

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

**TİYOKALKON İLE SÜBSTİTÜE EDİLMİŞ METALLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Meryem KARACA**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Hüseyin KARACA**

**Eylül 2018**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOKALKON İLE SÜBSTİTÜE EDİLMİŞ METALLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


**Meryem KARACA**


**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**

Bu tez 11.09.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
**Doç.Dr.  
Esra ALTINTIĞ  
Jüri Başkanı**

  
**Dr.Öğr.Üyesi  
Hüseyin KARACA  
Üye**

  
**Doç.Dr.  
Mustafa CAN  
Üye**

## **BEYAN**

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

Meryem KARACA

10.09.2018

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr.Öğr.Üyesi Hüseyin KARACA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY .....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanimler.....	3
2.1.1. Ftalosiyanimlerin tarihi ve yapısı .....	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.3. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri .....	7
2.4. Ftalosiyanimlerin Adlanadılması .....	7
2.5. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	8
2.5.1. Metalli ftalosiyanimlerin sentezleri.....	9
2.5.2. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezlenmesi .....	9
2.6. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri .....	10
2.6.1. NMR spektroskopisi.....	10
2.6.2. UV- Visible spektroskopisi .....	11
2.6.3. Kütle spektroskopisi.....	12
2.7. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları .....	13
2.7.1. Boya ve tekstil.....	13

2.7.2. Katalizör .....	14
2.7.3. Sensörler.....	14
2.7.4. Optik ve veri depolama .....	15
2.7.5. Elektrokromik görüntüleme .....	15
2.7.6. Medikal uygulamalar .....	17
2.8. Kalkonlar.....	18
2.8.1. Basit kalkonlar .....	19
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL KISIM.....	20
3.1. Genel.....	20
3.2. Spektroskopi .....	20
3.3. Sentez.....	20
3.3.1. (E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one, 3 .	20
3.3.2. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) ftalonitril,5 .....	21
3.3.3. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Süstitüe Çinko Ftalosiyenin (ZnPc)Sentezi, Pc-6.....	22
3.3.4. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Süstitüe Kobalt Fitalosiyenin Sentezi, Pc-7.....	23
3.3.5. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Süstitüe Nikel Fitalosiyenin Sentezi, Pc-8.....	23
BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	24
4.1. Tartışma ve Sonuç.....	24
4.1.1. Sentez .....	24
4.1.2. Yapı aydınlatma.....	26
4.1.3. UV-Vis absorpsiyon spektrumu .....	27
4.2. Sonuç.....	29

KAYNAKLAR.....	30
EKLER.....	36
ÖZGEÇMİŞ .....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
CaH <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidrür
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
DMAE	: 2-dimetilaminoethanol
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero dimetil sülfoksit
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektrofotometre
MPc	: Metalli ftalosiyenin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyenin
TLC	: Thin layer chromatography ( ince tabaka kromatografisi)
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın yapısı .....	4
Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanın yapısı.....	4
Şekil 2.3. a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanın .....	5
Şekil 2.4. Ftalosiyanın şematik olarak adlandırılması .....	8
Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemlerinin gösterimi.....	9
Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemlerinin gösterimi .....	10
Şekil 2.7. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-Vis absorpsiyon pikleri.....	12
Şekil 2.8. Bakır ftalosiyanın pigmentleri.....	13
Şekil 2.9. Lutesyum bis(oktakisalkil) ftalosiyanın kompleksi .....	16
Şekil 2.10. Kalkonların flavona dönüşümü .....	18
Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy)ftalonitril 5 sentezi ve hedef ftalosiyoninin yapı iskeleti .....	25
Şekil 4.2. Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 Ftalosiyanın sentezi.....	26
Şekil 4.3. Pc-6 ve Pc-8'e ait 3 ve 5 bileşiklerinin genişletilmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	27
Şekil 4.4. Pc-6 Çinko ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu .....	28
Şekil 4.5. Pc-7 Kobalt(II) ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu ...	28
Şekil 4.6. Pc-8 Nikel ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu .....	29

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalkon, metal fitalosiyenin, UV-Visible, elektrokimya, siklik voltamogram

Periferal pozisyonlar için metalli fitalosiyaninlere bağı olarak kullanmak için Kalkon,(E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one, sentezlendi. Bu yüzden değışik metalli fitalosiyaninler dizayn edildi ve sentezlendi. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR veUV-Visible spektroskopik teknikler kullanarak tüm moleküllerin karakterize edildi. Tiyokalkon ile periferal konumlardan türevlendirilerek sentezlenmiş çinko, kobalt(II) ve Nikel(II) ftalosiyaninler diklorometan, kloroform, etilasetat ve THF gibi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde iyi çözünmektedirler.

# **NOVEL THIO-CHALCONE SUBSTITUTED METALLOPHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REDOX BEHAVIOUR**

## **SUMMARY**

Keywords: Chalcone, Metallophthalocyanine, UV-Visible, electrochemistry, cyclic voltammogram

The chalcone, (E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one, was synthesized and then used as attached to metallophthalocyanines on the four of the peripheral positions. So novel metallophthalocyanines (M = Zn, Co and Ni) were designed and synthesized. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and UV-Vis spectroscopy techniques were utilized to characterization of all molecules. Synthesized zinc, cobalt (II) and nickel (II) phthalocyanines by being derivatized from thichalcones on their peripheral sites are well soluble in commonly used organic solvents such as dichloromethane, chloroform, ethylacetate and THF.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Günümüzde temel bilimin, uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durduğu konulardan biri ftalosiyanınlardır. Bir tetraizoindol türevi olan ftalosiyanınlar, çeşitli koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla dikkat çekmektedir [1-5].

Ftalosiyanınlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda potansiyel kullanımları hakkında bilgiler vermektedir. Kimyasal sensör uygulamalarında hassas elementler, elektrokromik display cihazlar, tıp alanındaki çeşitli uygulamalarda ve kanserli hücrelerin fotodinamik terapi tedavileri, optiksel bilgisayarda okuma/ yazma disklerinde, bilgi depolama sistemleri uygulamaları, yakıt hücrelerinde elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltaiik hücre elementleri, lazer boyaları, kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve moleküler metaller ve iletken polimerleri içermektedir. Ftalosiyanınlar teorik kimyacılar ve spektroskopistler için son derece önem arz eden ilgi alanları sağlamaktadır. Bunun sebebi ise, yüksek simetri yapıları, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu göstermeleridir [6].

Son zamanlarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektronik özellik, vs. gibi değişik özellik ve yapılarının yapılan analizler sonucunda tespit edilmesi ftalosiyanınlara farklı uygulama alanlarının kapısının açılmasını sağlamıştır. Değişik uygulama alanları için periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılması ihtiyaç duyulan fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacağı düşünülmektedir. Makrohalkalı gruplardan başka metal iyonlarını da bağlanabilecek donör gruplarını taşıyanlar özellikle bu yüzden yararlıdır.

Ftalosiyenin metal komplekslerinin özellikleri, ftalosiyenin halkasına bağlı süstitüentlere ve merkez metal iyona bağlanan ligantlara göre son derece kuvvetli bir şekilde değişip, bu kadar geniş bir kullanım alanı bulmasında halka merkezindeki metal atomu ve halkaya bağlı olan süstitüentlerin özellikleri etkilidir [7-8]. Farklı merkez atomu ve/veya süstitüe gruplar içeren ftalosiyeninler endüstriyel talepler doğrultusunda sentezlenerek gerekli incelemeler yapılmaktadır [9-10].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyanimler

#### 2.1.1. Ftalosiyanimlerin tarihi ve yapısı

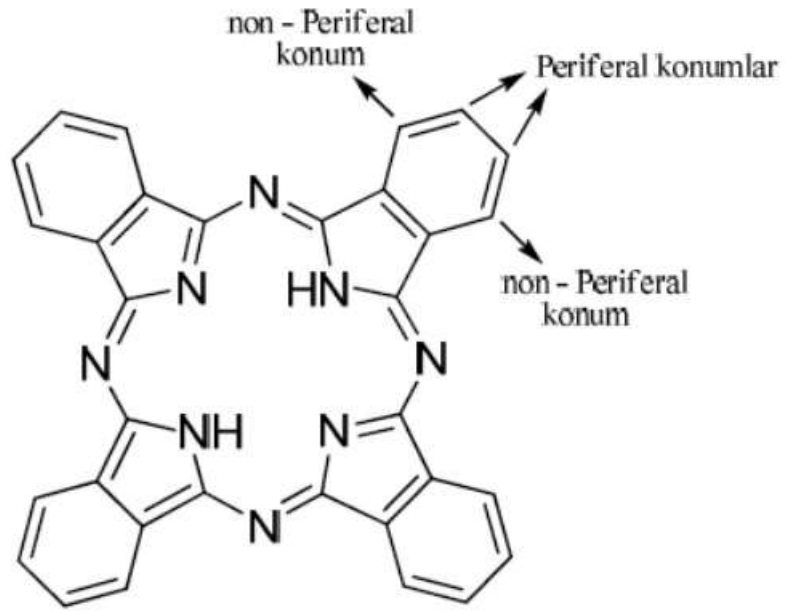
“Ftalosiyanim” (Pc) ismi ilk defa 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanimler ile bunlara ait türevlerinden bir araya gelen organik bileşikler kategorisini tanımlamak için kullanılmıştır. “Ftalosiyanim” kelimesi, Yunanca “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin karşılıklarından türetilmiştir [11].

Ftalosiyanimler, 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşikler olmasının yanı sıra yüksek konjugasyonlu 18  $\pi$  elektron dizilimine sahiplerdir. İlk defa Braun ve Tcherniac tarafından çalışmalar esnasında siyanobenzamid sentezinde yan ürün şeklinde ortaya çıkmıştır. Diesbach ve Van Der Weid ise, 1907 yılında bakır ftalosiyanimi sentezlemeyi başarmıştır. Bakır ftalosiyanim, o-bromobenzenin bakır siyanürle yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Fakat yapısı aydınlatılamamıştır [12]. Ftalosiyanimlerin yapısı ilk kez Linstead ve arkadaşları ile birlikte 1933 yılında aydınlatılabilmektedir [4]. Daha sonra ise Robertson çıkan sonuçları X- ışınları difraksiyon analizleriyle desteklemiştir.

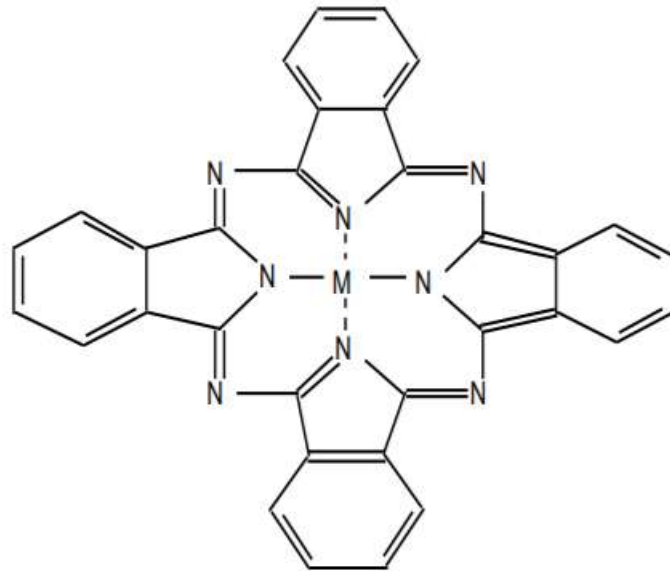
Kimyasal ve termik kararlılığa sahip olan ftalosiyanimler, havada 400-500 °C’ ye kadar bozunmazlar. Metalli bileşiklerinin çoğu ise 900 °C ‘nin altında bozunmaz.

Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olup sadece kuvvetli yükseltgeyicilerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ya da ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.  $(4n+2)$  kuralına uyan makrosiklik halkadaki  $18\pi$  elektron

sistemi 400-700 nm arasında UV spektrumunda şiddetli absorpsiyon gösterir. Bozunmadan süblimleşip kolaylıkla kristallendiği için oldukça saf ürünler elde edilir [13].

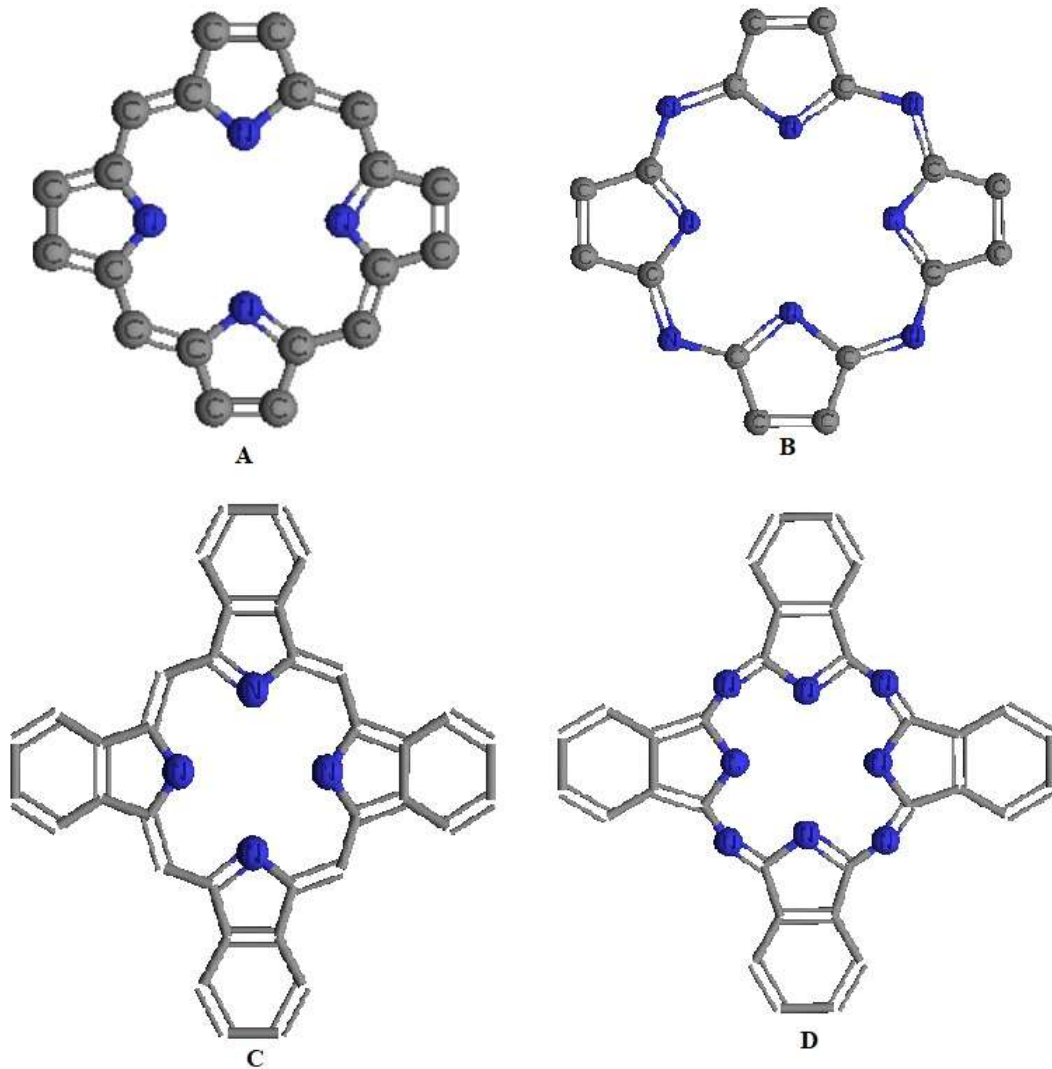


Şekil 2.1. Ftalosiyanın yapısı



Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanın yapısı

Ftalosiyanimler yapı karakteri olarak porfirinlere benzerler. Dört pirol biriminin metil karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile porfirin yapısı oluşur. Dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir araya gelmesi ile de ftalosiyanimin molekülleri meydana gelir. Periferel benzo grupları  $18-\pi$  elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon ile daha iyi sonuçlar vermektedir. Ftalosiyanimin ve porfirin yapılarındaki farklılık ise dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [14]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmiştir. Ftalosiyanimleri aynı zamanda dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırmak mümkündür (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanim



Azonitrojenler ftalosiyenin yapısına katılırlar ve porfirinlere kıyasla, moleküle ısı ve oksidasyona karşı önemli derecede dayanıklılık katarlar. Buna karşılık  $\pi$ -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artarken, aynı zamanda molekülün su ve çeşitli organik çözücüler içindeki çözünürlüğü azalmaktadır [1].

Robertson' un metallsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalımsalar  $H_2Pc$  molekülünün düzlemsel ve  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermiştir [12]. Metallsiz Ftalosiyenindeki 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerle karşılaştırıldığında daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde oluşturulan köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarında yer alan azalmalar nedeniyle merkezdeki koordinasyon boşluğu porfirinlere göre daha küçük olmasına sebep olmaktadır [14].

Ftalosiyeninler, yeşil yapraklı bitki pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yapı olarak yakın benzerliği bulunur.

## 2.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Yüksek termal kimyasal kararlılığı ve keskin bir renge sahip olması ftalosiyenin bileşiklerinin önemli özelliklerindedir. Ftalosiyeninlerin rengi kimyasal kristal yapısına göre farklılık gösterir. Yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla bakır ftalosiyenin renginin maviden yeşile kayması buna bir örnektir.

Bozunmaya uğramadan süblimleşip kolaylıkla kristallenmeleri sonucunda çok saf ürünler elde edilebilir. Yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin grubu ile yapı olarak benzerlik gösterirler. Ftalosiyenin molekülünün periferel konumlarına çeşitli grupların bağlanması ve makro halkanın koordinasyon boşluğuna farklı metallerin eklenmesiyle bileşiğe çeşitli özellikler kazandırılmaktadır [15].

### 2.3. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını yapılarındaki dört benzen halkası üzerinde oluşturabilirler. Ftalosiyenin molekülü etrafında bulunan 16 pozisyonun her biri aynı derecede süstitüsyona uygundur. Ftalosiyeninler  $\pi$  elektronları bakımından oldukça zengindirler. Bu moleküller 16 atom ve  $18\pi$ -elektronuna sahip olduklarından dolayı Hückel Kuralı'na göre aromatik yapıdadırlar.

Ftalosiyeninler elde edilirken başlangıç maddeleri olarak aromatik o-dikarboksilli asit veya bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması gerekirken, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunması gerekmektedir.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri incelendiğinde merkez atomlarının rol etkisinin fazla olduğu gözlenmektedir.

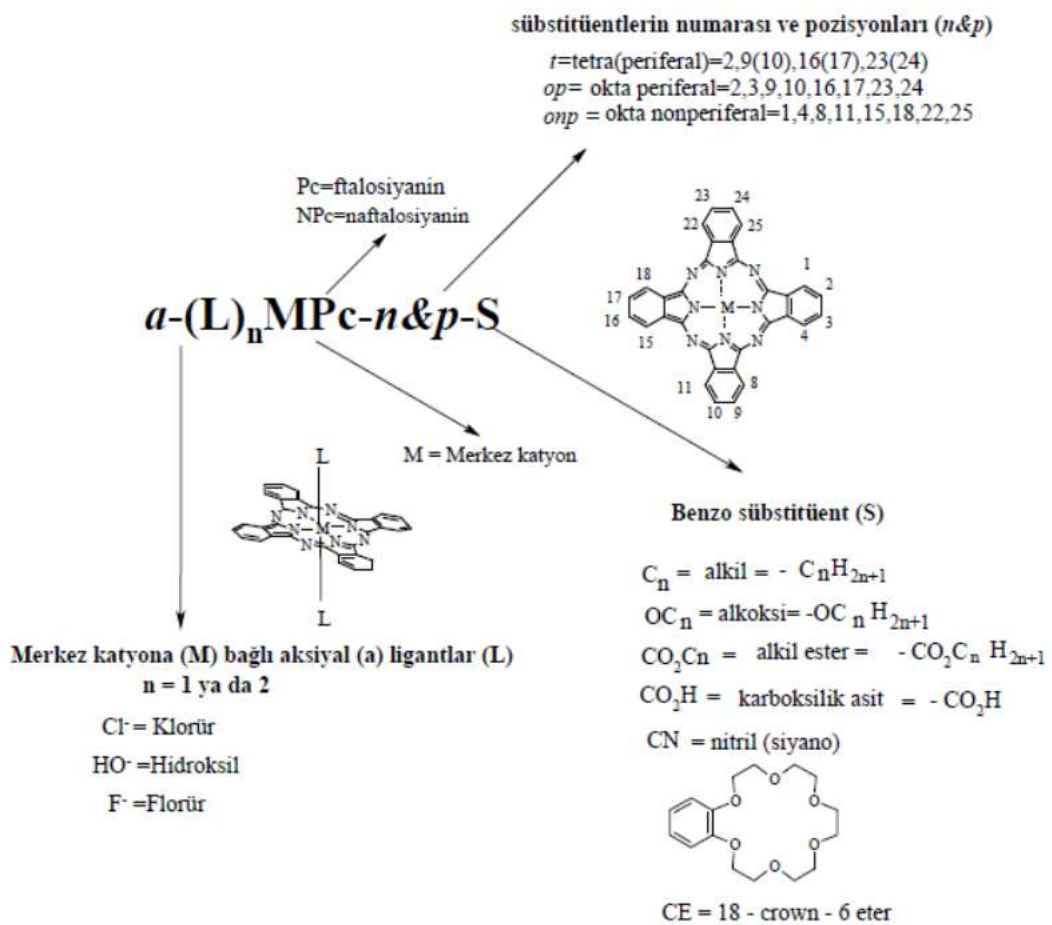
Metal içeren ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Genel olarak elektrovalent ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metallere sahiptirler ve organik çözücüler içinde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyona sokularak metal iyonu ayrılır ve metal içermeyen ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent ftalosiyeninlere kıyasla daha kararlıdır. Metal ile ftalosiyeninler arasındaki bağın çok kuvvetli olması, ayrıca tüm molekülün aromatik karakter taşımasından dolayı  $\text{HNO}_3$  dışında anorganik asitlerle reaksiyonlarında bir değişiklik görülmez [16].

### 2.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “dihidrojen ftalosiyenin” ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) ya da yalnız ftalosiyenin ( $\text{Pc}$ ) olarak isimlendirilirler. Metal içeren ftalosiyeninlerde ( $\text{MPc}$ ) bulunan katyon ftalosiyenininden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“ $\text{ZnPc}$ ” gibi). Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.4.’ de görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon

için on altı konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak isimlendirilir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksel ligand “a” kısaltılmış adlandırmada iyondan önce gösterilir. Örneğin; bir ftalosiyanın türevidir olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınatosilikon(IV)dihidroksit “a (HO)<sub>2</sub>SiPc-op-OC<sub>12</sub>” şeklinde kısaltma yapılır [17].



