

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA NAFTİL KALKON
GRUPLARI İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Derya CEMEK SARI

(101117106)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Organik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 07.01.2014

ELAZIĞ-2014

**PERİFERAL KONUMLARDA NAFTİL KALKON
GRUPLARI İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Derya CEMEK SARI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

ELAZIĞ - 2014

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni ftalosiyanınların sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez yöneticim, Sayın Prof. Dr. Hülya TUNCER'e;

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocam Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Kenan KORAN ve Furkan ÖZEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Beni yetiştiren aileme ve tez çalışmalarım boyunca her zaman bana destek olan eşime ve çok sevdiğim çocuklarıma teşekkür ederim.

Derya CEMEK SARI

Elazığ- 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanınlar.....	3
2.1.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	3
2.1.3. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	4
2.1.4. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	5
2.1.5. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	6
2.1.6. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	7
2.1.7. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri	7
2.1.8. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri.....	9
2.2. Kalkonlarla İlgili Bilgiler.....	10
2.3. Kalkonların Sentez Yöntemleri.....	11
2.4. Ftalosiyanınlarla İlgili Son Yıllarda Yapılan Bazı Çalışmalar.....	14
3. MATERYAL ve METOT.....	19
3.1. Kullanılan Araç, Gereçler ve Cihazlar	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.3. Analiz Yöntemleri	20
3.4. Organik Sentezler.....	20
3.4.1. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-Naftil)-2-propen-1-on (3) Sentezi	20
3.4.2. 4-{4-[3-(1-Naftil) akrilolil]fenoksi} Ftalonitril (5) Sentezi	21
3.4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akrilolil]fenoksi} Ftalosiyanın Kobalt(II) (6) Sentezi.....	22
3.4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akrilolil]fenoksi} Ftalosiyanın Çinko(II) (7) Sentezi.....	23
3.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akrilolil]fenoksi} Ftalosiyanın Nikel(II) (8) Sentezi.....	24

3.4.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Bakır(II) (9) Sentezi.....	25
3.4.7.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Metalsiz (10) Sentezi	26
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
4.1.	1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-Naftil)-2-propen-1-on (3) Karakterizasyonu.....	28
4.2.	4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalonitril (5) Karakterizasyonu	31
4.3.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Kobalt(II) (6) Bileşiğinin Karakterizasyonu	35
4.4.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Çinko(II) (7) Bileşiğinin Karakterizasyonu	38
4.5.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Nikel(II) (8) Karakterizasyonu.....	42
4.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Bakır(II) (9) Karakterizasyonu.....	46
4.7.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Metalsiz (10) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	49
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
6.	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ	58

ÖZET

PERİFERAL KONUMLARDA NAFTİL KALKON GRUPLARI İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, 1-naftil kalkon bileşiğinden çıkılarak yeni tip metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak literatüre göre 1-naftaldehit ve 4-hidroksi asetofenonun Claisen–Schmidt tipi baz katalizli aldol kondenzasyon reaksiyonundan 1-naftil kalkon bileşiği **(3)** sentezlenmiştir. Sentezlenen 1-naftil kalkon bileşiğinin **(3)**, baz olarak K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisinde $70\text{ }^{\circ}C$ 'de azot atmosferi altında 4-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonundan 4-(1-naftil kalkon) süstitüe ftalonitril bileşiği **(5)** elde edilmiştir.

Bu tezin ikinci bölümünde, periferale tetrasüstitüe metalli ftalosiyanın kompleksleri **(6-9)** ‘katı katıya ısıtma’ yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemin kullanılması ile 4-(1-naftil kalkon) süstitüe ftalonitril bileşiğinin **(5)**, uygun metal tuzları (Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) asetatları) kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonu, yeni tip metalli ftalosiyanın bileşiklerinin **(6-9)** oluşumu ile sonuçlanmıştır.

Metallsiz ftalosiyanın bileşiği **(10)** ise, 4-(1-naftil kalkon) süstitüe ftalonitril bileşiğinin **(5)** bazik katalizör olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında aynı reaksiyon koşullarında yapılan halkalaşma reaksiyonundan elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Görünür bölge, FT-IR, 1H , ^{13}C -NMR ve kütle spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Naftil Kalkon, Ftalosiyanın, CoPc, ZnPc, NiPc, CuPc

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL TYPE OF PHTHALOCYANINES CONTAINING NAPHTYL CHALCONE GROUPS ON PERIPHERAL POSITIONS

In this study, starting from 1-naphthyl chalcone compound some novel metallo and metal-free phthalocyanine compounds were synthesized and their structures were characterized by spectroscopic methods.

In this thesis, firstly 1-naphthyl chalcone compound (**3**) was synthesized from the reaction of 1-naphthaldehyde and 4-hydroxyacetophenone using the Claisen–Schmidt base-catalyzed aldol condensation according to the literature. 4-(1-Naphthyl chalcone) substitue phthalonitrile compound (**5**) was obtained from the nucleophilic aromatic substitution reaction of synthesized 1-naphthyl chalcone (**3**) and 4-nitrophthalonitrile in the presence of K_2CO_3 in dry DMF at 70 °C under nitrogen atmosphere.

In the second part of this thesis, periferal tetrasubstituted metallo-phthalocyanine complexes (**6-9**) were synthesized by ‘heating of solid phase’ method. By using this technique, the cyclotetramerization of 4-(1-naphthyl chalcone) substitue phthalonitrile compound (**5**) with corresponding metal salts (Co(II), Zn(II), Ni(II) and Cu(II) acetates) under nitrogen atmosphere resulted with the formation of novel metallo-phthalocyanines (**6-9**).

Metal-free phtalocyanine compound (**10**) was also obtained from the cyclotetramerization reaction of 4-(1-naphthyl chalcone) substitue phthalonitrile (**5**) at the same conditions using 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) as basic catalyst.

The structures of the synthesized novel compounds were confirmed by using UV-Visible, FT-IR, 1H and ^{13}C -NMR, and mass spectroscopic technices.

Key Words: Naphthyl Chalcone, Phthalocyanine, CoPc, ZnPc, NiPc, CuPc

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Ftalosiyanın ilk kez gerçekleştirilen sentezi.....	1
Şekil 1.2.	Ftalosiyanınlerin porfirin ile olan ilişkisi.....	2
Şekil.2.1.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanınlerin yapısı.....	3
Şekil 2.2.	Ftalosiyanınlerin numaralandırılması	4
Şekil 2.3.	Ftalosiyanınlerin UV/Görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	6
Şekil 2.4.	Ftalosiyanınlerin sentezinde farklı başlangıç bileşikleri.....	8
Şekil 2.5.	Kalkonun (1) yapısı ve gösterimi	10
Şekil 2.6.	Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması	11
Şekil 2.7.	Kalkonların sentezi için iki farklı yöntem	12
Şekil 2.8.	Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi.....	12
Şekil 2.9.	Farklı kalkon türevlerinin % 60'lık KOH ile sentezi	12
Şekil 2.10.	Kalkon türevlerinin ultrasonik ışınlama yöntemiyle sentezi.....	13
Şekil 2.11	SOCl ₂ katalizörlüğünde kalkon türevi sentezi	13
Şekil 2.12.	Farklı kalkon türevlerinin % 50'lik NaOH ile sentezi	13
Şekil 2.13.	Kumarinoksi sübtitüe ftalosiyanın bileşiği	14
Şekil 2.14.	L-pirolinol bileşiği ile benzil klorür toluenden ftalosiyanın sentezi	15
Şekil 2.15.	Metalli ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 2.16	Çinko ftalosiyanın sentezi.....	17
Şekil 2.17.	Kumarin sübtitüe ftalosiyanın sentezi.....	18
Şekil 3.1.	Kalkon bileşiğinin oluşum mekanizması.....	21
Şekil 4.1.	1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin sentezi	28
Şekil 4.2.	1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin IR spektrumu	29
Şekil 4.3.	1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 4.4.	1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu,	31
Şekil 4.5.	4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril bileşiğinin (5) sentezi.....	31
Şekil 4.6.	4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil] fenoksi} ftalonitril bileşiğinin (5) IR spektrumu.....	32
Şekil 4.7.	4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (5) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 4.8.	4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (5) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	34
Şekil 4.9.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Kobalt (II) (6) bileşiğinin sentezi	35
Şekil 4.10.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Kobalt(II) (6) bileşiğinin IR spektrumu	36
Şekil 4.11.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Kobalt(II) (6) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	37
Şekil 4.12.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Kobalt(II) (6) bileşiğinin kütle spektrumu.....	37
Şekil 4.13.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Çinko(II) (7) bileşiğinin sentezi.....	38

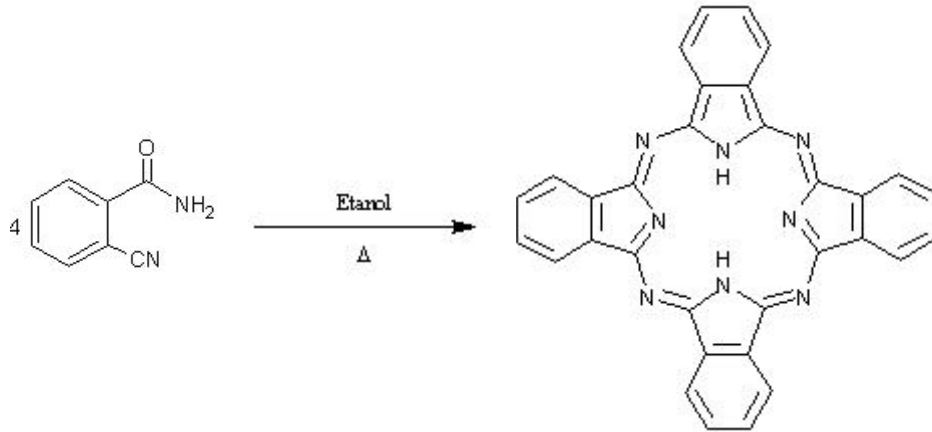
Şekil 4.14.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Çinko(II) (7) bileşiğinin IR spektrumu.....	39
Şekil 4.15.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Çinko(II) (7) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu.....	40
Şekil 4.16.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Çinko(II) bileşiğinin (7) ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 4.17.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Çinko(II) bileşiğinin (7) kütle spektrumu	41
Şekil 4.18.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Nikel(II) (8) bileşiğinin sentezi.....	42
Şekil 4.19.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Nikel(II) (8) bileşiğinin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.20.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Nikel(II) (8) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu	44
Şekil 4.21.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Nikel(II) (8) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.22.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Nikel(II) (8) bileşiğinin kütle spektrumu.....	45
Şekil 4.23.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Bakır(II) (9) bileşiğinin sentezi.....	46
Şekil 4.24.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Bakır(II) (9) bileşiğinin IR spektrumu.....	47
Şekil 4.25.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Bakır(II) (9) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu.....	48
Şekil 4.26.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin Bakır(II) (9) bileşiğinin kütle spektrumu.....	48
Şekil 4.27.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin metalsiz (10) bileşiğinin sentezi.....	50
Şekil 4.28.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin metalsiz (10) bileşiğinin IR spektrumu.....	50
Şekil 4.29.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin metalsiz (10) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu.....	51
Şekil 4.30.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin metalsiz (10) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 4.31.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanin metalsiz (10) bileşiğinin kütle spektrumu	52

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklor metan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon
p	: Çevresel Süstitüsyon
Pc	: Ftalosiyenin
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektrumu

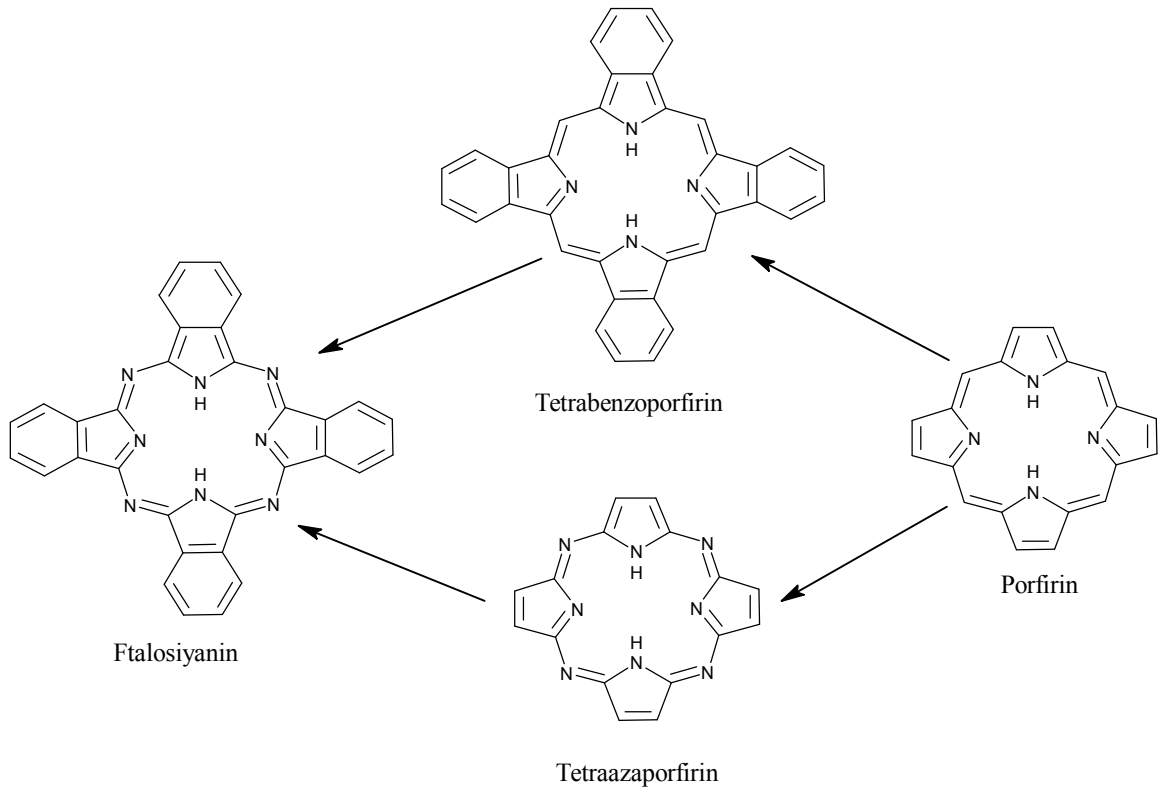
1.GİRİŞ

Ftalosiyanin (Pc) sentetik makro halkalı bir bileşik olup ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından ftalamid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid’in hazırlanması sırasında yan ürün olarak rastlantı sonucu elde edilmiştir [1].



Şekil 1.1. Ftalosiyaninin ilk kez gerçekleştirilen sentezi

Ftalosiyaninler düzlemsel aromatik makro halkalardır, karbon ve azot atomları boyunca 18 π -elektron bulutu ile delokalize, dört izoindol birimi içeren porfirinlerin analogudur. Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanin de 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir [2].



Şekil 1.2. Ftalosiyeninlerin porfirin ile olan ilişkisi.

Ftalosiyeninlerin kullanım alanları her geçen gün hızla artmaktadır. Özellikle boya ve pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra, lazerlerde, fotodinamik kanser tedavisinde, optik veri depolama sistemlerinde, fotokopi makinelerinde, sıvı kristal malzemelerinde, non-lineer optik malzemelerde ve elektronik gösterge cihazlarında da kullanılabilmektedirler.

Ftalosiyenin merkezine metal atomunun bağlanması ile merkezdeki metal atomunun yaptığı koordine kovalent bağ azot – benzen yapıları boyunca yüksek derecedeki aromatiklik ftalosiyeninlerin beklenmeyen bir kararlılığa sahip olmasını sağlamaktadır. Ftalosiyenin; derişik sülfürik asitte çözünebilir ve seyreltik sülfürik asitte çöker [2].

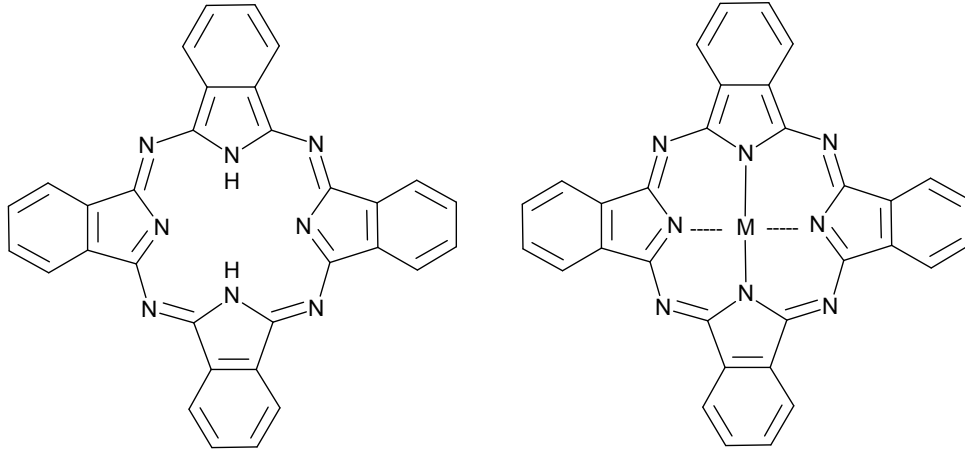
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Genel Bilgi ve Tarihçesi

Ftalosiyaninler çok yönlü ve kararlı bir bileşik sınıfıdır. İlk sentezleri 1907 yılında gerçekleşmiş olan ftalosiyaninler birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır.

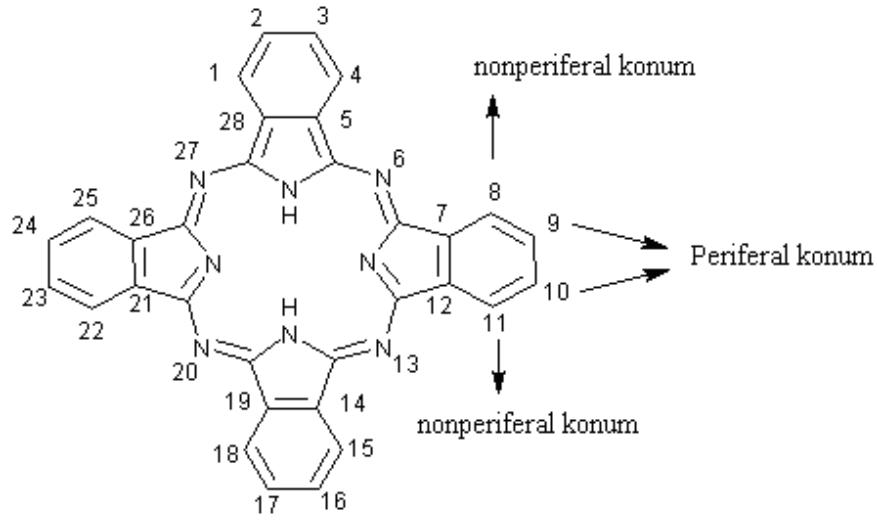
Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir [3,4].



Şekil.2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin yapısı

2.1.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnız ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyaninler de (MPc) katyon ftalosiyaninden önce yazılarak kısaltma yapılır (NiPc gibi) [5].



Şekil 2.2. Ftalosiyenin numaralandırılması

Şekil 2.2.'de Ftalosiyenin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir [6].

2.1.3. Ftalosiyenin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan iminoizindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyenin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyenlerden kolayca ayrılabilir.

Metalli ftalosiyenin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni

bir metalli ftalosiyenin oluşur. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur [6].

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyeninlere çeşitli süstitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir.

Ftalosiyeninler, bağlı olan süstitüe gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [7].

2.1.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin iki önemli fiziksel özellikleri vardır:

1. Renkli olmalarıdır
2. Yüksek kararlılık göstermelidir.

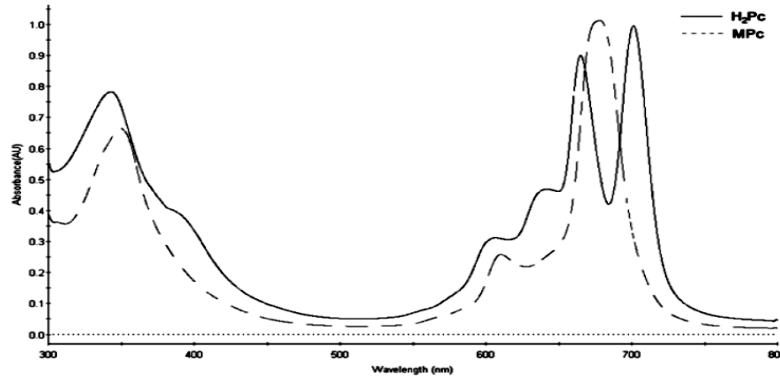
Ftalosiyeninlerin çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Metalli ftalosiyeninlerin yapıları düzlemseldir. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördtür. Düzlemsellikten sapma 0.3° A dur. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900°C 'de dahi stabildir. İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyenin molekülünün oyuk çapına uygun gelirken; Sn^{+2} , Pb^{+2} gibi iyonik çapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzlemin dışına çıkar. Süstitüent içermeyen ftalosiyeninlerde benzen halkaları benzoid yapılarını korurlar. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır [8].

2.1.5. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/Görünür bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar π - π^* ve n - π^* geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar;

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

π - π^* geçişleri olan Q bandları ile n - π^* geçişleri olan B veya Soret bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirlerken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir band verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilir [9].



Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin UV/Görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları detaylı olarak incelenmiş fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirmiştir. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark net olmamakla beraber, önemli bir fark olarak ftalosiyaninin iç kısmındaki NH- titreşimlerinin varlığı söylenebilir.

Metallsiz ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18- π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin yapısındaki NH-protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumlarında makrosiklik 18- π elektron sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerde bulunan aromatik halkanın pikleri düşük alanda gözlenir [9].

