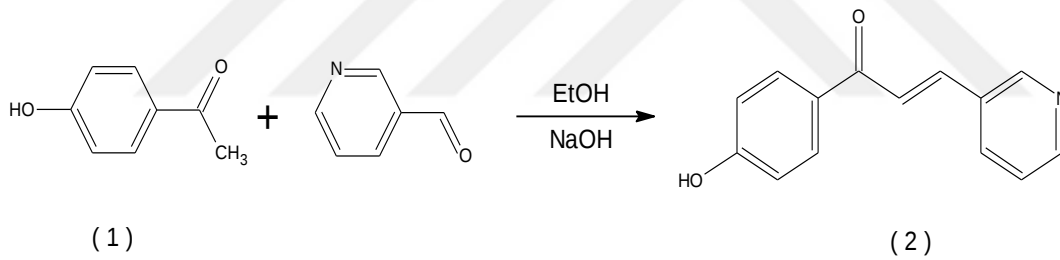
DMF destilasyon ile destillendikten sonra tekrar P_2O_5 'li ortamda destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar direkt kullanıldı.

3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

Elde edilen piridin halkalı hidroksikalkon bileşiği Claisen–Schmidt kondenzasyon protokolüne göre sentezlendi [29,30].

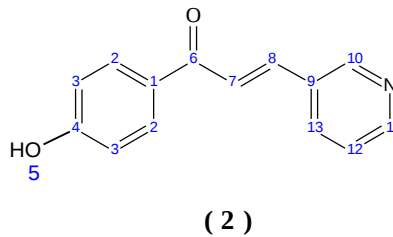
3.5.1. Piridin Halkalı Hidroksikalkon Bileşiğinin (2) Sentezi

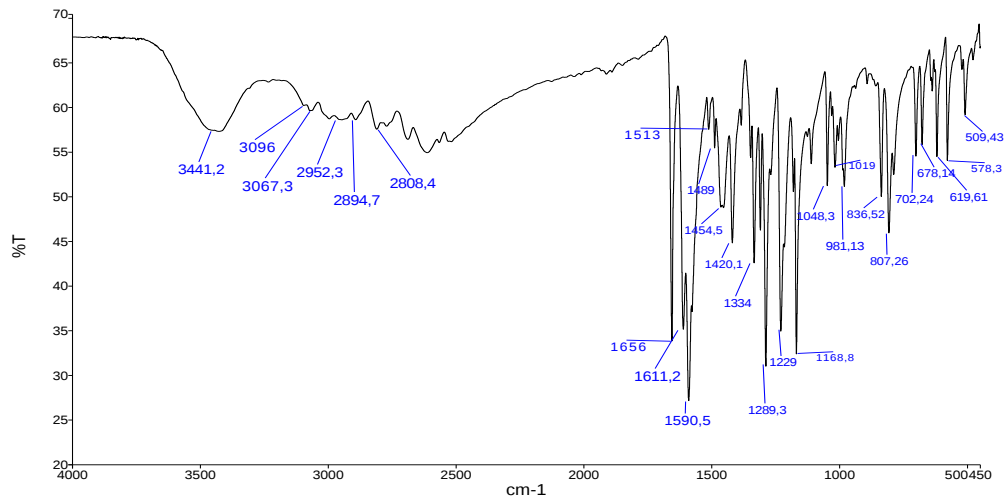
4'-hidroksiasetofenon (**1**) (2.0 g, 14.69 mmol) ve 3-piridin karboksaldehit (1.58 g, 14.69 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde çözüldü. Reaksiyon ortamına %30'luk NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon durdurulduktan sonra etanolün bir kısmı döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Kalan 20 mL lik çözelti 250 mL hidroklorik asit çözeltisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Çöken madde 20 mL asetonda tekrar çözülerek 250 mL sulu sodyumbisülfid çözeltisinde çöktürüldü ve su ile 5 kez yıkandı. Madde süzüldü ve kurutuldu. 2.32 g açık sarı renkli katı ürün (**2**) elde edildi. Verim: % 70. Molekül ağırlığı 225.24 g/mol.



3.5.1.1. 2 Bileşiğinin Karakterizasyonu

2 Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR ¹³C-APT-NMR spektrumları Şekil 1-3 ve Tablo1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.

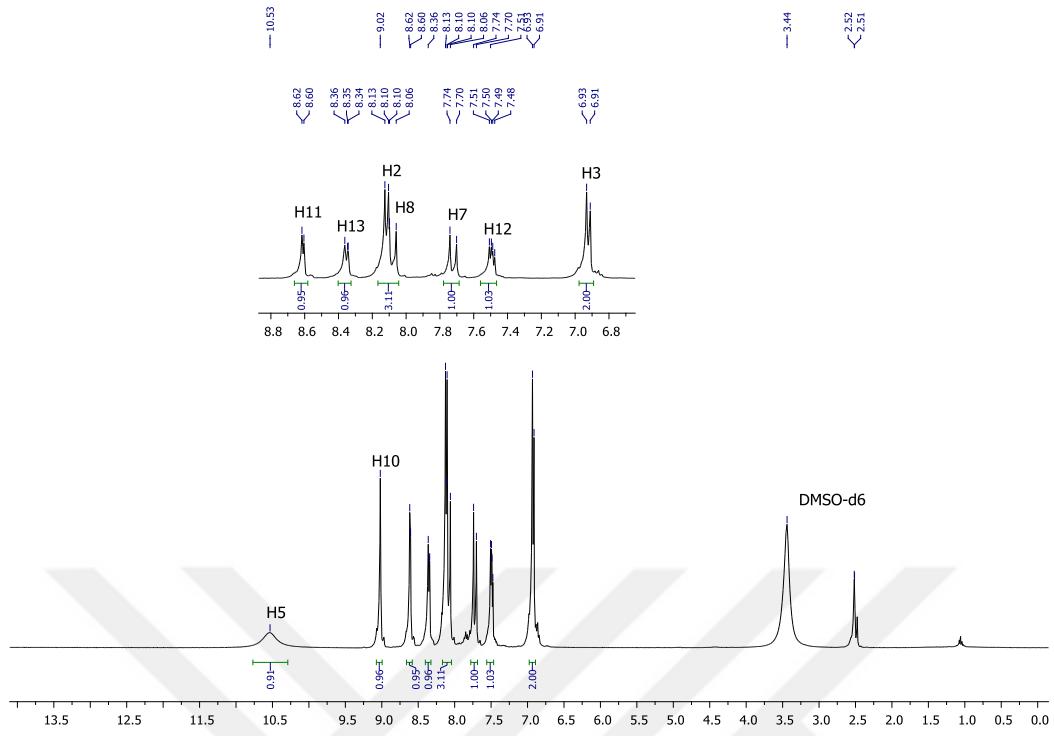




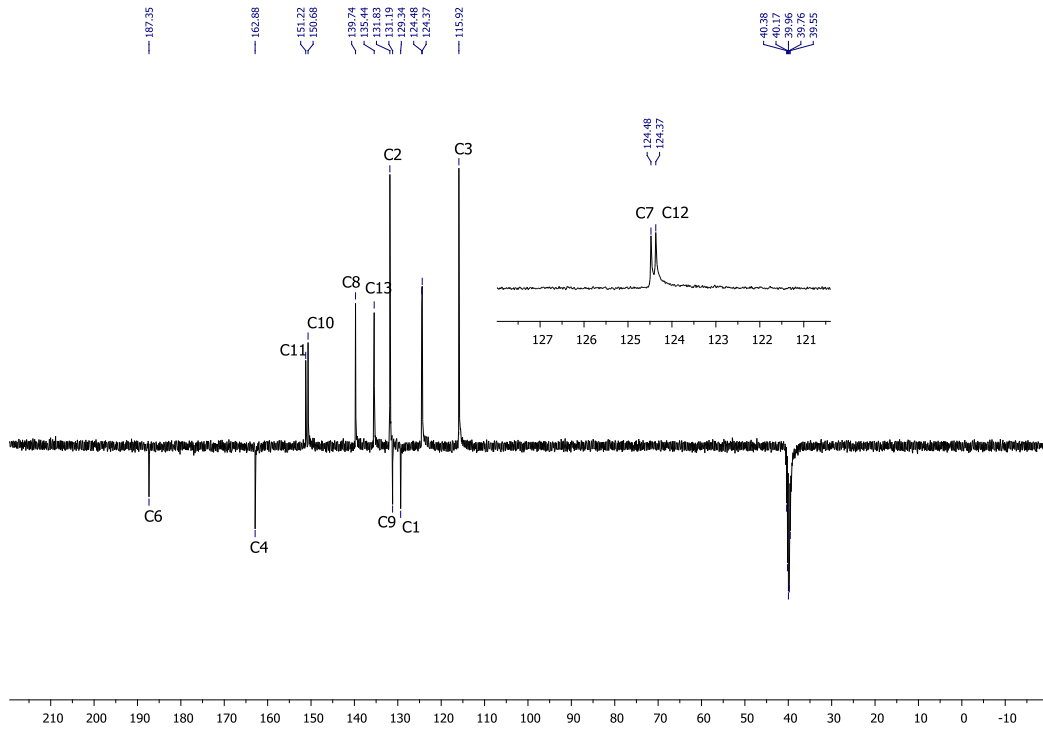
Şekil 3.1. 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.1. 2 Bileşiğinin FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR Değerleri