Şekil 2.4. Ftalosiyanın şematik olarak adlandırılması

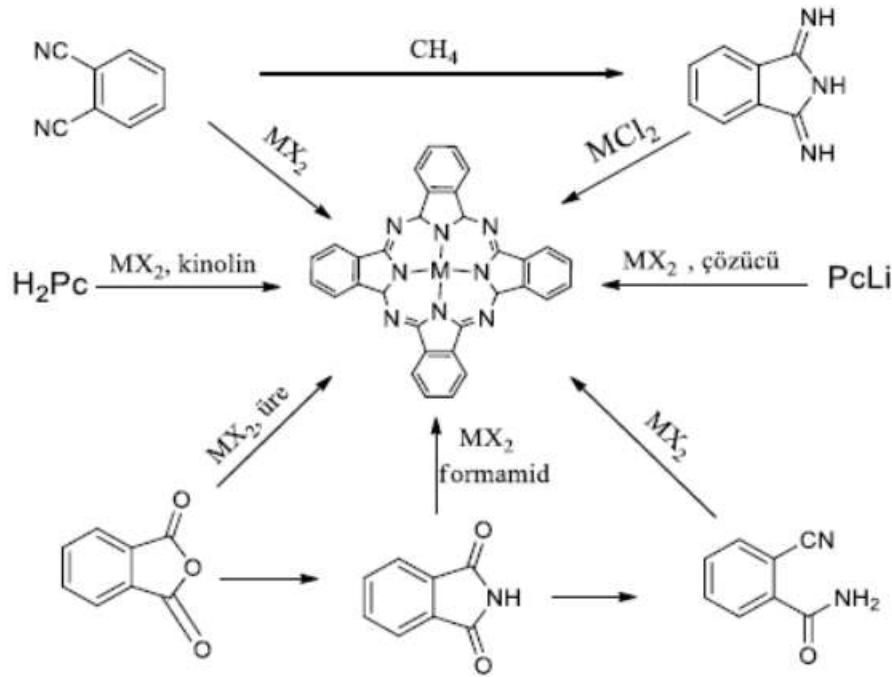
## 2.5. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın sentezlenmesi sırasında yapılacak ilk iş fonksiyonel grubu belirlemektir. Daha sonra seçilmiş olan fonksiyonel grup ftalonitril ile substitue

edilmelidir. Son olarak substitue ftalonitril tetramerizasyon metodu kullanılarak simetrik ftalosiyanimler elde edilir [18].

### 2.5.1. Metalli ftalosiyanimlerin sentezleri

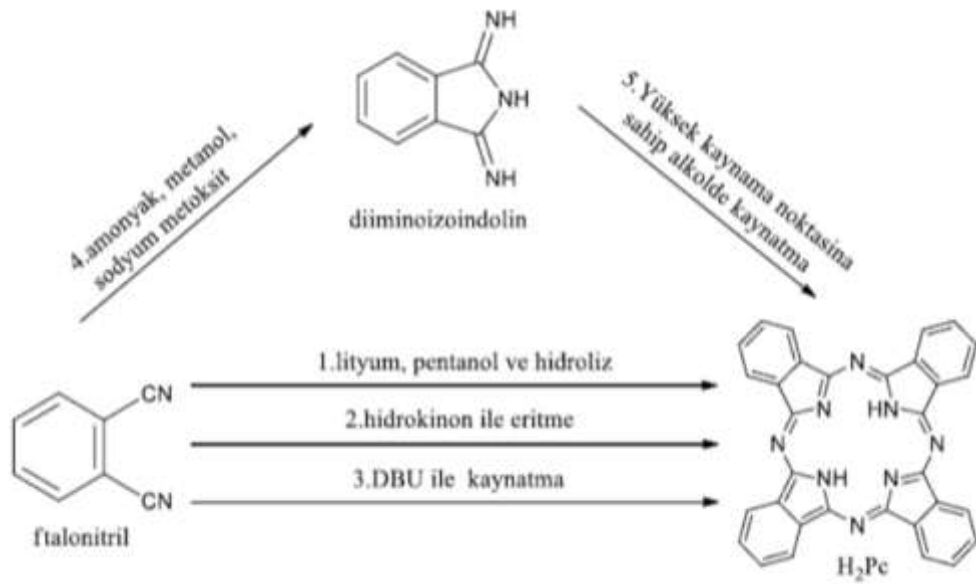
Metalli ftalosiyanimlerin bilinen birkaç sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan birisi metal tuzları kullanılarak yapılan sentez işlemidir, diğeri ise ftalik anhidrit ve ftalimidin metal tuzları ve azot kaynağı yardımı ile sentezlenmesi işlemidir. Ayrıca,  $H_2Pc$ 'nin yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde metal tuzları yardımıyla sentezlenmesidir (Şekil 2.5.) [19].



Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanimlerin sentez yöntemlerinin gösterimi

### 2.5.2. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezlenmesi

Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezlerinde genellikle çıkış bileşiği 1,2- disiyanobenzen (ftalonitril) dir. Ftalonitrillerin siklotetramerleşmesi sonucu çözücü ortamında veya çözücüsüz ortamda sentezler gerçekleştirilmektedir. Metalsiz ftalosiyanimler sentezlenirken alkali veya toprak alkali metaller kullanılmaktadır (Şekil 2.6.) [19].



Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemlerinin gösterimi

## 2.6. Ftalosiyenin Spektroskopik Özellikleri

Organik yapıli bileşiklerin yapı aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, FT-IR, Ultraviolet Spektroskopi, ve NMR gibi klasik spektroskopik yöntemler ftalosiyenin karakterizasyonlarını belirlemede de kullanılır.

### 2.6.1. NMR spektroskopisi

Ftalosiyenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, makrosiklik  $\pi$  sistemi sebebiyle geniş diamanyetik halka kayması gösterdiğini literatürler bize söylemektedir. Düşük alanda ftalosiyenlere ait aromatik protonların sinyalleri ortaya çıkmaktadır. Yüksek alana doğru gittikçe bağlı ligandların protonları büyük bir kayma göstermektedir. Bu kayma makrosiklik protonlarının pozisyonlarına ve uzaklıklarına bağlıdır.

Farklı süstitüentler ve aksel konumlara bağlanan ligantlar içeren metalli ftalosiyenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu daha da karmaşıklaşır. Manyetik alan sinyalleri ftalosiyenin yapısındaki süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre düşük alana ya da yüksek alana kayma eğilimi gösterirler. Elektron verici gruplar genel olarak

sinyalleri düşük alana kaydırırlar, elektron çekici guruplar ise kuvvetli alana kaydırırlar.

Metal içermeyen ftalosiyanimlere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında, halkada yer alan NH protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik vermesi ftalosiyanim halkasının aromatik yapısının bir kanıtıdır [20].

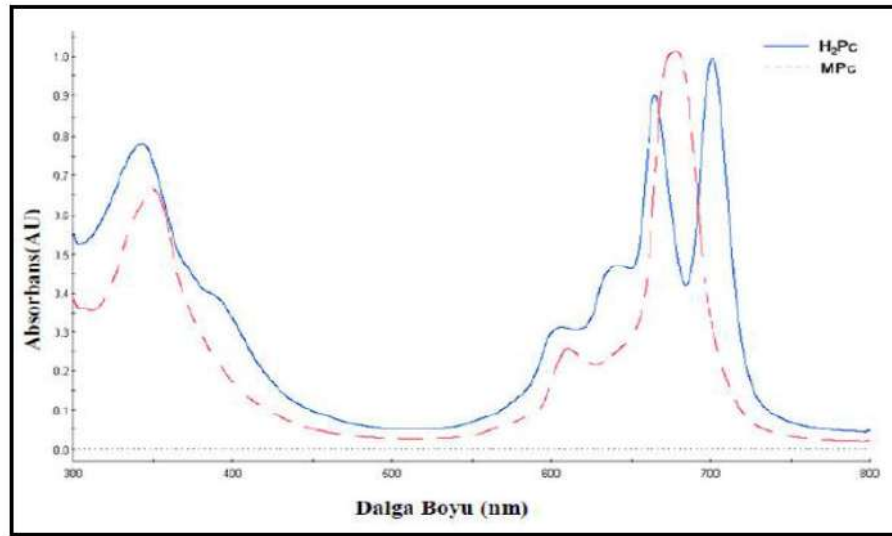
### 2.6.2. UV- Visible spektroskopisi

Elektron bakımından zengin olan ve düzlemsel aromatik 18  $\pi$ -elektronuna sahip ftalosiyanimler, UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [22]. Bunlar;

- a) 720 nm ile 500 nm arasında Q bantları
- b) 420 nm ile 320 nm arasında B veya Soret bantları
- c) 330 nm ile 285 nm arasında N bantları
- d) 270 nm ile 230 nm arasında L bantları'dır.

Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere ftalosiyanim bileşiklerinin çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içermektedirler.

Molekülün simetrik yapısı Q bandının şeklini belirleme konusunda etkilidir. Ftalosiyanim halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirine eşdeğer olduğu için, metalli ftalosiyanimler  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir ve HOMO LUMO geçişine denk gelen tek bir Q bandı verir. Metal içermeyen ftalosiyanimlerde ise ftalosiyanim halkası içinde bulunan NH azot atomları molekülün simetrisinde değişme meydana getirirler ve molekülün simetrisi  $D_{2h}$  olur. Bu nedenle molekülün LUMO orbitalinde bozulmalar meydana gelir ve birisinin şiddeti diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki oluşur (Şekil 2.7.). Bu karakteristik piklerden yola çıkılarak ftalosiyanim bileşiğinin oluşup oluşmadığı kontrol edilebilir veya ftalosiyanim bileşiğinde metal olup olmadığı anlaşılabilir.



Şekil 2.7. Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis absorpsiyon pikleri

Ftalosiyaninlere ait UV-Vis spektrumlarında önem arz bir diğer karakteristik bant Soret (B bandı) bandıdır. Soret bandı 300 nm civarında görülür ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir.

### 2.6.3. Kütle spektroskopisi

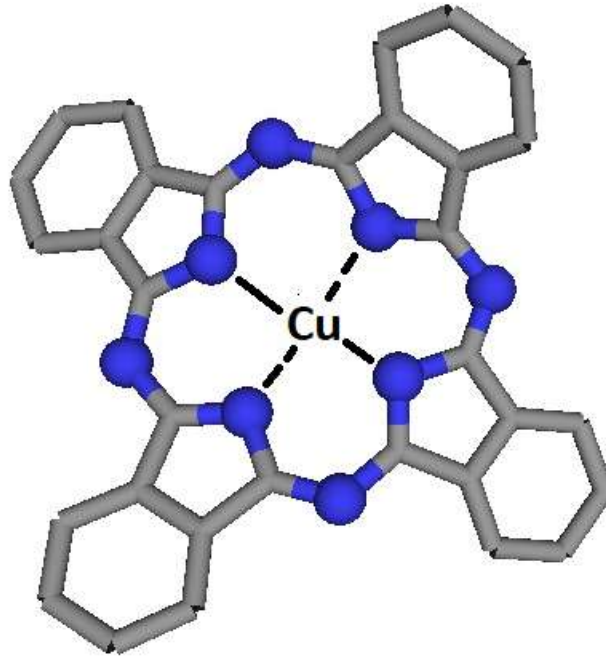
Ftalosiyaninlerin kütle spektrumları incelenerek, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanmaları hakkında fikirler elde edinilebilir. Genellikle metal içeren ftalosiyaninlerin spektrumlarına bakıldığında  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{+2}$  molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Bakır [Cu(II)], Çinko [Zn(II)], Kobalt [Co(II)], Demir [Fe(II)], Lantan [La(II)], Platin [Pt(II)] ve Nikel [Ni(II)] olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyanin molekülünün parçalarına ayrılması asıl işlem değildir. Eğer metal Mangan [M=Mn(II)] olursa parçalanma söz konusudur ve  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{+2}$  iyonlarının stabil olmadığı da görülebilir. Bundan hariç birkaç trivalent metal Galyum [M=Ga(III)], Alüminyum [Al(III)] komplekslerinin kütle spektrumlarında stabil moleküler iyonlar gözlenmektedir.