2.1.6. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

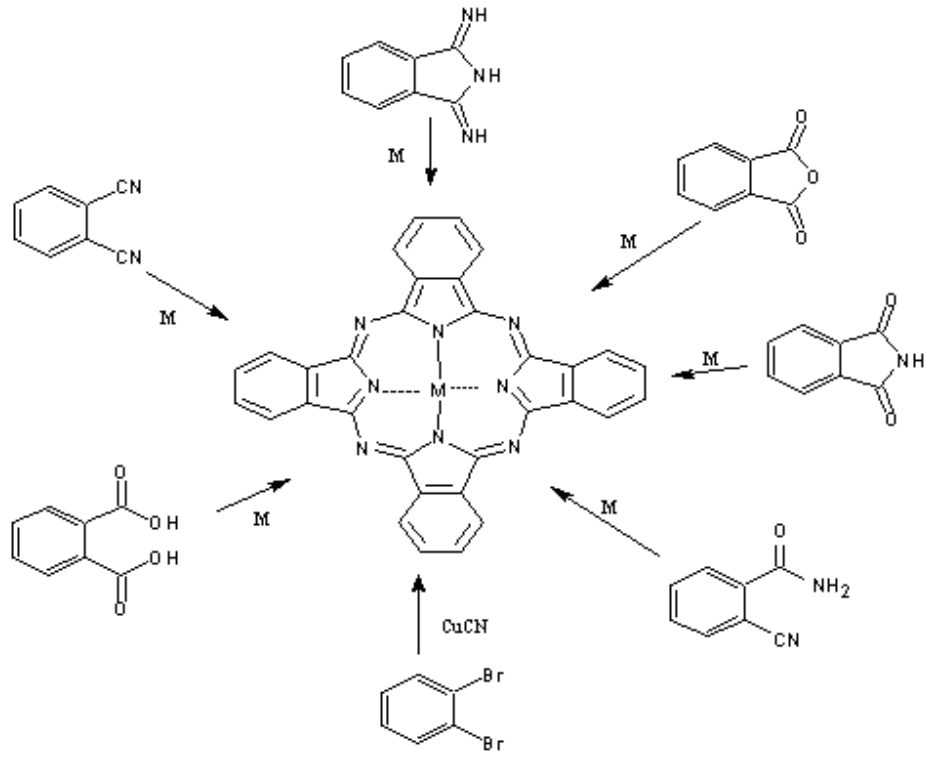
Metalli ftalosiyaninler (MPc) özellikle Co ve Fe ftalosiyaninler elektrokatalizör olarak kullanılmaktadırlar. Şiddetli koyu mavi renge sahip oldukları için mürekkep olarak, yüksek enerji yoğunluklu pillerin gelişmesinde yardımcı bileşen olarak ayrıca suyun hidrojene indirgenmesi için fotokatalizör olarak da kullanılırlar [2,10].

Kimyasal ve ısı direnci özelliklerinden dolayı tercih edilen bakır ftalosiyanin; boyalarda, plastikte, tekstilde, yazıcı mürekkeplerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninin bileşiğine has yeşil renk aromatik halkadaki hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Klorlama ile mavi-yeşil ftalosiyaninler bromlama ile açık yeşil ftalosiyaninler oluşur [11].

2.1.7. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

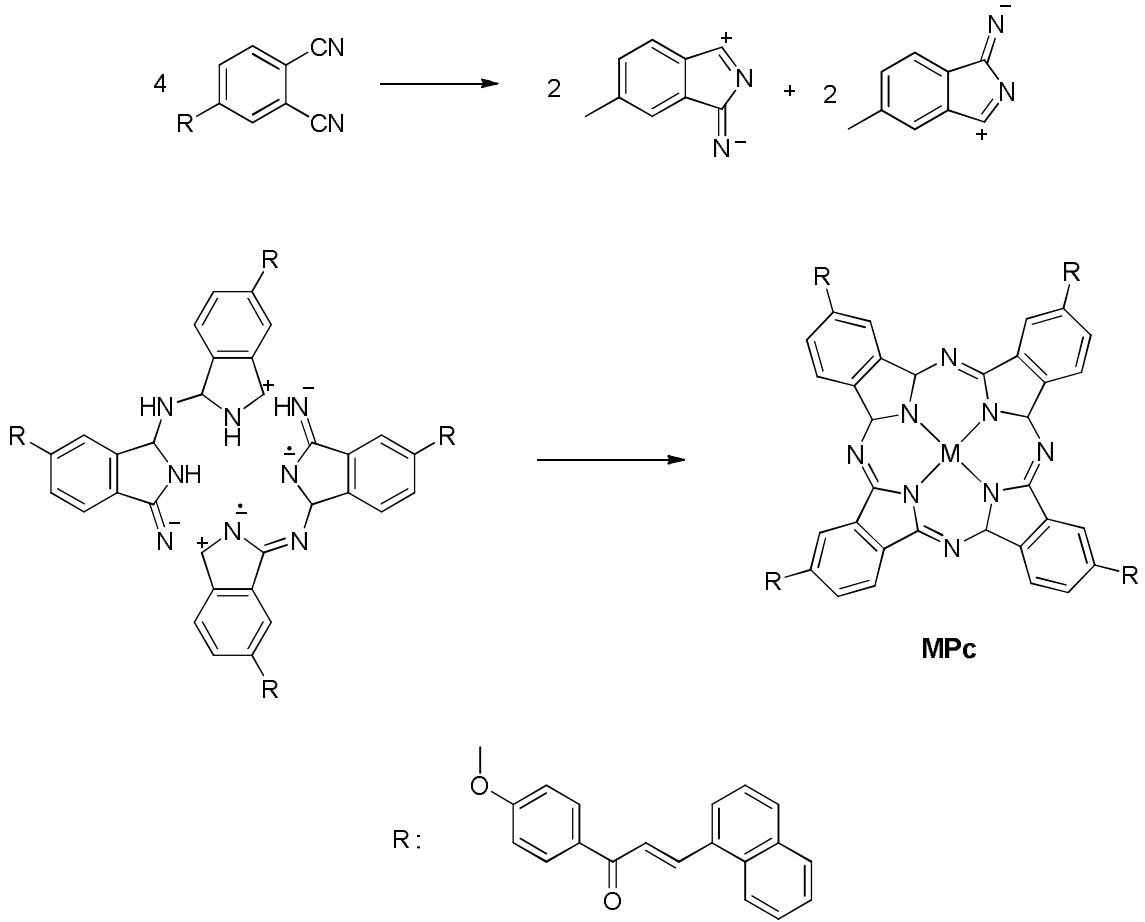
Ftalosiyanin komplekslerinin zengin koordinasyon kimyası, yüksek teknolojik uygulamalar için spesifik ürünlere yeni biçimler vermek isteyen araştırmacıları teşvik etmektedir. Çok sayıdaki farklı metal iyonlarını içine alan ftalosiyanin halkası sınırsız sayıda çeşitli halkalar ve aksiyal süstitüentler ile sayısız yeni örnekler oluşturulabilirler.

Ftalosiyaninler; ftalik imid, ftalik amid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril izoindoldiimin (izoindolin), diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid ve 2,3-naftalen dikarbonitril başlangıç bileşikleri kullanılarak sentezlenmişlerdir [12].



Şekil 2.4. Ftalosiyanın sentezinde farklı başlangıç bileşikleri

Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması



Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Yüklü ve radikal ara ürünleri MPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyeninlerin birçok sentez yöntemlerinin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir [6].

2.1.8. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

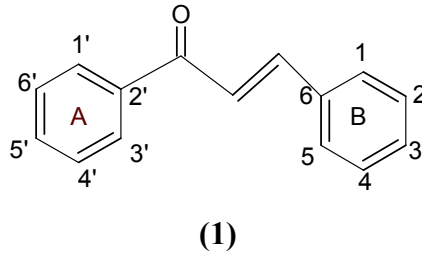
Metalsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon yöntemi ya da derişik sülfürik asitte çözüp buzlu suda çöktürmeyle saflaştırılabilirler. Bu klasik yöntemler organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakla birlikte ftalosiyenin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C ve üzeri) ve kuvvetli asitlere dayanıklı olduklarından bu bileşiklerin

saflaştırılmasında kullanılabilirler. Çözünebilen metalli ftalosiyanınler ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılabilirken çözünmeyen ftalosiyanınler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz [13].

Çözünmeyen süstitüe ftalosiyanınler çözünen safsızlıklardan çözücülerle yıkama yöntemi ile ayrılabilir fakat bu metot çözünmeyen safsızlıkları gidermeyebilir. Çözünür süstitüe ftalosiyanınleri izole etmek için çözücü ile ekstraksiyon yöntemi ftalosiyanınler veya ftalosiyanın içeren safsızlıkları da verebilir. Preperatif yöntem ise, küçük miktardaki ftalosiyanınleri ayırmak için kullanılabilir ancak maddenin geri alınması genelde zordur [13].

2.2.Kalkonlarla İlgili Bilgiler

Kalkon (1) türevleri flavonoid üyelerinden biridir. Flavonoidlerin temel yapısındaki (1) propan zinciri üzerinde α,β -doymamış karbonil grubunun bulunması yani bir çift bağ ve bir keton grubunun yer alması kalkonları ortaya çıkarır. Kalkon ifadesi 1,3-diaril-2-propen-1-on yapısı içeren bütün bileşikler için kullanılır. Kalkon yapısındaki iki halkadan keton grubuna komşu olanı **A** simgesi ile aromatik halka ise **B** ile simgesi ile gösterilir.



Şekil 2.5. Kalkonun (1) yapısı ve gösterimi

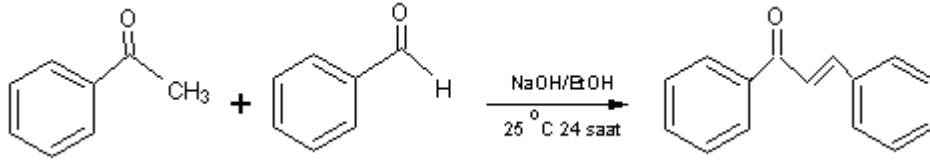
Yenilebilir bitkilerde bol olan flavonoid ve izoflavonoidlerin öncüsü sayılan kalkonlar doğal ya da sentetik bileşikler olup geniş bir biyolojik aktiviteye sahiptirler [14,15].

Literatürlere bakıldığında kalkonların; antikanser [16], antienflamatuar [17], antiinvasiv, antitüberküloz ve antifungal [15], aktivite gösterdiği görülmektedir. Bunların yanısıra antioksidant, antimalarial, antileishmanyal ve antitümör ajanı oldukları da rapor edilmiştir [18]. Kalkonlar, flavonlar gibi doğal olarak oluşan birçok pigmentin iyi bilinen öncüleridirler.

Tıbbi tedavide, polimerlerde, UV-absorbsiyon filtreleri olarak farklı türdeki optik materyallerde, holografik kayıt teknolojileri, gibi birçok uygulama alanında da kullanılırlar [19]. Bir ketovinil grubuna sahip çok sayıda bileşimin önemli derecede biyolojik aktivite gösterdiği iyi bilinen bir gerçektir. Kalkonlar da ketovinil grubu içeren bileşikler arasındadır ve gösterdikleri biyolojik aktiviteden dolayı kalkonlar üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır [20].

2.3. Kalkonların Sentez Yöntemleri

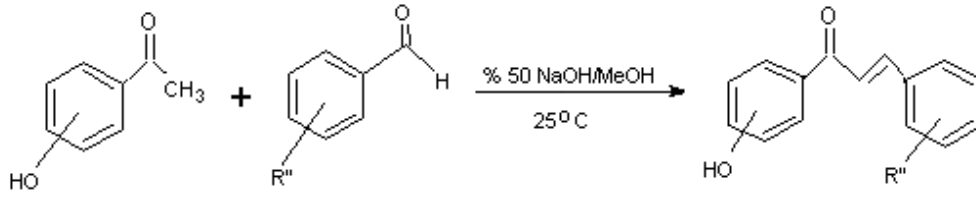
Kalkonlar asetofenon ve benzaldehit türevlerinden bazik ortamda aldol kondenzasyonu (Claisen-Schmidt) yöntemiyle sentezlenebilirler. Aldehit ve ketonun etanol veya metanol içerisinde çözülerek NaOH, KOH gibi bir bazla etkileştirilmesiyle yapılan sentez en klasik yöntemdir. Literatürde kalkonların sentezi için farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen benzer yöntemler bulunmaktadır.



Şekil 2.6. Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması

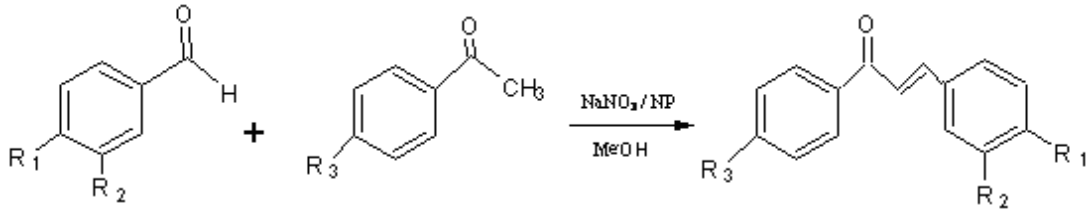
Powers ve arkadaşları yaptığı çalışmada 32 asetofenon türevini 40 adet aldehit türeviyle 4:1 oranında etanol-su karışımı içerisinde sodyum hidroksit ile etkileştirerek ortalama % 96 saflık düzeyinde 1280 kalkon türevi sentezlemiştir [21].

Batt ve arkadaşları ise kalkonların sentezi için iki farklı yöntem kullanmıştır. Bunların birincisinde asetofenon ve benzaldehit türevlerini oda sıcaklığında NaOH ile muamele ederek, diğerinde ise bir substitüe aromatik bileşik ve substitüe sennamoil klorürden $AlCl_3$ varlığında Friedel-Crafts açılması yoluyla kalkonları sentezlemiştir [22].



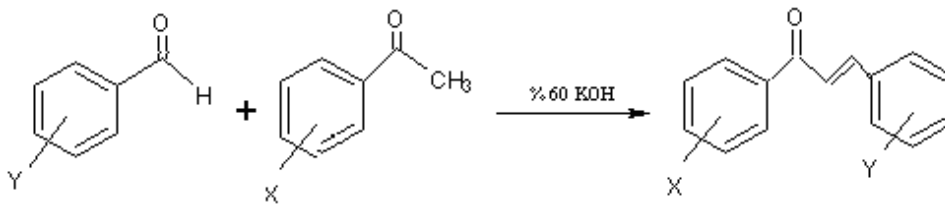
Şekil 2.7. Kalkonların sentezi için iki farklı yöntem

Sebti ve arkadaşları, doğal fosfat katkılı katalizörlerle yaptıkları iki farklı çalışmayla kalkon türevleri sentezlemeyi başarmışlardır. Bu çalışmaların ilkinde asetofenon ve benzaldehit türevlerini metanol içerisinde katalitik miktarda doğal fosfat katkılı sodyum nitrat (NaNO_3) ile etkileştirerek [23], ikincisinde ise doğal fosfat katkılı lityum nitrat (LiNO_3) ile etkileştirerek yüksek verimlerde kalkon türevleri sentezlemişlerdir [24].



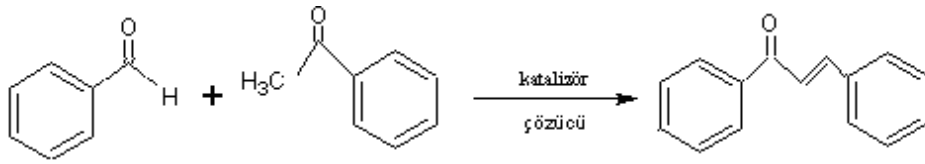
Şekil 2.8. Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi

Li ve arkadaşları kullandığı sentez yönteminde alkol içerisinde karıştırılmakta olan asetofenon ve benzaldehit türevlerine % 60'lık KOH çözeltisi damlatmış, oluşan reaksiyon karışımını 2 gün süreyle 0 °C'de muhafaza etmiştir. Daha sonra bu karışımı su ile seyrelterek asetik asitle asitlendirmişler ve çöken kalkonu toplayarak etanol ile yeniden kristallendirme yoluyla saf kalkon türevlerini elde etmeyi başarmışlardır. Yaptığı incelemeler sonucu sentezlenen kalkon türevlerinin bir kısmının antitüberküloz aktivitesi gösterdiğini de rapor etmiştir [25].



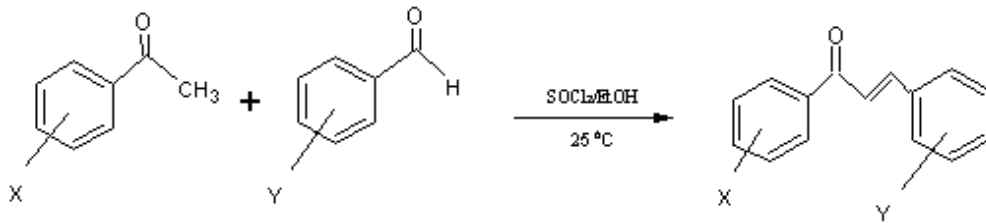
Şekil 2.9. Farklı kalkon türevlerinin % 60'lık KOH ile sentezi

Li ve arkadaşları kalkonların sentezi için toz haline getirilmiş KOH veya hazırladıkları $KFAl_2O_3$ karışımı katalizörlüğünde bir ultrasonik temizleyici su banyosu ile ultrasonik ışınlama yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde aromatik aldehytleri asetofenonla, etanol içerisinde toz KOH ile veya metanol içerisinde $KF-Al_2O_3$ karışımı ile değişik sıcaklık ($20-46\text{ }^{\circ}C$) ve zaman aralıklarında (4-240 dakika) ultrasonik ışınlamayla reaksiyona tabi tutarak % 70-97 arasında değişen verimlerle kalkon türevlerini sentezlemeyi başarmışlardır [25].



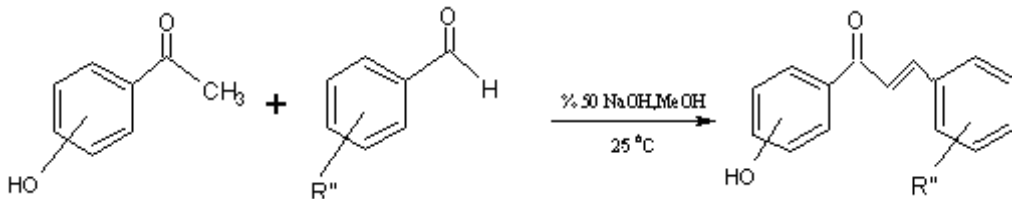
Şekil 2.10. Kalkon türevlerinin ultrasonik ışınlama yöntemiyle sentezi

Zhiguo Hu ve arkadaşları ise yaptıkları çalışma ile $SOCl_2/EtOH$ reaktifinin aldol kondenzasyonu için iyi bir katalizör olduğunu rapor etmişlerdir. Asetofenon ve benzaldehit türevlerini tiyonil klorür ($SOCl_2$) ile etanol içerisinde ılıman şartlar altında etkileştirerek % 65-95 arasında değişen verimlerle yedi adet kalkon türevi elde etmişlerdir [26].



Şekil 2.11. $SOCl_2$ katalizörlüğünde kalkon türevi sentezi

Satyanarayana ve arkadaşları ise kalkon türevlerini, farklı asetofenon ve benzaldehitlerin metanol içerisinde % 50'lik sulu NaOH ile bir gece boyunca etkileştirilmesi suretiyle oldukça yüksek verimlerle (% 65-98) sentezlemişlerdir [18].



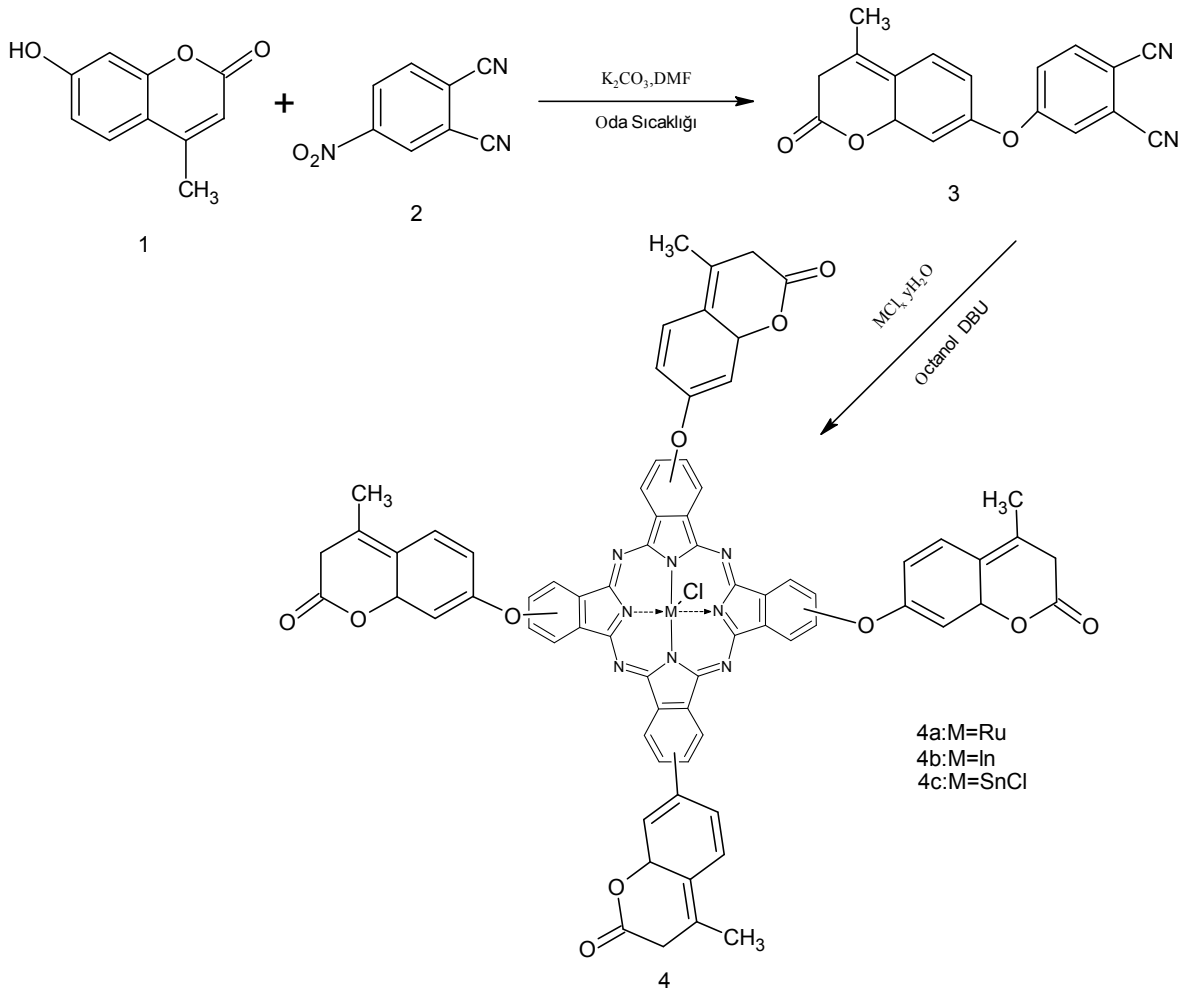
Şekil 2.12. Farklı kalkon türevlerinin % 50'lik NaOH ile sentezi

2.4. Ftalosiyeninlerle İlgili Son Yıllarda Yapılan Bazı Çalışmalar

Bağlı süstituentlerin farklılığına göre çeşitli özellikler gösteren ftalosiyeninler son yıllarda önem kazanmış ve bununla ilgili birçok çalışma literatüre geçmiştir.

