

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP KALKON İLE TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem GÜVEN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

(HAZİRAN 2024)

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP KALKON İLE TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem GÜVEN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: : Doç.Dr Hüseyin KARACA

HAZİRAN 2024

Özlem GÜVEN tarafından hazırlanan “Yeni Tip Kalkon ile Türevlendirilmiş Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 27.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Hüseyin KARACA (Danışman)
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ
	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “YENİ TİP KALKON İLE TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(27/06/2024)

Özlem GÜVEN





Eşim,çocuklarım Ali Asaf ve Kerem'e



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında ilgi, hoşgörü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin KARACA'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca beni tekrardan yüksek lisansıma devam etmem için teşvik eden annem Ayten ŞENTÜRK' e ve bu süreçte bana destek olan eşim Bülent GÜVEN'e teşekkür ederim.

Özlem GÜVEN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninlerin sentezi	5
2.1.2. Ftalosiyeninlerin karakterizasyonu	6
2.1.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri.....	7
4.1.2.1. UV-Visible Spektrofotometrik.....	7
2.1.3.2. IR özellikleri.....	7
3. MATERYAL VE METOD	9
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	9
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	9
3.2.1. Yöntem A: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-one, bileşik 3 sentezi	9
3.2.2. Yöntem B: (E)-4-(4-(3-(4-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi) ftalonitril, bileşik 5 sentezi	9
3.2.3. Yöntem C: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-one Süstitüe Zn ftalosiyenin, Pc-6 sentezi	10
3.2.4. Yöntem D: (E)- 3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-one Süstitüe Co(II) ftalosiyenin, Pc-7 sentezi	10
3.2.5. Yöntem E: (E)- 3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-one Süstitüe Cd(II) ftalosiyenin, Pc-8 sentezi	10
4. DENEYSEL VERİLER.....	13
4.1.Sentez yöntemleri	13
4.1.1. Sentezlenen (3) bileşiğinin spektral verilerin toplanması.....	14
4.1.2. Sentezlenen (5) bileşiğinin spektral verilerin toplanması.....	15
4.1.3. Sentezlenen (6) bileşiğinin spektral verilerin toplanması.....	15
4.1.4. Sentezlenen (7) bileşiğinin spektral verilerin toplanması.....	15
4.1.5. Sentezlenen (8) bileşiğinin spektral verilerin toplanması.....	15
4.2.Yapı açıklaması	16
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	19
KAYNAKLAR	21
ÖZGEÇMİŞ.....	29



KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
Pcs	: Ftalosiyaninler
MPc	: MetalliFtalosiyanin
H₂Pc	: MetalsizFtalosiyanin
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime Noktası
GR	: Gram
HCl	: Hidroklorik asit
IR	: Infrared spektroskopisi
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
MgSO₄	: Magnezyum Sülfat
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
CHCl₃	: Kloroform
CH₃OH	: Metanol
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge:
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin:
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
¹³C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi



SİMGELER

cm⁻¹	: Dalgasayısı
°C	: Santrigrad derece
LB	: Langmuir-Blodgett
α	: alfa
β	: beta
δ	: Kimyasal Kayma
ppm	: milyondabir



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin.....	4
Şekil 2.2. Metallsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc).....	4
Şekil 2.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc).....	4
Şekil 2.3. MPc Geometrik Yapısı.....	5
Şekil 2.4. MPc sentez yöntemleri.....	6
Şekil 2.5. Metalli ve metallsiz fthalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.....	7
Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-(4-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi) ftalonitril 5 ve hedef Pcs iskelelerinin sentezi	13
Şekil 4.2. Hedef fthalosiyaninler Pc-6, Pc-7 ve Pc-8.....	14
Şekil 4.3. (a) Pc-6, (b) Pc-7 ve (c) Pc-8'in kütle spektrumları.....	17



YENİ TİP KALKON İLETÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalkon, Ftalosiyanin, Redoks, spektroeletrokimya, Kataliz, UV Görünür

Hem metal içeren hem de metal içermeyen ftalosiyaninler yaklaşık bir asırdır bilinmektedir ve biyolojik olarak oluşan porfirinlerle aynı gruptadır, bu da onları belki de en kapsamlı şekilde çalışılan makrosiklik moleküllerden biri haline getirmektedir. Ftalosiyaninlerin intramoleküler π - π etkileşimleri güçlü moleküller arası etkileşimlere yol açmakta, bu da moleküllerin çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyen agregasyona neden olmaktadır. Bu nedenle, bu yapıların olağanüstü özelliklerinden faydalanılması baltalanmaktadır. Bundan kaçınmak için, farklı fonksiyonel gruplar veya yeni tasarlanmış moleküller ftalosiyaninlere periferel veya non-periferel pozisyonlardan bağlanır. Bağlanan bu gruplar veya moleküller ftalosiyaninlere farklı benzersiz özellikler kazandırır.

Hedef Pc lerimi sentezlemek için ilk olarak kalkon 3 bileşiği elde ettim. Bunun için 4 hidroksibenziladehit molekülüne 4-Metoksiasetofenon ekleyerek KOH katalizörü eşliğinde 24 saat boyunca devam ederek kalkon 3 bileşiği sentezledim. Bunun için 4-hidroksibenzaldehit ve 4-Metoksiasetofenon dan yola çıkılarak etanol su karışımında %28,4'lük bir verimle kalkon 3 bileşiği elde etmiş oldum. Kalkon 3 bileşiğimi kalkon 5 bileşiğini sentezlemek için ana ürün olarak kullandım. Kalkon 3 bileşiğime 4-nitroftalonitrili DSMO içinde çözündürerek potasyum karbonat ekleyip 24 saat boyunca reaksiyonuma devam ettim ve kalkon 5 bileşiğimi sentezledim. Sentezlenen bu kalkon bileşiği 4-nitroftalonitril ile %52,1'lik bir verimle oda sıcaklığında ftalosiyanin başlangıç maddesi olacaktır. Kalkon 3 ve kalkon 5'in yapılarını belirlemek için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kullanıldı. Sentezlenen kalkon 3 ve kalkon 5 molekülleri FT-IR spektrumları ile onaylandı. Ftalonitril bileşiği 5, metalloftalosiyaninler (MPc'ler) için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Kalkon 3 ve kalkon 5 bileşiği ftalosiyaninlerin periferel konumlarında “(E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil) prop-2-en-1-on” bağlanmış olarak tetrahedral metalloftalosiyanin sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu monomer ile 160 °C'de azot atmosferi altında $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzları ve Kadmiyum asetat dihidrat ftalosiyaninlerin merkezi için metal iyon kaynağı olmak üzere kullanılarak, Pc-6 için Zn^{+2} , Pc-7 için Co^{+2} ve Pc-8 için Cd^{+2} idi. Çinko, kobalt ve kadmiyum tuzları ile reaksiyona sokularak metalloftalosiyaninler elde edildi. Siklotetramerizasyon reaksiyonundan sonra beklendiği gibi istenen MPc'lerin izomerik bir karışımı elde edildi. Elde edilen yeni bileşikler yüksek çözünürlükte, yaygın organik solventler kullanılarak Pc-6, Pc-7, Pc-8 için ^1H ve ^{13}C NMR, FTIR, HRMS ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPE CHALCONE DERIVATIVE PHTHALOCYANINE

SUMMARY

Keywords: Chalcone, Phthalocyanine, Redox, spectroelectrochemistry, Catalysis, UV Visible

Phthalocyanines set up by chance have been the subject of numerous inquiries and these (Leznoff and Lever, 1989b; McKeown, 1998). Phthalocyanine (Pc), which means "dark blue mineral oil painting" in Greek, was discovered at the morning of the twentieth century as an undoable and dark colored by product during the conflation of o-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride, but its molecular structure wasn't illustrated for further than a quarter of a century (De Diesbach and Von der Weid, 1927; Leznoff and Lever, 1989b). Although phthalocyanines are composed of pyrrole units and are structurally veritably analogous to moles set up spontaneously in nature, similar as chlorophyll a, hemoglobin and porphyrin, they're produced entirely synthetically (García-Sánchez et al., 2013). Phthalocyanines are veritably stable blue or green colors and colorings, an important class of commercially available chemicals in numerous fields of technology.

The two hydrogen tittles in the patch's central depression are one of further than 70 central can be substituted with essence, and a variety of Substituents can be attached to both supplemental and axial positions. (De la Torre et al; Elemans et al, 2006; Engelkamp and Middelbeek, 1999) In particular, supplemental or list of different groups to thenon-peripheral positions and Pc depression, making it easier to synthesize moles. PCs are red photodynamic remedy in recent times because they absorb in the hereafter region (600- 800 nm). PDT) system, which can be used in the alternate generation print detectors class. Eldar et al, 1990; Haimovici et al, 2002; Spesia et al, 2009).

The phthalocyanine emulsion, a tetrapyrrole outgrowth, was first synthesized in 1907 in the South Metropolitan- cyanobenzamidine by Braun and Tcherniac at the Gas Company (London) reported as a result of its accidental appearance as a colored by-product during product. Braun and Tcherniac, 1907). Latterly, in 1927, the University of Fribourg By Diesbach and von Weid, o- dibromobenzene was synthesized from bobby cyanide and pyridine bobby (II) as a blue product formed by hotting at high temperature in the presence of phthalocyanine (Pc) was attained but its structure wasn't illustrated (De Diesbach and Von 2 der Weid, 1927) in 1934, a symmetric, 18 π , conforming of four iminoisoindoline units. The structure of sweet phthalocyanine (Pc) with electrons was delved by Linstead and Robertson's X-ray studies. (Linstead, 1934; Linstead and Lowe, 1934). Phthalocyanine, with its naturally being porphyrin structure similarity, with the differences arising from the four benzo groups and nitrogen tittles in each of the four meso positions (McKeown, 2003; Robertson,)

Both metal-containing and metal-free phthalocyanines have been known for nearly a century and are in the same group as biologically occurring porphyrins, making them

perhaps one of the most extensively studied macrocyclic molecules. Due to their beneficial properties, such as optical, electronic, electrical, photoelectric and electrochemical properties, they have become among the most studied candidates for use in the production of new electronic devices, gas sensors and detectors, many catalytic reactions and solar cells. The intramolecular π - π interactions of phthalocyanines lead to strong intermolecular interactions, which in turn cause aggregation, which negatively affects the solubility of the molecules. Therefore, the utilization of the extraordinary properties of these structures is undermined. To avoid this, different functional groups or newly designed molecules are attached to phthalocyanines from peripheral or non-peripheral positions. These bonded groups or molecules confer different unique properties to phthalocyanines.