Bunlar ftalosiyanin komplekslerinin stabilitelerinin bağlı olduğu metale göre değiştiğini göstermektedir [21].

## 2.7. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

### 2.7.1. Boya ve tekstil

Endüstriyel renklendirici olarak ftalosiyenler oldukça tercih edilir. Renk vericiler, iki gruba ayrılır. Bunlar boyalar ve pigmentlerdir ve aralarında temel bir fark vardır. Organik renk verici olarak bilinen boyalar su veya diğer çözücülerde çözünebilirler. Pigmentler ise, çözünmeyen organik veya inorganik renk vericilerdir. Ftalosiyenlerin kullanıldığı sınıflar arasında ikinci derece önem arz eden renklendiricilerdir ve bakır ftalosiyenin en çok tercih edilen renklendiricidir [23].



Şekil 2.8. Bakırftalosiyenin pigmentleri

Ftalosiyenlerin ticari önemi üç temel faktöre bağlıdır:

- Maviden yeşile doğru uzanan berrak renklere sahip olabilmeleri,
- Kararlı kimyasal yapıda bulunmaları,
- Işığa karşı mükemmel dayanıklılıklarıdır.

Ftalosiyenler eşsiz özelliklere sahiptirler Bu özellikler göz önüne alındığında diğer renklendiricilerde bu özelliklerin hepsini bir arada bulmak zordur. Klorofil ve



hemoglobin özelliklerine bakıldığında ışıkla, ısıyla bozunurlar. Ayrıca ılımlı koşullarda bile kimyasallarla ve doğal boyalarla karşılaştırıldıklarında da kolaylıkla bozunabilmektedirler. Ftalosiyoninler çok pahalıdır. Buna rağmen, renk koyulukları ve özellikle dayanıklı olmaları maliyetlerini azalttığı için tercih edilirler.

### **2.7.2. Katalizör**

Katalizörler, hem endüstriyel önemleri hem de kimya bilimine katkıları sağlamaktadır. Bu sebeple katalizörlere kimya sektöründeki önemli araştırma alanlarında yer verilmektedir. Kimya ve petrol rafineri işlemlerinin yaklaşık %90'ında kullanılırlar. Genel anlamıyla homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilirler. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkin olarak bilinirler. Fakat dönüşüm işlemlerinin sonunda kolaylıkla ortamdan alınabildikleri için endüstriyel işlemlerde daha çok tercih edilirler [24].

Katalizörlerden geçiş metalleri içerenlerin çoğu makro halkalı metal bileşikleridir. Ftalosiyoninlerden özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunduranlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizledikleri bilinmektedir. Metal içeren ftalosiyoninler, katı fazda olduğu zaman heterojen işlemlerde katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümü kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır [24].

### **2.7.3. Sensörler**

Sensör uygulamalarında en ilgi çekici malzemeler ftalosiyoninlerdir. Ftalosiyoninlere ait elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebiliyor olmasından dolayı sensör uygulamaları için oldukça kullanışlıdır. En büyük avantaj ise ftalosiyonin üzerindeki değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi olmasıdır. Elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak ftalosiyoninler kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra ftalosiyoninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı oldukları bilinmektedir.

Ftalosiyenin molekülünün kimyasal özelliklerini merkezinde bulunan metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar etkileyebilmektedir. Bununla birlikte pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyenin molekülü sentezlenebilir. Farklı özellikler barındıran ftalosiyenin moleküllerinin sentezlenebiliyor olması, hassas malzemeler için test yapılan bileşik sayısının da artmasını sağlar.

#### **2.7.4. Optik ve veri depolama**

Optik veri depolama, optik tekniklerle bilgilerin toplanıp depolandıktan sonra geri çağrılması işlemidir. Bilgiler disklerin ve bantların manyetik alanlarında depolanırlar. Son zamanlarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunluğa sahip optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişmeler arasındadır. Manganez, kobalt, kurşun gibi metal içeren birçok ftalosiyenin türevi lazer veri depolama disklerinde kullanılmaktadır.

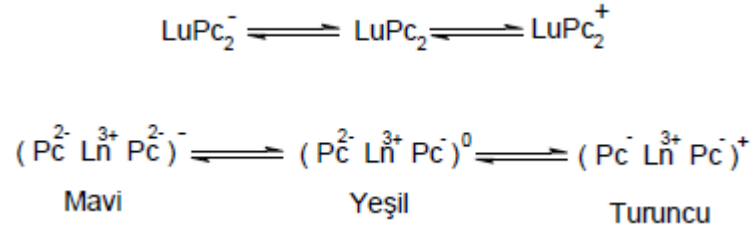
#### **2.7.5. Elektrokromik görüntüleme**

Bir malzemenin rengini değiştirmek için elektrik alanı uygulanan çift yönlü işlemler için kullanılan yöntem elektrokromizm denir.

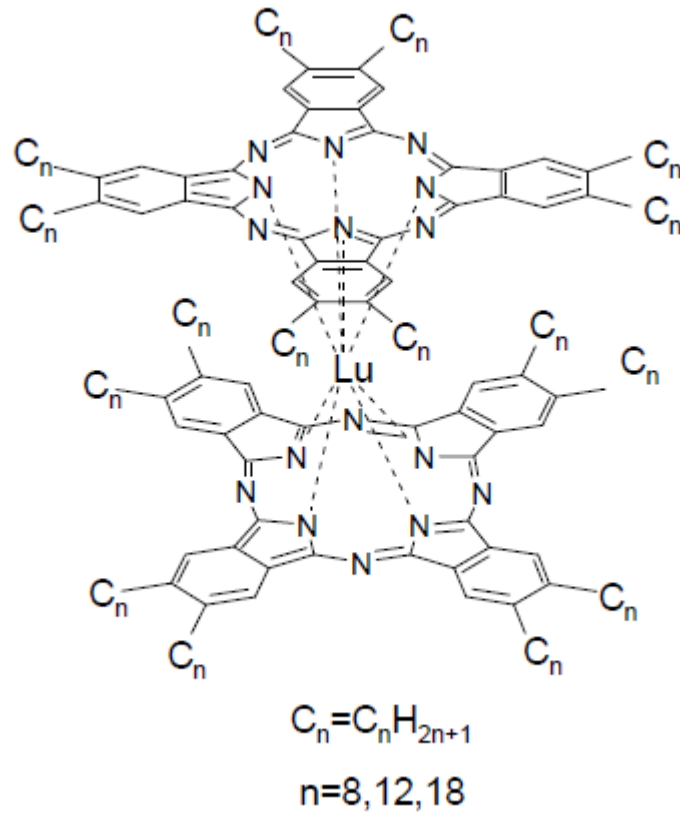
Elektrokromik maddeler elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı renkler sergilerler. Nadir toprak metal türevli ftalosiyenler elektrokromik özellik gösterir [25] ve bu malzemeler pencereden geçen ışığın ve ısının kontrolünde, otomobil üretim sektöründe aynaların renginin otomatik olarak değişiminde ve görüntü panolarında kullanılır.

Bisftalosiyenin bileşiklerinin katı film yüzeylerinde elektrokimyasal olarak ortaya çıkan çok renkli değişimlerinin ilk tanımı 1970 yılında Moskalev ve Kirin tarafından yapılan çalışmada görülmüştür. 0.1 M'lık KCl çözeltisi içerisinde, potansiyel gerilimin doymuş kalomelelektroda göre -0.9 - +0.9 V arasında değişmesi ile saydam ve yarı iletken kalay oksit üzerindeki lutesyum diftalosiyenin maviden yeşile ve tarçın rengine dönüşümü gözlemlenmiştir. Birçok absorpsiyon spektrumları

Neodyum, europium ve itriyumdiftalosiyeninleri için incelendiğinde de benzer sonuçlar kaydedilmiştir [26].



1994 yılında Komatsu ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyantürevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada, lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın türevinin diklorometan içerisindeki çözeltisi iki cam elektro darasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak incelenmiştir (Şekil 2.9.) [27].



Şekil 2.9. Lutesyum bis(oktakisalkil) ftalosiyanın kompleksi

Elektrokromizm, özellikle sandviç tipli diftalosiyeninler arasında yoğun olarak görülür. İletkenliği düşük olan maddelerde renk değişimlerinin gözlenmesi daha zordur. Elektrokromizme dayalı pek çok kimyasal çalışmalar çözünürlüğü arttırmak için değişik süstitüe gruplar içeren ftalosiyeninlerin çözeltilerinde de yapılmıştır. Çözünürlüğü artırıcı gruplar, sülfonik asit, tersiyer butil, dodesil gibi gruplardır. Süstitüe ftalosiyeninler (çok büyük gruplar içerseler bile) çözücüsüz ortamda bile elektrokromizm özelliği gösterirler. Bu tip ftalosiyeninler arasında tersiyer butil, propoksi grupları, siyano grupları, oktametil gruplarıve dodesiloktametil grupları içeren lantanid ftalosiyeninleri önemli bir yer tutmaktadır [28].

### 2.7.6. Medikal uygulamalar

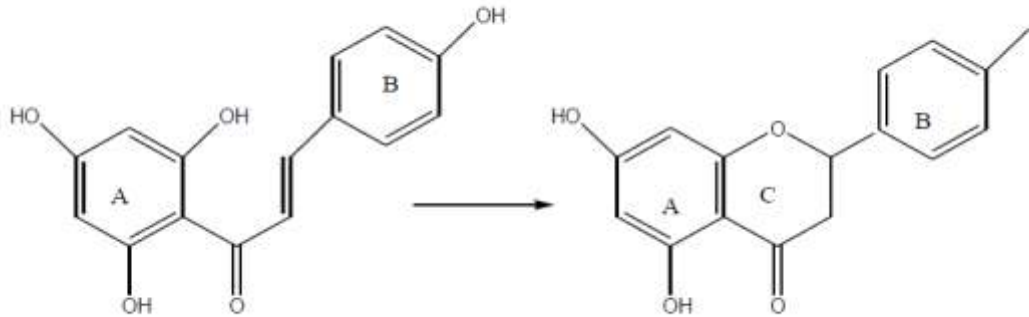
Bakır ftalosiyenin sülfirik asidin baryum ve sodyum tuzları, in ve vivo olarak çeşitli dokuları boyamada kullanılmaktadır. Bunlar pratik açıdan protozoa, nematodlar, krustajnlardır. Tavşanlara, sıçanlara ve kobaylara uzun süreyle günlük dozlarda verildiklerinde toksik değildirler.