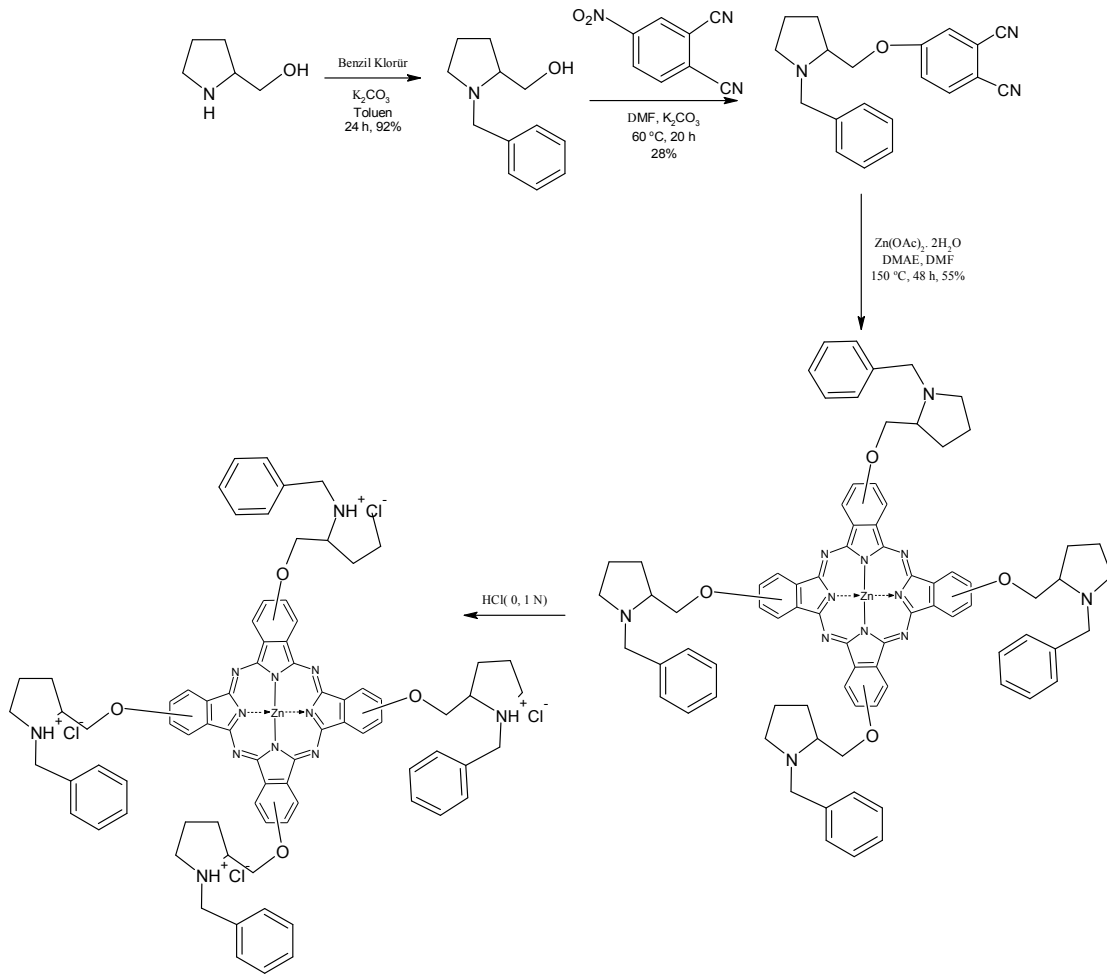
Jun-Jie Guo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada eksenel ligant olarak klor bağlı 7-hidroksi, 4-metil kumarin süstitüe Pc bileşiğini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. 7-Hidroksi,4-metil kumarin ile 4-nitroftalonitril bileşiği dimetil formamid (DMF)'de K_2CO_3 bazı varlığında argon gazı atmosferinde reaksiyona sokulup, reaksiyon sonucu kumarin oksi sübtitüe ftalonitril bileşiği elde edilmiştir.

3 Bileşiği sentezlendikten sonra siklotetramerleşme reaksiyonu ile 4 bileşiği sentezlenmiştir. İlgili reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [27].



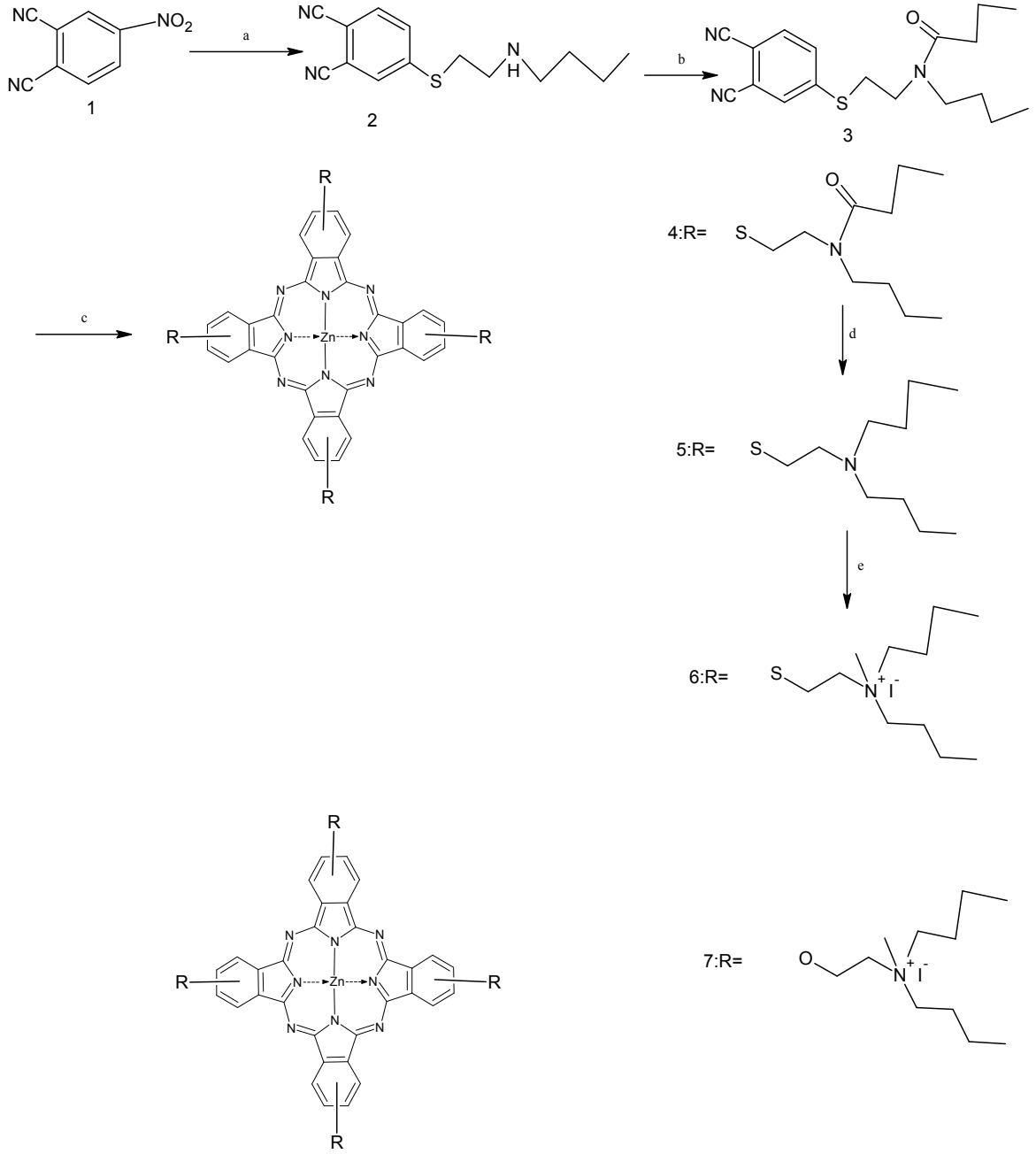
Şekil 2.13. Kumarinoksi sübtitüe ftalosiyenin bileşiği

L- pirolinol bileşiği ile benzil klorür toluen ve K_2CO_3 bazı varlığında 24 saat süre ile % 92 verimle (1-benzil pirolidin- 2 il)-2-metanol bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen (2) bileşiği ile 4-nitroftalonitril argon gazı atmosferinde DMF’de K_2CO_3 bazı varlığında 60 °C’de 20 saat süre ile % 28 verimle (3) nolu bileşik sentezlenmiştir. Sentezi yapılan (3) bileşiği $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ varlığında DMAE-DMF’de argon gazı atmosferinde 150 °C’de 48 saat süre ile % 55 verimle Pc-4 bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen (4) bileşiği 0,1 N HCl ile olan reaksiyonunda Pc-5 bileşiği sentezlenmiştir. Pc-4 bileşiğinden, Pc-5 bileşiğinin kuaterner amonyum tuzu oluşturulmuştur. Reaksiyonlarda elde edilen tüm bileşikler kolon kromatoğrafisi ile saflaştırılmıştır. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [28].



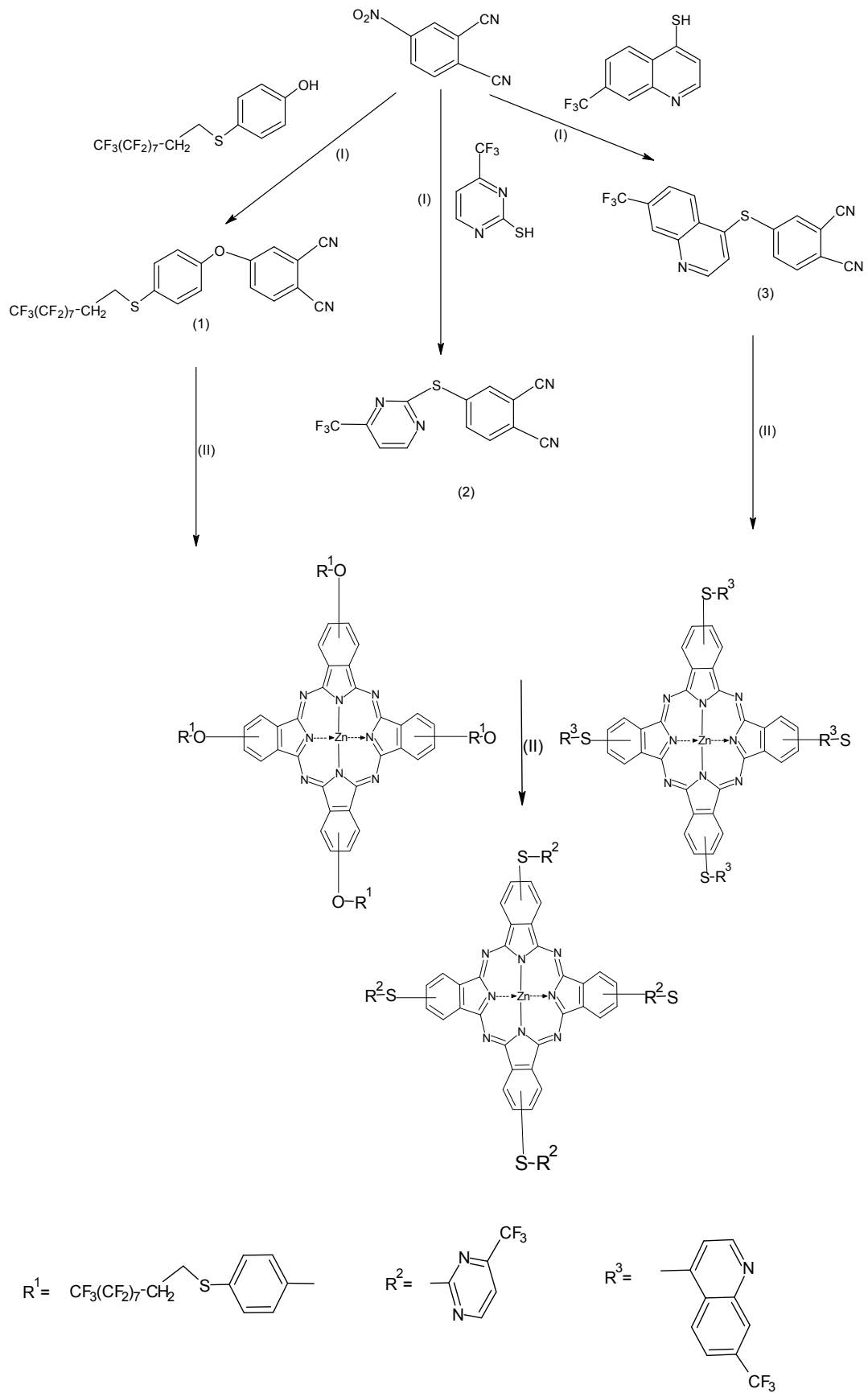
Şekil 2.14. L-pirolinol bileşiği ile benzil klorür toluenden ftalosiyanın sentezi

4-Nitroftalonitril başlangıç maddesinden sentezi yapılan (3) bileşiğinin $Zn(CH_3COO)_2$ (c) varlığında DBU’da 160 °C’de 5 dakika süre ile olan reaksiyonundan ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Farklı yan gruplar oluşturularak farklı yan grup substitue ftalosiyanın bileşikler sentezlenmiştir. İlgili reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [29].



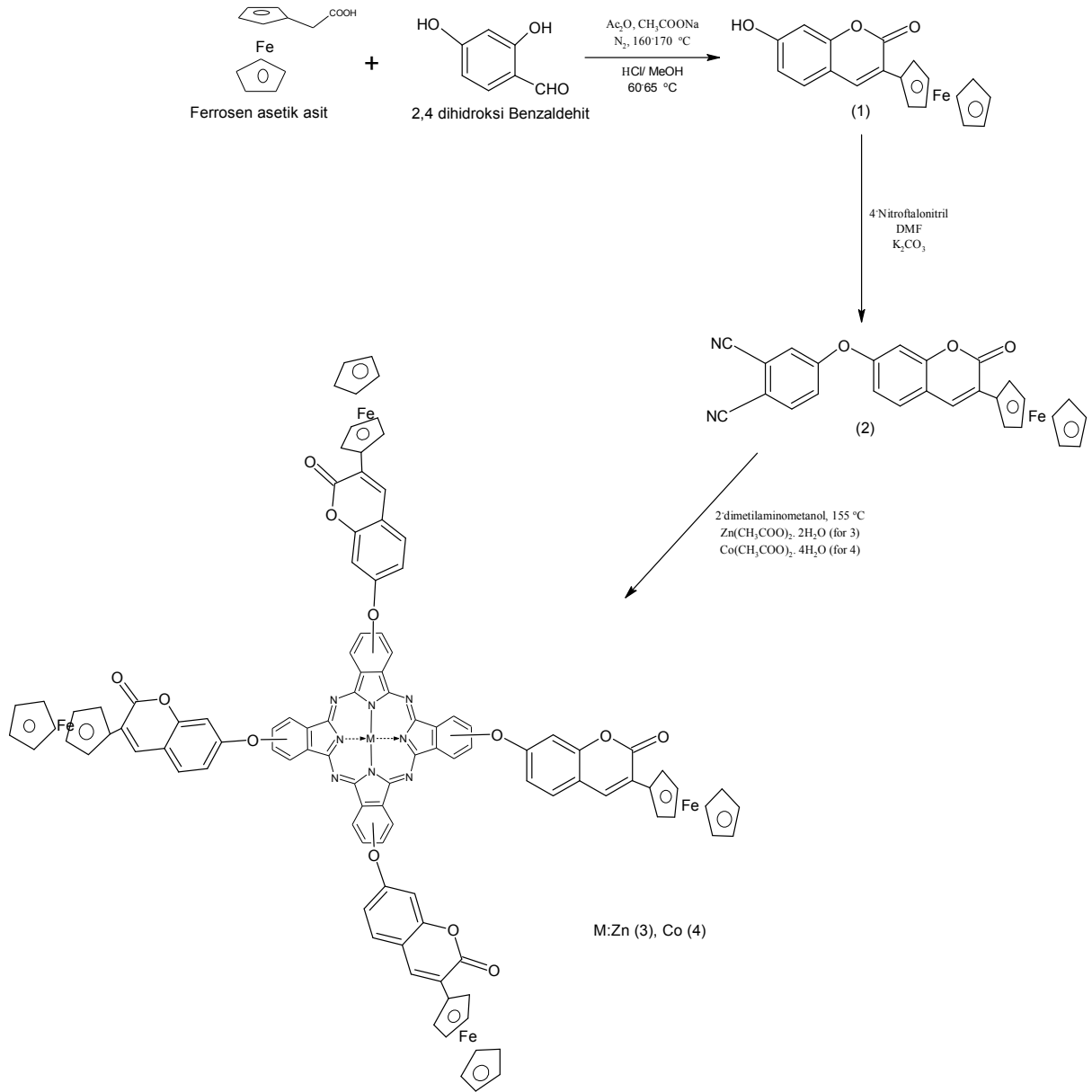
Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanın sentezi

4-nitroftalonitril ile 7-(trifluorometil) kinolin-4-tiyol'ün DMF'de K_2CO_3 bazı varlığında argon gazı atmosferinde 24 saat süre ile yapılan reaksiyonu sonucu (1) nolu bileşik oluşmuştur. Elde edilen bu bileşik buzlu suda çöktürülerek kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. (1) bileşiği 1-pentanol ya da DBU'da oda sıcaklığında çinko asetat varlığında 15 saat süre ile siklotetramerleşme reaksiyonu göstererek (4) nolu bileşik sentezlenmiştir. İlgili reaksiyonlar aşağıdadır [30].



Şekil 2.16. Çinko ftalosiyenin sentezi

Ferrosen asetik asit ile 2,4-dihidroksi benzaldehit'in azot gazı atmosferinde 160-170 °C'de olan reaksiyonundan (1) nolu bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen (1) bileşiği 4-nitroftalonitril ile DMF'de K₂CO₃ varlığında argon gazı atmosferinde 65 °C'de 24 saat süre ile (2) nolu bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen (2) bileşiği ile Zn(OAc)₂.2H₂O veya Co(OAc)₂.4H₂O varlığında 155 °C'de (3 ve 4) nolu bileşikler sentezlenmiştir. Sentezi yapılan bileşikler UV/Görünür Bölge, FT-IR, NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edilip kolon kromatografisinde saflaştırılmıştır. İlgili reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [31].



Şekil 2.17. Kumarin sübtitüe ftalosiyanın sentezi

3. MATERYAL ve METOT

3.1.Kullanılan Araç, Gereçler ve Cihazlar

- Çeşitli cam malzemeler ve reaksiyon balonları
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- PERKIN ELMER T80+ UV/Görünür bölge spektrometresi
- Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi
- Kütle analizleri Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde MALDİ-MS (Bruker microflex LT MALDİ-TOF MS) cihazı ile yapıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

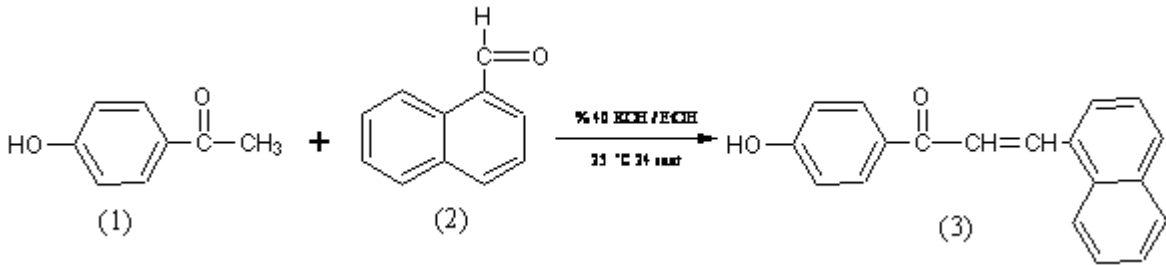
- 1-Naftaldehit
- 4-Hidroksi asetofenon
- 4-Nitroftalonitril
- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- Sodyum bisülfid ($NaHSO_3$)
- Kobalt(II)asetat $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- Çinko(II)asetat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
- Nikel(II)asetat $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- Bakır(II)asetat $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
- Hidroklorik asit (HCl)
- Çözücü olarak; DMF, DMSO, metil alkol, etil alkol, DBU, etilasetat, metilasetat, hekzan, aseton ve kloroform kullanıldı.
- Argon gazı

3.3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri için FT-IR, UV/Görünür Bölge ve ^1H -NMR spektrometrik yöntemleri kullanıldı. FT-IR spektrumları KBr ile disk haline getirilerek, UV/Görünür Bölge spektrumlarında çözücü olarak kloroform kullanılarak alındı. ^1H -NMR spektrumları için çözücü olarak DMSO d_6 ve iç standart olarak da TMS kullanıldı.