Chalcones, which are aromatic ketones and enones, are the basis of many biological compounds and have important properties such as anti-cancer antioxidant, antimicrobial, cytotoxic, analgesic and antipyretic. They are also known as precursors of flavonoids and isoflavonoids. The synthesis of a basic chalcone compound is carried out via aldol condensation and is formed by a sodium hydroxide-catalyzed reaction between an aldehyde and a ketone. Chalcones, which are compatible with their biological activity and have good solubility, can be easily used in biological systems. In areas such as electrocatalysis, photodynamic therapy, enzyme inhibitory effects, photodiode properties, photophysical and photochemical properties, metal sensing applications, DNA binding, enzyme inhibition synthesis of chalcone-substituted metallophthalocyanines, spectral, electrochemical and spectroelectrochemical properties are of increasing interest for both experimental and theoretical studies.

In this study, the synthesis of a chalcone-derived phthalocyanine and its electrochemical and spectroelectrochemical behavior will be investigated and the experimental spectroscopic data will be compared with the theoretical data calculated by FTIR method.

To synthesize my target Pc's, I first obtained chalcone 3 compound. For this, I synthesized chalcone 3 compound by adding 4-Methoxyacetophenone to 4-hydroxybenzaldehyde molecule in the presence of KOH catalyst for 24 hours. For this, starting from 4-hydroxybenzaldehyde and 4-Methoxyacetophenone, I obtained chalcone 3 compound with a yield of 28.4% in ethanol water mixture. I used my chalcone 3 compound as the main product to synthesize chalcone 5. I added potassium carbonate to my chalcone 3 compound by dissolving 4-nitrophthalonitrile in DMSO and continued my reaction for 24 hours and synthesized my chalcone 5 compound. This synthesized chalcone compound will be the starting material of phthalocyanine at room temperature with 4-nitrophthalonitrile in a yield of 52.1%. ^1H and ^{13}C NMR spectra were used to determine the structures of chalcone 3 and chalcone 5. The synthesized chalcone 3 and chalcone 5 molecules were confirmed by FT-IR spectra. The phthalonitrile compound 5 was used as starting material for metallophthalocyanines (MPC's). Chalcone 3 and chalcone 5 were successfully synthesized as tetrahedral metallophthalocyanines with "(E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one" attached at the peripheral positions of the phthalocyanines. This monomer was then reacted with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salts and cadmium acetate dihydrate at 160 °C under nitrogen atmosphere at 160 °C using Zn^{+2} for Pc-6, Co^{+2} for Pc-7 and Cd^{+2} for Pc-8 as metal ion sources for the center of phthalocyanines. Metallophthalocyanines were obtained by reaction with zinc, cobalt and cadmium salts. After the cyclotetramerization reaction, an isomeric mixture of the desired MPC's was obtained as expected. The

synthesized new phthalocyanines Pc-6, Pc-7, Pc-8 were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FTIR, HRMS and UV-Vis spectroscopy.





1. GİRİŞ

Hem metal içeren hem de metal içermeyen ftalosiyaninler, yaklaşık bir yüzyıldır bilinmektedir ve biyolojik olarak oluşan porfirinlerle aynı grupta yer alırlar, bu da onları belki de en kapsamlı çalışılan makrosiklik moleküllerden biri haline getirir [1-8]. Optik, elektronik, elektriksel, fotoelektrik ve elektrokimyasal özellikleri gibi faydalı özelliklerinden dolayı, yeni elektronik cihazlar, gaz sensörleri ve dedektörlerin üretiminde, birçok katalitik reaksiyonda ve güneş pillerinde kullanılmak üzere en çok çalışılan adaylar arasına girmişlerdir [24-36]. Ftalosiyaninlerin molekül içi π - π etkileşimleri, güçlü moleküller arası etkileşimlere yol açar ve bu da agregasyona neden olur, bu da moleküllerin çözünürlüğünü olumsuz etkiler. Bu nedenle, bu yapıların olağanüstü özelliklerinin kullanımı zayıflatılmaktadır. Bunun önüne geçmek için, farklı fonksiyonel gruplar veya yeni tasarlanmış moleküller, ftalosiyaninlere periferik veya non-periferik pozisyonlardan bağlanır [37-39]. Bağlanan bu gruplar veya moleküller, ftalosiyaninlere farklı benzersiz özellikler kazandırır.

Aromatik ketonlar ve enonlar olan kalkonlar, birçok biyolojik bileşiğin temelini oluşturur ve anti-kanser [40,41], antioksidan [42-44], antimikrobiyal [45-49], sitotoksik [51-53], analjezik [54-58] ve antipiretik [59,60] gibi önemli özelliklere sahiptirler. Ayrıca, flavonoidlerin ve izoflavonoidlerin öncüleri olarak da bilinirler [62]. Temel bir kalkon bileşiğinin sentezi, aldol kondenzasyonu yoluyla gerçekleştirilir ve bir aldehit ile bir keton arasında sodyum hidroksit katalizli bir reaksiyonla oluşur [63-66]. Biyolojik aktiviteleriyle uyumlu olan ve iyi çözünürlüğe sahip olan kalkonlar, biyolojik sistemlerde kolaylıkla kullanılabilirler. Elektrokataliz [67,68], fotodinamik terapi [69], enzim inhibitör etkileri [70,71], fotodiyot özellikleri, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler, metal algılama uygulamaları [72], DNA bağlama, enzim inhibisyonu [73], kalkon süstitüe metalloftalosiyaninlerin sentezi gibi alanlarda, spektral, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikler hem deneysel hem de teorik çalışmaların artan ilgisiyle karşılaşmaktadır.

Bu çalışmada, kalkon türevi bir ftalosiyanin sentezi ile birlikte elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışı incelenecek ve deneysel spektroskopik veriler, DFT

yöntemi ile hesaplanan teorik verilerle karşılaştırılacaktır. Kalkon sübstitüe metaloftalosiyenin sentezi için başlangıç malzemesi olarak, bileşik 5 olarak adlandırılan (E)-4-(4-(3-(4-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril kullanılmıştır.

Yeni tasarlanan ve sentezlenen metaloftalosiyeninler ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF, UV/Vis FTIR ve FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir.

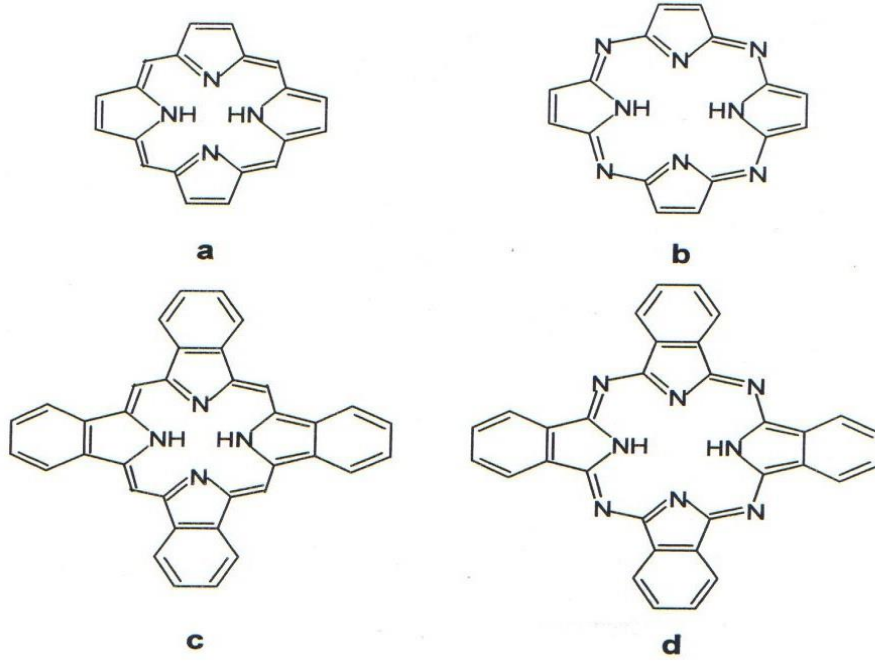


2. GENEL BİLGİ

2.1. Ftalosiyanınlar

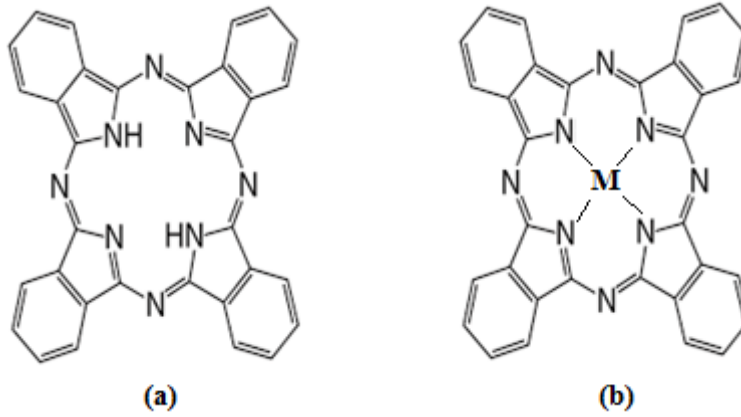
Ftalosiyanınlar, 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından keşfedildi. Bu sentetik boyar maddeler, ftalimid, asetikanhidrit ve o-siyanobenzamid sentezi sırasında beklenmedik bir şekilde ortaya çıkan mavi renkli yan ürünlerdir [74]. 1927'de Diesbach ve Von der Weid, piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır(I) siyanürden 1,2-disiyanobenzen sentezlerken bakır kompleksi olarak ftalosiyanın elde etti. Ardından, 1928'de Scottish Dyes Ltd.'nin Grangemounth tesislerinde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında, emaye kaplı bir reaktörde safsızlık olarak nitelendirilen bir madde, demir metali ile kompleks oluşturarak reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıktı; bu kompleks Dunsworth ve Drescher tarafından belirlendi [75].