FT-IR (cm^{-1})				
$\nu_{\text{O-H}}$ 3441	$\nu_{\text{C-H (Aromatik)}}$ 3067, 3096	$\nu_{\text{C-H (Alifatik)}}$ 2808, 2894, 2952	$\nu_{\text{C=O}}$ 1656	$\nu_{\text{C=C}}$ 1611, 1590, 1513
$^1\text{H-NMR}$ (ppm)			$^{13}\text{C APT-NMR}$ (ppm)	
10.53	(1H, s, H^5 -OH),		129.34 C^1 ; 131.83 C^2 , -Ar-C	
9.02	(1H, s, H^{10} -Ar-H),		115.92 C^3 ; 162.88 C^4 , -Ar-C	
8.61	(1H, d, H^{11} -Ar-H),		187.35 C^6 ; -C=O,	
8.36	(1H, d, $J = 8 \text{ Hz}$, H^{13} -Ar-H),		124.48 C^7 ; 139.74 C^8 ; -CH=	
8.13	(2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H^2 -Ar-H),		131.19 C^9 ; 150.68 C^{10} , -Ar-C	
8.10	(1H, d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, H^8 (CH=))		151.22 C^{11} ; 124.37 C^{12} , -Ar-C	
7.74	(1H, d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, H^7 -CH=),		135.44 C^{13} , -Ar-C	
7.51	(1H, t, H^{12} -Ar-H),		DMSO- d_6 : 39.96	
6.93	(2H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H^3 -Ar-H)			
DMSO- d_6 : 2.52 ve 3.44				



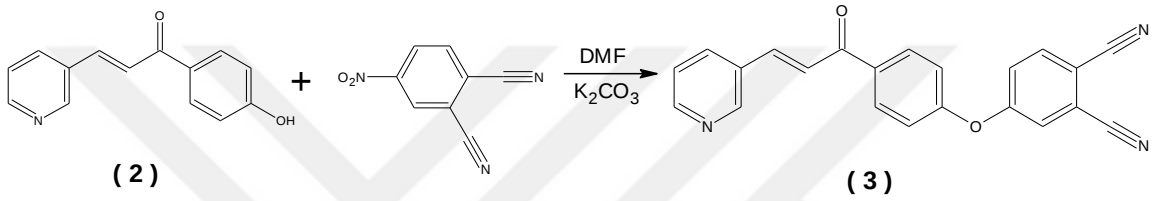
Şekil 3.2. 2 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)



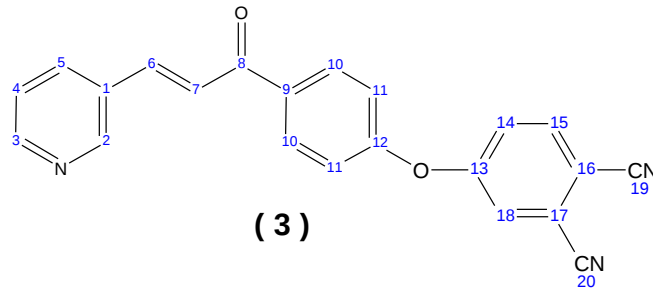
Şekil 3.3. 2 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

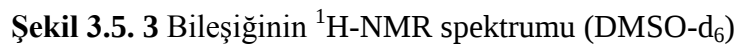
3.5.2. Piridin Halkalı Kalkon Süstitüe Ftalonitril Bileşiğinin (3) Sentezi

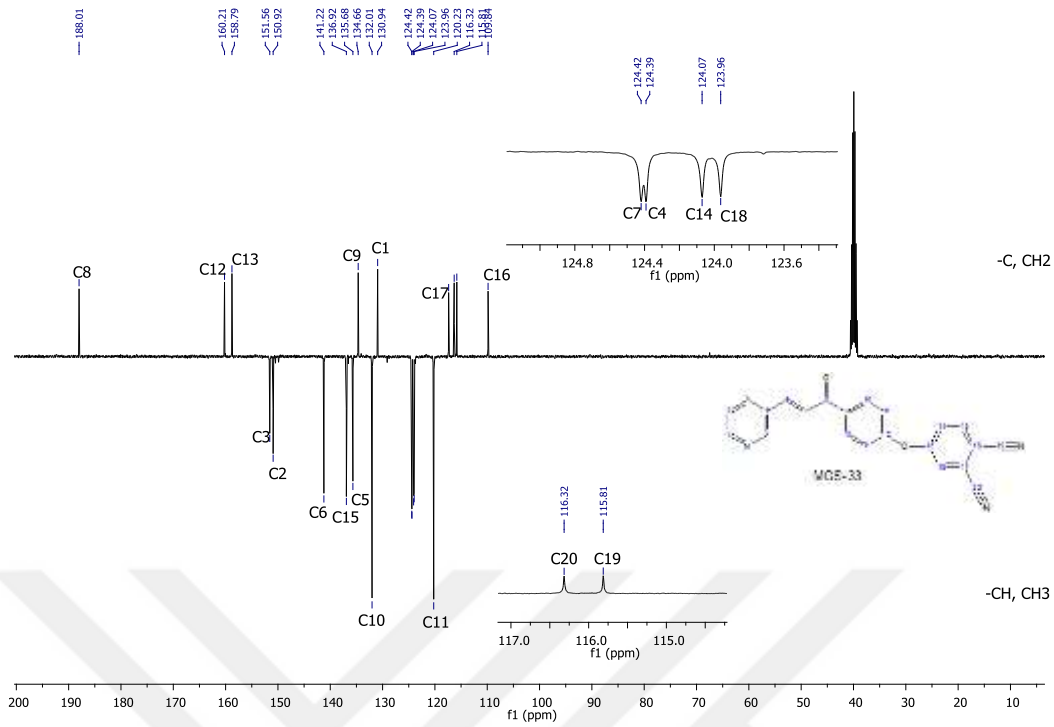
İki boyunlu 100 ml'lik reaksiyon balonunun içine argon gazı altında 25 mL kuru DMF konuldu. Ardından sırasıyla 2 bileşiği (2 g, 8.9 mmol), 4-nitroftalonitril (1.54 g, 8.9 mmol) eklendi. Karışımına etüvde bir gece kurutulan susuz K_2CO_3 (2.45 gr, 18 mmol) ilave edildikten sonra argon gazı altında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilerek durduruldu ve karışım 500 mL buz/su karışımına ilave edilerek çöktürüldü. Çöken katı madde süzülerek bol su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli ham ürün önce kloroform da ve ardından asetonda çözülerek sırasıyla n-hekzan da çöktürüldü. Sarı renkli katı ürün: $C_{22}H_{13}N_3O_2$ / MA: 351.36 gr/mol, Verim: %80 (2.5 g).



3.5.2.1. Piridin Halkalı Süstitüe Ftalonitril Bileşiğinin (3) Karakterizasyonu







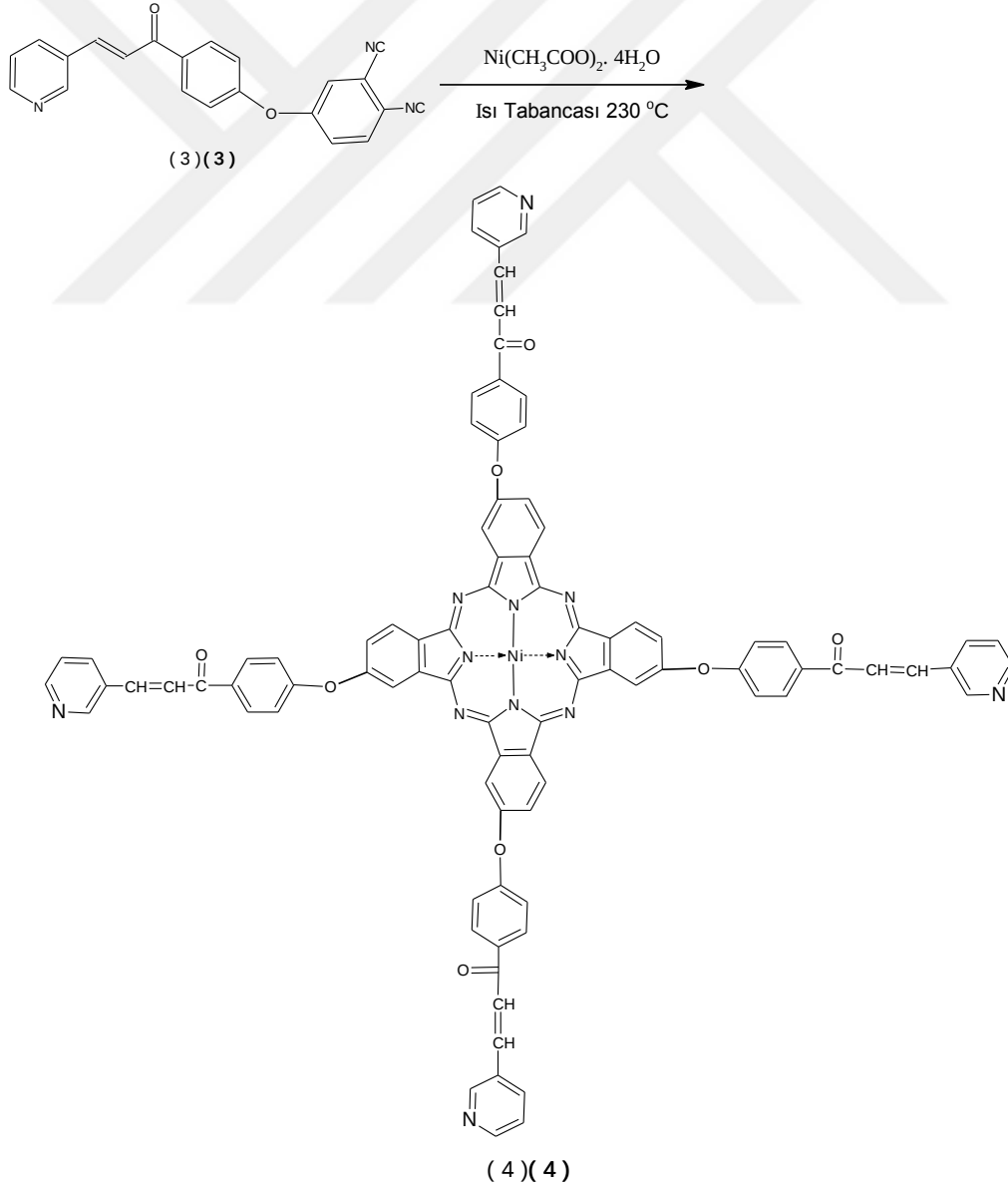
Şekil 3.6. 3 Bileşiğinin ^{13}C APT-NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Tablo 3.2. 3 Bileşiğinin FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR Değerleri