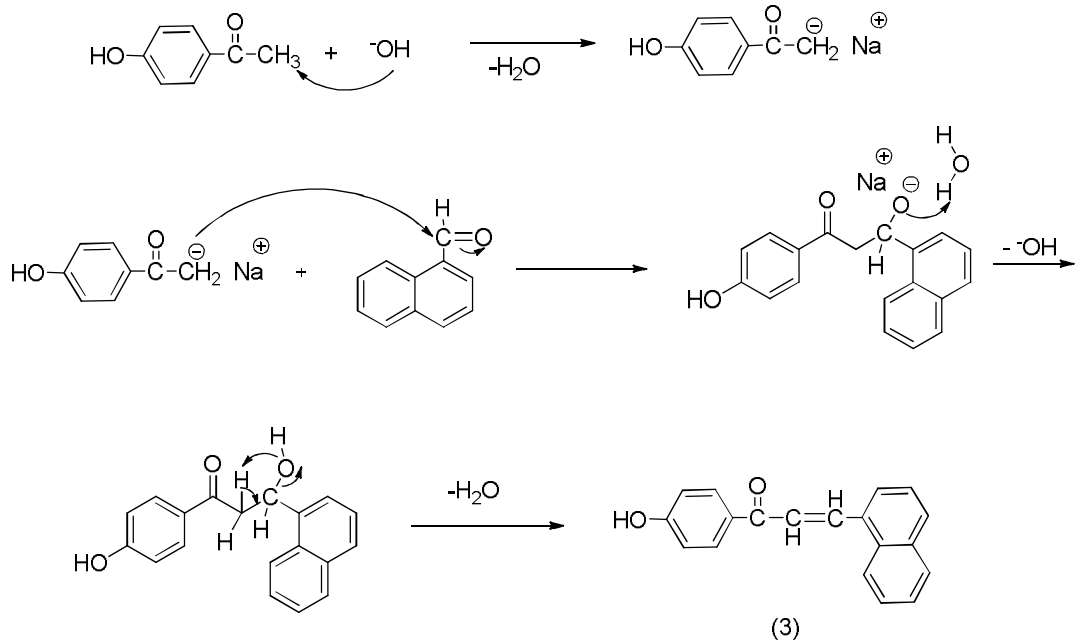
3.4. Organik Sentezler

3.4.1. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-Naftil)-2-propen-1-on (3) Sentezi



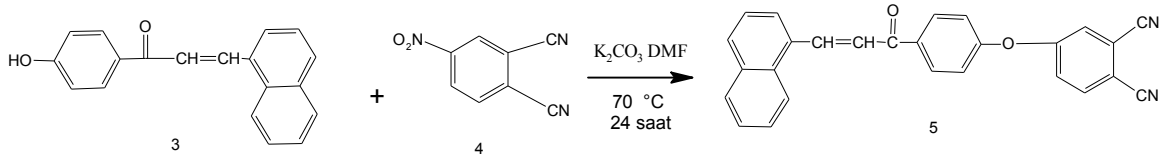
İki ağızlı 250 ml'lik reaksiyon balonu içine 75 ml etil alkol konuldu. Buz banyosunda soğutulduktan sonra reaksiyon balonuna 4-hidroksi asetofenon **(1)** (6 gr, 44 mmol) ve KOH çözeltisi (25 ml, % 40'lık) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımına 1-naftaldehit **(2)** (6.86 gr, 44 mmol) eklenip buz banyosunda yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra karışım oda şartlarında 24 saat bekletildi. Sonrasında reaksiyon karışımı suda çöktürülüp süzüldü. Ham ürün etanolde kristallendirilerek sarı renkli katı elde edildi. Sarı renkli katı ürün : $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ / MA : 274 gr/mol, Verim % 60 (7.25 gr).

(3) Nolu bileşiğin oluşum mekanizması:



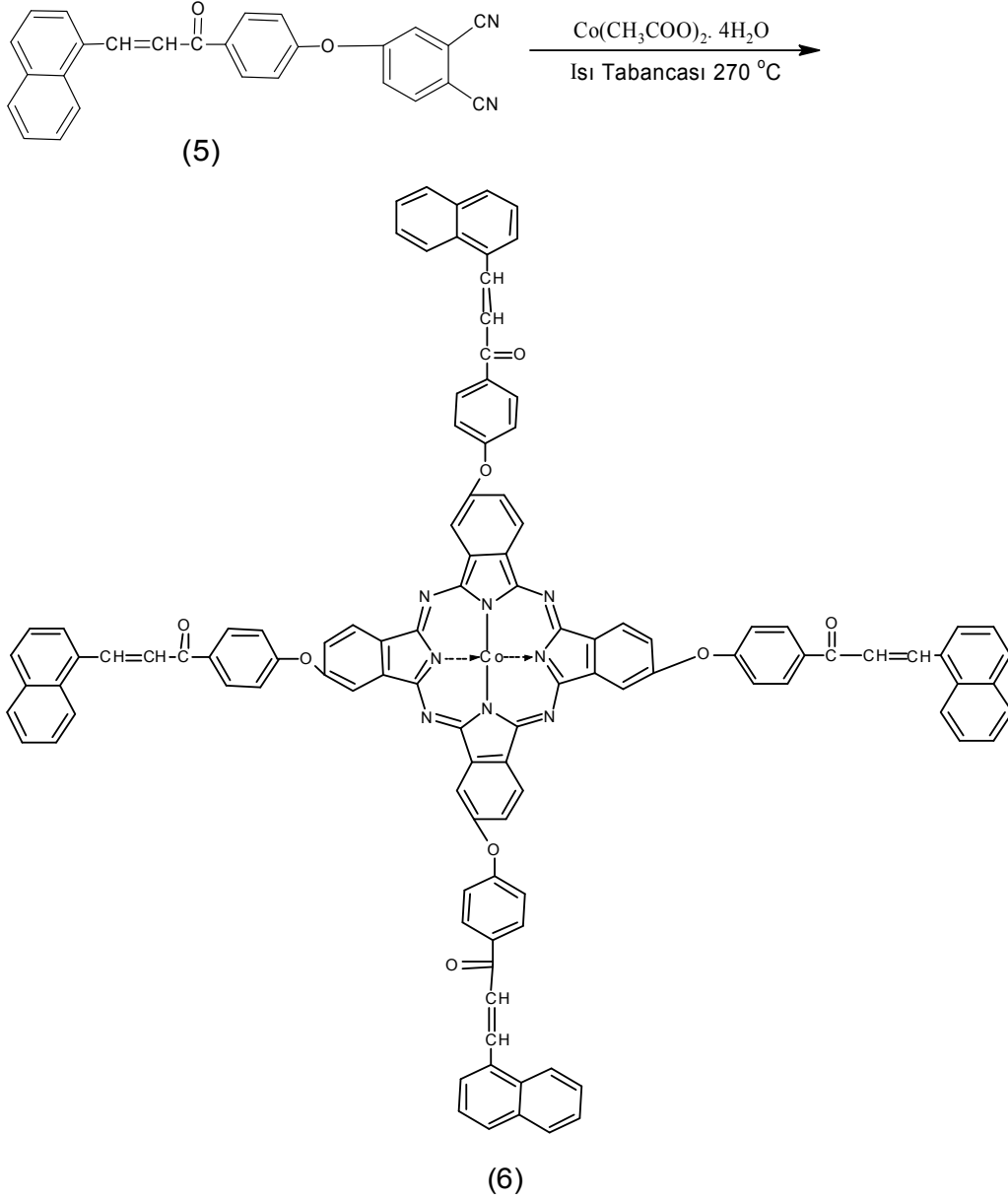
Şekil 3.1. Kalkon bileşiğinin oluşum mekanizması

3.4.2. 4-{4-[3-(1-Naftil) akrilolil]fenoksi} Ftalonitril (5) Sentezi



İki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonunun içine argon gazı altında 20 ml kuru DMF konuldu. Reaksiyon balonuna sırasıyla 1-(4-hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on **(3)** (1.38 gr, 5 mmol), 4-nitroftalonitril **(4)** (0.865 gr, 5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımına susuz K_2CO_3 (1.38 gr, 10 mmol) 2 saat içinde yaklaşık 6 porsiyon halinde aşama aşama konulduktan sonra reaksiyon yaklaşık 70 °C'de argon gazı altında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 150 ml buz/su karışımında çöktürüldü. Oluşan çökelek süzülerek nötral olana kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen koyu kırmızımsı renkli ham ürün ayrı ayrı kloroform ve asetonda çözülürdü, heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Koyu kırmızımsı renkli katı ürün: $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ / MA: 400.14 gr/mol, Verim: %72,5 (1,45 gr).

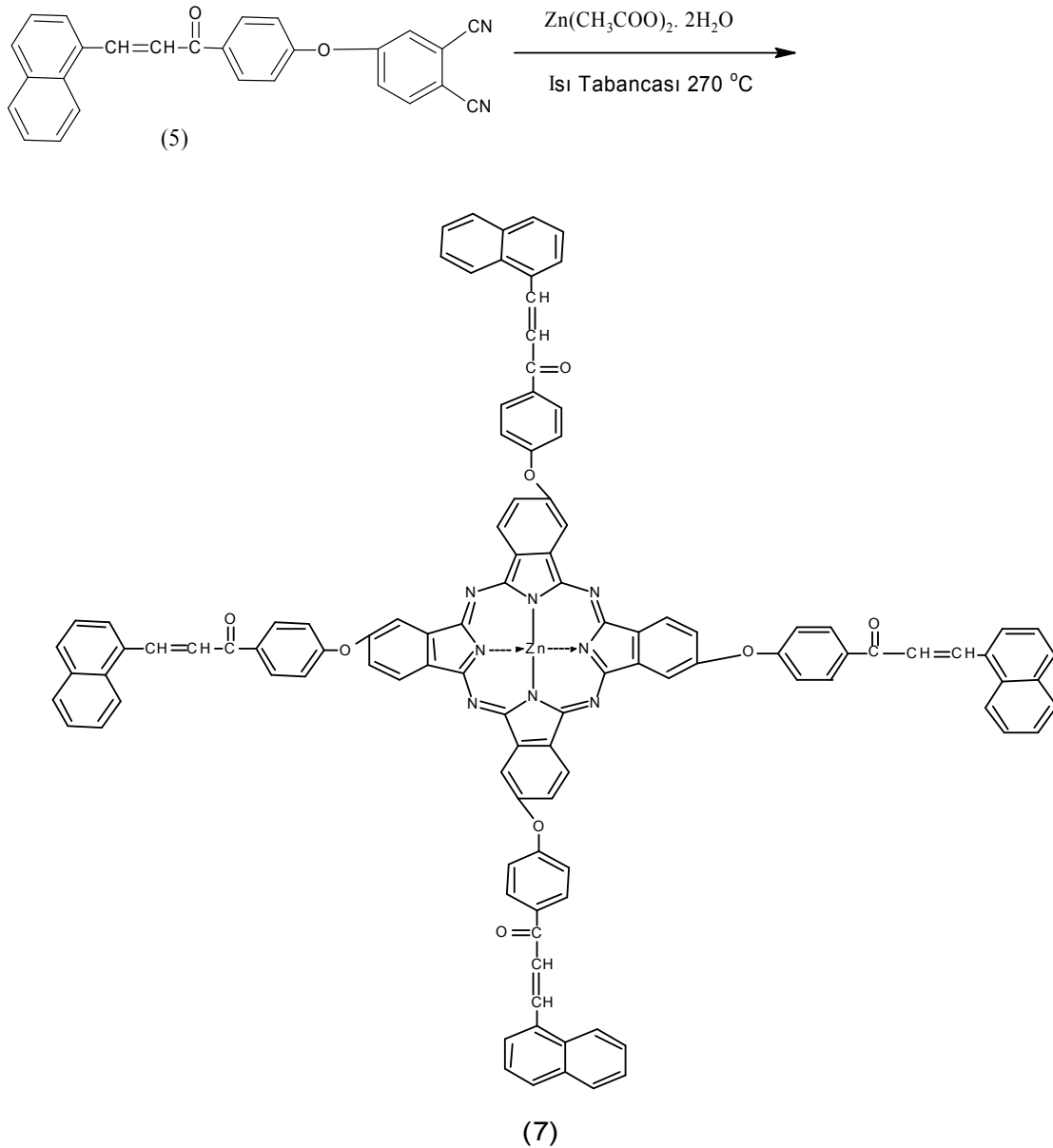
3.4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Kobalt(II) (6) Sentezi



Deney tüpüne 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (5) (0.25gr, 0.625 mmol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.0771 gr, 0.3125 mmol) tuzu iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası ile yaklaşık 15-20 dakika 270°C 'ye kadar ısıtıldı. Oluşan koyu yeşilimsi katı, DMF (5 ml) ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzüldü ve bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürünü saflaştırmak amacıyla karışım

sıcak aseton ile yıkandı. Koyu yeşil renkli katı ürün: $C_{108}H_{64}N_8O_8Co$ / MA : 1660.64 gr/mol, Verim: 0.2488 gr, % 24.

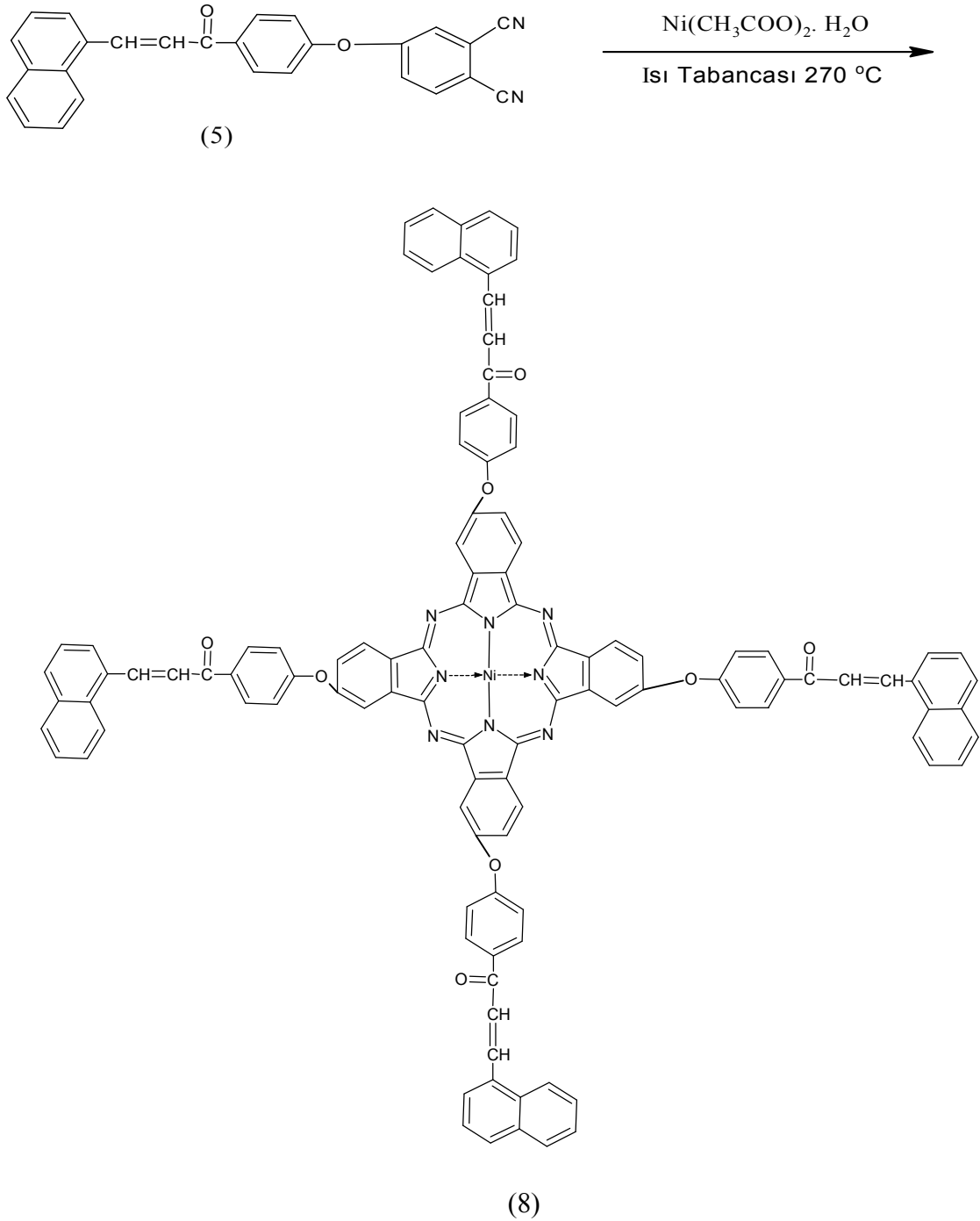
3.4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyanın Çinko(II) (7) Sentezi



Deney tüpüne 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (5) (0.25gr, 0.625 mmol ve $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu (0.0686 gr, 0.3125 mmol) iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası ile yaklaşık 15-20 dakika 270 °C'ye kadar ısıtıldı.

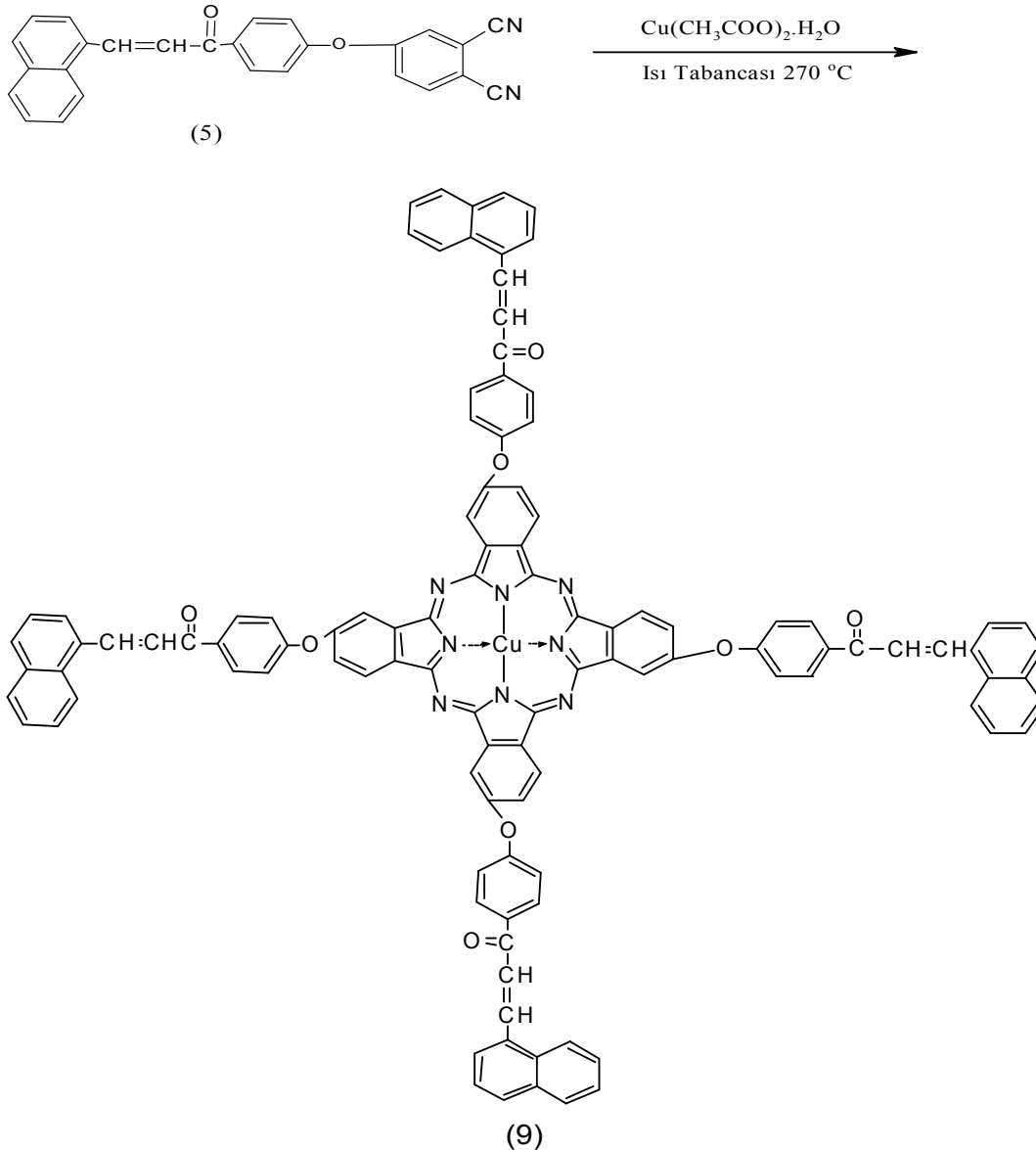
Oluşan koyu yeşilimsi katı, DMF (5 ml) ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzüldü ve bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürünü saflaştırmak amacıyla karışım sıcak aseton ile yıkandı Koyu yeşil renkli katı ürün: $C_{108}H_{64}N_8O_8Zn$ / MA : 1667.12 gr/mol, Verim: 0.2614 gr, % 28.

3.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyanın Nikel(II) (8) Sentezi



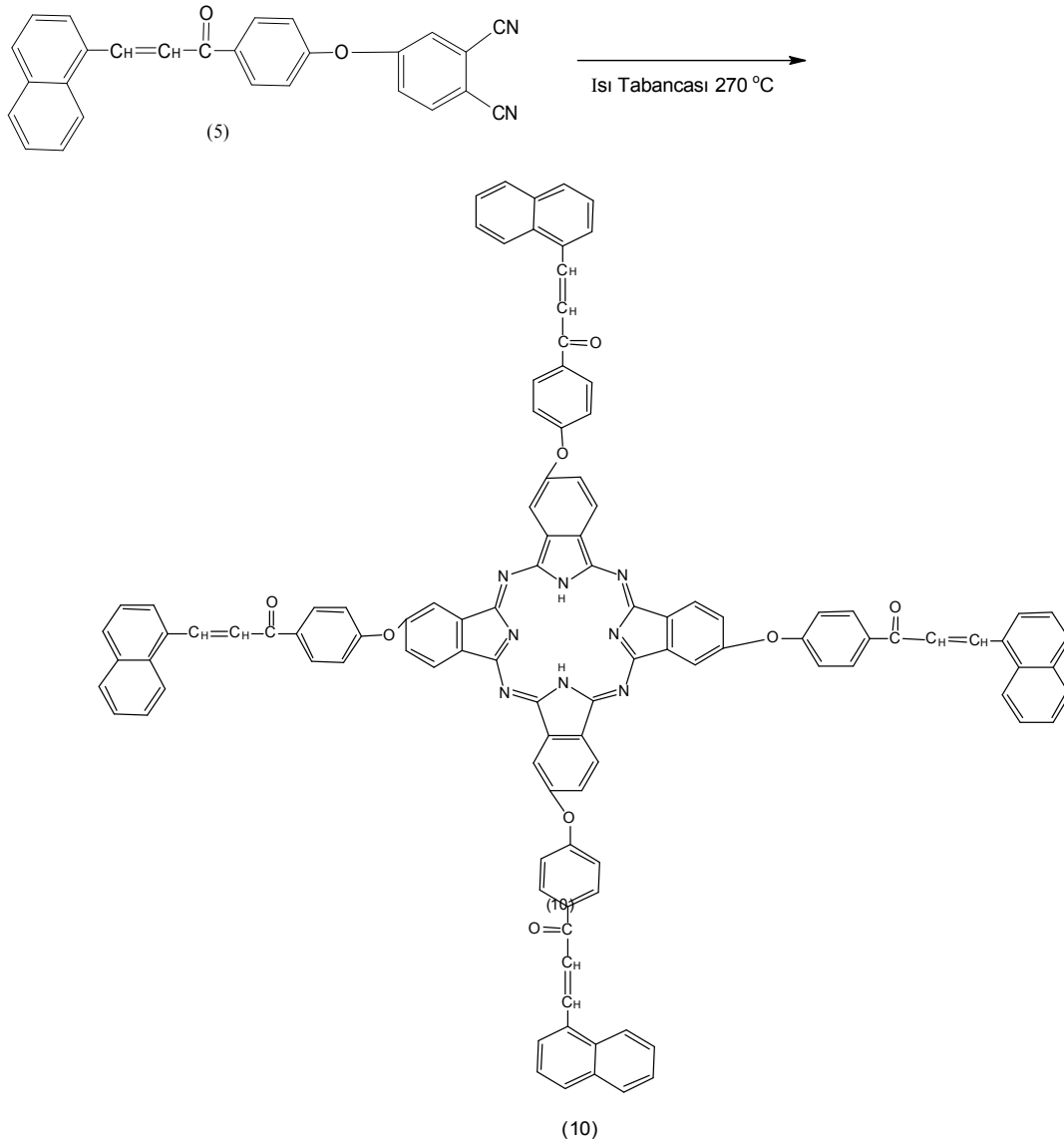
Deney tüpüne 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (**5**) (0.25gr, 0.625 mmol) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu (0.0777 gr (0.3125 mmol) iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası ile yaklaşık 15-20 dakika 270°C 'ye kadar ısıtıldı. Oluşan koyu yeşilimsi katı, DMF (5 ml) ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzldü ve bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürünü saflaştırmak amacıyla karışım sıcak aseton ile yıkandı. Koyu yeşil renkli katı ürün: $\text{C}_{108}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}$ / MA : 1660.40 gr/mol, Verim: 0.216 gr, % 20.