1929'da Linstead ve ekibi, ftalosiyanın molekülünün gerçek yapısını belirledi. Linstead, ftalosiyanın yapılarının porfirinlerle olan ilişkilerini ve düzlemsel tabiatlarını araştırdı. Koordinasyon boşluğunun boyutları, ligand ve metal iyonu arasındaki uyumu belirler. Katı halde molekül geometrisini değerlendirmek için X ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Makrohalka tetrapirel türevleri, porfirin türevleriyle yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri içerir (Şekil 2.1) [77].



Şekil 2.1. a) Porphirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporphirin d) Ftalosiyanin

Ftalosiyaninler, düzlemsel yapıda aromatik makro bir halka olup, bu aromatik halkada 18 π elektron bulunmaktadır [78].

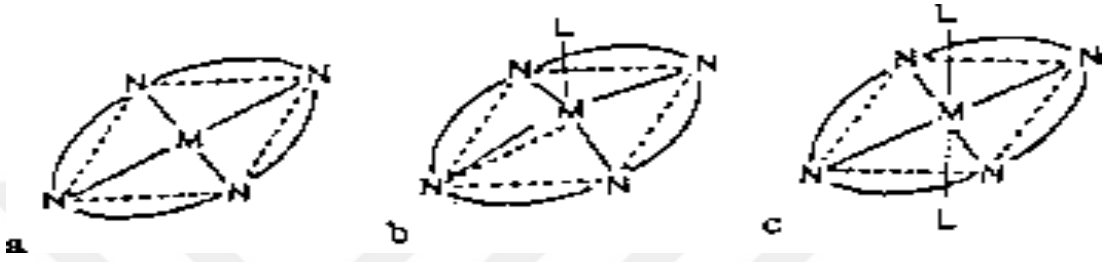


Şekil 2.2. a) Ftalosiyanin Molekülü (H₂Pc) b) Metal Bağlı Ftalosiyanin (MPc).

Pc molekülü, makrosiklik halkasındaki 18 π 'nin UV-visible spektrumda 400-800 nm arasında absorpsiyon meydana gelir. Periferik konumlara bağlanan süstitüentler ve merkezinde farklı metal iyonlarının kompleks oluşturması ile farklı ve yeni özellikler kazanabilirler. Süblimleşme ve kolay kristallenme, çok saf ürünlerin elde edilmesini sağlar. Isıya karşı kararlıdırlar ve 400-500 °C'ye kadar bozunmazlar [79].

Süstitüe edilmemiş ftalosiyanin bileşiklerinin düşük çözünürlüğü, araştırma ve kullanım alanlarını kısıtlar. Bu sorunu çözmek için periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirler eklenerek çözünürlük artırılabilir ve farklı uygulama alanları için yeni malzemeler üretilebilir.

Moleküllerin metale eksenel olarak bağlanması, kare düzlemsel yapıyı, beş koordinasyonlu piramit yapıya veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüştürebilir (Şekil 2.3).



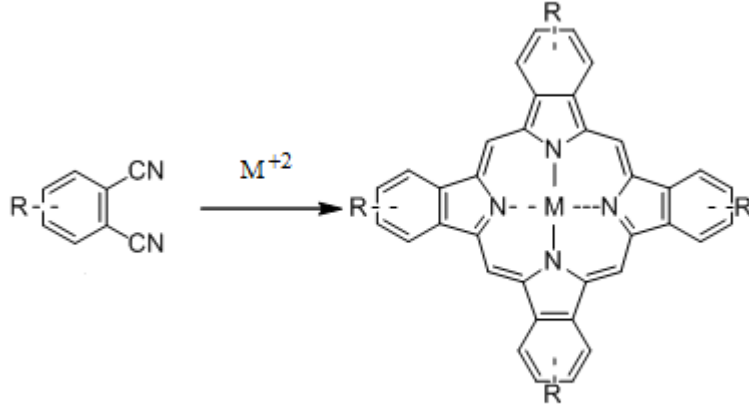
Şekil 2.3. MPC'nin Geometrik Yapısı a) Dört koordinasyonlu b) Beş koordinasyonlu ve c) Altı koordinasyonlu.

Ftalosiyanin molekülü, dört iminoizindol biriminden oluşur. Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu olan metal iyonunun çapı, molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa, molekül kararlıdır. Ancak, metal iyonunun çapı boşluktan büyük ya da küçük olursa kompleks kararsız olur [80].

2.1.1. Ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalosiyaninler; ftalik asit, ftalikanhidrit, ftalimid, ftalonitril, diiminisindolin içeren orto-dikarboksilik asit türevlerinden ve orto-siyanobenzamidlerden hazırlanabilir. O-süstitüsyon zorunlu bir önkoşuldur [81,82].

Ftalosiyanin molekülü, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşan gergin bir yapıya sahiptir. Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi sırasında, ortamdaki metal iyonunun kalıp etkisi, ürün verimini artırır. Bu nedenle, metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde, metal içerenlerden daha düşük bir verim elde edilir [83].



Şekil 2.4. MPc sentezi.

Genel olarak, ftalosiyanin bileşikleri farklı başlangıç maddelerinden (ftalik asit, ftalikanhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, diiminoisoindolin vb.) siklotetramerizasyon yoluyla elde edilirler [84]. Bu çalışmada Şekil 2.4’de görülene benzer bir dinitril sentezlenmiş ve ondan yola çıkılarak metalli ftalosiyanin elde edilmiştir.

2.1.2. Ftalosiyaninlerin karakterizasyonu

Elementel analiz, Kızılötesi (IR) ve Ultraviyole (UV) spektroskopisi, bütün ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda uygundur. Özellikle, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan görünür bölge spektrumunun konumu, hem substitüentlerin hem de merkezi metal katyonunun etkisi altındadır. Bu nedenle, bu yöntemlerle faydalı bilgiler elde etmek mümkündür [101]. π elektronlarıyla zenginleştirilmiş ftalosiyaninlerde Q bantları 600-800 nm B veya Soret bantları 300-400 nm civarında ortaya çıkar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerin olan Q bantlarından faydalanılarak ftalosiyaninin metalli olu olmadığı anlaşılır. Metalsiz ftalosiyaninler genellikle iki (ya da ikiz) pik verirlerken, metalli ftalosiyaninler tek bir pik verirler.

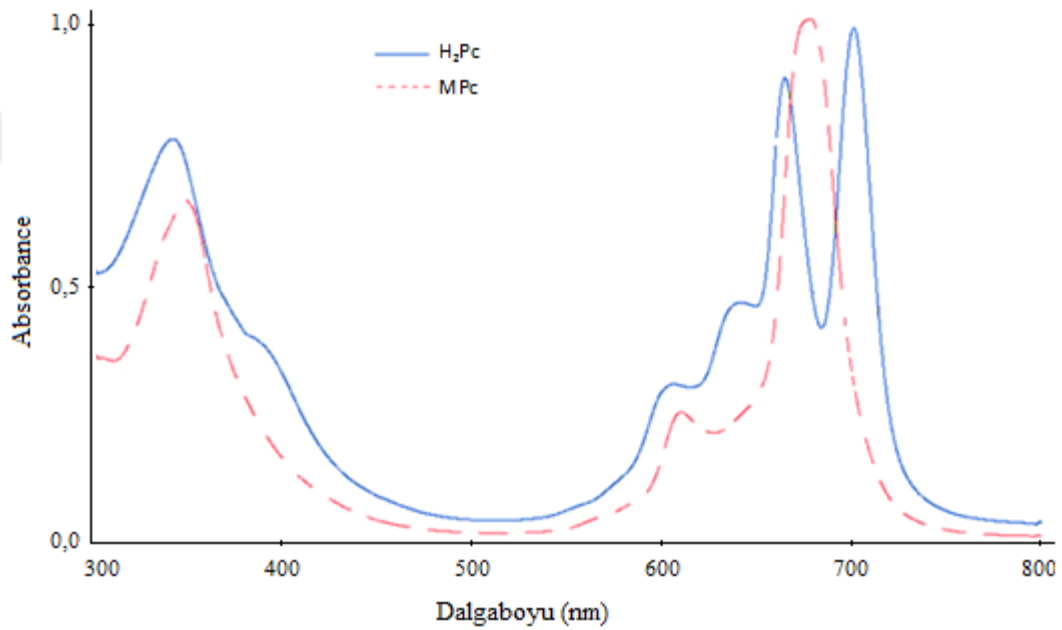
Ftalosiyaninler temelde organik moleküller olduğu için NMR spektroskopisi oldukça kullanışlıdır. Fakat molekülün 18 π elektronu ile aromatik bir yapıya sahip olması ve ayrıca büyük moleküller olması piklerin oldukça yayvan olarak gelmesine sebep olmaktadır. Buna rağmen ftalosiyanin molekülüne bağlı moleküller ve bizzat ftalosiyanin molekülünün kendisi hakkında oldukça doğru bilgiler vermektedir [86].