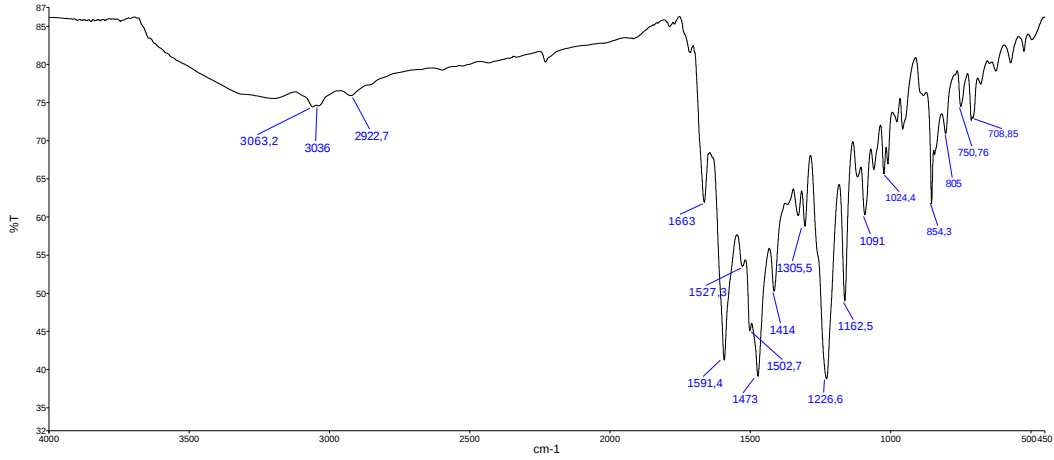
FT-IR (cm^{-1})			
$\nu_{\text{C-H}}$ (Aromatik) 3016, 3052 3080	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (Nitril) 2234	$\nu_{\text{C=O}}$ 1667	$\nu_{\text{C=C}}$ 1583, 1602, 1607
^1H -NMR (ppm)			^{13}C APT-NMR (ppm)
9.04	(1H, H^2 , -Ar-H),		188.01 C^8 ; -C=O
8.64	(1H, H^3 , -Ar-H),		160.21 C^{12} ; 158.79 C^{13} ; -C-O,
8.35	(1H, H^5 , -Ar-H),		151.56 C^3 ; 150.92 C^2 ; -Ar-C,
8.31	(1H, H^{10} , -Ar-H),		141.22 C^6 ; 124.42 C^7 ; -CH=,
8.17	(H, H^{15} , -Ar-H),		136.92 C^{15} ; 135.68 C^5 ; -Ar-C,
8.10	(1H, H^6 , -CH=),		134.66 C^9 ; 132.01 C^{10} ; -Ar-C,
7.93	(1H, H^{18} , -Ar-H),		130.94 C^1 ; 124.39 C^4 ; -Ar-C,
7.82	(1H, H^7 , -CH=),		124.07 C^{14} ; 123.96 C^{18} ; -Ar-C,
7.59	(1H, H^{14} , -Ar-H),		120.23 C^{17} ; 109.84 C^{16} ; -Ar-C,
7.52	(1H, H^4 , -Ar-H),		116.32 C^{20} ; 115.81 C^{19} ; $\equiv\text{C}$ -,
7.37	(2H, H^{11} , -Ar-H),		DMSO- d_6 : 40
DMSO- d_6 : 2.5 ve 3.3			

3.5.3. Ni-Metalli Ftalosiyenin Sentezi (4)

Deney tüpüne 4-hidroksikalkonilftalonitril (0.5 g, 1.4230 mmol), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1767 g, 0.7115 mmol) tuzu iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 4 damla DBU ilave edildi. Isıtıcı tabla ve iki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde yaklaşık 50-60 dakika 150°C 'de başlayan reaksiyon argon atmosferinde 230°C olana kadar devam edildi. Oluşan koyu yeşilimsi katı, sıcak DMF (10 ml) ile çözüldü. Maddemizin çökmesi için manyetik karıştırıcı ve içinde 250 ml buzlu su bulunan bir behere çözeltiden damla damla ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Çökme bittikten sonra bol su ile birkaç defa yıkandı. Ardından katı madde sıcak aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı ürün: $\text{C}_{88}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Ni}$ / MA: 1439.4306 g/mol, Verim: 0.556 g.

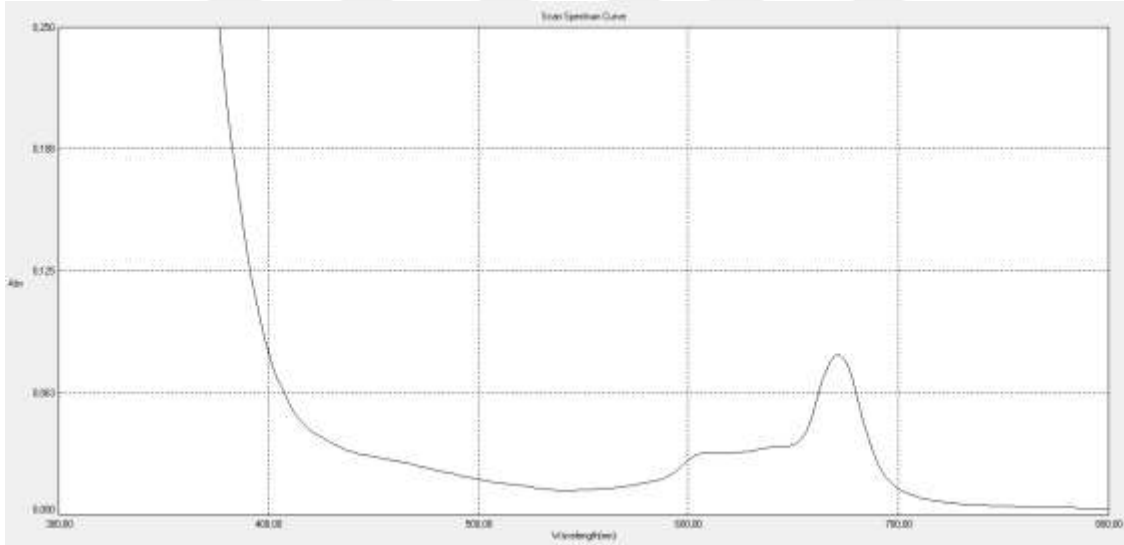


3.5.3.1. Ni-Metalli Ftalosiyenin Karakterizasyonu (4)



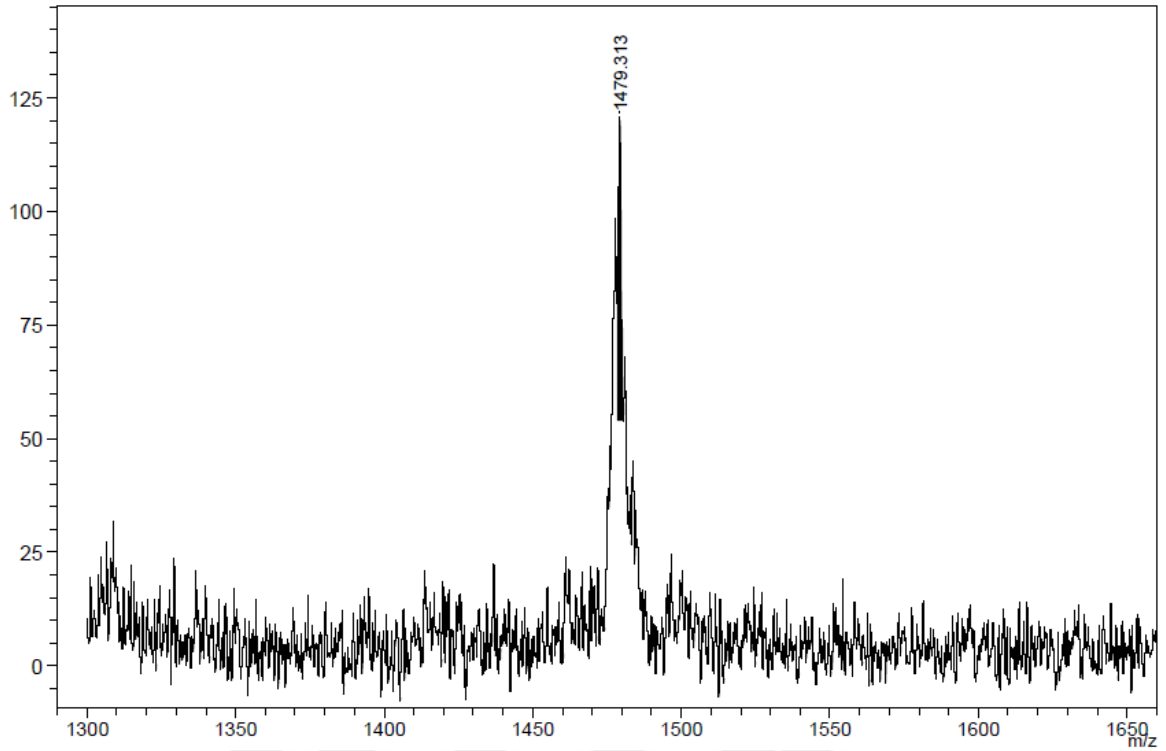
Şekil 3.7. 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

4 Bileşiğinin IR spektrumunda 3036, 3063 cm^{-1} 'deki pik aromatik -C-H, 1663 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1591 cm^{-1} 'deki pik C=N, 1527, 1502 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2234 cm^{-1} 'de gözlenen -C≡N pikinin kaybolması yapının oluştuğunun kanıtıdır.