3.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Bakır(II) (**9**) Sentezi



Deney tüpüne 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (**5**) (0.25gr, 0.625 mmol) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu (0.0623 gr, 0.3125 mmol) iyice ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası ile yaklaşık 15-20 dakika 270°C 'ye kadar ısıtıldı. Oluşan koyu yeşilimsi katı, DMF (5 ml) ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürülüp süzülde ve saf su ile birkaç yıkandı. Elde edilen ham ürünü saflaştırmak amacıyla karışım sıcak aseton ile yıkandı Koyu yeşil renkli katı ürün: $\text{C}_{108}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}$ / MA : 1665.25 gr/mol, Verim: 0.172 gr, % 15.

3.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyanın Metalsiz (10) Sentezi



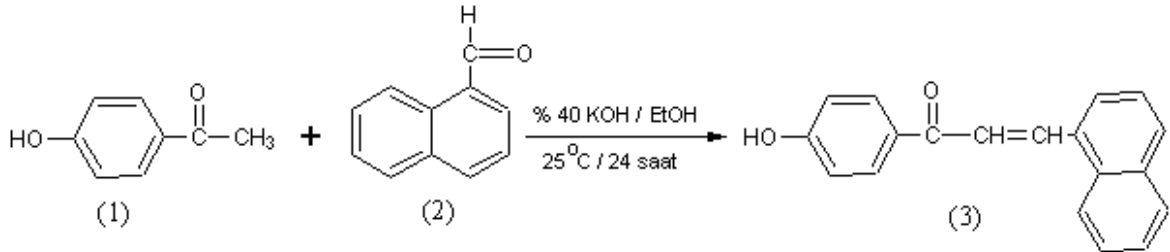
Deney balonuna 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (**5**) (0.25 gr, 0.625 mmol) ezilerek taneleri konuldu. Daha sonra deney tüpüne katalizör olarak 2-3 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası ile yaklaşık 15-20 dakika 270 °C'ye kadar ısıtıldı. Oluşan koyu yeşilimsi katı, DMF (5 ml) ile çözülerek 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölldü ve saf su ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ham ürünü saflaştırmak amacıyla karışım sıcak aseton ile yıkandı Koyu yeşil renkli katı ürün: C₁₀₈H₆₆N₈O₈ / MA : 1603.72 gr/mol, Verim: 0.061 gr, % 10.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 4-hidroksi asetofenon **(1)** ve 1-naftaldehit **(2)** bileşiğinden yola çıkarak 1-(4-hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on **(3)** bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen **(3)** bileşiği ile 4-nitroftalonitril **(4)** bileşiğinin reaksiyonundan 4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalonitril **(5)** bileşiği sentezlendi. **(5)** bileşiği ile çeşitli metal tuzlarının (çinko (II)asetat dihidrat, bakır (II) asetat monohidrat, nikel(II)asetat tetrahidrat, kobalt (II) asetat tetrahidrat) (4:1) oranında reaksiyonundan periferik konumlarda kalkon grupları içeren dört adet simetrik metalli ftalosiyeninler elde edildi. Bunun yanında **(5)** bileşiğinden metallsiz ftalosiyenin elde edildi.

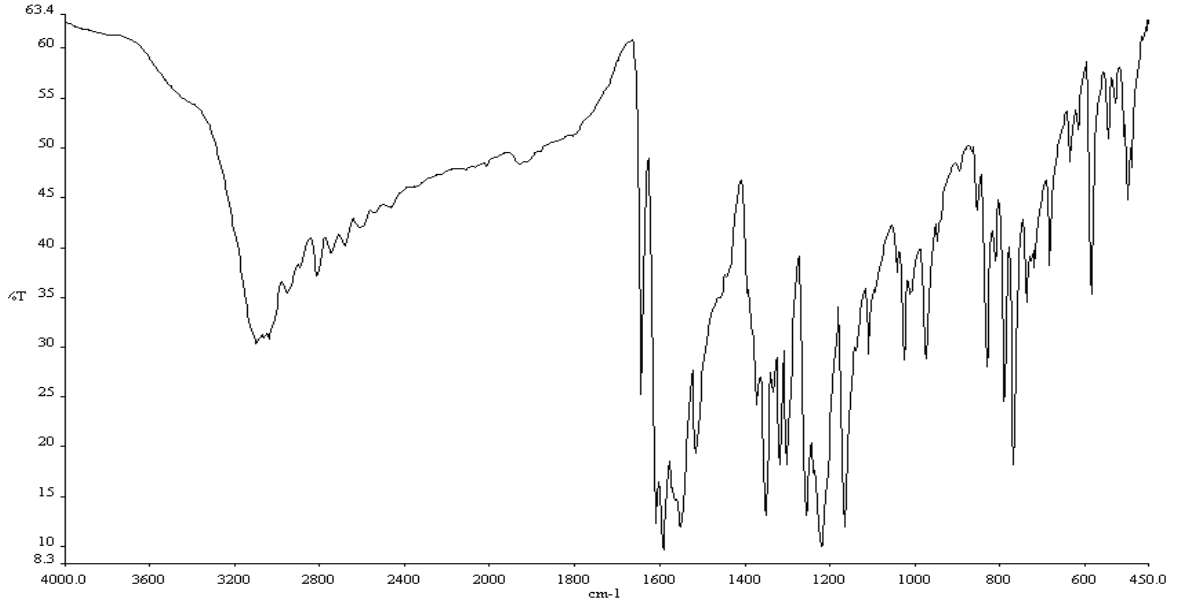
Elde edilen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyeninlerin yapıları FT-IR, UV-Görünür Bölge, ¹H-NMR spektroskopisi ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyenin bileşiklerinin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden çıkarılan sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.1. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-Naftil)-2-propen-1-on **(3)** Karakterizasyonu



Şekil 4.1. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on **(3)** bileşiğinin sentezi

a) IR Spektrumu

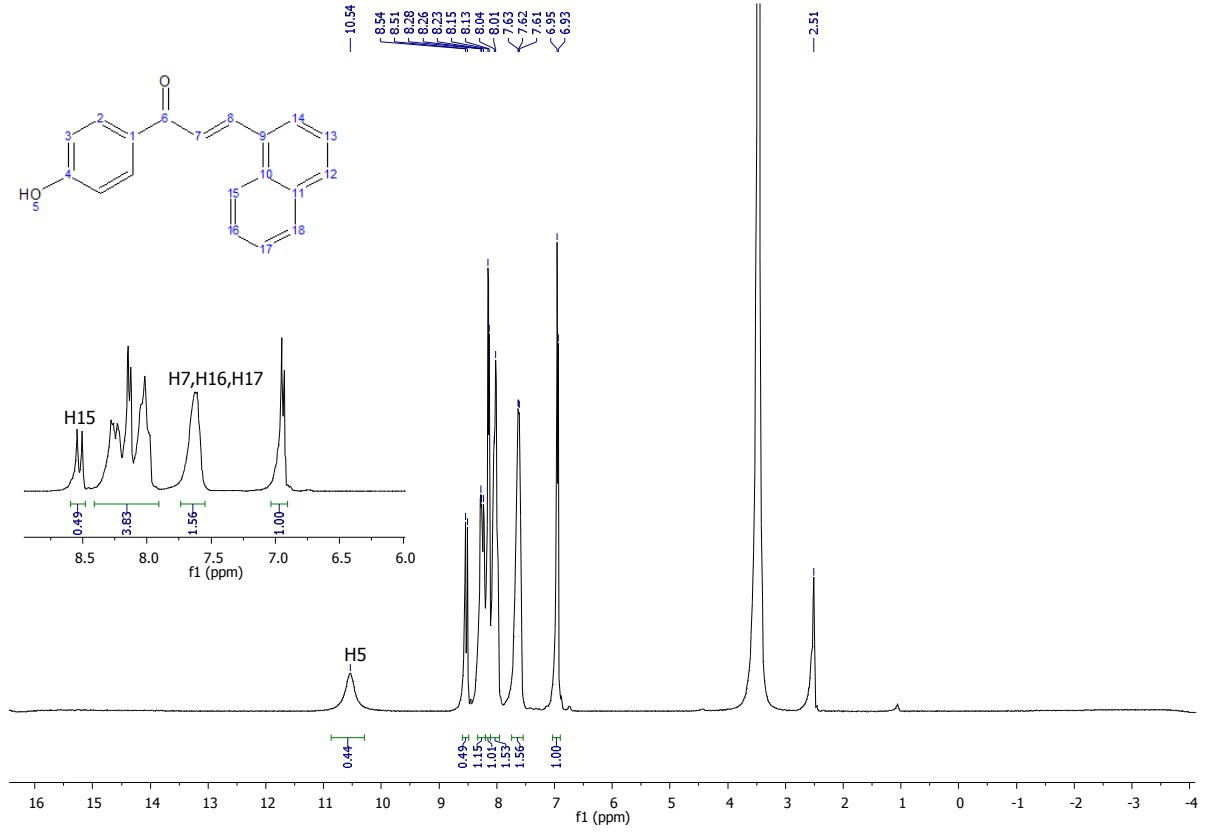


Şekil 4.2. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin IR spektrumu

3 bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), 3150 cm^{-1} de aromatik halkaya bağlı $-\text{OH}$, $3170\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $=\text{C-H}$, $2841\text{-}2910\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{CH}=\text{CH}$, 1642 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$, 1605 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri yapıda bu fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır.

b) NMR Spektrumu

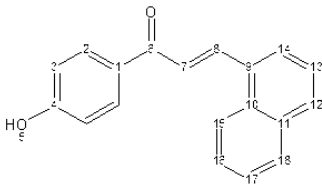
3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 6.95 ppm 'deki 2 protonluk dublet pik H^3 e aittir. $7.61\text{-}7.63\text{ ppm}$ 'deki iç içe girmiş 3 protonluk pikler H^7 , H^{16} ve H^{17} 'ye aittir. $8.01\text{-}8.28\text{ ppm}$ 'deki iç içe girmiş 7 protonluk pikler H^2 , H^8 , H^{12} , H^{13} , H^{14} ve H^{18} 'e aittir. 8.54 ppm 'deki 1 protonluk dublet pik H^{15} 'e aittir. 10.54 ppm 'deki 1 protonluk singlet pik yapıda bulunan $-\text{OH}$ 'ın protonu olan H^5 'e aittir. 2.51 ve 3.5 ppm 'deki pikler çözücü olan DMSO-d_6 ya aittir.



Şekil 4.3. 1-(4-Hidroksifenil)-3-(1-naftil)-2-propen-1-on (3) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 115.94 ppm'deki pik C^3 'e, 123.45 ppm'deki pik C^{15} 'e, 128.08 ppm'deki pik C^7 , 125.95 ppm'deki pik C^{17} , 126.19 ppm'deki pik C^{16} , 126.75 ppm'deki pik C^{13} , 127.65 ppm'deki pik C^{10} , 129.25 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 129.51 ppm'deki pik C^{18} 'e, 131.01 ppm'deki pik C^{11} , 131.64 ppm'deki pik C^1 , 131.79 ppm'deki pik C^2 , 131.99 ppm'deki pik C^9 , 133.82 ppm'deki pik C^{14} , 139.13 ppm'deki pik C^8 , 162.78 ppm'deki pik C^4 'e ve 187.53 ppm'deki pik C^6 'ya aittir. Çözücü olan DMSO-d_6 ya ait pik 40 ppm'de çıkmaktadır.

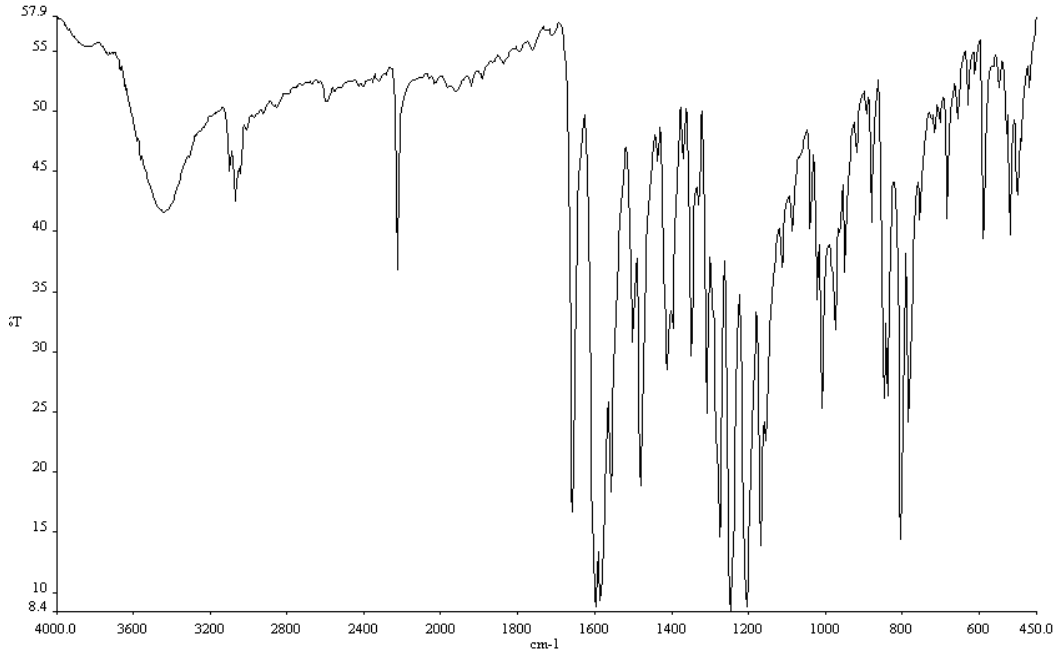
^1H -NMR spektrumundaki yapıya ait karakteristik piklerin gözlenmesi integral yüksekliklerinin uyumu ayrıca ^{13}C -NMR spektrumundaki piklerin de açık bir şekilde gözlenmesi yapıyı destekler nitelikte olup bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır.



4.2. 4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalonitril (5) Karakterizasyonu



a) IR Spektrumu

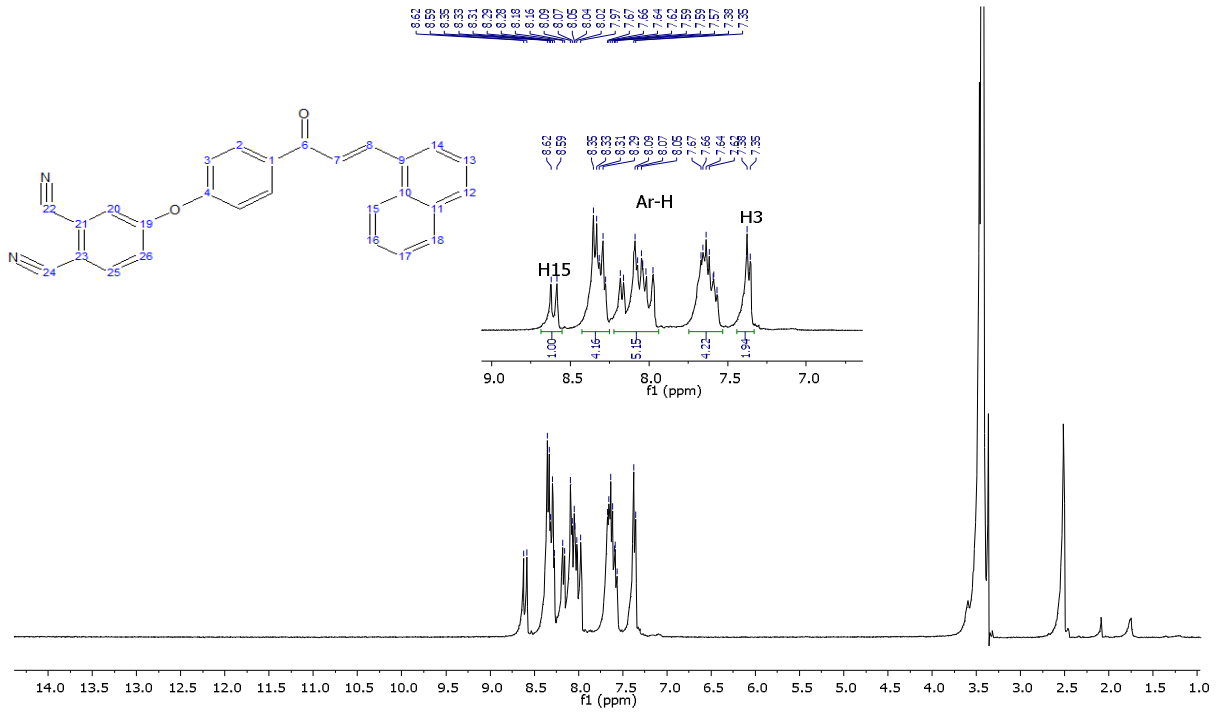


Şekil 4.6. 4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil] fenoksi} ftalonitril bileşiğinin (5) IR spektrumu

5 bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), $3150\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $=\text{C-H}$, $2840\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H, 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması, 1659 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$, 1595 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve 1250 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar piki yapıda bu fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır.

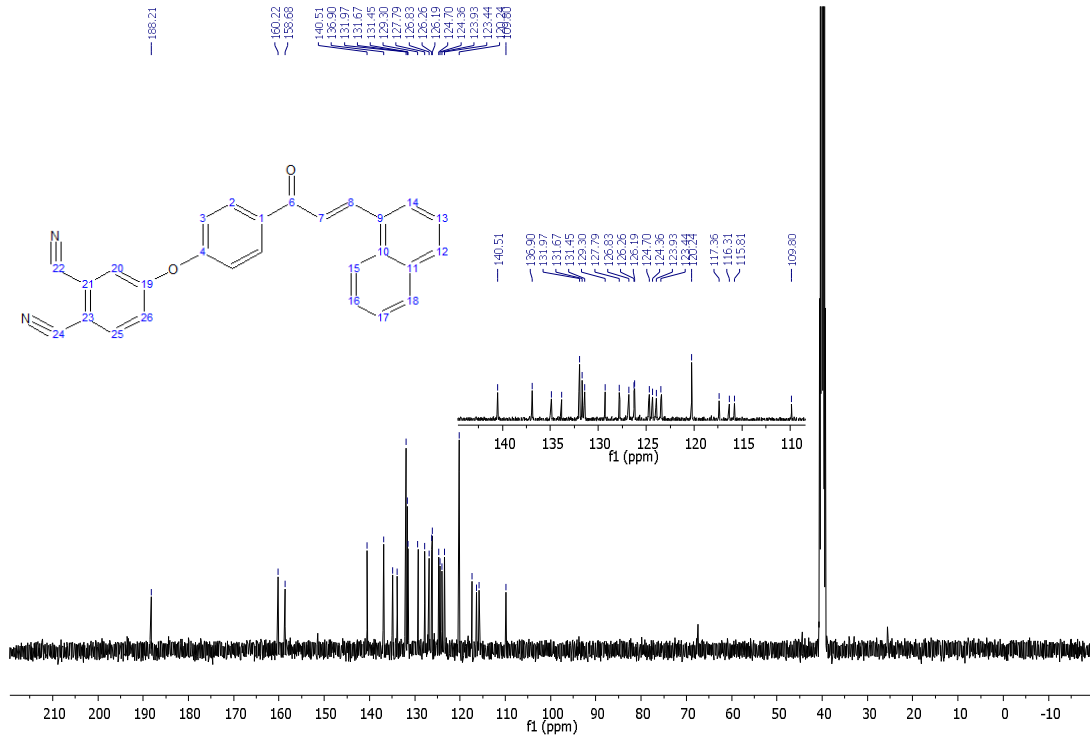
b) NMR Spektrumu

5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7.38 ppm 'deki 2 protonluk dublet pik H^3 'e aittir. $7.57\text{--}8.35\text{ ppm}$ 'deki iç içe girmiş 13 protonluk pikler H^2 , H^7 , H^8 , H^{12-14} ve H^{16-18} 'e aittir. 8.62 ppm 'deki 1 protonluk dublet pik H^{15} 'e aittir. H^{15} ve H^3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerinin diğer protonlardan ayrı olarak gözlenmesi ve integral yüksekliklerinin bu protonlara göre alınması sonucu yapıdaki proton sayısı integral yükseklikleri ile desteklemektedir. 10.54 ppm bulunan $-\text{OH}$ fonksiyonel grubuna ait olan proton pikinin gözlenmemesi yapının oluştuğunun bir kanıtıdır. 2.51 ve 3.5 ppm 'deki pikler çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.