Ftalosiyenin boyaları, öldürücü mikroorganizmaları boyamak için kullanılmaktadır ve bunlar, spesifik olarak, kolin içeren lipitleri boyarlar. Fosfolipitleri boyamak için kullanılabilirler ve lipidozların tespitinde uygulanabilirler. Kobalt ftalosiyenin, hidrojen peroksit ve / veya izonikotinoil hidrazidi (INII) etkisiz hale getirmek için bir antagonist olarak kullanılmaktadır ki, böylece INII ile tedavi edilen hastalardan alınan tüberküloz bakterisinin kültürü yapılabilir.

Metalik bakırdan hazırlanan tetrasülfonatlı bakır ftalosiyenin, deneysel olarak farelerin beyinlerinde geliştirilen yararlanmalarda röntgen ışınlarının odaksal alımını sağlamıştır. Sülfolanmış ftalosiyenininin 100 mg/kg'a kadar olan dozları, maddenin saf olmadığı bilinerek tavşan, kedi, köpek, fare ve kobaylara verilmiştir. Biyolojik yarılanma ömrü, Cu'ın 12,8 saatlik ömrünü aşmasına rağmen, iki gün sonra enjekte edilen radyoaktivitenin sadece %6'sı yaralı dokularda kalmıştır. İdrar yolları ana atılım yoludur [29].

## 2.8. Kalkonlar

Hem doğal hem de sentetik olarak elde edilebilen kalkonlar, flavonoid ailesine üye bileşikler olup geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptirler [30]. Flavonoidler doğada bitkilerin bünyelerinde (yaprak, meyve, tohum, çiçek ve dallarında) bol miktarda bulunan ve biyolojik olarak aktivite gösterdikleri belirlenen bileşiklerdir. Kalkon türevleri flavonoidlerin heterosiklik C halkasına sahip olmayan üyelerinden biridir. Flavonoidlerin temel yapısındaki propan zinciri üzerinde  $\alpha,\beta$ - doymamış karbonil gurubunun bulunması yeni bir çift bağ ve keton gurubunun yer alması ile kalkonlar oluşur. Bu durumda 1,3-diaril-2-propen-1-on yapısı içeren bütün bileşiklere kalkon diyebiliriz.



Şekil 2.10. Kalkonların flavona dönüşümü

Kalkon türevleri UV ışınını çok iyi geçirmelerinden ve iyi kristallenme özelliklerinden dolayı farkedilmişlerdir. Yapısında kalkon grubu içeren polimerler UV ışınlarına maruz kaldığı zaman çapraz bağlı polimerlere dönüşürler ve bu polimerler negatif fotorezist malzemeler olarak kullanılırlar. Ayrıca kalkon gruplu fonksiyonel polimerler iyi bir çözünürlüğe, film oluşturma yeteneğine, yüksek fotoduyarlılığa, fotokrosslink olduktan sonra çözücülere karşı dirence ve termal kararlılığa sahiptir [31].

Kalkon ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı hem organik hem de tıp alanında büyük ölçüde ilgi çekmektedir. Doğal ya da sentetik

bileşiklerden kalkon halkası içerenler görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktivite sahiptirler. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliği gösterirler. Bu özellikleri ile geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılırlar.

Kalkonlar 1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeletine farklı süstitüentlerin bağlanmasından dolayı birkaç gruba ayrılırlar.

### **2.8.1. Basit kalkonlar**

1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeleti içeren kalkon türevleri basit kalkonlar olarak adlandırılır. Bitki aleminde yaygın olarak bilinirler. Basit kalkonların A ve B ya da her iki halkada çeşitli süstitüentler (-OH, OCH<sub>3</sub>) içeren çok sayıda türevleri bilinmektedir [32].

Basit kalkonlar birkaç gruba ayrılırlar. Bunlar yapılarındaki A halkasındaki O-süstitüentlerin (hidroksil ve/veya metoksil gruplarının) pozisyonuna bağlı olarak aşağıdaki gruplara ayrılırlar.

- a) A halkası mono-O-süstitüye kalkonlar,
- b) A halkası rezorsinol tipi O-süstitüye (2',4'-dioksi) kalkonlar,
- c) A halkası floroglusinol tipi O-süstitüye (2',4',6'-trioksi) kalkonlar.

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM**

### **3.1. Genel**

Bütün deneysel çalışmalar 150 °C ısıtılan ve daha sonra inert azot atmosferi altında soğutulan önceden kurutulmuş bir camda gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan tüm solventler, kurutucu maddeler ile kurutuldu: DMSO (CaH<sub>2</sub>), DMAE (CaH<sub>2</sub>), DMF (CaH<sub>2</sub>). Bütün kimyasallar ticari tedarikçilerden satın alındı ve daha fazla arıtılmadan kullanıldı.

### **3.2. Spektroskopi**

VARIAN Infinity Plus 300 MHz NMR spektrometre cihazında CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> içinde <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu kaydedildi. Kimyasal kaymalar iç standartlarına uygun olarak CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'ya göre ppm olarak ifade edildi (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR için sırasıyla  $\delta$  7,26 ve 77,0). Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometre cihazı ile infrared spektrumu kaydedildi. Shimadzu UV 2600 model spektrofotometre cihazında UV- visible spektroskopisi ölçüldü.

### **3.3. Sentez**

#### **3.3.1. (E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one, 3**

40 mL %10 luk KOH çözeltisi ve 80 mL etanol yuvarlak tabanlı balon içinde karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiye 41 mmol 4-hidroksibenzaldehit (5 g) eklendi ve 15 dakika karıştırmaya devam edildi. 43 mmol 1-(thiophen-2-yl)ethanone 2 (5,42 g) karışan çözeltiye eklendi. Karıştırma oda sıcaklığında 24 saat azot atmosferi altında

gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımını nötralize etmek için seyreltik sulu HCl çözeltisi eklendi. Katı sinterlenmiş hunide süzüldü, etanol içinde rekristalize edildi.

FT-IR (ATR System,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3216, 3076, 3025, 1667, 1640, 1609, 1590, 1555, 1509, 1414, 1379, 1356, 1344, 1315, 1284, 1229, 1216, 1170, 1109, 1080, 1065, 1043, 989, 977, 931, 907, 890, 860, 831, 812, 749, 735, 711, 682, 660, 642.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,11 (s, 1H), 8,27 (d,  $J=2,84$ , 1H), 8,03 (d,  $J=4,59,1\text{H}$ ), 7,74 (d,  $J=8,15$ , 2H), 7,66 (s, 2H), 7,32-7,29 (m, 1H), 6,84 (d,  $J=8,19$ , 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  193,7, 181,7, 160,9, 146,6, 144,3, 133,7, 131,8 (çakışık 2C sinyallaeri), 129,5, 119,0, 116,5, (çakışık 2C sinyalleri), 110,0.

Kütle:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  için hesaplanan 230,28

### 3.3.2. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) ftalonitril,5

5,34 mmol **3** (924 mg) ve 5,34 mmol 4-nitroftalonitril (1,23 g) , 11 mL DMSO bir balon içinde çözdürüldü ve azot atmosferi altında karıştırdı. 11 mmol (1,52 g) potasyum karbonat eklendikten sonra 24 saat karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon TLC ile izlendi. 100 mL soğuk su reaksiyon balonunun içinde döküldü. Meydana gelen sarı renkli katı madde, sinterli huni yardımıyla süzüldü. Katı diklormetan(DMC) içinde çözüldü ve  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Daha sonra etilasetat: heksan ile kolon yapıldı (1,195 g, 83,6% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 2229, 1647, 1588, 1561, 1518, 1502, 1486, 1418, 1362, 1350, 1337, 1286, 1251, 1231, 1213, 1173, 1158, 1109, 1091, 1079, 1059, 1044, 1013, 978, 953, 904, 872, 867, 834, 818, 753, 744, 730, 715, 702, 683, 661, 646, 629.



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,89-7,82 (m, 2H), 7,79-7,70 (m, 4H), 7,41 (d,  $J=15,56,1\text{H}$ ), 7,35-7,26 (m, 2H), 7,23-7,19 (m, 1H), 7,13 (d,  $J=8,41,2\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  181,9, 161,2, 155,6, 145,5, 142,4 (overlapped 2C signals), 135,8, 134,5, 133,0, 132,2, 131,0 (çakışık 2C sinyalleri), 128,6, 122,5, 122,2, 122,1, 121,1 (çakışık 2C sinyalleri), 118,1, 115,4, 109,8.

Kütle:  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  için hesaplanan 356,40

### 3.3.3. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Süstitüe Çinko Ftalosiyanın (ZnPc)Sentezi, Pc-6

5 (1,12 mmol, 400 mg) 12 mL (1:2 oranında DMAE/DMF) solvent karışımı içinde çözülür. 0,28 mmol çinko asetat dihidrat karıştırılmakta bu karışıma eklendi, 24 saat azot atmosferi altında reflüks edildi. TLC kontrolünden sonra, çökelti elde etmek için reaksiyon karışımına 200 ml metanol : su (1:1) karışımı döküldü. Elde edilen koyu yeşil çökelti sinterlenmiş huni ile filtre edildi, hekzan ile yıkandı. (270 mg, 16,2% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 1766, 1712, 1647, 1589, 1504, 1473, 1412, 1361, 1316, 1260, 1230, 1166, 1083, 1061, 1044, 1010, 976, 945, 890, 826, 721, 659.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,38-8,27 (m, 5H), 8,17-8,11 (m, 2H), 8,08-7,96 (m, 10H), 7,92-7,82 (m, 7H), 7,81-7,75 (m, 4H), 7,53-7,46 (m, 3H), 7,44-7,37 (m, 4H), 7,35-7,20 (m, 15H), 7,17-7,13 (m, 2H).

Kütle:  $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$  için hesaplanan 1488,18

### 3.3.4. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Sübstitüe Kobalt Fitalosiyenin Sentezi, Pc-7

1,12 mmol **5** (400 mg) 12 mL (1:2 oranında DMAE/DMF) solvent karışımı içinde çözülür. 0,28 mmol kobalt(II) asetat tetrahidrat (69,9 mg) karıştırılmakta bu karışıma eklendi, 24 saat azot atmosferi altında refluks edildi. TLC kontrolünden sonra, çökelti elde etmek için reaksiyon karışımına 200 mL metanol : su (1:1) karışımı döküldü. Elde edilen koyu yeşil çökelti sinterlenmiş huni ile filtre edildi, aetonitril ile yıkandı. (330 mg, 19,9% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064,1714, 1647, 1589, 1502, 1466, 1410, 1353, 1327, 1261, 1228, 1164, 1115, 1093, 1057, 974, 956, 871, 822, 731, 718, 659.

Kütle:  $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Co}$  için hesaplanan 1483,18

### 3.3.5. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) Sübstitüe Nikel Fitalosiyenin Sentezi, Pc-8

0,93 mmol **5** (330 mg) 9 mL (1:2 oranında DMAE/DMF) solvent karışımı içinde çözülür. 0,23 mmol nikel(II) klorid heksahidrat (55 mg) karıştırılmakta bu karışıma eklendi, 24 saat azot atmosferi altında refluks edildi. TLC kontrolünden sonra, çökelti elde etmek için reaksiyon karışımına 200 ml metanol : su (1:1) karışımı döküldü. Elde edilen koyu yeşil çökelti sinterlenmiş huni ile filtre edildi, aetonitril ile yıkandı. (322 mg, 23,5% kimyasal verim).