Şekil 3.8. 4 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

4 Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumun da, metalli ftalosiyenler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 672 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 330 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 610 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir.

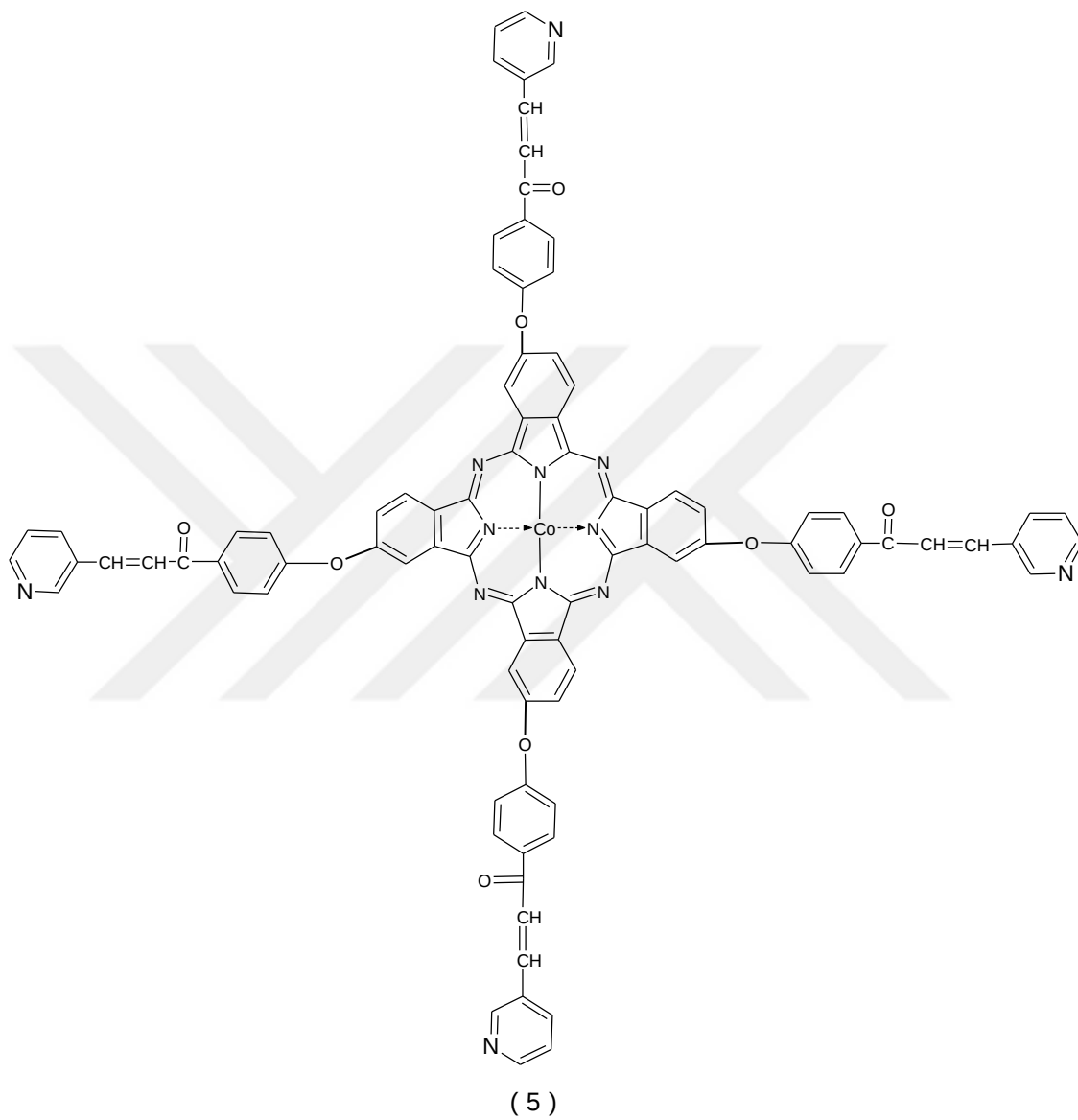
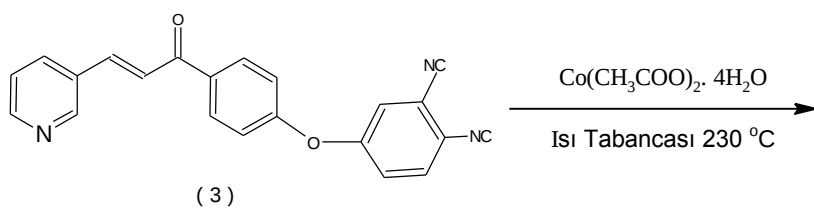


Şekil 3.9. 4 Bileşiğinin kütle spektrumu

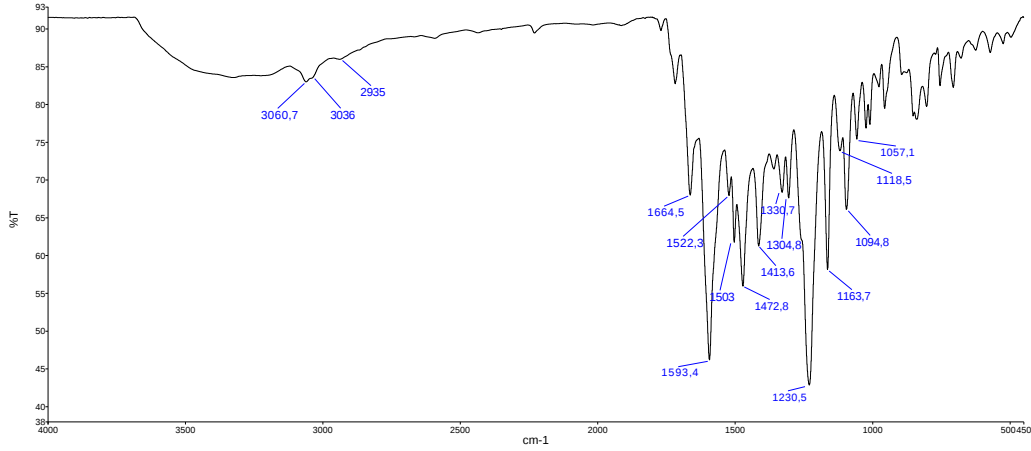
4 bileşiğinin formül kütlesi 1464.12348 olarak hesaplandı. Ancak kütle spektrumunda formül kütlesi 1479.313 olarak görüldü. Yapılan ölçümde bileşiğin 1 tane Na 4 tane H^+ iyonu içerdiği anlaşılmıştır.

3.5.4. Co-Metalli Ftalosiyaninin Sentezi (5)

Deney tüpüne 4-hidroksikalkonilftalonitril (0.5 g, 1.4230 mmol), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1772 g, 0.7115 mmol) tuzu iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 4 damla DBU ilave edildi. Isıtıcı tabla ve iki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde yaklaşık 50-60 dakika $150^\circ C$ 'de başlayan reaksiyon argon atmosferinde $230^\circ C$ olana kadar devam edildi. Oluşan koyu yeşilimsi katı, sıcak DMF (10 ml) ile çözüldü. Maddemizin çökmesi için manyetik karıştırıcı ve içinde 250 ml buzlu su bulunan bir behere çözeltiden damla damla ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Çökme bittikten sonra bol su ile birkaç defa yıkandı. Ardından katı madde sıcak aseton ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı ürün: $C_{88}H_{52}N_{12}O_8Co$ / MA: 1439.3731 g/mol, Verim: 0.526 gr.