2.1.3. Ftalosiyaninlerin spektroskopik özellikleri

Ftalosiyaninler, görünür ışığı emerek, genellikle mavi ve yeşil tonlarda belirgin hale gelirler. Moleküler spektroskopi çalışmalarında, önemli özellikler sergileyerek dikkat çekerler.

2.1.3.1. UV-Visible spektrofotometre

Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumunda, 670 nm civarında Q bandı olarak adlandırılan pik gözlenir. 340 nm civarında B (Soret) bandı olarak adlandırılan pik gözlenir [87].



Şekil 2.5. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlere ait UV-görünür spektrumlar.

2.1.3.2. IR spektroskopisi

Ftalosiyanin oluşumunda en temel FTIR piki değişimi nitril ($-C\equiv N$) grubundan kaynaklanır. Bu grubun 2200 cm^{-1} 'de keskin bir karakteristik piki vardır. Ftalosiyanin oluştuğu zaman bu grubun ortadan kalacağı için FTIR spektrumunda bu pik kaybolur. Bu da ftalosiyanin sentezinin gerçekleştiğinin bir işareti olarak kabul edilir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Teknolojiler ve Kimyasallar

Analizlere başlamadan önce tüm cam malzemeler 150 °C'de 1 saat ısıtılmış ve daha sonra soğutulmak üzere azot inert uygulanmıştır. DMAE ve DMF reaksiyon çözücüleri, kurutma maddesi olarak CaH₂ ile damıtılmıştır. İnce kimyasallar ticari olarak temin edildi ve doğrudan kullanıldı. Barnstead Electrothermal 9200 eritme cihazı olarak kullanılmıştır. Silika (Merck Silica Gel 60) kalın duvarlı cam kolonda flaş kolon kromatografisi için kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun izlenmesi için Merck Silica Gel PF-254 kullanılmıştır. TLC plakasındaki lekeleri görselleştirmek için UV ışığı ve etanol içinde polimolibdenum fosforik asit kullanılmıştır. Çözücü için kurutucu olarak susuz magnezyum sülfat kullanılmış ve daha sonra çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında buharlaştırılmıştır.

3.2. Bireysel Çalışmalar

3.2.1. Yöntem A : (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-4-(metoksifenil) prop-2-en-1-one, 3 bileşik 3 sentezi

KOH (9,20 gr) 60 mL su-etanol (1:1) karışımında çözüldükten sonra hemen arkasından 4-hidroksibenzaldehit (41 mmol, 5,00 gr) çözeltiye sirkülasyon yoluyla ilave edildi. Daha sonra bu çözeltiye 4-metoksiasetofenon (41 mmol, 1,23 g) eklendi. Reaksiyon karışımı bir gün boyunca oda sıcaklığında atmosferik azotla karıştırıldı. Ardından, karışım bir behere döküldü. Sulu HCl çözeltisi ilave edilerek bazik ortam nötralize edildi. Çöken katı hunide süzüldü ve daha sonra etanol ile yeniden kristallendirildi. Açık sarı renkli katı elde edildi (mp 193-195 °C, 2,95 g, %28,4 kimyasal verim).

3.2.2. Yöntem B : (E)-4-(4-(3-(4-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-1-il) fenoksi ftalonitril, bileşik 5 sentezi

Yuvarlak tabanlı bir balonda, bileşik 3 (9,83 mmol, 2,50 g) ve 4-nitroftalonitril (9,83 mmol, 1,70 g) 40 mL DMSO içinde karıştırıldı. Bu işlem, atmosferi altında gerçekleşti. 2,72 gram potasyum karbonat (19,66 mmol) eklendikten sonra bir gün boyunca karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı 50 mL soğuk suya dökülerek reaksiyon

sonlandırıldı. Ekstraksiyon için diklorometan ve su kullanıldı. Organik tabakayı kurutmak için MgSO₄ kullanıldı ve karışımda kalan çözücü vakum altında buharlaştırıldı. Bu adımdan elde edilen sarı katı süzüldü ve etanolde yeniden kristallendirildi. (mp 177-179 °C 1,95 g, % 52,1 kimyasal verim)

3.2.3. Yöntem C : (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil) prop-2-en-1-one sübstitüe Zn ftalosiyanın, Pc 6 sentezi

Bileşik 5 (0,50 mg, 1,31 mmol) 8 mL DMEA/DMF (1:2) karışımı içinde çözüldü. Bu karışım karıştırılırken, çinko asetat dihidrat (73,5 mg, 0,33 mmol) eklendi ve 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflü altında 160 °C'de karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon, reaksiyon karışımı metanol su (1:1) karışımına dökülerek tamamlandı. Çökelti sinterlenmiş bir hunide süzüldü ve metanol ile yıkandı. Koyu yeşil katı diklorometan içinde çözüldü ve MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı, etil asetat/hekzan (1:5) ile elüe edilen silikajel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Koyu yeşil katı, mp >300 °C, (0,214 g, %41,0 kimyasal verim).

3.2.4. Yöntem D : (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil) prop-2-en-1-one sübstitüe Co(II) ftalosiyanın, Pc-7 sentezi

Bileşik 5 (0,50 g, 1,31 mmol) 8 mL DMEA/DMF (1:2) karışımı içinde çözüldü. Bu karışım karıştırılırken, Kobalt (II) asetat tetrahidrat (81,4 mg, 0,33 mmol) ilave edildi ve ardından 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflü altında 160 °C'de karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına metanol su (1:1) oranında dökülerek reaksiyon tamamlandı. Çökelti sinterlenmiş bir hunide süzüldü ve metanol ile yıkandı. Koyu yeşil katı diklorometan içinde çözüldü ve MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı, etil asetat/hekzan (1:5) ile elüe edilen silikajel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Koyu yeşil katı, mp >300 °C, (0,223 g, % 43,0 kimyasal verim).

3.2.5. Yöntem E : (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(4-metoksifenil) prop-2-en-1-one sübstitüe Cd(II) ftalosiyanın, Pc-8 sentezi

Bileşik 5 (0,50 gr, 1,31 mmol) 8 mL DMEA/DMF (1:2) karışımı içinde çözüldü. Bu karışım karıştırılırken, Kadmiyum asetat dihidrat (87 mg, 0,33 mmol) eklenmiş ve ardından 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflüks altında 160 °C'de karıştırmaya devam edilmiştir. [104]. Reaksiyon karışımı bir metanol su karışımına (1:1) dökülerek reaksiyon tamamlanmıştır. Çökelti sinterlenmiş bir hunide süzüldü ve metanol ile

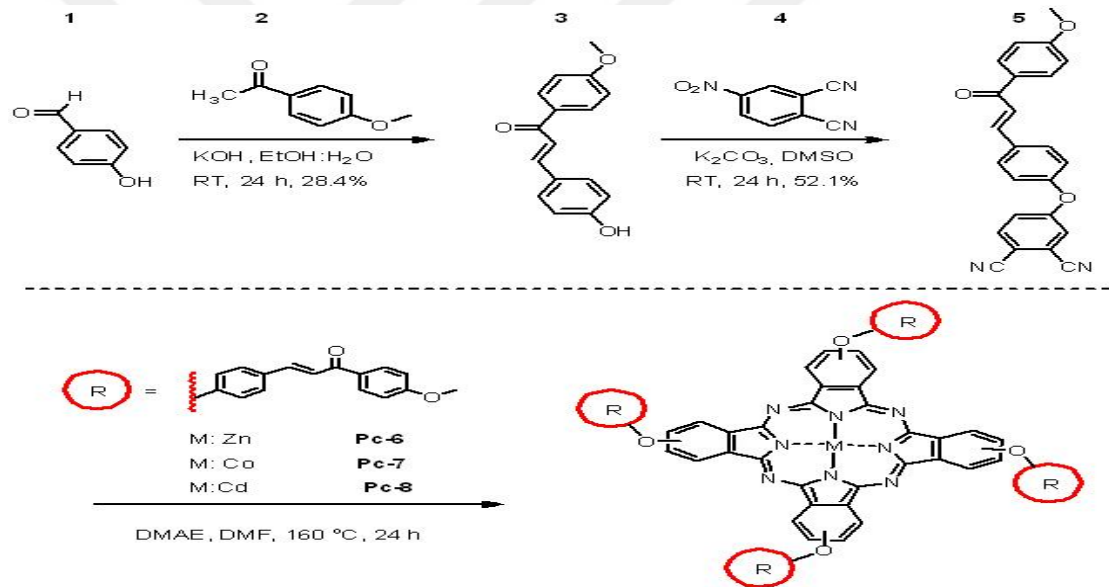
yıkandı. Koyu yeşil katı diklorometan içinde çözüldü ve MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı, etil asetat/hekzan (1:5) ile elüe edilen silikajel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Koyu yeşil katı, mp >300 °C, (0,126 g, %23,5 kimyasal verim). Bileşik 5 (0,50 gr, 1,31 mmol) 8 mL DMEA/DMF (1:2) karışımı içinde çözüldü. Bu karışım karıştırılırken, Kadmiyum asetat dihidrat (87 mg, 0,33 mmol) eklenmiş ve ardından 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflüks altında 160 °C'de karıştırmaya devam edilmiştir [104]. Reaksiyon karışımı bir metanol su karışımına (1:1) dökülerek reaksiyon tamamlanmıştır. Çökelti sinterlenmiş bir hunide süzüldü ve metanol ile yıkandı. Koyu yeşil katı diklorometan içinde çözüldü ve MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı, etil asetat/hekzan (1:5) ile elüe edilen silikajel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Koyu yeşil katı, mp >300 °C, (0,126 g, %23,5 kimyasal verim).