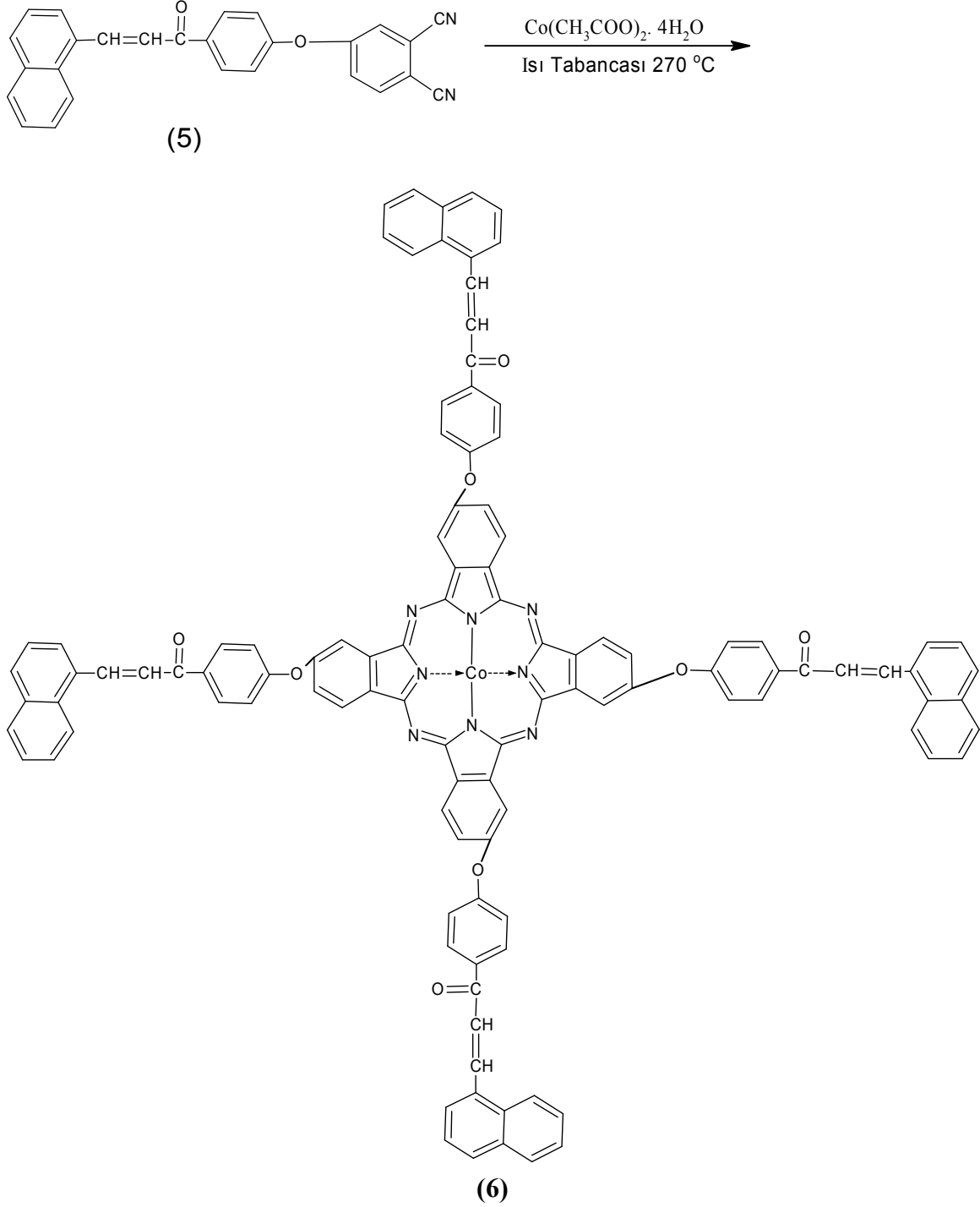
Şekil 4.7. 4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi}ftalonitril (5) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 109.80 ppm'deki pik C^{23} 'e, 115.81 ppm'deki pik C^3 'e, 116.31 ppm'deki pik C^{22} 'e, 117.36 ppm'deki pik C^{24} 'e, 120.24 ppm'deki pik C^{21} 'e, 123.44 ppm'deki pik C^{15} 'e, 123.93 ppm'deki pik C^{26} 'ya, 124.36 ppm'deki pik C^{20} , 124.70 ppm'deki pik C^{17} , 126.19 ppm'deki pik C^{16} , 126.26 ppm'deki pik C^7 , 126.83 ppm'deki pik C^{13} , 127.79 ppm'deki pik C^{10} , 129.30 ppm'deki pik C^{18} ve C^{12} , 131.45 ppm'deki pik C^{11} , 131.67 ppm'deki pik C^1 ve C^2 , 131.97 ppm'deki pik C^9 , 136.90 ppm'deki pik C^{14} , 140.51 ppm'deki pik C^8 , 158.68 ppm'deki pik C^{19} 'a, 160.22 ppm'deki pik C^4 'e ve 188.21 ppm'deki pik C^6 'ya aittir. Çözücü olan DMSO-d_6 ya ait pik 40 ppm'de çıkmaktadır.



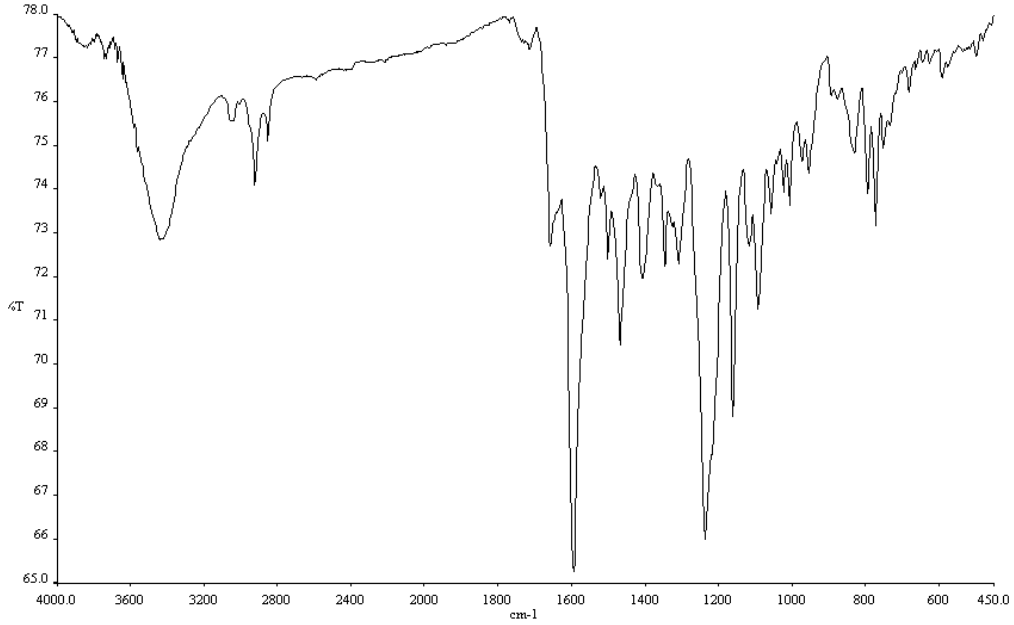
Şekil 4.8. 4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} ftalonitril (5) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

**4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Kobalt(II) (6)
Bileşiminin Karakterizasyonu**



Şekil 4.9. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Kobalt (II) (6) bileşiminin sentezi

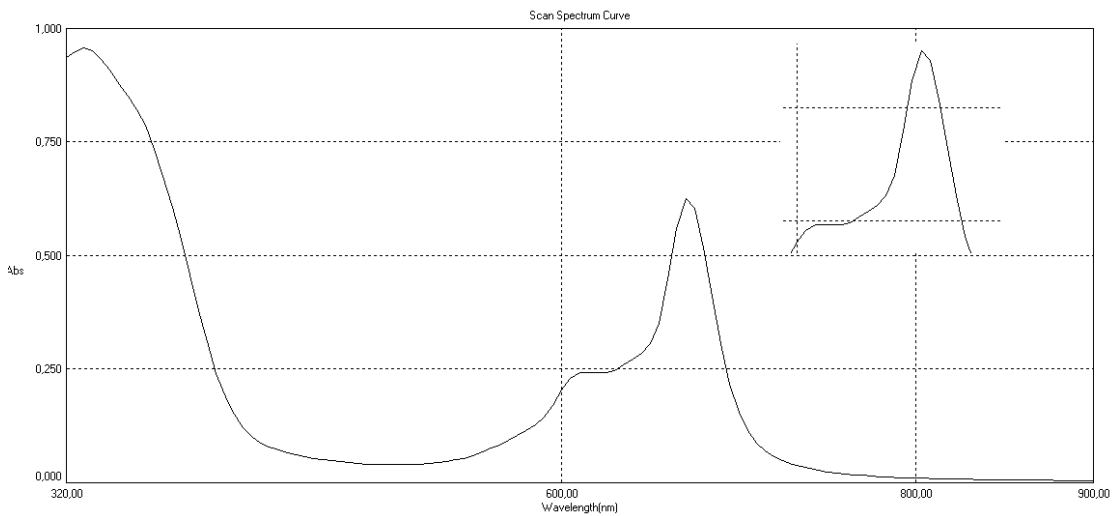
a) IR Spektrumu



Şekil 4.10. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalosiyanin Kobalt(II) (6) bileşiğinin IR spektrumu

6 Bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), 3025 cm^{-1} 'deki pik aromatik $=\text{C}-\text{H}$, 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması, 1654 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}=\text{O}$, 1595 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}=\text{N}$, 1580 cm^{-1} 'deki pik aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir.

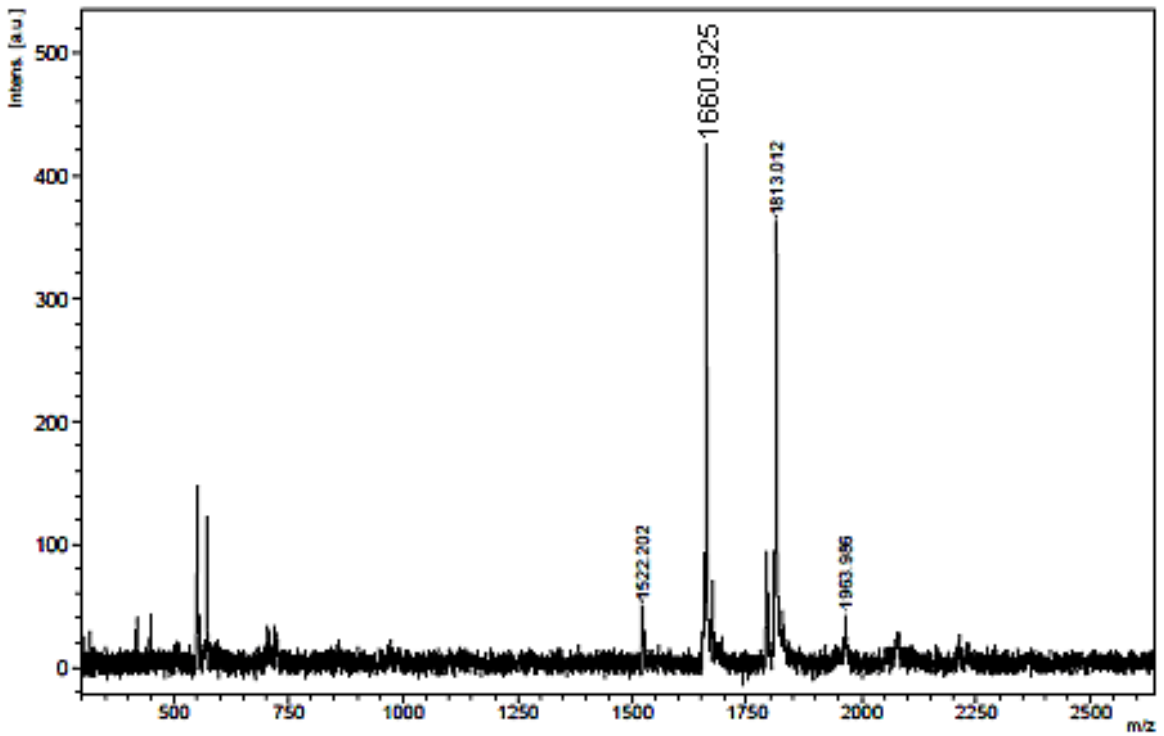
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.11. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akrilol]}ftalosiyenin Kobalt(II) (6) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

6 Bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumu incelendiğinde, 670 nm’de metalli ftalosiyaninler için karakteristik Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 330 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de omuz görülmektedir.

c) Kütle Spektrumu

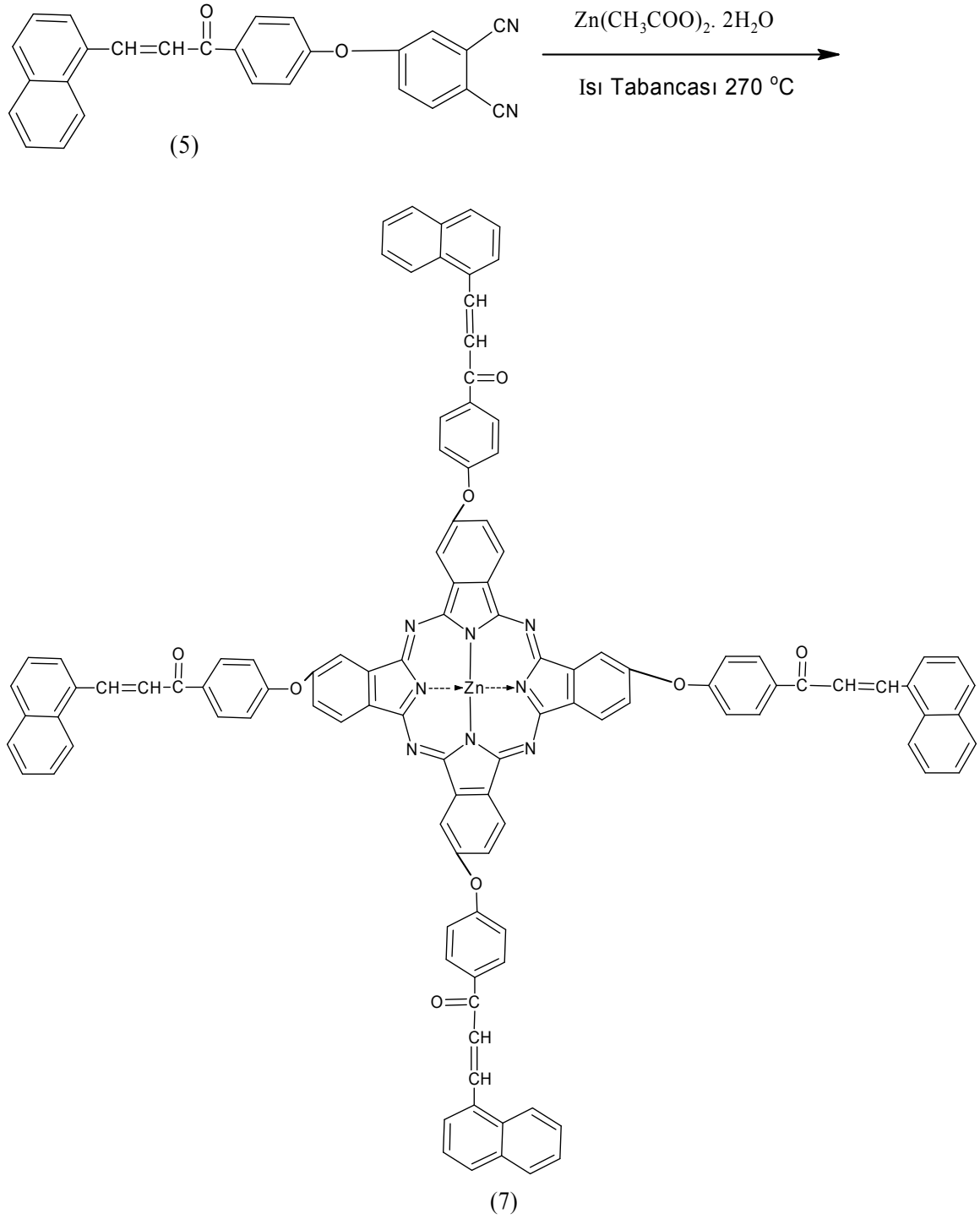


Şekil 4.12. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akrilol]}ftalosiyenin Kobalt(II) (6) bileşiğinin kütle spektrumu

6 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, molekül ağırlığı 1660,65 g/mol iken, moleküler iyon piki 1660,925’da gözlemlendi.

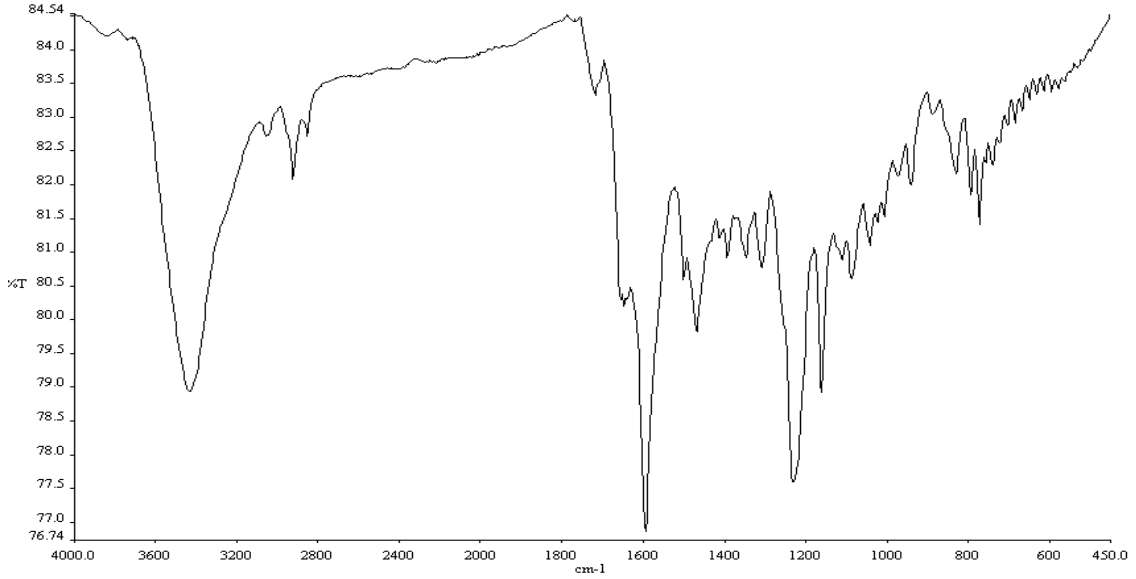
4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Çinko(II) (7)

Bileşiminin Karakterizasyonu



Şekil 4.13. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Çinko(II) (7) bileşiminin sentezi

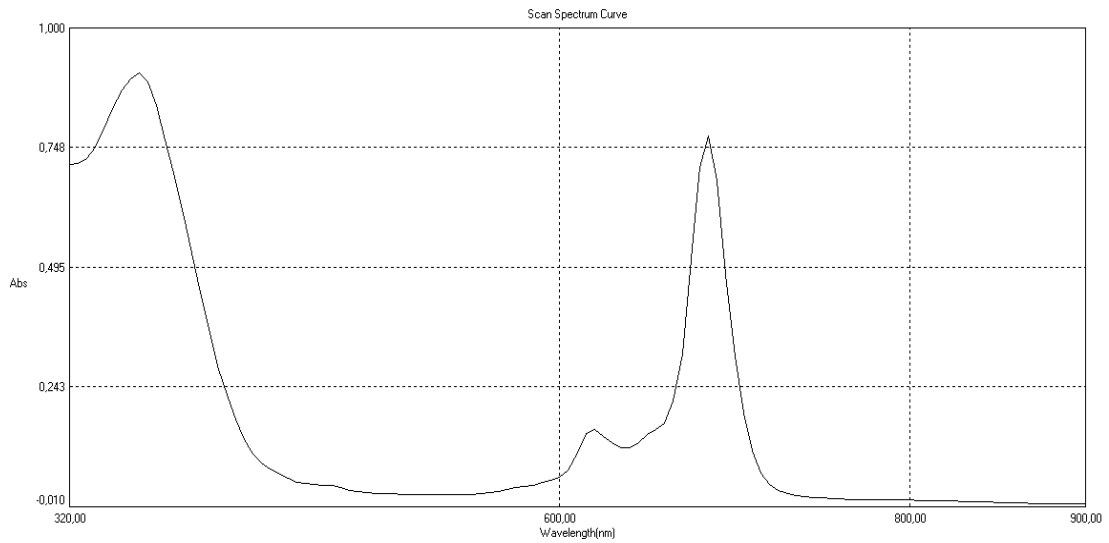
a) IR Spektrumu



Şekil 4.14. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalosiyenin Çinko(II) (7) bileşiğinin IR spektrumu

7 Bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), 3045 cm^{-1} 'deki pik aromatik $=\text{C-H}$, 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması, 1715 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1590 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

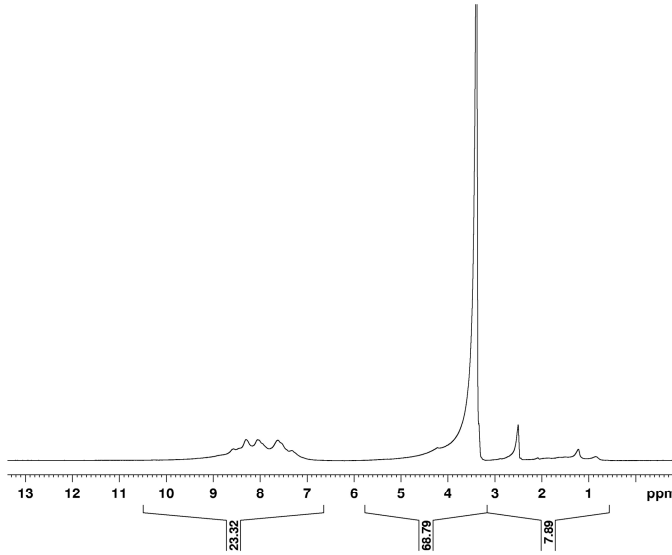
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.15. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Çinko(II) (7) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

7 Bileşiğinin kloroform'da alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde: 685 nm'de metalli ftalosiyaninler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 360 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 614 nm'de omuz görülmektedir.