FT-IR (ATR System,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 1716, 1648, 1590, 1503, 1469, 1412, 1353, 1325, 1228, 1164, 1082, 1058, 1013, 974, 885, 855, 823, 719, 660.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,40-8,23 (m, 6H), 8,14-7,86 (m, 16H), 7,84-7,65 (m, 10H), 7,44-7,08 (m, 20H).

Kütle:  $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Ni}$  için hesaplanan 1482,18

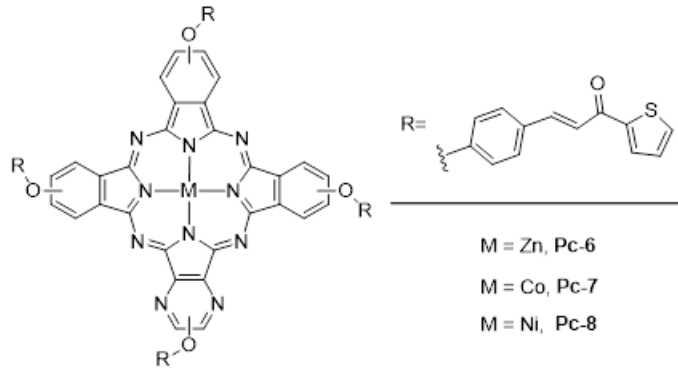
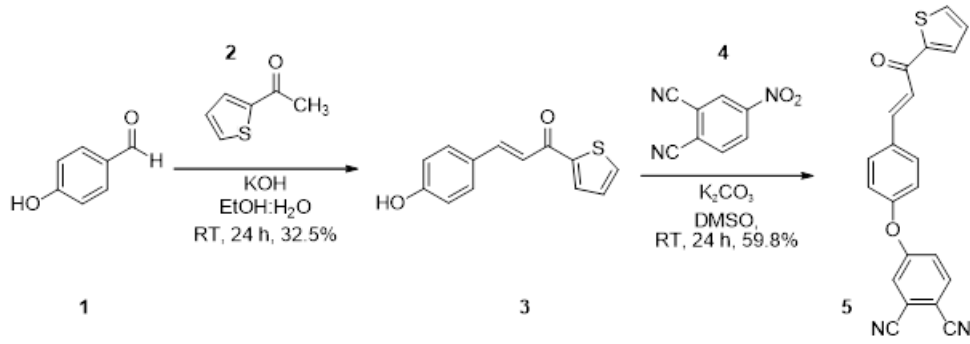
## BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 4.1. Tartışma ve Sonuç

#### 4.1.1. Sentez

Yeni metal ftalosiyeninler (Pc-6 M=Zn, Pc-7 M=Co, Pc-8 M=Ni) (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy) phthalonitrile 5 siklotetramerizasyon ile hazırlandı.  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  inert azot atmosferi altında  $160^\circ C$  DMAE/DMF (1:2) çözelti içinde Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ftalosiyeninlerin periferel veya periferel olmayan pozisyonlarının anorganik ortam veya suda çözünmesi ve bir araya gelmesi için, korumak ve türetmek için süstitüent yapıların kullanabilceğini literatür gösterir [34-53]. Bu araştıma da, 4-hidroksibenzaldehit ve 1-(thiophen-2-yl)ethanone su ve etanol ile karıştırılarak süstitüent yapılı yeni kalkonlar **3** sentezledik, KOH gibi sert alkali ortamda 25.9% kimyasal verim verdi. Daha sonra kalkon **3** ve 4-nitroftalonitril **4** arasındaki SNAr tipi süstitüsyon reaksiyonundan yeni ftalonitril türevli kalkon, **5**, elde edildi. Kolon yapmaya gerek kalmadan, rekristelizasyon saflaştırma için yeterli oldu, kimyasal verimi %83,6 olarak bulundu. (Şekil 4.1.) Türetilmiş ftalosiyeninlerden sentezlenerek ve karakterize edilerek yani kalkonlar keşfedildi.

Kalkonlar iri yapılı süstitüent<sup>+20,21</sup> ile birlikte, biyolojik aktiviteye ve bir de metal algılama kapasitesine sahipler. Çözünürlük, yeni sentezlenen ftalosiyenler diklormetan, kloroform, etil asetat, THF gibi muhtelif çözücüler içinde görünür özellikleri en fazladır.

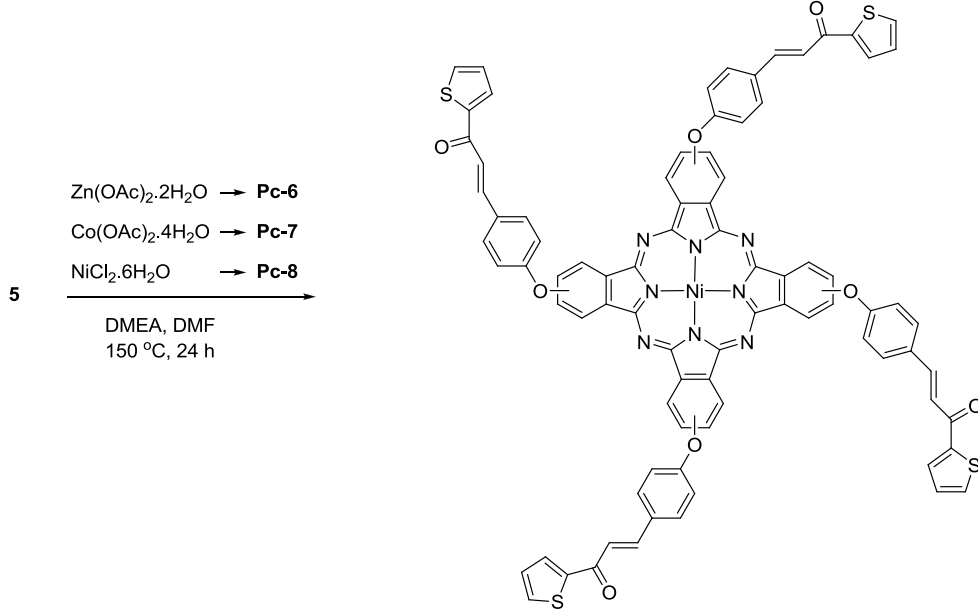


Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-enyl)phenoxy)ftalonitril **5** sentezi ve hedef ftalosiyoninin yapı iskeleti

**3** ve **5'** in moleküler yapılarını tanımlamak için ana tanımlama metotları kullanarak  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR tanımlandı ve sonuçlar FT-IR spektrumlarıyla onaylandı. Elde edilen ftalonitril **5**, Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 metalli ftalosiyoninlerin sentezinde kullanıldı. Ftalosiyoninlerin sentetik yolunda **5'** in siklomerizasyon reaksiyonunda  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  merkez iyonlu ftalosiyoninlerde sırasıyla  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzları kullanıldı. İstenen metalli ftalosiyoninlerin izometrik karışımları Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 ile yüksek sıcaklıkta katalizör olarak DMAE ile birlikte DMF kullanıldı (Şekil 4.2.). Pc-6 ve Pc-8 ftalosiyoninlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları DMSO- $d_6$  içinde alındı.

Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 diklormetan, kloroform, etil asetat içinde çözülürler. Tüm ftalosiyoninlerden THF içinde iyi çözünürlük sonuçları elde edildi, tabiki, aşırı polar olan DMF ve DMSO için bu sayılmaz. Bu yüzden Pc-6 ve Pc-8 ftalosiyoninlerin her iki  $^1\text{H}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  içinde uygulandı.

Yeni ftalosiyanın bileşikleri Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 IR, UV,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve UV-Visible spektroskopik teknikleriyle karakterize edildi.



Şekil 4.2. Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 Ftalosiyanınların sentezi

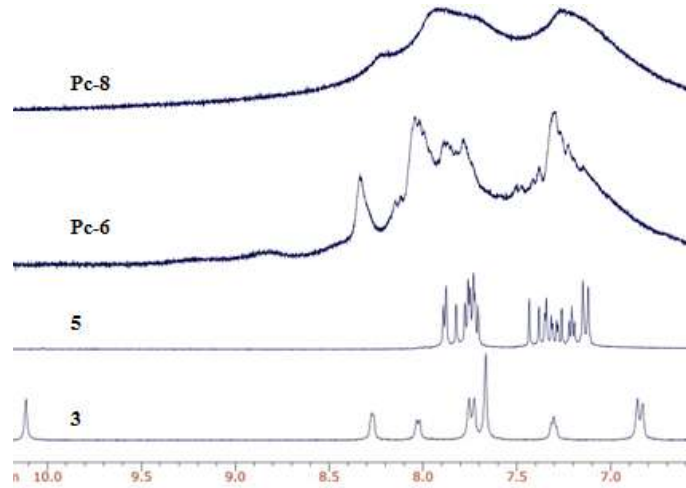
#### 4.1.2. Yapı aydınlatma

Sentezlenen türlerin tümünün FT-IR spektrumları istenilen ürünlerin bütün adımlarda amaçlandığı gibi elde edildiğini açıkça göstermektedir.

Kalkon $3$ 'de bulunan  $3216\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş karakteristik hidroksit piki **5** bileşiminde kaybolmaktadır. Bununla birlikte, **5** molekülünde  $2229\text{ cm}^{-1}$  titreşim bandına atfedilen kuvvetli karakteristیک tek (single) band açıkça görünmektedir.

**Pc-6**, **Pc-7** ve **Pc-8** FT-IR spektrumunda  $2229\text{ cm}^{-1}$  de bu karakteristik sinyalin kaybolması monomer, **5**, siklotetramerizasyonun bir kanıtı olarak nitelendirilir.  $2000\text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki diğer bantlardaki değişiklikler küçüktür ve rahatsız edici değildir. **Pc-6** için absorpsiyon bantları  $3070, 1766, 1712, 1647, 1589, 1504, 1473, 1412, 1361, 1316, 1260, 1230, 1166, 1083, 1061, 1044, 1010, 976, 945, 890, 826, 721, 659\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir; bunlar ftalosiyanine iskelet titreşimleriyle atfedilirler.

Pc-7 de  $3064-659\text{ cm}^{-1}$  arasında ve Pc-8 de  $3069-660\text{ cm}^{-1}$  arasında benzer pikler gözlenmektedir. 3 ve 5' in aromatik yapısından dolayı, 3 ve 5' in NMR yapıları 6-8 ppm arasında ftalonitrillerin başlangıcına benzer piklere sahiptir. Ftalosiyanın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu küçük kimyasal kayma farkları ile 3 ve 5' in aromatik bölgedeki pikleri ile benzerlik gösterir (Şekil 4.3.).