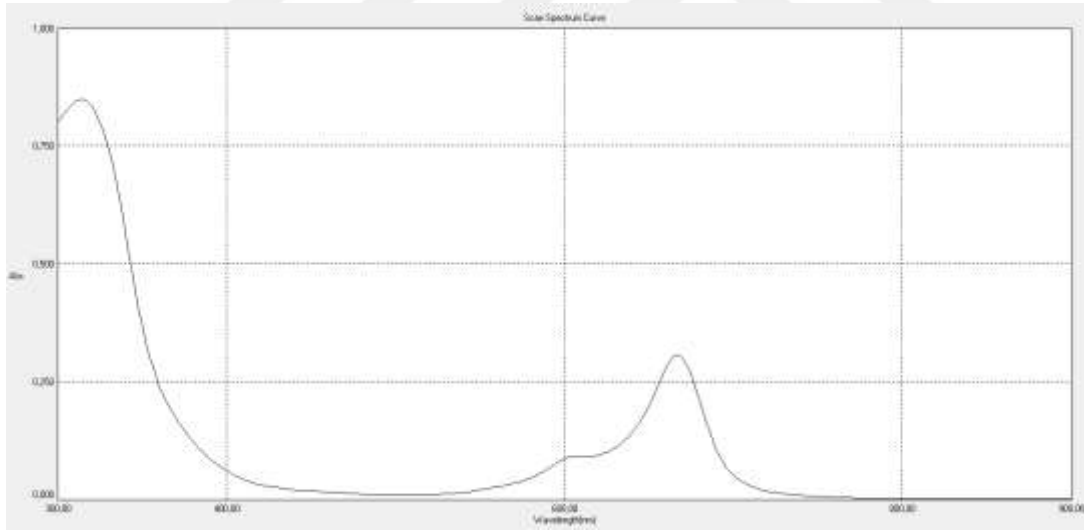


3.5.4.1. Co-Metalli Ftalosiyenin Karakterizasyonu (5)



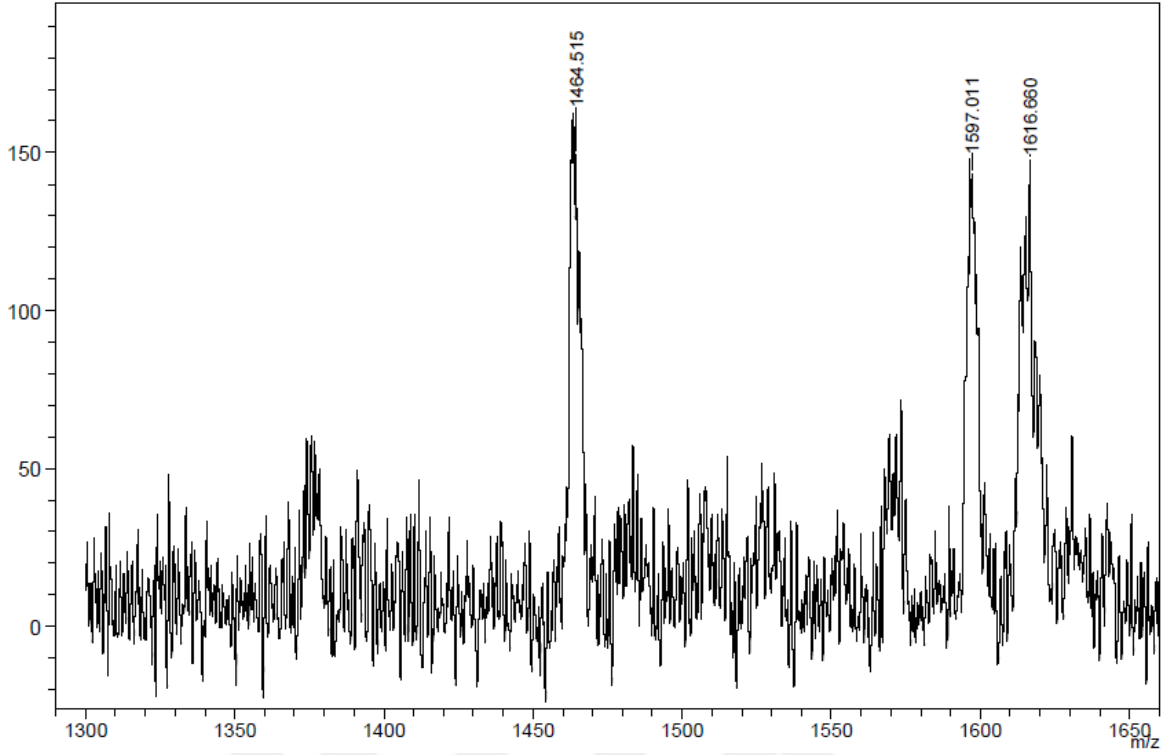
Şekil 3.10. 5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

5 Bileşiğinin IR spektrumunda 3036, 3060 cm^{-1} 'deki pik aromatik -C-H, 1664 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1593 cm^{-1} 'deki pik C=N, 1522, 1503 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2234 cm^{-1} 'de gözlenen -C≡N pikinin kaybolması yapının oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3.11. 5 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

5 Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumun da, metalli ftalosiyenler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 666 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 314 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 610 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir.

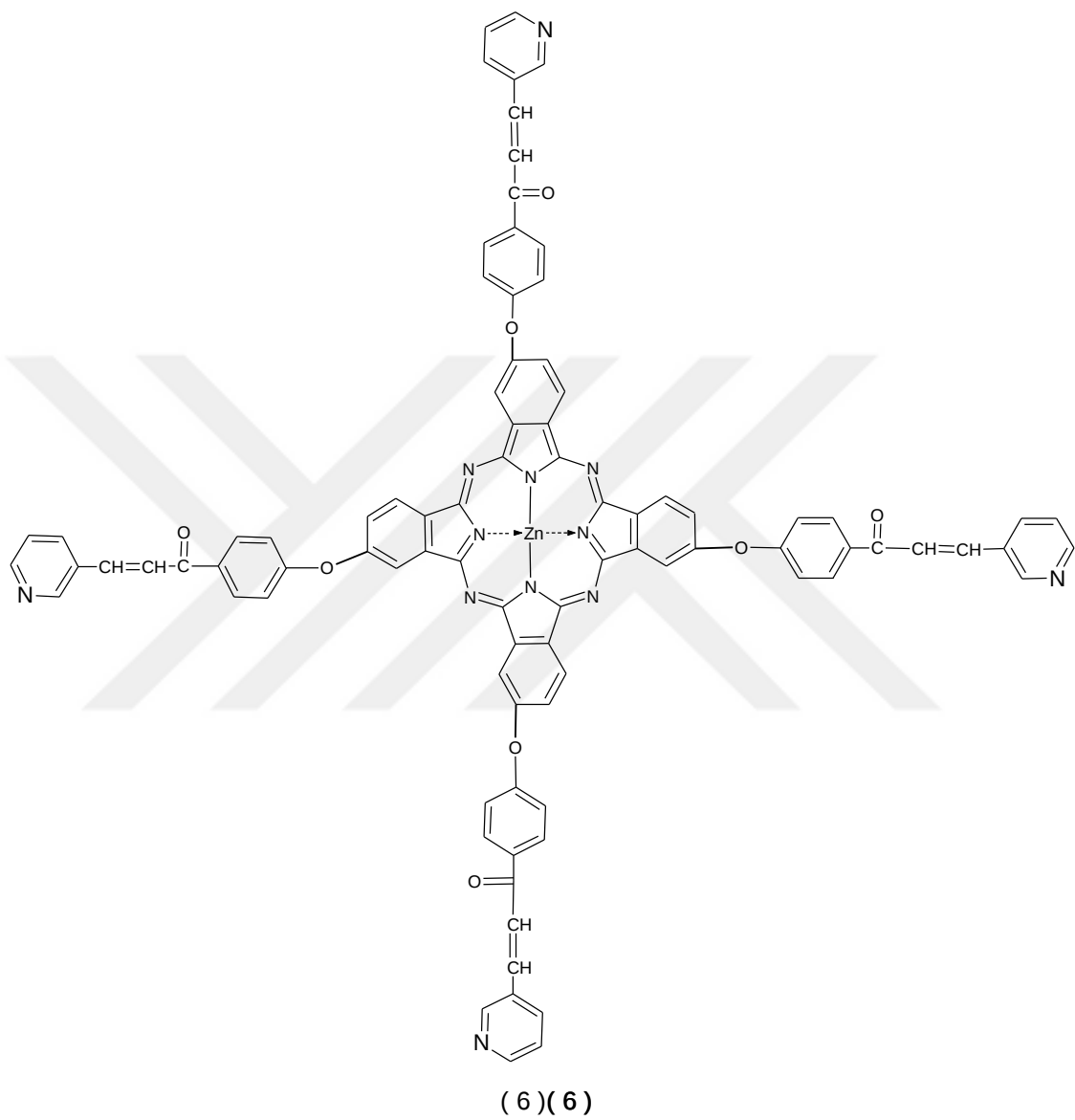
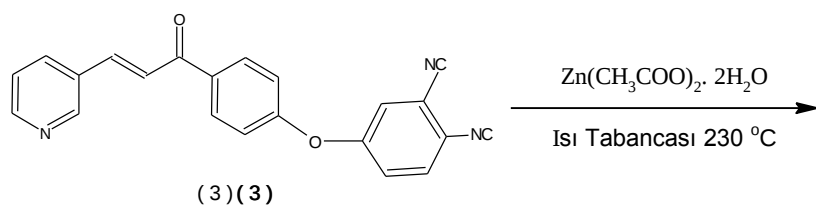


Şekil 3.12. 5 Bileşiğinin kütle spektrumu

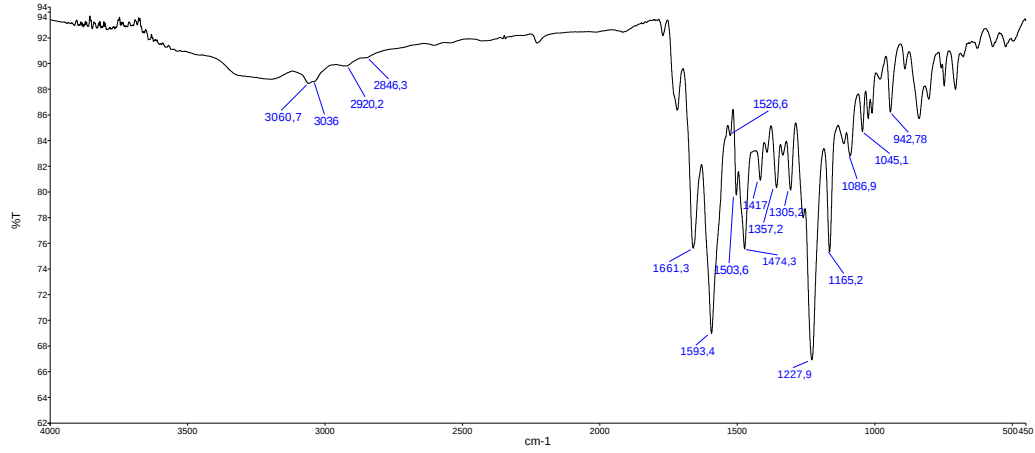
5 bileşiğinin formül kütlesi 1464.363275 olarak hesaplandı. Kütle spektrumunda da yine formül kütlesi 1464.515 olarak görüldü.

3.5.5. Zn-Metalli Ftalosiyanınin Sentezi (6)

Deney tüpüne 4-hidroksikalkonilftalonitril (0.5 g, 1.4230 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1561 g, 0.7115 mmol) tuzu iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 4 damla DBU ilave edildi. Isıtıcı tabla ve iki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde yaklaşık 50-60 dakika 150°C 'de başlayan reaksiyon argon atmosferinde 230°C olana kadar devam edildi. Oluşan koyu yeşilimsi katı, sıcak DMF (10 ml) ile çözüldü. Maddemizin çökmesi için manyetik karıştırıcı ve içinde 250 ml buzlu su bulunan bir behere çözeltiden damla damla ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Çökme bittikten sonra bol su ile birkaç defa yıkandı. Ardından katı madde sıcak aseton ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı ürün: $\text{C}_{88}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Zn}$ / MA: 1445.82 g/mol, Verim: 0.286 g.