4. DENEYSEL VERİLER

4.1. Sentez Yöntemleri

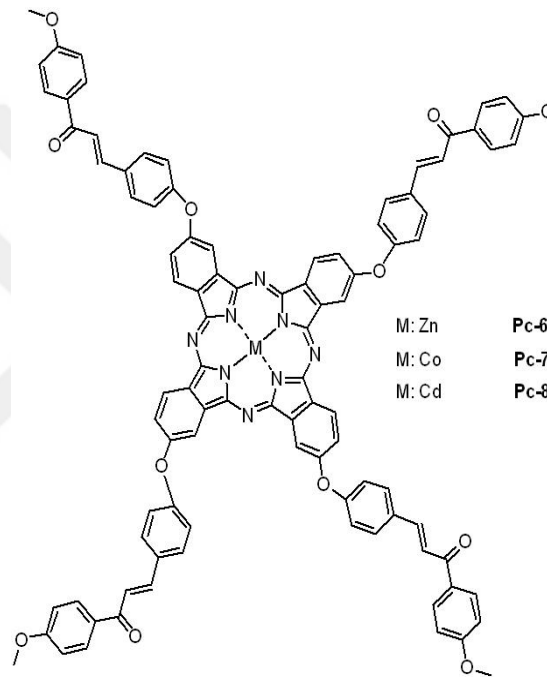
Hedef Pc'lerin sentezini yapmak için ilk olarak 4-hidroksibenzaldehit ve 4-Metoksiasetofenon'dan etanol ve su karışımında kalkon bileşiği 3 sentezlenmiştir. Katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Elde edilen açık sarı katının flaş kolon ile saflaştırılmasından sonra reaksiyon verimi % 28,4 olarak hesaplanmıştır. İlk adımda sentezlenen kalkon 3 bileşiği, bileşik 3 ve 4-nitroftalonitril arasında SNAr tipi bir yer değiştirme reaksiyonu yoluyla yeni kalkon türevi ftalonitril 5 bileşiğini sentezlemek için kullanıldı (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-(4-metoksifenil)-3-oksoprop-1-en-1-il) fenoksi) ftalonitril 5 ve hedef Pcs iskelelerinin sentezi.

Bileşik 5'in sentez reaksiyonundan sonra flaş kolon kromatografisi yapıldı ve ftalonitril 5 için % 52,1 kimyasal reaksiyon verimi elde edildi. 3 ve 5'in yapılarını belirlemek için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kullanıldı. Sentezlenen 3 ve 5 molekülleri FT-IR spektrumları ile onaylandı. Ftalonitril bileşiği 5, metalloftalosiyeninler (MPc'ler) için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzları ve Kadmiyum asetat dihidrat ftalosiyeninlerin merkezi için metal iyon kaynağı olarak kullanıldı, Pc-6 için Zn^{+2} , Pc-7 için Co^{+2} ve Pc-8 için Cd^{+2} idi.

Siklotetramerizasyon reaksiyonundan sonra beklendiği gibi istenen MPc'lerin izomerik bir karışımı elde edildi (Şekil 4.2). Kataliz, metal algılama veya elektrokimya gibi herhangi bir uygulama için Pc'lerin çözünürlüğü çok önemlidir [33, 37, 38, 105-108]. Pc'lerin çözünmesinden sonra diğer türlerle etkileşim gerçekleşebilir. Pc-6'nın diklorometan ve kloroformdaki çözünürlüğü nedeniyle, Pc-6 için NMR spektrumu CDCl₃'te alınmıştır. Pc-7 ve Pc-8 diklorometanda iyi çözünür ancak kloroformda az çözünür. Bu ftalosiyanınların tümü DMSO'da iyi çözünür. Yeni Pc bileşikleri Pc-6, Pc-7 ve Pc-8, IR, UV, MALDI-TOF LC-HRMS, ¹H ve ¹³C NMR, teknikleri kullanılarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.2. Hedef ftalosiyanınlar Pc-6, Pc-7 ve Pc-8.

4.1.1. Sentezlenen (3) bileşiğin spektral verilerinin toplanması

FT-IR (ATR Sistemi, cm⁻¹): 3146, 3025, 2933, 2836, 1629, 1582, 1566, 1555, 1504, 1367, 1339, 1318, 1272, 1207, 1174, 1160, 1102, 1031, 1012, 1002, 988, 970, 938, 873, 882, 812, 777.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 10,07 (s, 1H), 8,06 (d, J = 7,24, 2H), 7,73–7,48 (m, 5H), 7,45–7,34 (m, 1H), 6,79 (d, J = 8.40, 2H), 3.75 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 189,1, 160,2, 144,6, 138,1, 131,2 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 128,7 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 128,4 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 125,8 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 118,8, 116,1 (örtüşen 2C sinyalleri), 55.2. Tam kütle: 254.09. HRMS: m/z [M] hesaplanan. C₁₆H₁₄O₃ için: 254,29; bulunan [M + 2H] 256.04.

4.1.2. Sentezlenen (5) bileşiğin spektral verilerinin toplanması

FT-IR (ATR Sistemi, cm^{-1}): 3060, 3042, 2936, 2924, 2838, 2231, 1651, 1605, 1581, 1556, 1502, 1479, 1439, 1401, 1331, 1280, 1249, 1206, 1169, 1152, 1104, 1088, 1038, 1012, 963, 944, 892, 869, 850, 834, 822, 770.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,16-8,10 (m, 3H), 8,01 (d, $J = 6,97$, 1H), 7,88 (s, 1H), 7,54–7,52 (m, 4H), 7,06-6,95 (m, 4H), 3,69 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 189,6, 160,5, 154,8, 142,5, 137,5, 135,1, 132,6, 132,5, 130,7 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 128,2 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 128,1 (örtüşmüş 2C sinyalleri), 122,4, 122,2, 121,4 (örtüşen 2C sinyalleri), 120,4, 117,3, 115,1, 114,9, 109,1, 55,1. Tam kütle: 380,12. HRMS: m/z [M] hesaplanan. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ için: 380,40; bulunan [M+2H] 382,29.

4.1.3. Sentezlenen (6) bileşiğin spektral verilerinin toplanması

FT-IR (ATR Sistemi, cm^{-1}): 3176, 3040, 2938, 2912, 2838, 1762, 1726, 1642, 1576, 1564, 1466, 1445, 1414, 1385, 1348, 1329, 1246, 1218, 1203, 1145, 1057, 1022, 1008, 978, 943, 921, 882, 825, 776.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,04–7,98 (m, 5H), 7,88–7,78 (e, 5H), 7,73–7,68 (e, 10H), 7,61–7,55 (e, 5H), 7,53–7,49 (e, 15H), 7,38–7,33 (e, 8H), 7,14–7,09 (m, 4H), 3,86-3,70 (m, 12H). MALDI-TOF MS: m/z [M]⁺ hesaplanan. $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ için: 1586,99; bulunan [M + 2H]⁺ 1588,8.

4.1.4. Sentezlenen (7) bileşiğin spektral verilerinin toplanması

FT-IR (ATR Sistemi, cm^{-1}): 3064, 3037, 2918, 2845, 1706, 1648, 1580, 1562, 1518, 1508, 1461, 1439, 1404, 1327, 1256, 1227, 1211, 1164, 1112, 1089, 1052, 1029, 1015, 978, 950, 871, 773. MALDI-TOF MS: m/z [M]⁺ hesaplanan. $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$ için: 1580,55; bulunan [M + 2H]⁺ 1582,4.

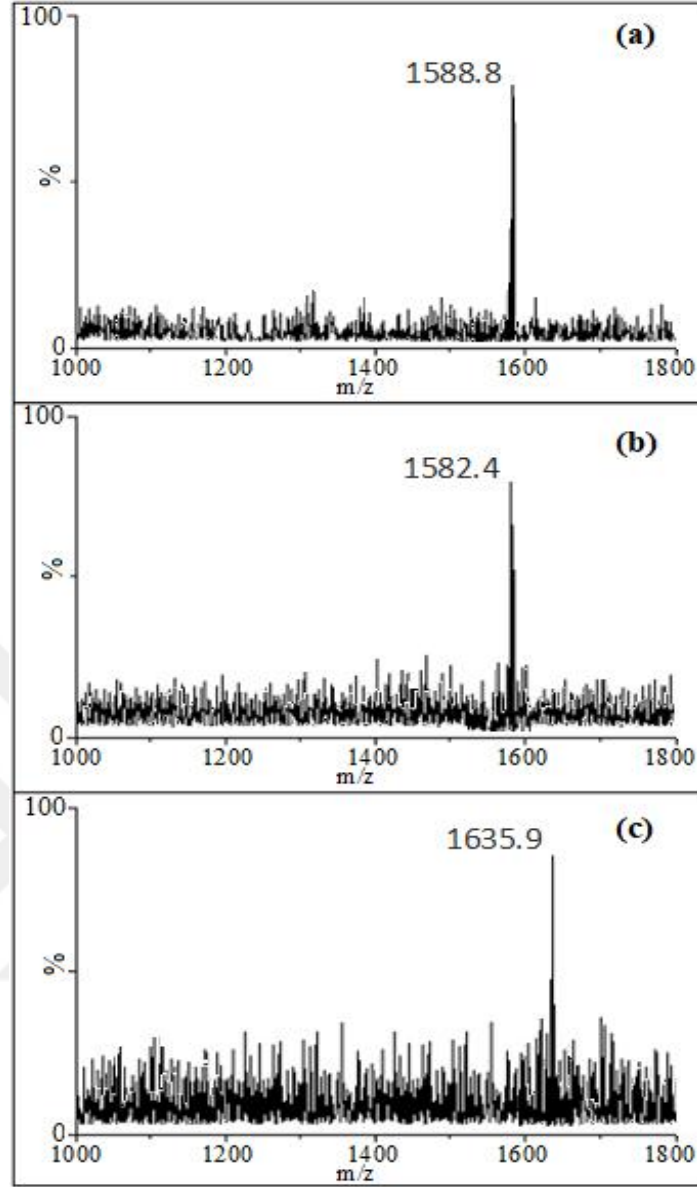
4.1.5. Sentezlenen (8) bileşiğin spektral verilerinin toplanması

FT-IR (ATR Sistemi, cm^{-1}): 3068, 2928, 1721, 1654, 1566, 1551, 1452, 1435, 1402, 1368, 1327, 1299, 1254, 1205, 1130, 1071, 1042, 1018, 987, 954, 936, 878, 854, 775.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,11–7,72 (m, 20H), 7,65–7,44 (m, 20H), 7,36–7,03 (m, 12H), 3,82-3,64 (m, 12H). MALDI-TOF MS: m/z [M]⁺ hesaplanan. $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cd}$ için: 1634,02; bulunan [M + 2H]⁺ 1635,9.