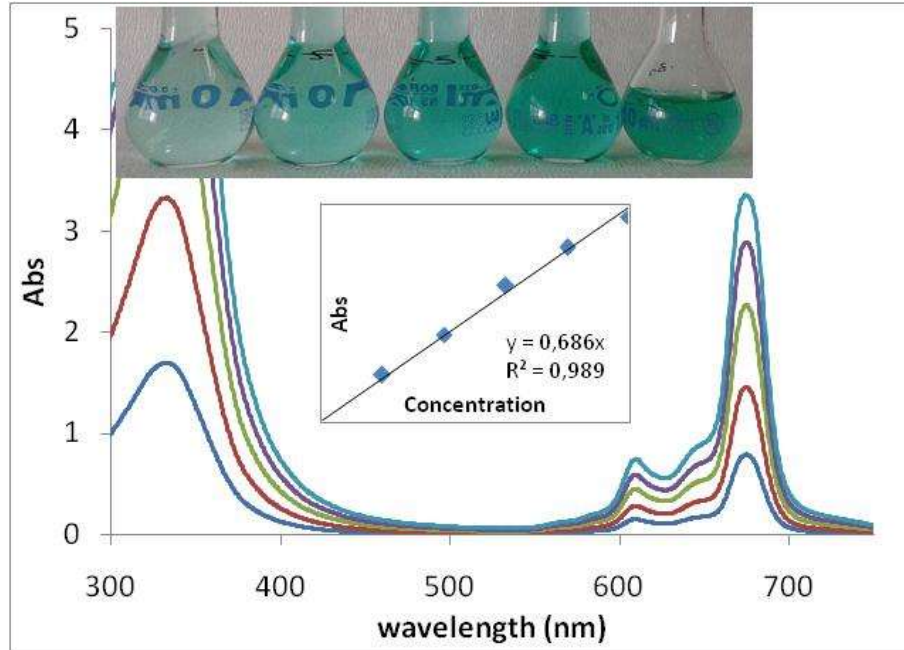


Şekil 4.3. Pc-6 ve Pc-8'e ait 3 ve 5 bileşiklerinin genişletilmiş  $^1\text{H}$  NMRspektrumu

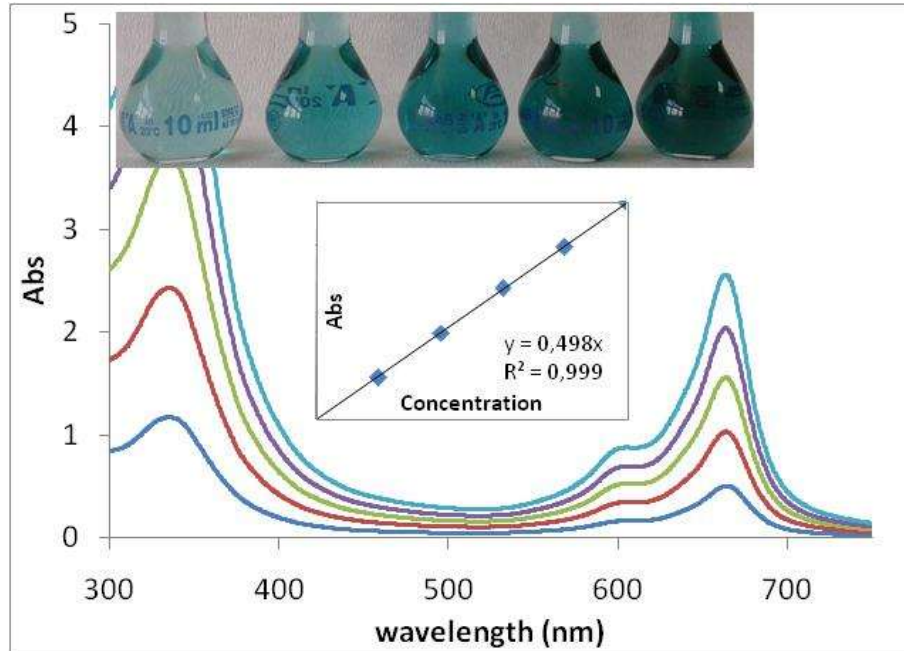
#### 4.1.3. UV-Vis absorpsiyon spektrumu

Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 ait elektrik absorpsiyon spektrumlarını sırasıyla Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6.' da gösterilmiştir. THF içindeki tüm konsantrasyonlar  $10^{-5}$  and  $10^{-4}$  M arasında geniş bir aralıkta yüklenmiştir. Ftalaosiyoninlerin üçü de 300-750 nm aralığında UV-Vis spektrum verileri gösterir. Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 için absorpsiyon spektrumlarının tümü 330 nm civarında karakteristik Soret bandı gösterir.

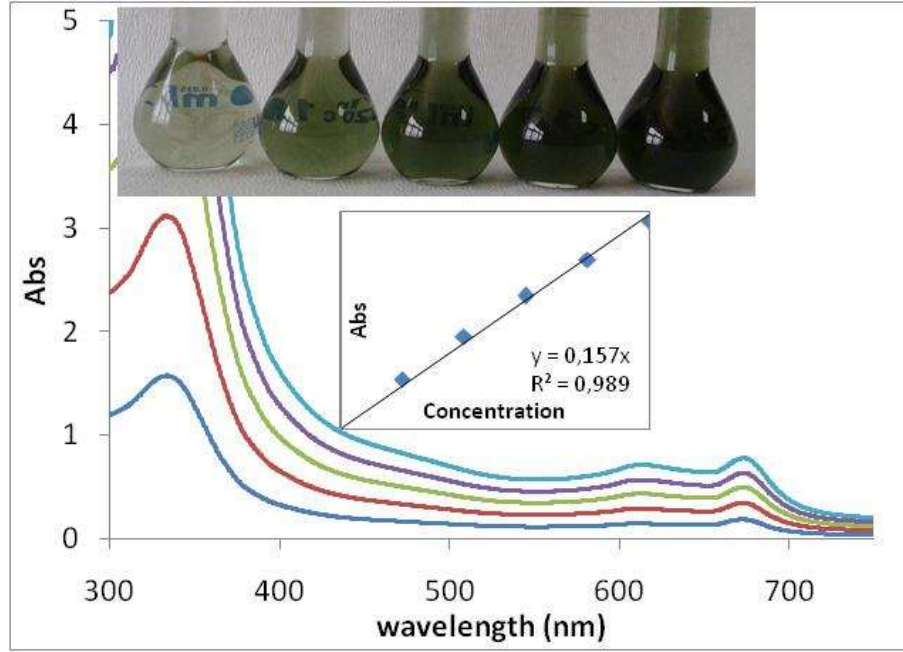
Şekil 4.4, Şekil 4.5. ve Şekil 4.6. karakteristik kümelenmeyen ftalosiyoninleri açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.4. Pc-6'nın THF içinde 678 nm'de kuvvetli bir Q bandı, 653 nm' de bir omuz ile 614 nm' de bir titreşim bandı ve ayrıca 339 nm' de Soret band pikini gösterir. Şekil 4.5. Pc-7'nin THF içinde 660 nm'de kuvvetli bir Q band ile 595 nm' de titreşim bandı ve 327 nm' de Soret band pikini gösterir. Şekil 4.6. Pc-8'nin THF içinde 669 nm'de kuvvetli bir Q band ile 606 nm' de titreşim bandı ve 329 nm' de Soret band pikini gösterir.



Şekil 4.4. Pc-6 Çinko ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.5. Pc-7 Kobalt(II) ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.6. Pc-8 Nikel ftalosiyonine ait elektronik absorpsiyon spektrumu

#### 4.2. Sonuç

Sonuç olarak, preperal pozisyonlarda tiyo-kalkon grup ile süstitüe yeni Zn(II), Co(II) ve Ni(II) ftalosiyoninler sentezlendi ve karakterize edildi. İlk olarak, etanol su karışımında KOH katalizörlüğünde hidroksil taşıyan tiyo-kalkon grubu sentezlendi.  $S_NAr$  reaksiyonundan yararlanılarak sentezlenen tiyo-kalkon 4-nitroftalonitril birbirine bağlandı. Pc-6, Pc-7 ve Pc-8 tüm sentezlerinde literatürdeki kullanımı yaygın Pc ftalosiyonin sentezlerinden gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Tiyo-kalkon bu çalışmada tasarlandı ve sentezlendi, metal sensör uygulması için kullanıldı. Bu çalışmada sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR ve UV-vis spektroskopi yöntemleriyle karakterize edildi. Sentezlenen tüm ftalosiyonin molekülleri birleştirilemez ve elektronik absorpsiyon spektrasından dolayı THF içerisinde iyi çözündüğü bulunmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A., 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol1, VCH, Weinheim.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A., 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol2, VCH, Weinheim.
- [3] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A., 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol3, VCH, Weinheim.
- [4] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. A., 1996. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol4, VCH, Weinheim.
- [5] Berezi, B.D., 1978. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Newyork.
- [6] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., 1996. Azaporphyrins: Strukture of there actioncentre and reactions of complexformation, Coordination Chem. Rev.,147, pp. 41-86.
- [7] Gonca, E. ve Gül, A., 2005. Periferel Fosforlu ve Naftalenli Gruplar İçeren Porfirazinler. İTÜ Degisi/c Fen Bilimleri, 3(1) : 40-50.
- [8] Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R. ve Bekaroğlu, Ö., 2009. Characterization and Organic Vapor Sensing Properties of Langmur-Blodgett Film Using a new Three Oxyge-Linked Phthalocyanine Incorpororating Lutetium. Sensors and Actuators B, 135 : 426-429.
- [9] Rella, R., Rizzo, A., Licciulli, A., Siciliano, P., Troisi, L. ve Valli, L., (2002). Tests in Controlled Atmosphere on New Optical Gas Sensing Layers Based on TiO<sub>2</sub>/Metal-Phthalocyanines Hybrid System. Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems, C22(2): 439-443.
- [10] Bo, S., Tang, D., Liu, X. ve Zhen, Z., (2008). Synthesis, Spectroscopic Properties and Electrochemistry of (2,9,16,23-Tetrasubstituted Phthalocyaninato) Erbium Complexes. Dyes and Pigments, 76(1): 35-40.

- [11] Thomas, A.L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [12] Moser, F. H. & Thomas, A. L., 1983. The Phthalocyanines, Manufacture And Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida.
- [13] Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Önal, S. U. 2010. Floresans Özellik Gösteren Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [14] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., 1989. Phthalocyanines Properties and Application, VCH, 3: 139 - 289.
- [15] Bağdır, B. 2006. Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [16] Çerlek, H., 2005. Farklı Sübstitüent İçeren Kurşun Ftalosiyenler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [17] McKeown, N.B., 1998, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [18] Köç, M., 2011. Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyenler. Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [19] Köylübay., K.F., 2014. Bazı Alfa ve Beta Substitue Ftalosiyenin Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [20] Kalkan A., 2003. Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi., İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi
- [21] Ceyhan, T., 1997. Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyenlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [22] Claessens C. G., Hahn U., Torres T., 2008. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. The Chemical Record, 8, 2, 75-97.
- [23] Gregory, P., 2000. Industrial Applications of Phthalocyanines. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4: 432-437.

- [24] Sun, A.H., Xiong, Z.G., Xu ve Y.M., 2006. Adsorption and Photosensitized Oxidation of Sulfide Ions on Aluminum Tetrasulfophthalocyanine-Loaded Anionic Resin”, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 259: 1–6.
- [25] Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, 27: 2-18.
- [26] Magdesieva, T.V., Zhukov, I.V., Tomilova, L.G., Korenchenko, O.V., Kalashnikova, I.P. ve Butin, K.P., 2006. Electrochemical and Electrochromic Properties of Rare-Earth Metal Diphtalocyanine Complexes. *Russian Chemical Bulletin*, 50(3): 396-403.
- [27] Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T. ve Yamamoto, I., 1994. Chromic Materials 1. Liquid Crystalline Behaviour and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium (III) Complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 4(4): 533-536.
- [28] Ceyhan, T., Özdağ, M.A., Salih, B., Erbil, M.K., Elmalı, A. ve Özkaya, A.R., 2008. Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)-phthalocyaninatolanthanide(III) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 31: 4943-4950.
- [29] Gerasymchuk, Y.S., Volkov, S.V., Chernii, V.Ya., Tomachynski, L.A., Radzki, St., 2004. Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 380:186-190.
- [30] Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B., Santos, A. R. S. 2003. Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47, 1449-145.
- [31] Indira, J., Karat, P. P., Sarojini, B. K. 2002. Growth, Characterization, and nonlinear optical property of chalcone derivative. *J. Crystal Growth*, 242, 209–214.
- [32] Guliyev, V.B. ve Harmandar, M., 1999. *Flavonoidler*, Bakanlar Matbaacılık, İstanbul.