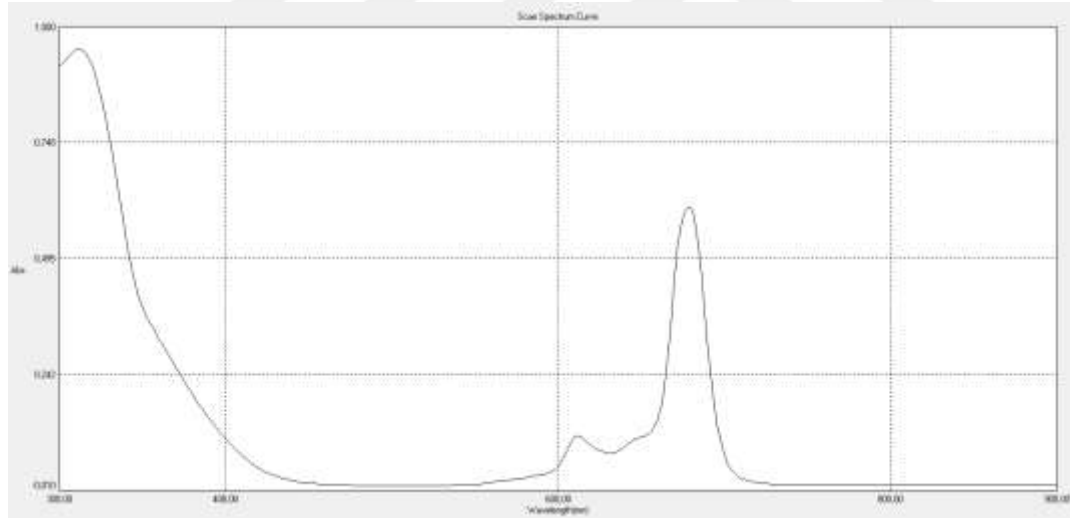


3.5.5.1. Zn-Metalli Ftalosiyanın Karakterizasyonu (6)



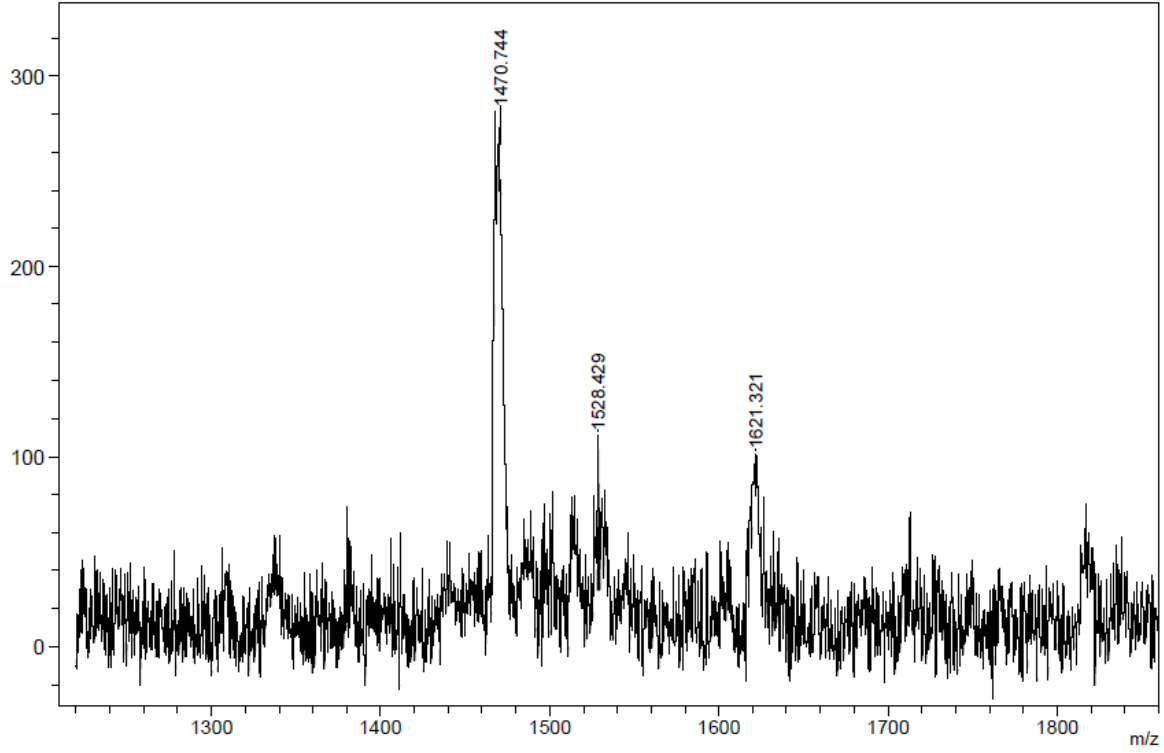
Şekil 3.13. 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

6 bileşiğinin IR spektrumunda 3036, 3060 cm^{-1} 'deki pik $=\text{C-H}$, 1661 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1593 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1526, 1503, 1474 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması yapının oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3.14. 6 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

6 Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumun da, metalli ftalosiyaninler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 680 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 312 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 632 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir.

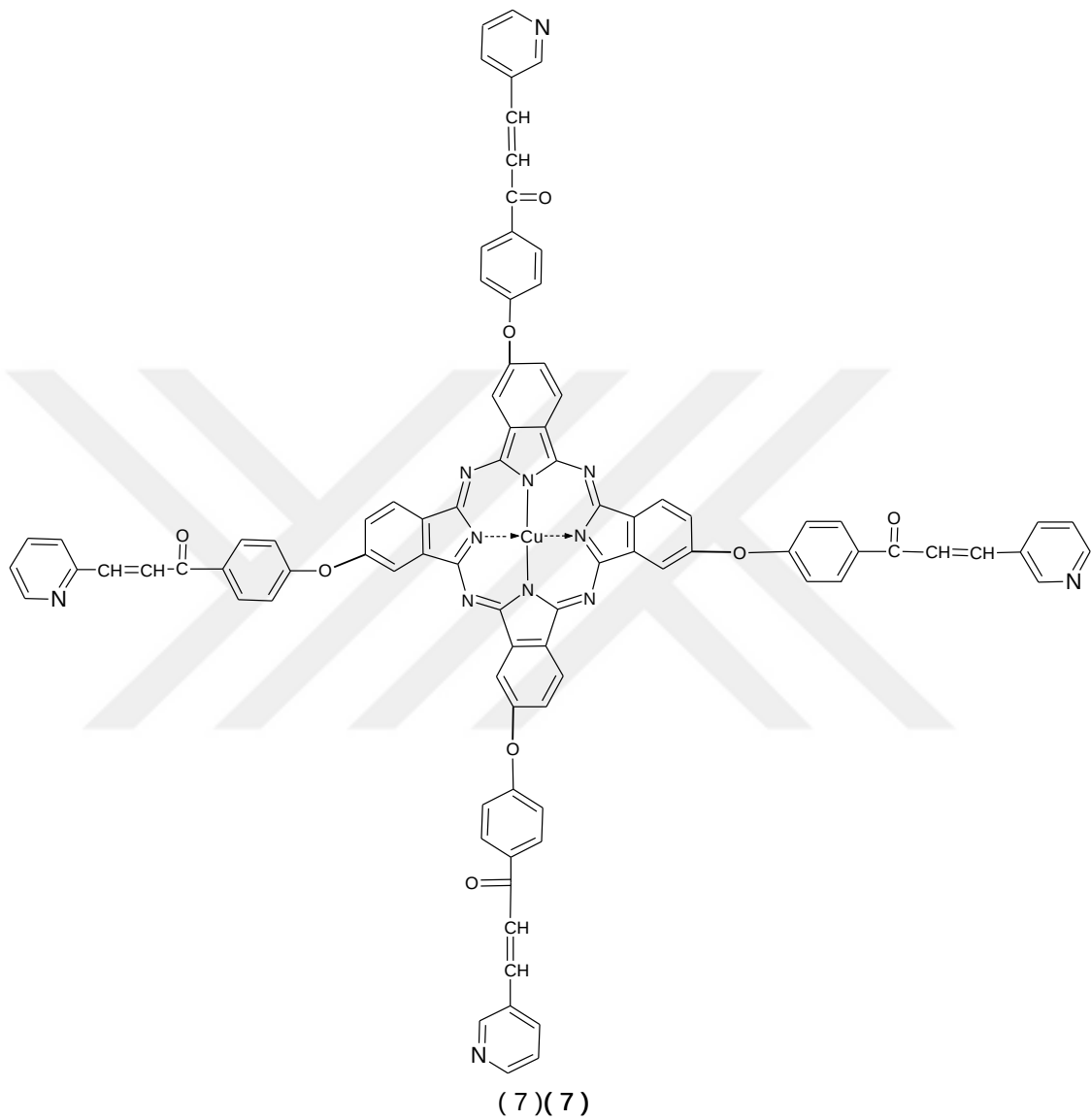
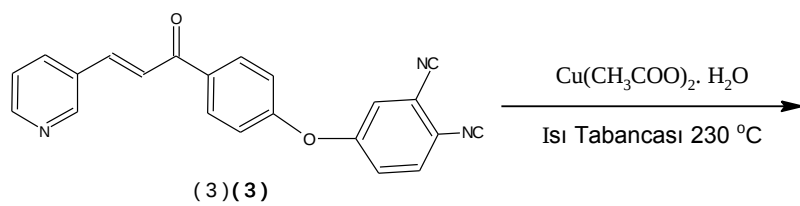