4.2. Yapı Açıklaması

Reaksiyon adımları için beklenen FT-IR spektrumları alındı. 1651 cm^{-1} 'deki bant, bileşik 5 için C=O karbonil bağlarının gerilme titreşimine atanabilir. Bu bant, Pc-6 için 1726 cm^{-1} 'e, Pc-7 için 1706 cm^{-1} 'e ve Pc-8 için 1721 cm^{-1} 'e kayar. 1605 cm^{-1} 'deki bant bileşik 5 için C=C bağlarının gerilme titreşimine atanabilir. Bu bant Pc-6 için 1642 cm^{-1} 'e, Pc-7 için 1648 cm^{-1} 'e ve Pc-8 için 1654 cm^{-1} 'e kayar. Kalkon türevi bileşik 5'in sentezindeki ikinci reaksiyon adımında, fenolik OH'ye atfedilen 3146 cm^{-1} 'deki bant kaybolmuştur. Ayrıca 2231 cm^{-1} 'de CN üçlü bağ titreşimi için çok güçlü karakteristik bant olan tek bant ortaya çıktı. Bu CN titreşim bandının ftalosiyaninlerin sentezinden sonra ortadan kalkması, tüm Mpc'lerin FT-IR spektrumunda monomer 5'in siklotetramerizasyonunun bir kanıtıdır. 2000 cm^{-1} 'in altındaki diğer bantlarda ise karakteristik bir değişiklik görülmemektedir. Pc-6 için 3176, 3040, 2938, 2912, 2838, 1762, 1726, 1642, 1576, 1564, 1466, 1445, 1414, 1385, 1348, 1329, 1246, 1218, 1203, 1145, 1057, 1022, 1008, 978, 943, 921, 882, 825, 776 cm^{-1} absorpsiyon bantları gözlenmektedir. Bu bantlar ftalosiyanin iskelet titreşimlerine atfedilebilir [39, 109]. Ayrıca Pc-7 3064 ile 773 cm^{-1} arasında, Pc-8 ise 3068 ile 775 cm^{-1} arasında çok benzer bantlar göstermektedir. Bileşik 3 ve 5'in ^1H NMR spektrumları, karakteristik aromatik yapı nedeniyle 7 ile 8,16 ppm arasında zirvelere sahiptir. Ek olarak bileşik 3, OH'ye atfedilen 10,07 ppm'lik bir zirveye sahiptir ve bu zirve, bileşik 5 sentezlendiğinde kaybolur. Bileşik 3'te 3,75 ppm'de görülen ve metil ile ilişkilendirilebilecek bant, bileşik 5'te 3,69 ppm'de varlığını sürdürdü. Bu değişiklikler bu sentezlerin başarılı olduğunu göstermektedir. Siklotetramerizasyon bileşik 5'i oluşturduğunda, ftalosiyanin yapısındaki kaynaşmış benzen halkaları, başlangıç ftalonitrillerine benzer şekilde üst alanda karakteristik proton sinyalleri verir. İstenen ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumları küçük kimyasal kayma farklılıklarındaki pikleri göstermektedir.



Şekil 4.3. (a) Pc-6 (b) Pc-7 ve (c) Pc-8'in kütle spektrumları.

Ftalosiyaninler, Pc-6, Pc-7 ve Pc-8'in kütle spektrumları da kaydedilmiş ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarında Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 için sırasıyla $m/z = 1588.8 [M+2H]^+$, $1582.4 [M+2H]^+$ ve $1635.9 [M+2H]^+$ moleküler iyon piklerinin varlığı hedeflenen ftalosiyeninleri göstermektedir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuç olarak, periferinde bir kalkon grubu taşıyan yeni Zn (çinko), Co(II) (kobalt(II)) ve Cd(II) (kadmiyum) ftalosiyanimler sentezlenmiş ayrıca karakterize edilmiştir. Sentez yolunda, kalkon grubu bileşiği 3 ilk olarak etanollü suda sentezlendi. Daha sonra bu kalkon grubu SNAr tipi yer değiştirme reaksiyonu ile 4-nitroftalonitrile bağlanmıştır. Doğrudan sentezlenen Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 ftalosiyanimlerinin sentezi, iyi bilinen Pc sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarını belirlemek için ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları kullanıldı. FT-IR , MALDI-TOF MS kullanılarak karakterize edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] G. Guney, S. Gorduk, Photophysical and photochemical studies on non-peripherally and peripherally Ga(III) chloro phthalocyanines in different solvents, *J. Organomet. Chem.* 999 (2023) 122813. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122813>
- [2] L. Hu, H. Han, Z. Xu, K. Song, F. Wang, Synthesis, photophysical, and photochemical properties of functional molecules based on a novel zinc(II) phthalocyanine-1,8-naphthalimide skeleton, *J. Mol. Struct.* 1291 (2023) 136007. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136007>
- [3] R. Zugle, C. Litwinski, T. Nyokong. Photophysical characterization of dysprosium, erbium and lutetium phthalocyanines tetrasubstituted with phenoxy groups at non-peripheral positions, *Polyhedron*, 30 - 9, (2011) 1612-1619. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.03.030>
- [4] A.M. Sevim, C. Ilgün, A. Gül, Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing, *Dyes Pigm.* 89 (2011) 162-168. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.10.008>
- [5] Güzel, N. Şaki, M. Akın, M. Nebioğlu, İ. Şişman, A. Erdoğan, M.B. Koçak, Zinc and chloroindium complexes of furan-2-ylmethoxy substituted phthalocyanines: Preparation and investigation of aggregation, singlet oxygen generation, antioxidant and antimicrobial properties, *Synth. Met.* 245 (2018) 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.08.018>.
- [6] A. Günsel, E. Güzel, A.T. Bilgiçli, İ. Şişman, M.N. Yarasir, Synthesis of non-peripheral thioanisole-substituted phthalocyanines: Photophysical, electrochemical, photovoltaic, and sensing properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 348 (2017) 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.040>
- [7] D. G. Solğun, M.S. Ağırtaş, Synthesis of novel an axially substituted silicon phthalocyanine and determination of its selectivity for Fe 3+, *J. Mol. Struct.* 1286 (2023) 135577. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135577>
- [8] M.S. Ağırtaş, D.G. Solğun, B. Savaş, T. Öztürk, Synthesis and Sensor Properties of Silicon Phthalocyanine Axially Substituted with Bis-(Prop-2-Ynyloxy) Groups and Polymeric Phthalocyanines Bearing PEG Substituent by “Click” Chemistry, *Polycycl Aromat Compd.* 43-4 (2022) 3278-3290. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2067195>
- [9] J.P. Mensing, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, Inkjet-printed sol-gel films containing metal phthalocyanines/porphyrins for opto-electronic nose applications, *Sens. Actuators B Chem.* 176 (2013) 428-436. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.053>

- [10] M. G. Martín, E.D. Arévalo, M.L.R. Méndez, J.A.S. Sáez, Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of the oxidation reaction of phenols found in wines at lutetium bisphthalocyanine electrodes, *Sens. Actuators B Chem.* 185 (2013) 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.115>.
- [11] K.B. Manjunatha, R. Dileep, G. Umesh, B.R. Bhat. Nonlinear optical and all-optical switching studies of novel ruthenium complex, *Opt. Laser Technol.* 52 (2013) 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.04.019>.
- [12] S. Gorduk, O. Avciata, U. Avciata, Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites, *Inorganica Chim. Acta.* 471 (2018) 137-147. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.004>.
- [13] L. Grządziel, M. Krzywiecki, Quantitative correlation between air induced changes of electronic parameters and morphological features of copper phthalocyanine thin film surfaces, *Mater. Chem. Phys.* 149-150 (2015) 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.008>.
- [14] G.K. Kantar, N. Baltaş, E. Menteşe, S. Şaşmaz, Microwave-assisted synthesis and investigation of xanthine oxidase inhibition of new phthalonitrile and phthalocyanines containing morpholino substituted 1,2,4-triazole-3-one, *J. Organomet. Chem.* 787 (2015) 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.jorganche.m.2015.03.033>.
- [15] R.A. Shoukat Ali, J. Keshavayya, A.S. Jagadisha, S.D. Umesha, K. N. Gujjar, S.A. Narasimha, D.G. Prasanna, E. Nagaraja, DC electrical conductivity studies of tetra 2-(furan-2-yl)-1,3,4-oxadiazole substituted metal (II) phthalocyanines, *Mater. Today: Proc.* 49-3 (2022) 644-649. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.163>.
- [16] A. Kumar, R.M. Prest, F. Herbst, O. Heintz, E. Lesniewska, M. Bouvet, Covalent grafting of aryls to modulate the electrical properties of phthalocyanine-based heterostructures: Application to ammonia sensing, *J. Chem. Eng.* 436 (2022) 135207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135207>.
- [17] A. Kumar, G. Zhang, W. Liu, X. Sun, Electrocatalysis and activity descriptors with metal phthalocyanines for energy conversion reactions, *J. Electroanal. Chem.* 922 (2022) 116799. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116799>.
- [18] S.A. Aal, D. Awadh, The effect of anchoring group on the performances of metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanine dye/titanium dioxide interface for dye-sensitized solar cells, *Surf. Interfaces*, 32 (2022) 102089. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102089>.
- [19] H. Sarioğulları, I.F. Sengul, A.G. Gürek, Comparative study on sensing and optical properties of carbazole linked novel zinc(II) and cobalt (II) phthalocyanines, *Polyhedron*, 227 (2022) 116139. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116139>.
- [20] S.Zhang, Z. Hu, J. Zhang, X. Jia, J. Jiang, Y. Chen, B. Lin, H. Jiang, B. Fang, N. Yuan, J. Ding, Interface engineering via phthalocyanine decoration of perovskite solar cells with high efficiency and stability, *J. Power Sources*, 438 (2019) 226987. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226987>.