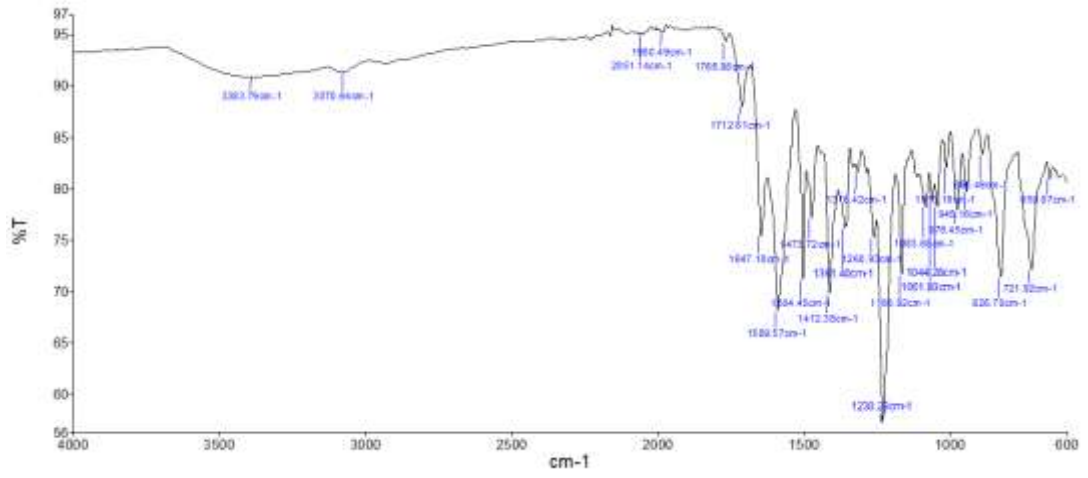
- [33] Hüseyin Karaca, İlkay Şişman, Emre Güzel, Serdar Sezer, Faysal Selimoğlu, Bahar Ergezen, Meryem Karaca, Volkan Eyüpoğlu, 2018. "Thiochalcone substituted phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: Relation of optical and electrochemical properties for cell performance", *Journal of Coordination Chemistry*.
- [34] O'Regan B., Grätzel M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub>films, *Nature*, Volume 353, Issue 6346, Pages 737-740.
- [35] Grätzel M., 2001. Photoelectrochemical cells, *Nature*, Volume 414, Issue 6861, Pages 338-344.
- [36] Ling Jin, Dajun Chen, 2012, Enhancement in photovoltaic performance of phthalocyanine-sensitized solar cells by attapulgite nanoparticles, *Electrochimica Acta*, Volume 72, Pages 40–45.
- [37] Li, Q., Shi, J., Li, H., Li, S., Zhong, C., Guo, F., Peng, M., Hua, J., Qin, J., Li, Z., 2012, Novel pyrrole-based dyes for dye-sensitized solar cells: From rod-shape to "h" type, *Journal of Materials Chemistry*, Volume 22, Issue 14, Pages 6689-6696.
- [38] Bonnett R. 1995. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews* ; 24: 19-33.
- [39] Ogbodu R O., Nyokong T., 2015. The effect of ascorbic acid on the photophysical properties and photodynamic therapy activities of zinc phthalocyanine-single walled carbon nanotube conjugate on MCF-7 cancer cells, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 151, Pages 174–183.
- [40] Juanjuan Peng, Lingzhi Zhao, Xingjun Zhu, Yun Sun, Wei Feng, Yanhong Gao, Liya Wang, Fuyou Li, 2013. Hollow silica nanoparticles loaded with hydrophobic phthalocyanine for near-infrared photodynamic and photothermal combination therapy, *Biomaterials*, Volume 34, Issue 32, Pages 7905–7912.
- [41] Muli D K., Carpenter B L., Mayukh M., Ghiladi R A., McGrath D V., 2015, Dendritic near-IR absorbing zinc phthalocyanines for antimicrobial photodynamic therapy, *Tetrahedron Letters*, Volume 56, Issue 23, Pages 3541–3545.

- [42] Silva F L., Reis R M., Barros W R P., Rocha S., Lanza M R V., 2014, Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volumes 722–723, Pages 32–37.
- [43] Karaca H., Sezer S., Yaman S. Ö., Tanyeli C., 2014, Concise synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of phthalocyanines having triazole functionality, *Polyhedron* 72, 147–156.
- [44] Hiejima T, Yakushi K, Adachi T, Shimomura O, Shirotani I., 1997, Compressibility of one dimensional phthalocyanine conductors, NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> and CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>, *Synthetic Metals*, Volume 86, Issues 1–3, Pages 2167–2168.
- [45] Matsuda M., Naito T., Inabe T., Otsuka T., Awaga K., 1999, Phthalocyanine Molecular Conductors with Paramagnetic Iron(III), *Synthetic Metals*, Volume 102, Issues 1–3, Pages 1774–1775.
- [46] Inabe T., Morimoto K., 1997, Wide variety of dimensionality in phthalocyanine based molecular conductors, *Synthetic Metals*, Volume 86, Issues 1–3, Pages 1799–1800.
- [47] Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D., 2014, High-sensitive low-temperature NO<sub>2</sub> sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 204, Pages 218–223.
- [48] Verma A L., Saxena S., Saini G S S., Gaur V., Jain V K., 2011, Hydrogen peroxide vapor sensor using metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 22, Pages 8144–8148.
- [49] Ghani F., Gojzewski H., Riegler H., 2015, Nucleation and growth of copper phthalocyanine aggregates deposited from solution on planar surfaces, *Applied Surface Science*, Volume 351, Pages 969–976.
- [50] Torrent-Burgués J., Cea P., Giner I., Gaus E., 2014, Characterization of Langmuir and Langmuir–Blodgett films of an octasubstituted zinc phthalocyanine, *Thin Solid Films*, Volume 556, Pages 485–494.
- [51] Delavaux-Nicot B., Maynadié J., Lavabre D., Fery-Forgues S., 2007, Ca<sup>2+</sup> vs. Ba<sup>2+</sup> electrochemical detection by two disubstituted ferrocenyl chalcone chemosensors. Study of the ligand–metal interactions in CH<sub>3</sub>CN, *Journal of Organometallic Chemistry*. Volume 692, Issue 4, Pages 874–886.

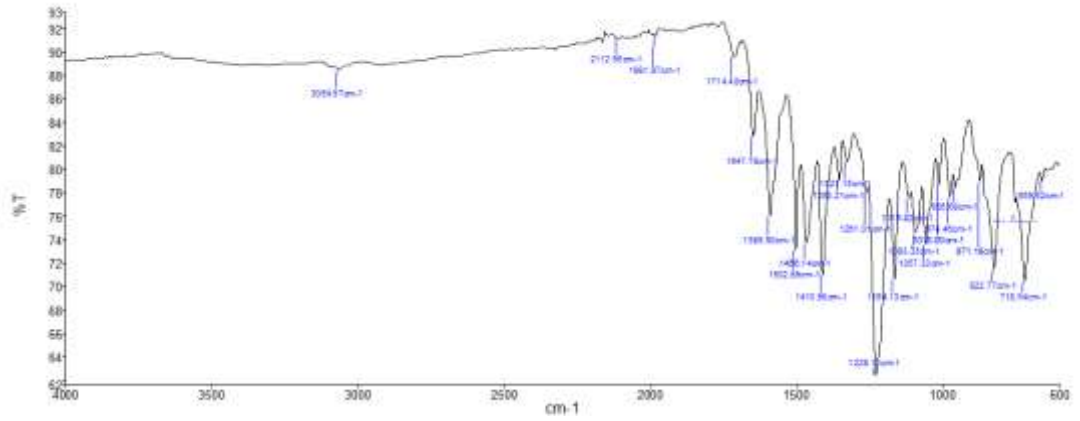
- [52] El-SayedY S., Gaber M., 2015, Studies on chalcone derivatives: complex formation, thermal behavior, stability constant and antioxidant activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 137, Pages 423–431.
- [53] Gladkov LL, Shkirman SF, Sushko NI, Konstantinova VK, Sokolov NA, Solovyov KN., 2001, IR spectra of Zn phthalocyanine and Zn phthalocyanine-d16 and their interpretation on the basis of normal coordinate analysis. *Spectroscopy Letters* ; 34 (6): 709-19.

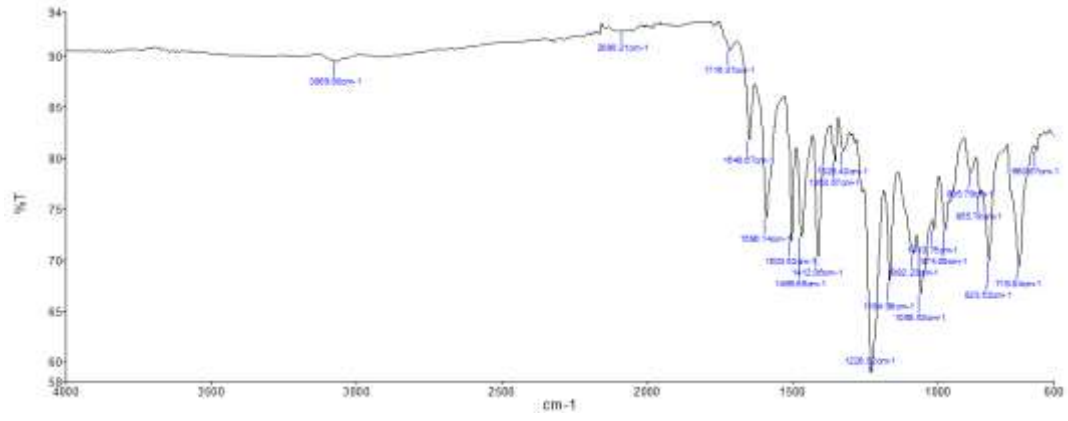
## EKLER

**EK 1:** Pc-6 (Çinko ftalosiyonin) için IR spektrumu



**EK 2:** Pc-7 (Kobalt (II) ftalosiyonin) için IR spektrumu



**EK 3:** Pc-8 (Nikel ftalosiyonin) için IR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Meryem KARACA, 23.01.1989'da Sakarya'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Sakarya'da tamamlayarak, 2006 yılında Zehra Akkoç Lisesi'nden mezun oldu. Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'ne 2006 yılında başlayarak 2010 yılında eğitimini tamamladı. 2010-2012 yılları arasında Neutec İlaç firmasında Ar-ge Kimyageri olarak çalıştı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Anorganik Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2013-2016 yılları arasında Bilim İlaç şirketinde Ar-Ge Uzmanı olarak çalıştı. 2017 yılından itibaren Kalite Yönetim Sistemleri Yöneticisi olarak çalışmaktadır.