Şekil 3.15. 6 Bileşiğinin kütle spektrumu

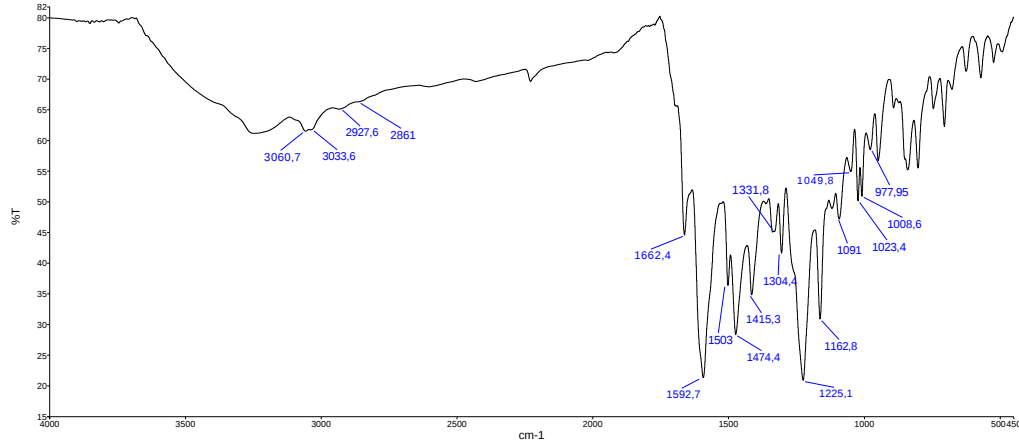
6 bileşiğinin formül kütlesi 1470.83908 olarak hesaplandı. Kütle spektrumunda formül ağırlığı 1470.740 olarak görüldü.

3.5.6. Cu-Metalli Ftalosiyaninin Sentezi (7)

Deney tüpüne 4-hidroksikalkonilftalonitril (0.5 g, 1.4230 mmol), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1561 g, 0.7115 mmol) tuzu iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 4 damla DBU ilave edildi. Isıtıcı tabla ve iki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde yaklaşık 50-60 dakika 150°C 'de başlayan reaksiyon argon atmosferinde 230°C olana kadar devam edildi. Oluşan koyu yeşilimsi katı, sıcak DMF (10 ml) ile çözüldü. Maddemizin çökmesi için manyetik karıştırıcı ve içinde 250 ml buzlu su bulunan bir behere çözeltiden damla damla ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Çökme bittikten sonra bol su ile birkaç defa yıkandı. Ardından katı madde sıcak aseton ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı ürün: $\text{C}_{88}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ / MA: 1443.986 g/mol, Verim: 0.395 g.

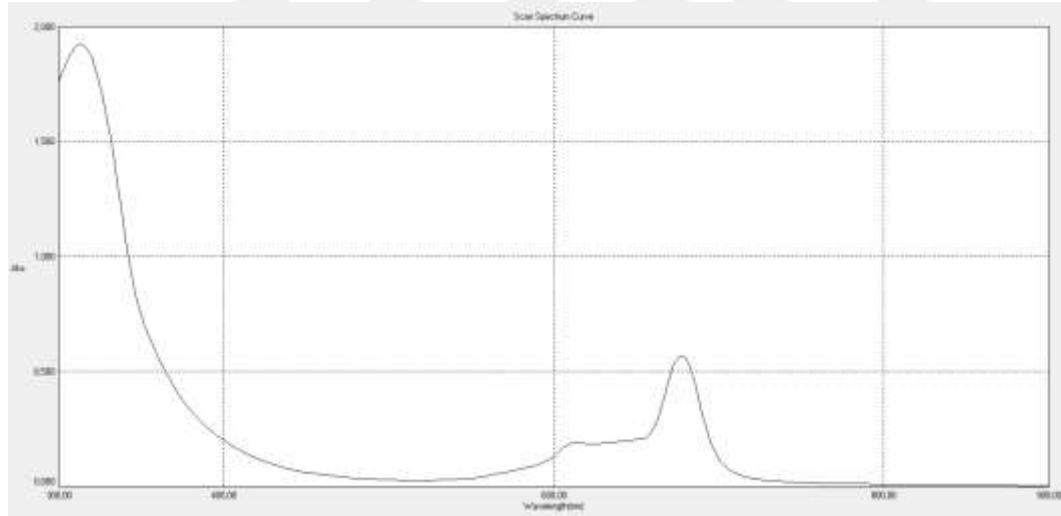


3.5.6.1. Cu-Metalli Ftalosiyenin Karakterizasyonu (7)



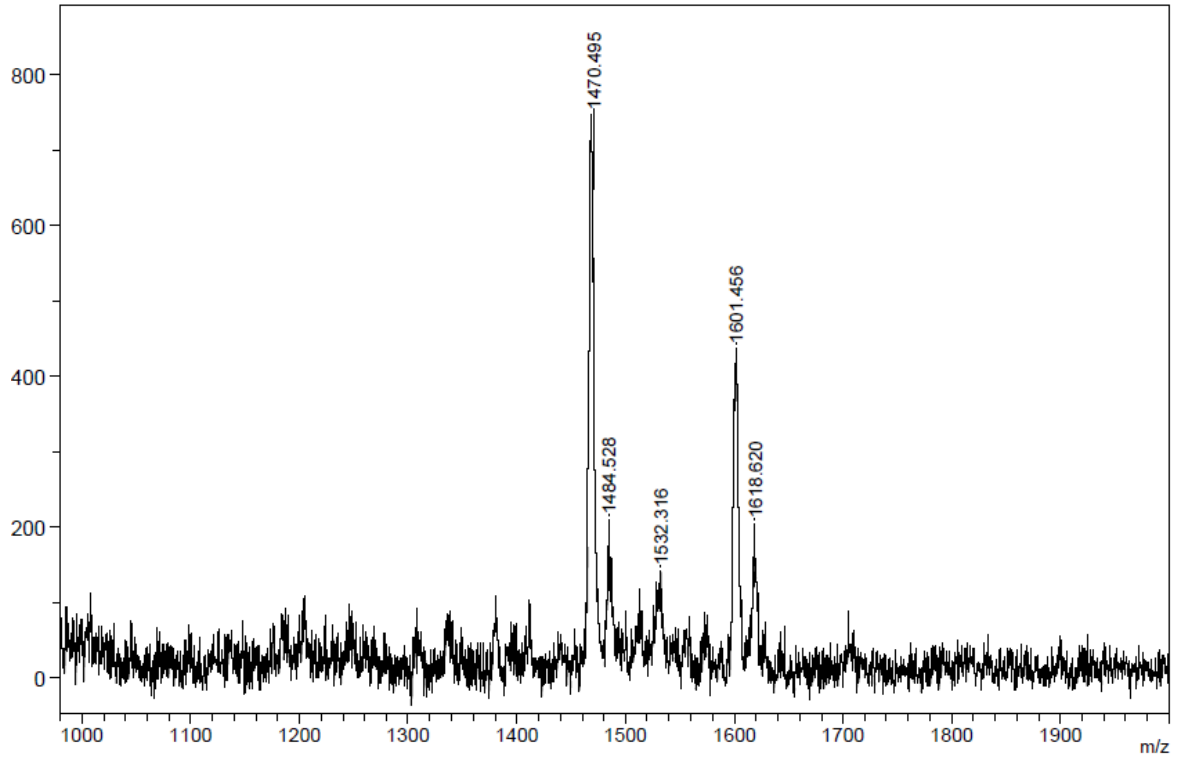
Şekil 3.16. 7 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

7 Bileşiğinin IR spektrumunda 3033, 3060 cm^{-1} 'deki pik $=\text{C-H}$, 1662 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1592 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1503, 1474 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimleri görülmektedir. 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması yapının oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3.17. 7 Bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

7 Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumun da metalli ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 678 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 314 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 620 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir.



Şekil 3.18. 7 Bileşiğinin kütle spektrumu

7 bileşiğinin formül kütlesi 1468.97608 olarak hesaplandı. Ancak kütle spektrumunda formül ağırlığı 1470.495 olarak görüldü. Yapılan ölçümde bileşiğin 1 tane H^+ iyonu içerdiği anlaşılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, periferik konumlarda piridin süstitüe kalkon grupları içeren simetrik yapıli yeni metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmdi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Sentez basamağında, 4-hidroksi asetofenon (**1**) ve 3-piridinkarboksaldehit bileşiğinden yola çıkarak 1-(4'-hidroksiphenyl)-3-(3-piridin)yl-prop-2-en-1-one (**2**) %90 verimle elde edildi. Elde edilen **2** bileşiği ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin reaksiyonundan kalkon süstitüentli ftalonitril **3** bileşiği %90 verimle elde edildi. **3** maddesinin oluştğı FT-IR spektrumundan 2234 cm⁻¹'deki nitril (C≡N) pikinin gözlenmesi ve 1357 ve 1537 cm⁻¹'de nitro grubuna ait piklerin gözlenmemesi ve deneysel bölümde ayrıntılı olarak verilen proton ve karbon NMR'ı yapının oluştğunu göstermektedir. Saf olarak elde edilen **3** bileşiği ile çeşitli metal tuzlarının (nikel (II), kobalt (II), çinko (II), ve bakır (II) asetat tuzları) 4:1 oranında reaksiyonundan periferik konumlarda piridin halkalı kalkon grupları içeren dört adet simetrik metalli ftalosiyaninler (**4,5,6** ve **7**) elde edildi.