- [21] M. Chaabene, B. Gassoumi, P. Mignon, R.B. Chaâbane, A.R. Allouche, New zinc phthalocyanine derivatives for nitrogen dioxide sensors: A theoretical optoelectronic investigation, *J. Mol. Graph.* 88 (2019) 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2019.01.008>.
- [22] A.L. Uğur, A. Erdoğan, A. Koca, U. Avcıata, Synthesis, spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free, manganese, , and cobalt phthalocyanines bearing peripherally octakis-[4-(thiophen-3-yl)-phenoxy] substituents *Polyhedron*, 29-18 (2010) 3310-3317. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.09.008>.
- [23] A.A. Ensafi, H.K. Maleh, Modified multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor for simultaneous determination of 6-thioguanine and folic acid using ferrocenedicarboxylic acid as a mediator, *J. Electroanal. Chem.* 640, 1-2 (2010) 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.01.010>.
- [24] H.N. Raval, D.S. Sutar, V.R. Rao, Copper(II) phthalocyanine based organic electronic devices for ionizing radiation dosimetry applications, *Org. Electron.* 14, 5 (2013) 1281-1290. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.02.026>.
- [25] H. Mizuseki, N. Igarashi, R.V. Belosludov, A.A. Farajian, Y. Kawazoe, Theoretical study of phthalocyanine–fullerene complex for a high efficiency photovoltaic device using ab initio electronic structure calculation, *Synth. Met.* 138, 1-2 (2003) 281-283. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01289-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01289-4).
- [26] Z. Şahin, R.M. Prest, F. Dumoulin, A. Kumar, Ü. İsci, M. Bouvet, Tuning of organic heterojunction conductivity by the substituents' electronic effects in phthalocyanines for ambipolar gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 332 (2021) 129505. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129505>.
- [27] E. Yabaş, E. Biçer, A. Altındal, Novel reduced graphene oxide/zinc phthalocyanine and reduced graphene oxide/cobalt phthalocyanine hybrids as high sensitivity room temperature volatile organic compound gas sensors, *J. Mol. Struct.* 1271 (2023) 134076. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134076>.
- [28] S. Gai, B. Wang, X. Wang, R. Zhang, S. Miao, Y. Wu, Ultrafast NH₃ gas sensor based on phthalocyanine-optimized non-covalent hybrid of carbon nanotubes with pyrrole, *Sens. Actuators B Chem.* 357 (2022) 131352. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131352>.
- [29] T. Miyata, S. Kawaguchi, M. Ishii, T. Minam, High sensitivity chlorine gas sensors using Cu–phthalocyanine thin films, *Thin Solid Films*, 425, 1-2, (2003) 255-259. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01129-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01129-X).
- [30] A.K. Sharma, A.K. Debnath, D.K. Aswal, A. Mahajan, Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 350 (2022) 130870. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130870>.
- [31] R. Adhikari, M. Lockhart, A. Shrestha, S. Curley, E. Hu, K.H. Shaughnessy, M.K. Bowman, M.G. Bakker, Impact of copper phthalocyanine structure on catalytic activity when incorporated into hierarchically porous carbon, *Mol. Catal.* 529 (2022) 112555. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112555>.

- [32] X. Zhao, Q. Zhang, X. Yang, J. Ye, C. Chen, C. Hu, Influence of central atoms on the catalytic effect of transition metal phthalocyanines in Li-S battery cathodes, *Mater. Lett.* 330 (2023) 133352. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133352>.
- [33] H. Karaca, N.Ç. Delibaş, S. Sağlam, H. Pişkin, S. Sezer, T. Hökelek, M. Teker, Metallophthalocyanines derived with phenyl sulfide by bridging triazole using click chemistry: Synthesis, Computational Study, Redox Chemistry and Catalytic Activity, *J. Mol. Struct.* 1236 (2021) 130225. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130225>.
- [34] G.G. Çelik, G. Tunç, F. Lafzi, N. Saracoglu, B.S. Arslan, M. Nebioğlu, İ. Şişman, A.G. Gürek, Influence of spacer and donor groups as tetraphenylethylene or triphenylamine in asymmetric zinc phthalocyanine dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 144 (2023) 114962. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114962>.
- [35] G.G. Köse, G.K. Karaoğlu, Y.E. Maden, A. Koca, Influence of 2-naphthoic acid anchoring groups to the photovoltaic performance of zinc phthalocyanine-based photosensitizers in dye-sensitized solar cell, *J. Electroanal. Chem.* 945 (2023) 117691. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117691>.
- [36] A.C. Yüzer, G. Kurtay, T. Ince, S. Yurtdaş, E. Harputlu, K. Ocakoglu, M. Güllü, C. Tozlu, M. Ince, Solution-processed small-molecule organic solar cells based on non-aggregated zinc phthalocyanine derivatives: A comparative experimental and theoretical study, *Mater Sci Semicond Process* 129 (2021) 105777. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105777>.
- [37] H. Karaca, B. Çayeğil, S. Sezer, Synthesis characterization and metal sensing applications of novel chalcone substituted phthalocyanines, *Synth. Met.* 215 (2016) 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.02.007>.
- [38] H. Karaca, Redox chemistry, spectroelectrochemistry and catalytic activity of novel synthesized phthalocyanines bearing four schiff bases on the periphery, *J. Organomet. Chem.* 822 (2016) 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.08.013>.
- [39] H. Karaca, S. Sezer, C. Tanyeli, Synthesis of l-prolinol substituted novel optically active phthalocyanines, *Dyes Pigm.* 90, 2 (2011) 100-105. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.12.003>.
- [40] M. Kınalı, S. Çol, C.Ç. Çoban, M. Türk, G. Aydın, M. Emirik, A. Baran, Chalcone-based dipolar cycloaddition of novel heteroaromatic compounds: Their anticancer examination, *J. Mol. Struct.* 1293 (2023) 136244. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136244>.
- [41] H.V. Chavan, S.D. Ganapure, N.N. Mali, P.S. Bhale, Synthesis, characterization and biological evaluation of N- substituted indolyl chalcones as anticancer, anti-inflammatory and antioxidant agents, *Mater. Today: Proc.* 73, 3 (2023) 396-402. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.264>.

- [42] I.F. de Farias, R.O. Gonçalves, M.D. de Freitas, F.L. da Silva, A.F. de Sousa, M.T.S. Trevisan, D. Lomonaco, F.J.Q. Monte, A.M. da Fonseca, T.L.G. de Lemos, Synthesis, characterization and molecular docking study of pyrazolines synthesized from chalcones: Antioxidant and acetylcholinesterase activities, *J. Mol. Struct.* 1291 (2023) 135961. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135961>.
- [43] A. Suyambulingam, S. Nair, K. Chellapandian, Synthesis, spectral characterization of novel chalcones based oxazines derivatives and screening of their antimicrobial and antioxidant activity, *J. Mol. Struct.* 1268 (2022) 133708. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133708>.
- [44] A. Siddiqa, A. Tajammal, A. Irfan, M. Azam, M.A. Munawar, R.S. Hardy, M.A.R. Basra, Synthesis, molecular docking, bio-evaluation and quantitative structure activity relationship of new chalcone derivatives as antioxidants, *J. Mol. Struct.* 1277 (2023) 134814. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134814>.
- [45] M. Yadav, K. Lal, A. Kumar, P. Singh, V.K. Vishvakarma, R. Chandra, Click reaction inspired synthesis, antimicrobial evaluation and in silico docking of some pyrrole-chalcone linked 1,2,3-triazole hybrids, *J. Mol. Struct.* 1273 (2023) 134321. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134321>.
- [46] J. Moreira, F. Durães, J.F. Silva, N. Szemerédi, D.I.S.P. Resende, E. Pinto, P.M. da Costa, M. Pinto, G. Spengler, H. Cidade, E. Sousa, New diarylpentanoids and chalcones as potential antimicrobial adjuvants, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 67 (2022) 128743. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2022.128743>.
- [47] M. Musthafa T.N., K. Snigdha, A.M. Asiri, T.R. Sobahi, M. Asad, Green synthesis of chromonyl chalcone and pyrazoline as potential antimicrobial agents – DFT, molecular docking and antimicrobial studies, *J. Mol. Struct.* 1271 (2023) 133993. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133993>.
- [48] S. Burmaoglu, E.A. Kazancioglu, M.Z. Kazancioglu, M.A. Alagoz, A. Dogen, O. Algul, Synthesis, In Vitro Biological Evaluation, and Molecular Docking Studies of Novel Biphenyl Chalcone Derivatives as Antimicrobial Agents, *Polycycl. Aromat. Compd.* 42, 9 (2022) 5948-5961. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1962925>.
- [49] D. Ušjak, B. Ivković, D.D. Božić, L. Bošković, M. Milenković, Antimicrobial activity of novel chalcones and modulation of virulence factors in hospital strains of *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Microb. Pathog.* 131 (2019) 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.04.015>.
- [50] X. Xu, J. Wang, B. Yan, Y. Leng, Z. Chen, G. Pan, C. Xiang, Y. Teng, Synthesis, in vitro cytotoxicity evaluation and mechanism of 5' monosubstituted chalcone derivatives as antitumor agents, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 85 (2023) 129239. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2023.129239>.