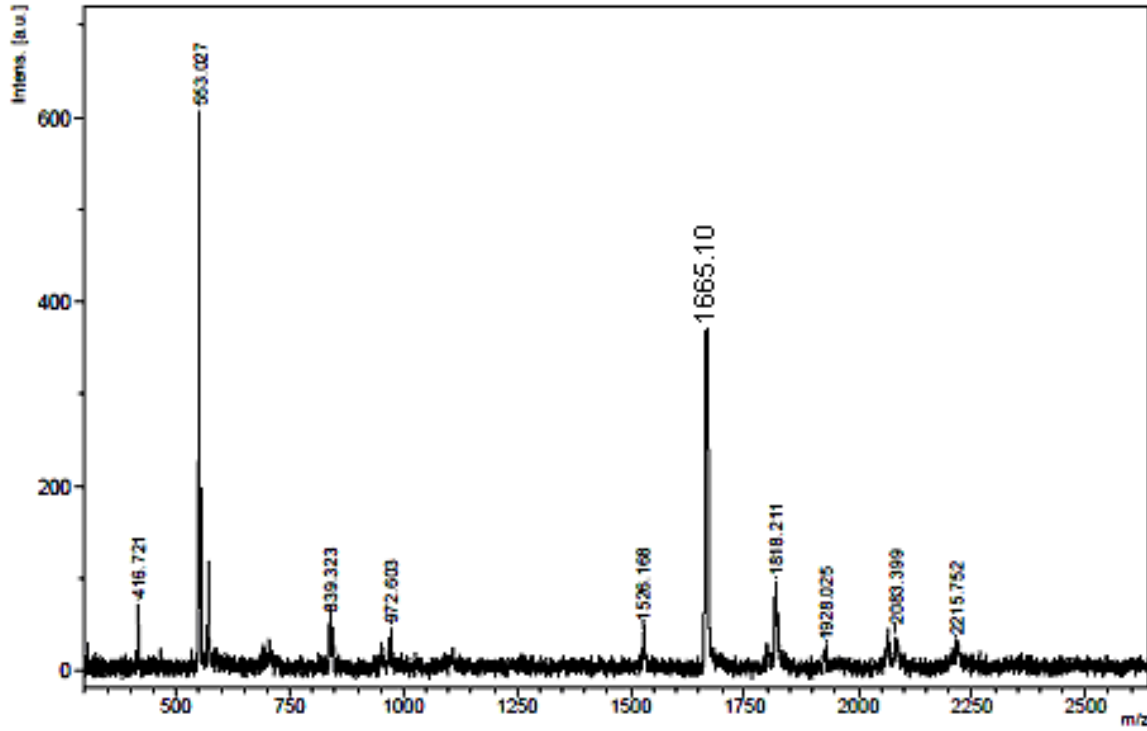
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.16. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Çinko(II) bileşiğinin (7) ^1H -NMR spektrumu

7 Bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. 7.32-8.56 ppm'de (58 Ar-H, 8H) multi pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 3.34 ppm'de görülen pik ise çözücüden gelen safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

d) Kütle Spektromu

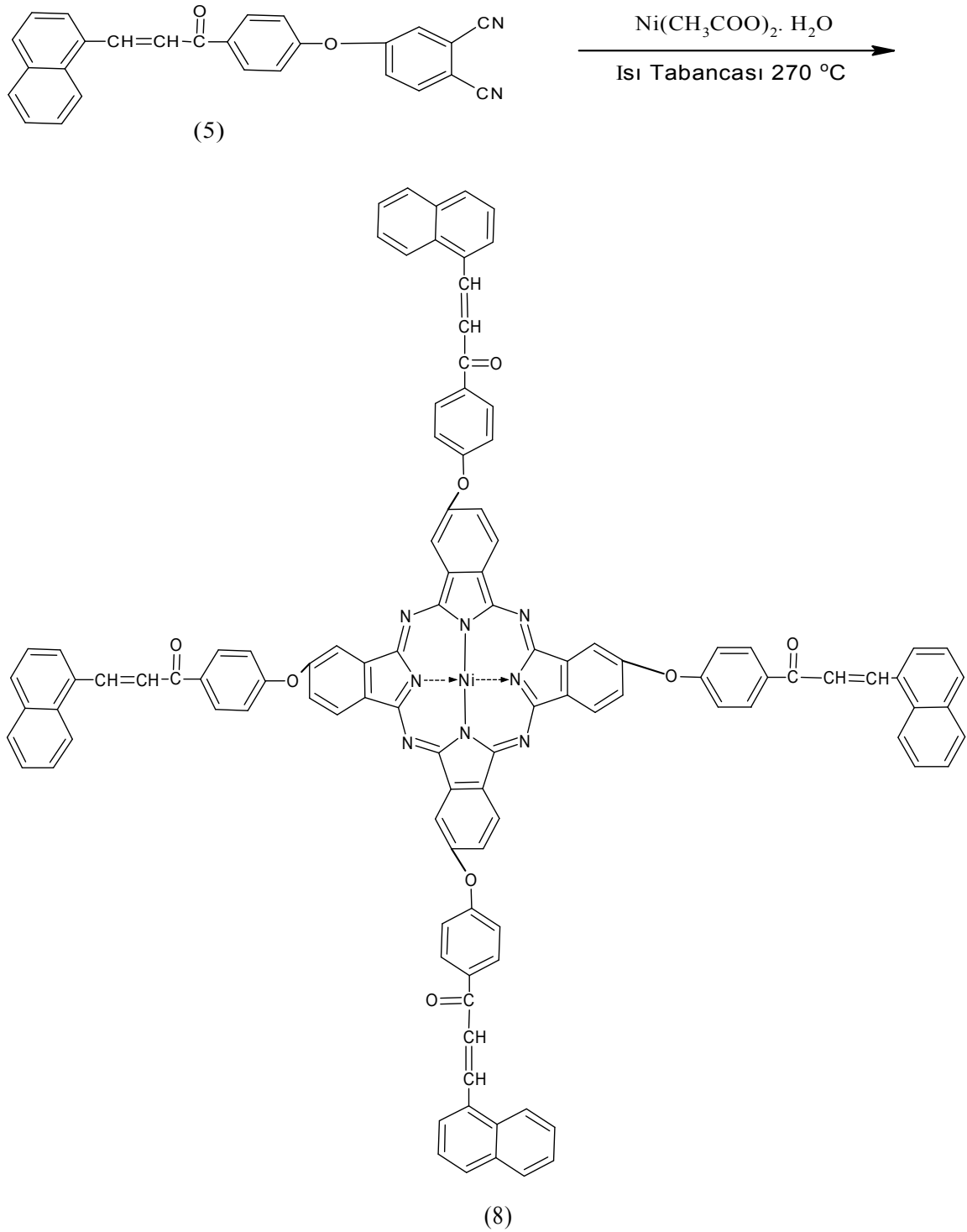


Şekil 4.17. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Çinko(II) bileşiğinin (7) kütle spektrumu

7 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda [M-2H] şeklinde olduğu görüldü. 7 bileşiğinin molekül ağırlığı 1667,12 g/mol iken, moleküler iyon piki [M-2H] 1665,10'da gözlemlendi

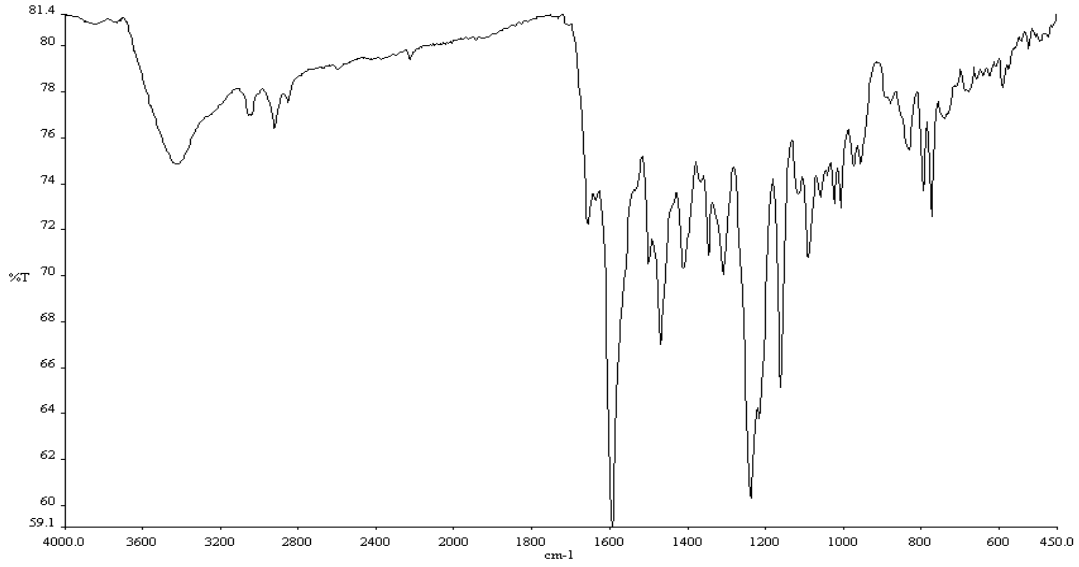
4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Nikel(II) (8)

Karakterizasyonu



Şekil 4.18. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Nikel(II) (8) bileşiğinin sentezi

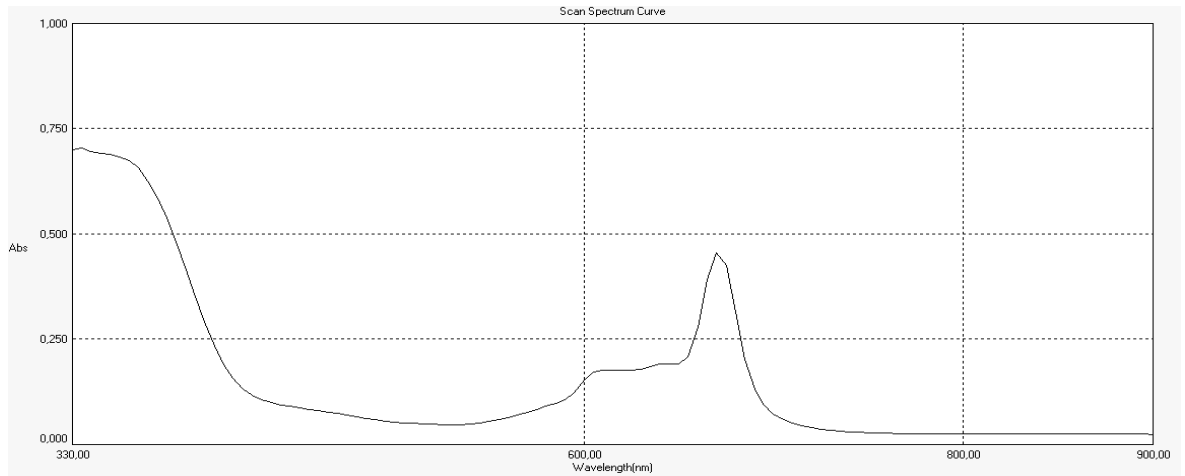
a) IR Spektrumu



Şekil 4.19. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalosiyenin Nikel(II) (8) bileşiğinin IR spektrumu

8 bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), 3040 cm^{-1} 'deki pik =C-H , 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması, 1650 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1580 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

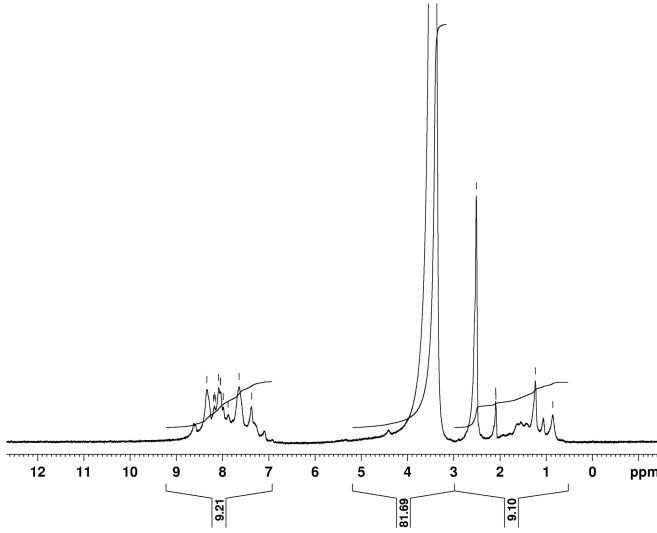
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.20. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Nikel(II) (8) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

8 bileşiğinin kloroform'da alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde: 670 nm'de metalli ftalosiyaninler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 335 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 605 nm'de omuz görülmektedir.

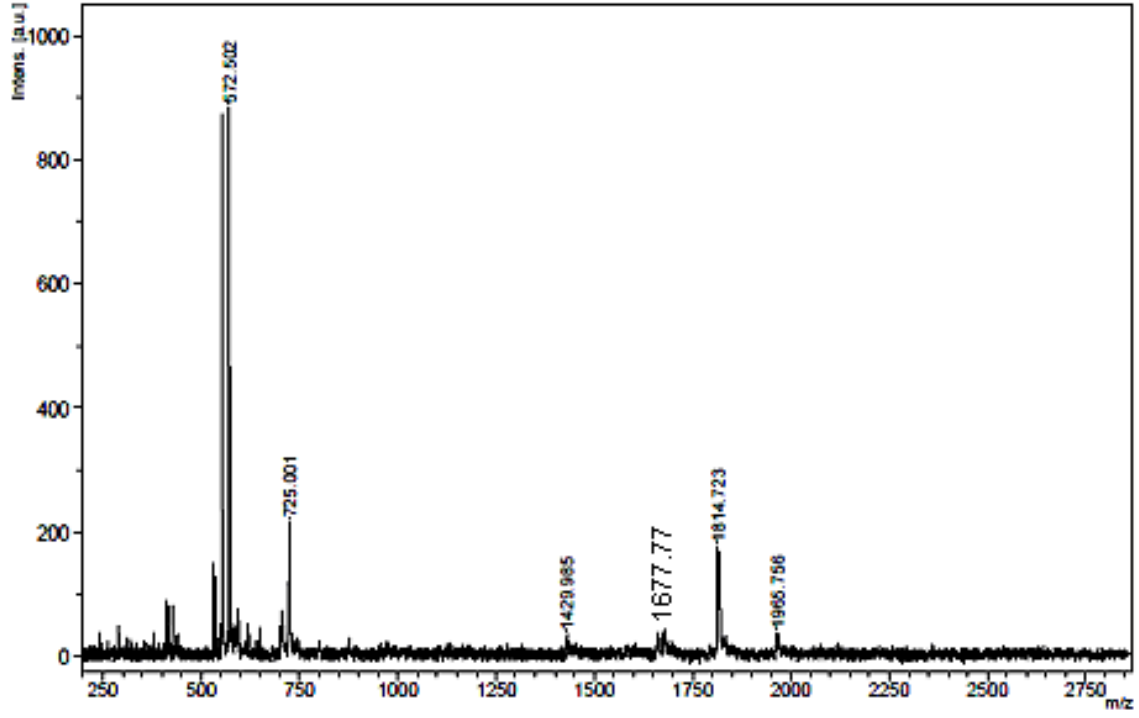
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.21. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Nikel(II) (8) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

8 bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. 7.37-8.33 ppm'de (58 Ar-H, 8H) multi pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 1.23, 2.09 ve 3.35 ppm'de görülen pik ise çözücüden gelen safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

d) Kütle Spektrumu

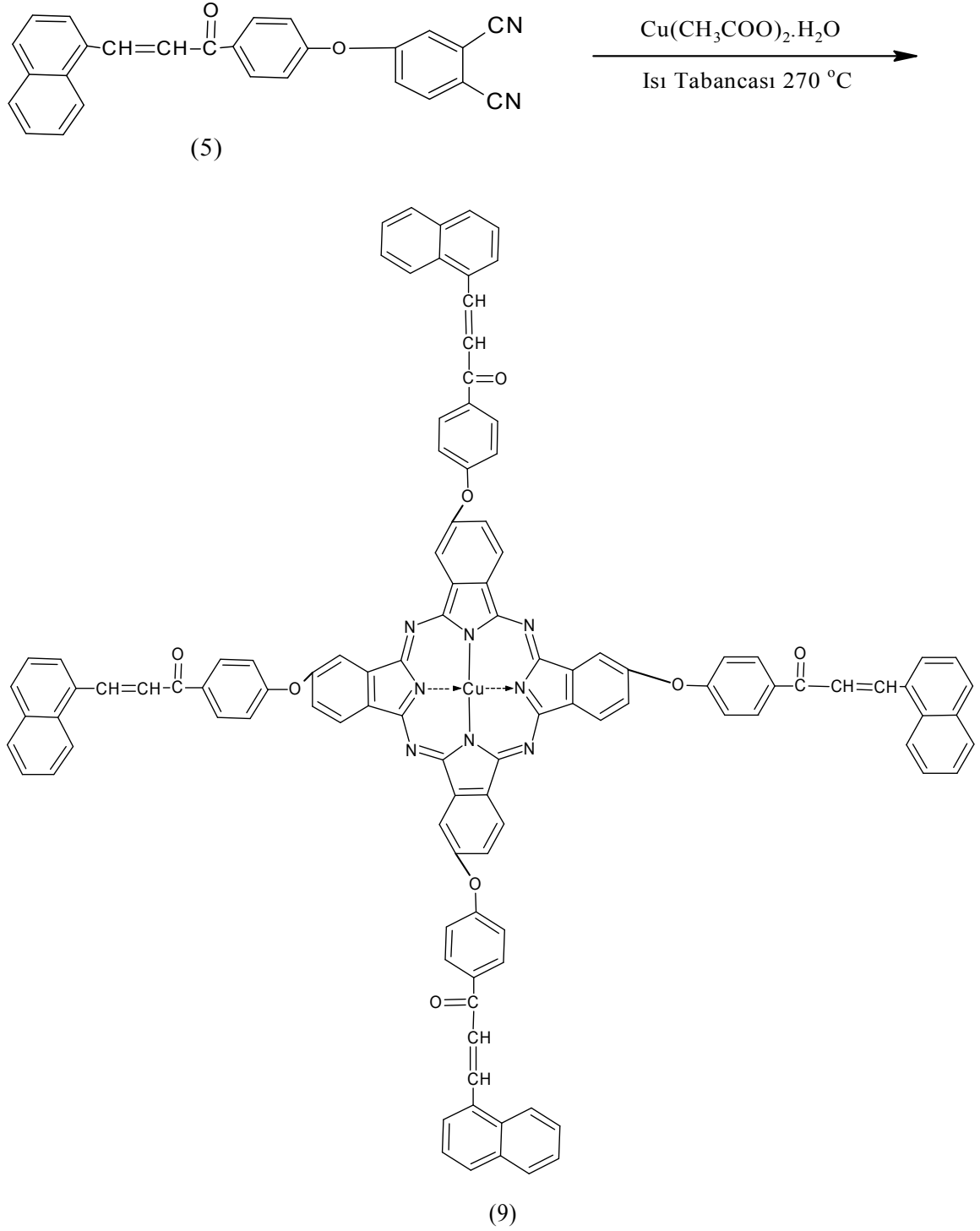


Şekil 4.22. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyanın Nikel(II) (**8**) bileşiğinin kütle spektrumu

8 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda $[M+H_2O]$ şeklinde olduğu görüldü. **8** bileşiğinin molekül ağırlığı 1660,41 g/mol iken, moleküler iyon piki $[M+H_2O]$ 1677,77'da gözlemlendi.

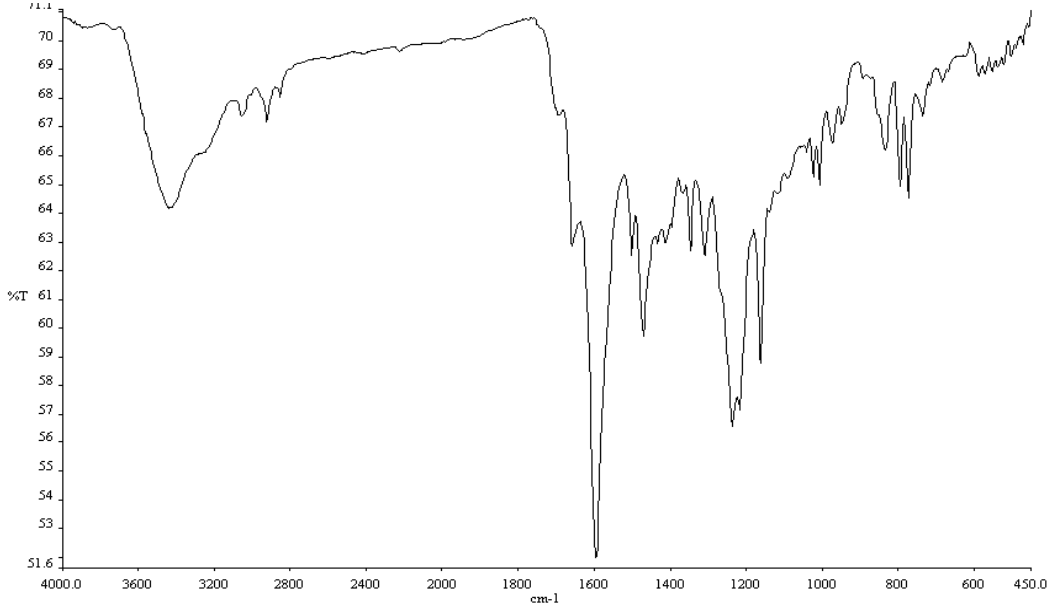
4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Bakır(II) (9)

Karakterizasyonu



Şekil 4.23. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Bakır(II) (9) bileşiğinin sentezi

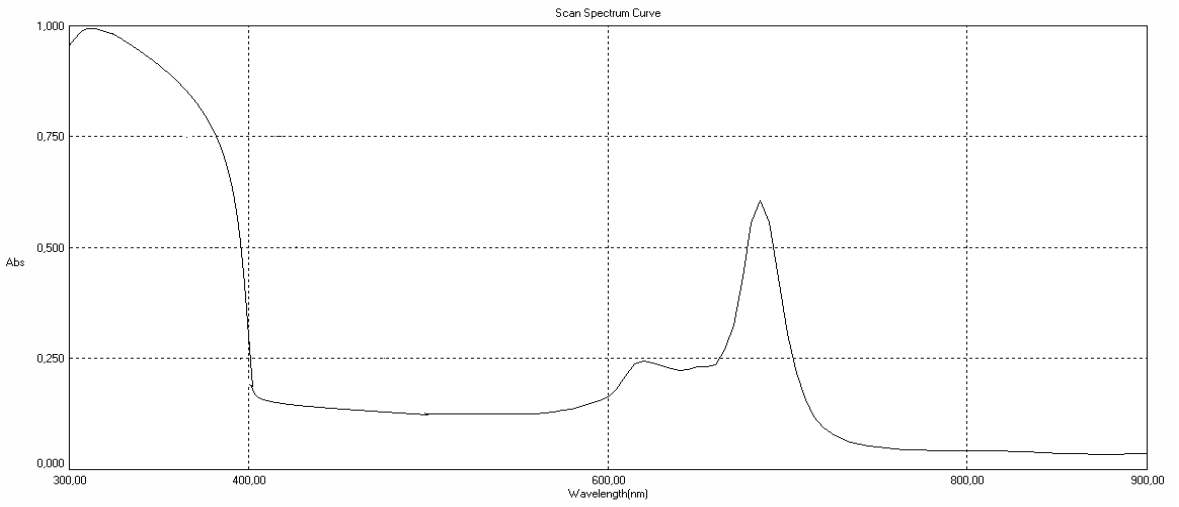
a) IR Spektrumu



Şekil 4.24. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil) akrilol]fenoksi}ftalosiyenin Bakır(II) (9) bileşiğinin IR spektrumu

9 Bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), 3025 cm^{-1} 'deki pik $=\text{C-H}$, 1654 cm^{-1} 'deki pik C=O , 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N , 1582 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

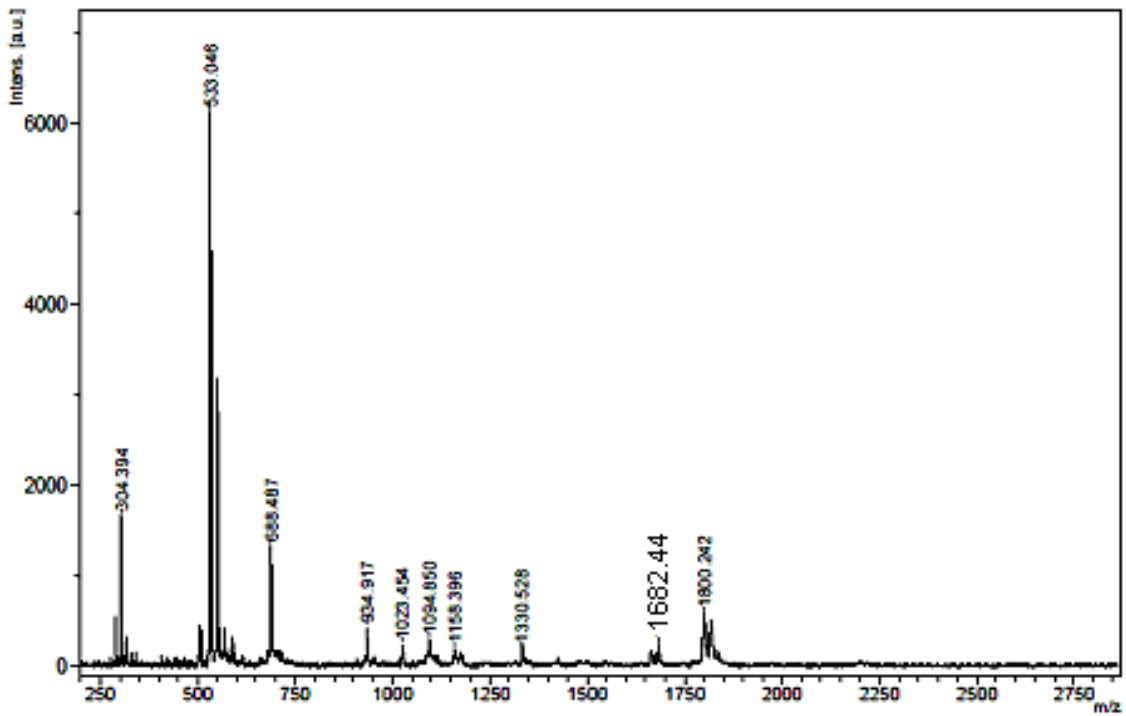
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.25. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Bakır(II) (9) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

9 bileşiğinin kloroform'da alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde: 685 nm'de metalli ftalosiyeninler için karakteristik Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 360 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 615 nm'de omuz görülmektedir.