2 ve **3** Bileşiklerinin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C-APT NMR yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Ftalosiyaninlerin yapıları ise UV-Görünür Bölge ve FT-IR, spektroskopisi ile incelendi ve elde edilen sonuçlar neticesinde ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları aydınlatılmıştır. Sonuçlar deneysel bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3 maddesi (Co(Ac)₂.4H₂O ile DBU katalizörlüğünde DMF çözücüsünde ve argon atmosferinde ısı tabancasıyla ısıtıldı, deney tüpünde yeşilimsi Pc oluştuktan sonra reaksiyon sonlandırıldı oluşan **5** maddesinde yararlanılan spektrum değerdirmelerinden; FT-IR spektrumundan yeni oluşan C=N ait pikin 1590 cm⁻¹'de gözlenmesi ve ayrıca 2234 cm⁻¹'de nitril (CN) grubuna ait pikin gözlenmemesi yapının oluştğini göstermektedir. UV/VIS spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri CoPc'de 666 nm de π-π* geçişleri sonucu Q bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama, 610 nm de agregasyon bandı görölmektedir ve bundan başka 330 nm n-π* geçişleri sonucu ortaya çıkan B bandı (ya da soreat bandı) denilen bir absorpsiyon bandı bulunmuştur.

5. ÖNERİLER

Sentezlenen bileşiklerin gerek biyolojik gerekse fiziksel özellikleri incelenerek yeni özellikleri ortaya konulabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Kulaç, D., 2006. 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentez ve Özelliklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Weinheim, Vol.1.
- [3] Braun, A. Tcherniac, J., 1907 Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.
- [4] Akkuş, F., 2011. Nonperiferale Grup Taşıyan Benzopirrol Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [5] Yaman, H., 2007. Suda Çözünür Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [6] Kalkan, A., 2007. Bifenil Sübstituentler İçeren Ftalosiyenler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Hannack, M., Lang, M., 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, Adv. Mater., 6, 819-833.
- [8] Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E., 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, J. Med. Chem., 40, 3897-3904.
- [9] Ali, H., Van Lier, J.E., 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99, 2379-2450.
- [10] Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H., 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, J. Med. Chem., 48, 1033-1041.
- [11] Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I., 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrroline-tetraazaporphyrins, J. Electrochem. Soc., 136, 2882-2886.

- [12] Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A., 1992. Interaction of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, Thin Solid Films, 219, 251-256.
- [13] Simon, J., Sirlin, C., 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics-Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, Pure Apply Chem., 61, 1625-1629. 104.
- [14] Torre de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T., 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, J. Mater. Chem., 8, 1671-1683.
- [15] Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25- Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, J. Mater. Chem., 1, 121-127.
- [16] Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, Pure Apply Chem., 58, 1467-1476.
- [17] Boyle, R.W., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E., 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines – Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, Br. J. Cancer, 67, 1177-1181.
- [18] Erbil, H. Y., 1985.; “Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları” TUBITAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül.
- [19] Moser, F.H.; Thomas, A.L. 1983., The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [20] Ukei, K., 1973. “Lead Phthalocyanine” Acta. Cryst. 29, 2290-2292.
- [21] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H., 1982. “Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)”, Acta Cryst, 38, 776 – 770.
- [22] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P., 1936. “A General Investigation of Metallic Derivatives.”, J. Chem. Soc. 1719-1736.
- [23] Alemdar, A., 2009. 7-okso-3-(2-kloro-4-florofenil) Kumarin Sübstitüentleri İçeren Metalli ve Metalsız Ftalosiyanınların Sentezi, Karekterizasyonu ve Elektrokimyasal

Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [24] Bekaroğlu, Ö., 1996. "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.
- [25] Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö., 2000. "Electrochemical Properties of Octakis (Hydroxy Ethylthio)-Substituted Phthalocyanines", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 689-697.
- [26] Buchel, K.H., Hanack, M., Kroph, H., Falbe, Klamann. J.D., Regitz. M., Hagemann, H., Kreher. R., Schaumann. E., 1998. "*Methods of Organic Chemistry*", Volume 9, Editor, Schaumann, E., 717-846.
- [27] Opletalova, V., Hartl, J., Palat, K.Jr., Patel A., 2000. Conformational analysis of 2-hydroxy-2',5'-diazachalcones, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23, 55-59.
- [28] Funiss, B.S., Hannford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 2004. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman, pp 1032-1035, London.
- [29] Modzelewska, A., Pettit, C., Achanta, G., Davidson, N.E., Huang, P., Khan, S.R., 2006. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives, *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 3491-3495.
- [30] Batt, D.G., Goodman, R., Jones, D.G., Kerr, J.S., Mantegna, L.R., McAllister, C., Newton, R.C., Nurnberg, S., Welch, P.K., Covington, M.B., 1993. 2'-Substituted Chalcone Derivatives as Inhibitors of Interleukin-1 Biosynthesis, *J.Med.Chem.*, 36, 1434-1442.
- [31] Sebtı, S., Solhy, A., Tahır, R., Boulaajaj, S., Mayoral, F.A., Fraile, J.M., Kossır, A., Oumimoun, H., 2001. Calcined Sodium Nitrate/Natural Phosphate: An Extremely Active Catalyst for the Easy Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media, *Tetrahedron Letters*, 42, 7953-7955.
- [32] Sebtı, S., Solhy, A., Smahı, A., Kossır, A., Oumimoun, H., 2002. Dramatic Activity Enhancement of Natural Phosphate Catalyst by Lithium Nitrate An Efficient Synthesis of Chalcones, *Catalysis Communications*, 3, 335-339.
- [33] Li, J.T., Yang, W.Z., Wang, S.X., Li, S.H., Li, T.S., 2002. Improved Synthesis of Chalcones Under Ultrasound Irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 237-239.
- [34] Hu, Z., Liu, J., Dong, Z., Guo, L., Wang, D., Zeng, P., 2004. Synthesis of Chalcones Catalysed by SOCl₂/ EtOH, *Journal of Chemical Research*, 158-159.

- [35] Yadav, J.S., Anuradha, K., Reddy, B.V.S., Eeshwarajah, B., 2003. Microwave-Accelerated Conjugate Addition of Aldehydes to α,β -Unsaturated Ketones, *Tetrahedron Letters*, 44, 8959-8962.
- [36] Zahouily, M., Abrouki, Y., Bahlaouan, B., Rayadh, A., Sebti, S., 2003. Hydroxyapatite: New Efficient Catalyst for the Michael Addition, *Catalysis Communications*, 4, 521-524.
- [37] Liu, W.Y., Xu, Q.H., Liang, Y.M., Chen, B.H., Liu, W.M., Ma, Y.X., 2001. Preparation of 1,5-Diketone Derivatives Containing Ferrocenyl by Michael Reaction Under Solvent-Free Condition, *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639, 719-722.
- [38] Gezegen, H., 2006. Bazı Kalkon Türevlerinin Sentezi ve Reaksiyonlarının Araştırılması, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü *Yüksek Lisans Tezi*, Tokat.
- [39] Ávila, H.P., Smânia, E.F.A., Monache, F.D., Júnior, A.S., 2008. Structure–activity relationship of antibacterial chalcones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16, 9790-9794.
- [40] Mukherjee, S., Kumar, V., Prasad, A.K., Raj, H.G., Bracke, M.E., Olsen, C.E., Jain, S.C., Parmar, V.S., 2001. Synthetic and Biological Activity Evaluation Studies on Novel 1,3-Diarylpropenones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9, 337-345.
- [41] Rao, Y.K., Fang, S.H., Tzeng, Y.M., 2004. Differential Effects of Synthesized 2'-Oxygenated Chalcone Derivatives: Modulation of Human Cell Cycle Phase Distribution, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 2679-2686.
- [42] Herencia, F., Ferrandiz, M.L., Ubeda, A., Dominguez, J.N., Charris, J.E., Lobo, G.M., Alcaez, M.J., 1998. Synthesis and Anti-Inflammatory Activity of Chalcone Derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8, 1169-1174.
- [43] Nielsen, S.F., Boesen, T., Larsen, M., Schønning, K., Kromann, H., 2004. Antibacterial chalcones—bioisosteric replacement of the 4'-hydroxy group, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 3047-3054.
- [44] Boeck, P., Leal, P.C., Yunes, R.A., Filho, V. C., Lopez, S., Sortino, M., Escalante, A., Furlan, R.L.E., Zacchino, S., 2005. Antifungal Activity and Studies on Mode of Action of Novel Xanthoxylene-Derived Chalcones, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 338, 87-95.

- [45] Wu, J.H., Wang, X.H., Yi, Y.H., Lee, K.H., 2003. Anti-AIDS Agents 54. A Potent Anti-HIV Chalcone and Flavonoids from Genus *Desmos*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13, 1813-1815.
- [46] Fayed, T.A., Awad, M.K., 2004. Dual Emission of Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Red Region, *Chemical Physics*, 303, 317-326.
- [47] Balkaş, B.N., 2017. (2,3-Dimetoksi) Fenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] Şirin, A., 2015. Ester Süstitüe Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Daban, N., 2017. Yeni Tip Florlu Alkil Süstitüsyonlu Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroanalitik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] Bilen, C., 2016. 3,4,5-Trimetoksifenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Yeniay, Y., 2016. 8-(tert-Bütül)-3-(p-Oksifenil) Kumarin Grubu İçeren Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] Erol, Z.N., 2014. Kalikspirol Bağlı Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi ve Anyon Bağlama Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [53] Çetinkaya, M., 2015. Periferal ve Non Periferal Pozisyonda Oksijen Köprüsü İle Halkaya Bağlı Trimetilbenzen Süstitüentleri İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] Gögsu, N., 2016. Dietilstilbestrol Türevi Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Duruk, E.G., 2015. Yeni Periferal ve Nonperiferal Tiyazol Süstitüye Metaloftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Murat DEMİROL, 20 Mayıs 1977 tarihinde Çemişgezek/ Tunceli’de doğdu. Ortaokul ve lise eğitimini Malatya Akçadağ Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimine 1995 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde başlayıp, 2001 yılında mezun oldu. Lisansüstü eğitimine Fırat Üniversitesinde 2011 yılında Anorganik Kimya anabilim dalında başladı.