- [51] M.M. Amin, G.El-D.A. Abuo-Rahma, M.Sh.A. Shaykoon, A.A. Marzouk, M.A.S. Abourehab, R.E. Saraya, M.Badr, A.M. Sayed, E.A.M. Beshr, Design, synthesis, cytotoxic activities, and molecular docking of chalcone hybrids bearing 8-hydroxyquinoline moiety with dual tubulin/EGFR kinase inhibition, *Bioorg. Chem.* 134 (2023) 106444. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2023.106444>.
- [52] A. Beytur, Ç. Tekin, E. Çalışkan, S. Tekin, K. Koran, A.O. Görgülü, S. Sandal, Hexa-substituted cyclotriphosphazene derivatives containing hetero-ring chalcones: Synthesis, in vitro cytotoxic activity and their DNA damage determination, *Bioorg. Chem.* 127 (2022) 105997. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2022.105997>.
- [53] S. Koldas, I. Demirtas, D. Mutlu, M.N. Atalar, H. Ünver, Ş. Arslan, New cytotoxic chalcone derivatives from *Astragalus ponticus* Pall., *Nat. Prod. Res.* 36, 18 (2022) 4666-4674. <https://doi.org/10.1080/14786419.2021.2012771>.
- [54] L. Devi, G. Sharma, R. Kant, S.K. Shukla, N. Rastogi, Regioselective synthesis of functionalized pyrazole-chalcones via a base mediated reaction of diazo compounds with pyrylium salts, *Org. Biomol. Chem.* 19, 18 (2021) 4132-4136. <https://doi.org/10.1039/d1ob00274k>.
- [55] S. Farooq, Z. Ngaini, One-pot and two-pot methods for chalcone derived pyrimidines synthesis and applications, *J. Heterocycl. Chem.* 58, 6 (2021) 1209-1224. <https://doi.org/10.1002/jhet.4226>.
- [56] N. Deshmukh, A. Shinde, An efficient, ultrasound induced ring closure of hydroxy chalcone in 2-ethoxy ethanol as an green reaction medium and study of antimicrobial potential, *Chem. Data Collect.* 31 (2021) 100606. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100606>.
- [57] C.F.S. Guazelli, V. Fattori, C.R. Ferraz, S.M. Borghi, R. Casagrande, M.M. Baracat, W.A. Verri Jr. Antioxidant and anti-inflammatory effects of hesperidin methyl chalcone in experimental ulcerative colitis, *Chem. Biol. Interact.* 333 (2021) 109315. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2020.109315>.
- [58] S.C. Carr, M.A. Torres, J.S. Morris, P.J. Facchini, K.K.S. Ng, Structural studies of codeinone reductase reveal novel insights into aldo-keto reductase function in benzyloquinoline alkaloid biosynthesis, *J Biol Chem*, 297, 4 (2021) 101211. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.101211>.
- [59] H.L. Qin, Z.W. Zhang, L. Ravindar, K.P. Rakesh, Antibacterial activities with the structure-activity relationship of coumarin derivatives, *Eur. J. Med. Chem.* 207 (2020) 112832. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112832>.
- [60] D. Das, Lemon juice mediated efficient and eco-friendly organic transformations, *Tetrahedron Lett.* 61, 36 (2020) 152298. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152298>.
- [61] K. Trush, P.P. Balang, Biosynthesis and role of isoflavonoids in legumes under different environmental conditions, *Plant Stress*, 8 (2023) 100153. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2023.100153>.
- [62] J. Ma, J. Zhang, Z. Shen, Two unusual isoflavonoids from *Campylotropis hirtella* – A new biosynthesis route of flavonoids, *Tetrahedron Lett.* 58, 15 (2017) 1462-1466. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.02.080>.

- [63] A. Murugesan, R.M. Gengan, R. Rajamanikandan, M. Ilanchelian, C.H. Lin, One-pot synthesis of Claisen–Schmidt reaction through (E)-chalcone derivatives: Spectral studies in human serum albumin protein binding and molecular docking investigation, *Synth. Commun.* 47, 20 (2017) 1884-1904. <https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1355466>.
- [64] A. Murugesan, R.M. Gengan, C.H. Lin, Efficient synthesis of ethyl–piperaziny quinoliny-(E)-chalcone derivatives via Claisen–Schmidt reaction by using TiO₂-BPTETSA catalyst, *J. Taiwan Inst. Chem.* 80 (2017) 852-866. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.014>.
- [65] M.N. Arshad, Al-A.M. Al-Dies, A.M. Asiri, M. Khalid, A.S. Birinji, K.A. Al-Amry, A.A.C. Braga, Synthesis, crystal structures, spectroscopic and nonlinear optical properties of chalcone derivatives: A combined experimental and theoretical study, *J. Mol. Struct.* 1141 (2017) 142-156. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.090>.
- [66] D. Ergüntürk, M.B. Gürdere, Y. Budak, M. Ceylan, Synthesis, characterization, and investigations of antimicrobial activity of 6,6-dimethyl-3-aryl-3',4',6,7-tetrahydro-1'H,3H-spiro[benzofuran-2,2'-naphthalene]-1',4(5H)-dione, *Synth. Commun.* 47, 16 (2017) 1501-1506. <https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1334918>.
- [67] N. Ndebele, T. Nyokong, Electrocatalytic behaviour of chalcone substituted Co, Cu, Mn and Ni phthalocyanines towards the detection of nitrite, *J. Electroanal. Chem.* 926 (2022) 116951. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116951>.
- [68] G. Sarkı, H. Kantekin, H. Yalazan, N. Kahriman, Z. Biyiklioglu, V. Serdaroğlu, Synthesis, characterization and electrochemical studies of metal-free and metallophthalocyanines containing two different chalcone units substituted on peripherally positions, *J. Mol. Struct.* 1196, 15 (2019) 592-603. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.123>.
- [69] Y.I. Openda, B. Babu, T. Nyokong, Novel cationic-chalcone phthalocyanines for photodynamic therapy eradication of *S. aureus* and *E. coli* bacterial biofilms and MCF-7 breast cancer, *Photodiagnosis Photodyn Ther.* 38 (2022) 102863. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102863>.
- [70] T. Arslan, Design, synthesis of novel peripherally tetra-chalcone substituted phthalocyanines and their inhibitory effects on acetylcholinesterase and carbonic anhydrases (hCA I and II), *J. Organomet. Chem.* 951, 15 (2021) 122021. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122021>.
- [71] X.F. Zhang, Y. Lin, W. Guo, J. Zhu, Spectroscopic insights on imidazole substituted phthalocyanine photosensitizers: Fluorescence properties, triplet state and singlet oxygen generation, *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 133 (2014) 752-758. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.063>.
- [72] H. Karaca, S. Kazancı, The metal sensing applications of chalcones: The synthesis, characterization and theoretical calculations, *J. Mol. Struct.* 1248 (2022) 131454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131454>.
- [73] A. Baran, S. Çol, E. Karakılıç, F. Özen, Photophysical, photochemical and DNA binding studies of prepared (phthalocyanines, *Polyhedron* (2020) 114205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114205>.

- [74] Moser, F.H., 1983. The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20.
- [75] Soppok, R., 1979. Ullmans Enzyclopädia der technischen Chemie, *Urban & Schwarzenberg, München, Bd. 18*, pp. 501.
- [76] Linstead, R.P., 1934. *Phthalocyanines, J.Chem.Soc.*, pp. 1016-1031.
- [77] Diesbach, H., Von der Weid, E., 1927. Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids, *Helv. Chim. Acta.*, 10, pp. 886.
- [78] Selçukoğlu, M., 2005. *Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyanimler*, [Yüksek Lisans] Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [79] Arslanoğlu, Y., 2004. *Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyanimlerin sentezi*, [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80] Koçak, M.B., Gül, A., Dinçer, H., Şener M.K., 2004. Periferel Dendritik Süstitüentler İçeren Ftalosiyanimler, İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi.
- [81] Ficken, G. E., Linstead, R. P., Stephen, E., Whalley, M., 1958. Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course, *J. Chem. Soc.*, 3879-3886.
- [82] Ficken, G. E., Linstead, R. P., 1952. Conjugated macrocycles, XXIII. Tetracyclohexenotetrazaporphin, *J. Chem. Soc.*, 4846.
- [83] Ekrem, K., *Yeni Tip Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, [Yüksek Lisans] Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2014
- [84] Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., 1980. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, 10, 1277-1280.
- [85] Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press
- [86] Cihan, A., Okur, A. D., Gul, A., Bekaroğlu, O., 2000. Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 45(1), 9-14.
- [87] Lehn, J.M., Rees, C.W., 1985. *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Özlem GÜVEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2013,Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
- Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bilim Dalı, Anorganik Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2013 yılında Sakarya Üniversitesinde Formasyon Eğitimi aldım.
- 2017 yılından beri Ferrero Fındık Şirketinde Kimyager olarak çalışmaktayım