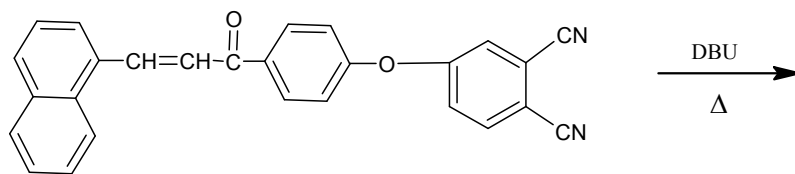
c) Kütle Spektrumu



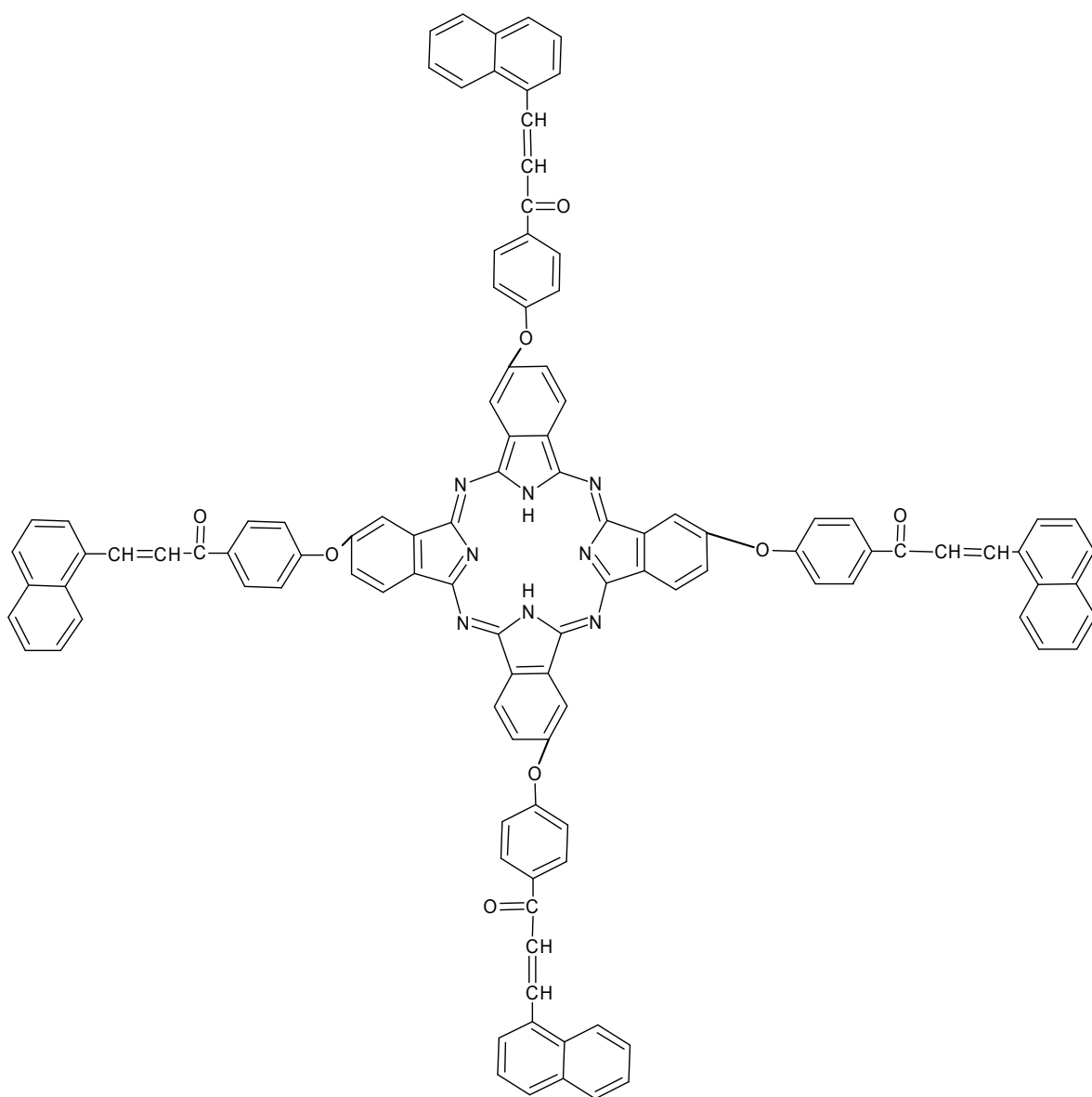
Şekil 4.26. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin Bakır(II) (9) bileşiğinin kütle spektrumu

9 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda $[M+H_2O]$ şeklinde olduğu görüldü. 9 bileşiğinin molekül ağırlığı 1665,26 g/mol iken, $[M+H_2O]$ moleküler iyon piki 1682,44'de gözlemlendi.

4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-Naftil)akriloil]fenoksi} Ftalosiyenin Metalsiz (10)
Bileşiminin Karakterizasyonu



(5)



(10)

Şekil 4.27. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin metalsiz (10) bileşiğinin sentezi

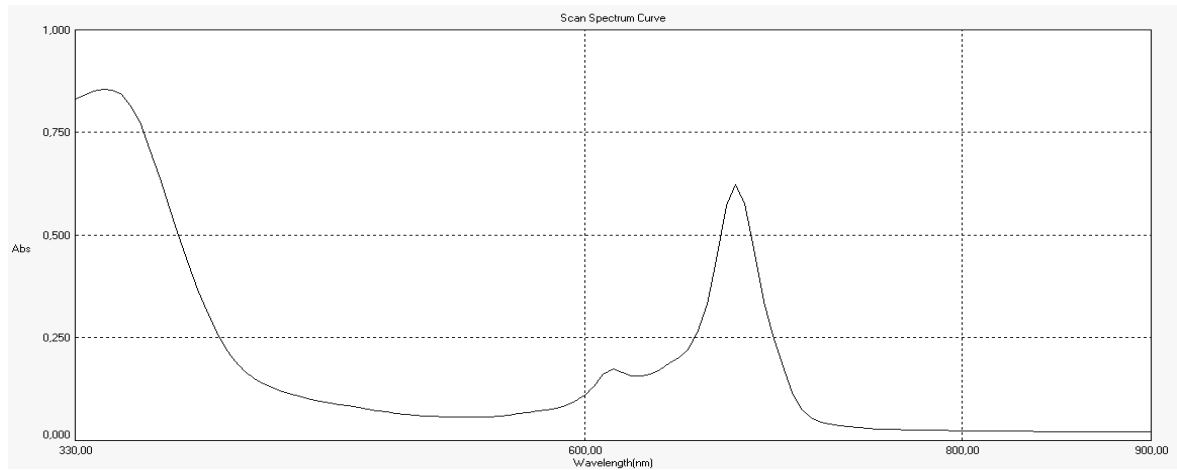
a) IR Spektrumu



Şekil 4.28. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi} ftalosiyenin metalsiz (10) bileşiğinin IR spektrumu

10 bileşiğinin IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de OH piki (nemden kaynaklanan), $3440\text{-}3215\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik N-H, 3025 cm^{-1} 'deki pik =C-H, 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması, 1720 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilme titreşimlerini göstermektedir.

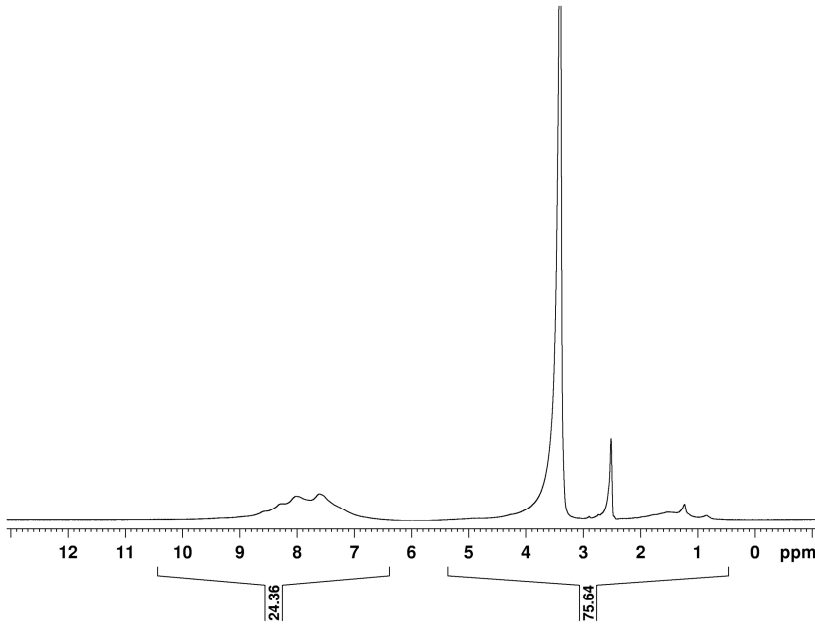
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.29. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalosiyenin metalsiz (10) bileşiğinin UV/Görünür bölge spektrumu

10 bileşiğinin kloroform'da alınan UV/Görünür bölge spektrumu incelendiğinde: 680 nm'de metalli ftalosiyeninler için karakteristik Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 345 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 613 nm'de omuz görülmektedir.

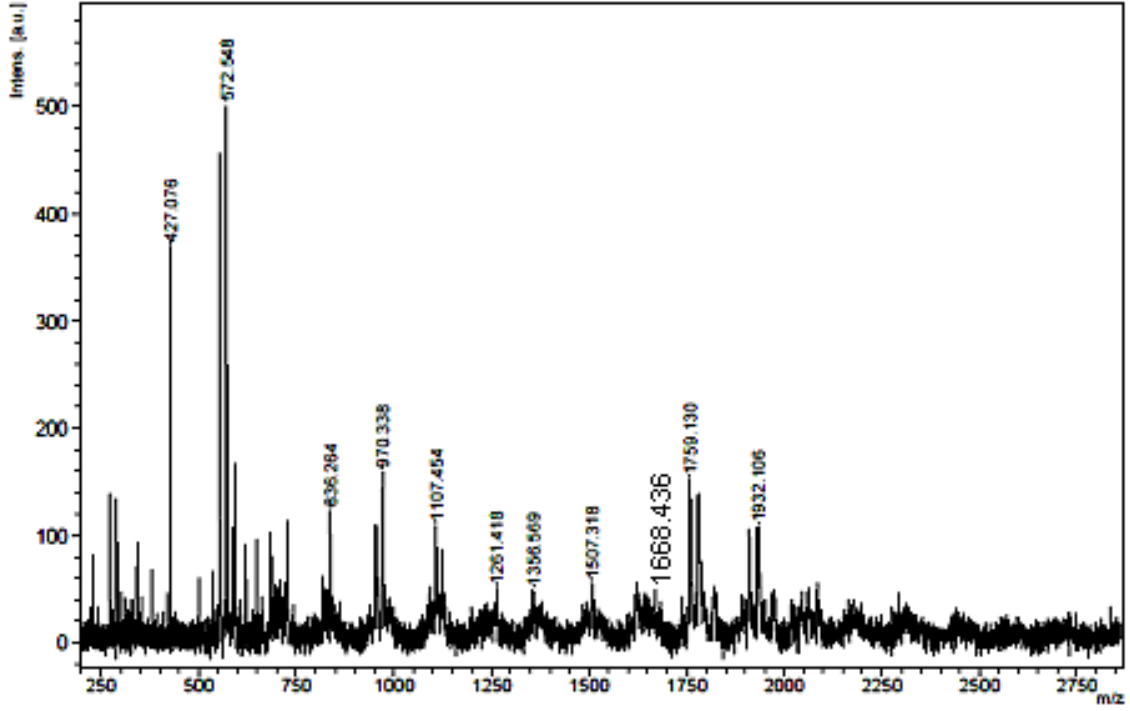
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.30. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akriloil]fenoksi}ftalosiyenin metalsiz (10) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

10 Bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. 7.60-8.27 ppm'de (58 Ar-H, 8H) multi pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 1.22 ve 3.35 ppm'de görülen pik ise çözücüden gelen safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

c) Kütle Spektrumu



Şekil 4.31. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[3-(1-naftil)akrilol]fenoksi}ftalosiyenin metalsız (10) bileşiğinin kütle spektrumu

10 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda $[M+H_2O]$ şeklinde olduğu görüldü. 10 bileşiğinin molekül ağırlığı 1620,73 g/mol iken, moleküler iyon piki 1668,436'da gözlemlendi. $[M+H_2O]$ 1620,73 piki 1668,436 pikinin solundaki pik olarak gözükmemektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, periferik konumlarda 1-naftil kalkon grupları içeren simetrik yapıları yeni tip metali ve metalsiz ftalosiyani bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemleri spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Başlangıç bileşiği olarak sentezlenen 1-naftil kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği ve ftalosiyani bileşikleri çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları FT-IR, UV/Görünür Bölge, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ve MALDI-TOFF spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik verilerin önerilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Metali ve metalsiz ftalosiyani bileşiklerinin sentezinde, ‘katı katıya ısıtma’ yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin klasik sentez yöntemlerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Çözücüsüz ortamda, kısa sürelerde ve yüksek verimlerle gerçekleşmesini sağlayan ve çevreye duyarlı olduğu belirtilen bu yöntemin, son zamanlarda Pc bileşiklerinin sentezinde tercih edilir hale geldiği görülmektedir.

Çeşitli spektroskopik ve biyolojik aktiviteye sahip kalkon grupları içeren yeni tip ftalosiyani bileşiklerinin sentez çalışmalarını içeren bu tez, bu konu ile ilgili ilerde yapılacak bilimsel çalışmalara katkı sağlayacak nitelik taşıdığı söylenebilir. Ftalosiyani bileşikleri; kimyasal sensör, elektrokromizm, yarı iletken materyaller, likit kristaller ve fotodinamik terapi gibi pek çok alanda farklı kullanım özelliklerine sahiptir. Bu nedenle, farklı özellikler gösteren yeni tür kalkon süstitüe ftalosiyani bileşiklerinin sentezleri ve özelliklerinin araştırılması konusu, ftalosiyani kimyası alanında gelecekte yapılacak çalışmalar için yol gösterici olabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **Byrne, G.T., Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, 1934. "Phthalocyanines. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide", Part II, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [2] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.
- [3] **Sakamoto, K., Kato, T., Ohno-Okumura, E., Watanabe, M. and Cook, M.J.**, 2005. "Synthesis of Novel Cationic Amphiphilic Phthalocyanine Derivatives for Next Generation Photosensitizer Using Photodynamic Therapy of Cancer", *Dyes and Pigments*, 64, 63.
- [4] **Akinbulu, I. A., Nyokong, T.**, 2010. "Syntheses and Investigation of Position and Nature of Substituent on The Spectral, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of NBew Cobalt Phthalocyanine Complexes", *Polyhedron*, 25(4), 1257-1270.
- [5] **Altındal, A., Abdurrahmanoğlu, Ş., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö.**, 2005. "Charge Transport Mechanism in Bis(Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine) (Lu₂Pc₄)Thin Film", *Synthetic Metals*, 181-187, Volume 150, Issue 2.
- [6] **Leznoff, C.C.**, 1993. *A.B.P. Lever Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, VCH Publishers.
- [7] **Yenilme, H.Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A., Gül, A.**, 2004. "Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallo Phthalocyanines with Four Pendant Naphthoxy-Substitues", *Polyhedron*, 787-791, Volume 23 Issue 5.
- [8] **Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö.**, 2007. "Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Novel Mono- and Cofacial Bisphthalocyanines LBridge with Four [1a,8b-Dihydronaphtho [b]Naphthofuro[3,2-d]Furan-7,10-Diyl] Unit", *Tetrahedron*, 48 (36), 6326-6329.
- [9] **Barker, C.A., Findlay, K.S., Bettington, S., Batsanov, A.S., Perepichka, Bryce, I.F., Beeby, A.**, 2006. "Synthesis of New Axially-Disubstituted Silicon-Phthalocyanine Derivatives: Optical and Structural Characterisation", *Tetrahedron*, 62(40), 9433-9439.
- [10] **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.
- [11] **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.

- [12] **Matemadombo, F.**, 2006. "Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monolayer Sensor Studies", *Masters in Science*, Rhodes University, 1-136.
- [13] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. "Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines", *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, 5-50.
- [14] **Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B R. S.**, 2003. Tripanocidal and Properties of Substitution- A Containing Chalcones, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1449-1451.
- [15] **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.
- [16] **Buolamwini, J. K., Addo, J., Kamath, S., Patil, S., Mason, D., Ores, M.**, 2005. Small Molecule Antagonists of the MDM2 Oncoprotein as Anticancer Agents, *Current Cancer Drug Targets*, 5, 57-68.
- [17] **Herencia, F., Ferrandiz, M. L., Ubeda, A., Dominguez, J. N., Charris, J.E., Lobo, G. M., Alcaez, M. J.**, 1998. Synthesis and Anti-Inflammatory of Chalcone Derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8, 1169-1174.
- [18] **Satyanarayana, M., Tiwari, P., Tripathi, B. K., Srivastava, A. K., Pratap, R.**, 2004. Synthesis and Antihyperglycemic Activity of Chalcone Based Aryloxypropanolamines, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 883-889.
- [19] **Fayed, T. A., Awad, M. K.**, 2004. Dual Emission of Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Red Region, *Chemical Physics*, 303, 317-326.
- [20] **Jovanovic b. Z., Misić-vuković M., Marinković, A. D., Csanádi, J.**, 1999. ¹³C-NMR Spectra of Pyridine Chalcone Analogs, *Journal of Molecular Structure*, 482-483, 371-374.
- [21] **Powers, D. G., Casebier, D. S., Fokas, D., Ryan, W. J., Troth, J. R., Coffen, D. L.**, 1998. Automated Parallel Synthesis of Chalcone-Based Screening Libraries, *Tetrahedron*, 54, 4085-4096.
- [22] **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.
- [23] **Sebt, S., Solhy, A., Tahir, R., Boulaajaj, S., Mayoral, J. A., Fraile, J.M., Kossir, 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.

- [24] **Sebti, S., Solhy, A., Smahi, A., Kossir, A., Oumimoun, H.,** 2002. Dramatic Activity Enhancement of Natural Phosphate Catalyst by Lithium Nitrate An Efficient Synthesis of Chalcones, *Catalysis Communications*, 3, 335-339.
- [25] **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.
- [26] **Hu, Z., Liu, J., Dong, Z., Guo, L., Wang, D., Zeng, P.,** 2004. Synthesis of Chalcones Catalysed by SOCl₂/ EtOH, *Journal of Chemical Research*, February, 158-159.
- [27] **Geo, J.J., Wang, S.R., Li, S.G., Yuan, M.Y.,** 2012. The Synthesis, Photophysical Thermal Properties of Novel 7-Hydroxy-4-Methylcoumarin Tetra Substituted Metallophthalocyanines With Axial Chloride Ligand, *Dyes and Pigments*, 93, 1463-1470.
- [28] **Karaca, H., Sezer, S., Tanyeli, C.,** 2011. Synthesis of L-Pronilol, Novel Optically Active Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 90, 100-105.
- [29] **Gabriela, A.G., Julieta, M., Maria, C.G.V., Leonor, P.R., Josefina, A.,** 2011. "Synthesis and Comparative Photodynamic Properties of Two Isosteric Alkyl Substituted Zinc (II) Phthalocyanines", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 5532-5539.
- [30] **Erdoğan, A., Nyokong, T.,** 2010. "Novel, Soluble, FloXoro Functional Substituted Zinc Phthalocyanines; Synthesis Characterization and Photophysicochemical Properties", *Dyes and Pigments*, 86, 174-181.
- [31] **Çamur, M., Esenpınar, A.A., Özkaya, A.R., Bulut, M.,** 2011. "Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Phthalocyanines Substituted With For 3-Ferrocenyl-7-Oxycoumarin Moieties", *Journal of Organometallic Chemistry*, XXX, 1-6.

ÖZGEÇMİŞ

04.10.1976 tarihinde Adana'nın Kürkçüler Beldesi'nde doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Adana'da tamamladım. 1995 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde lisans eğitime başladım ve 1999 yılında mezun oldum. 2010 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım. 2000 yılından beri Final Dergisi dersanelerinin değişik şubelerinde çalıştım. Halen Elazığ Final Dergisi Dersanesi'nde Kimya öğretmeni olarak çalışmaktayım. Evli ve 2 çocuk annesiyim.

Derya Cemek SARI