

T.C.
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

İMİDAZOL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Ebru YABAŞ

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

MALATYA-2011

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Ebru YABAŞ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2011

Tezin Başığı: İmidazol Sübstıtüye Ftalosiyanınlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tezi Hazırlayan: Ebru YABAŞ

Sınav Tarihi: 24.06.2011


Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sinan SAYDAM



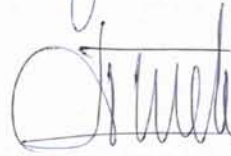
Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ



Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR



Prof. Dr. Ahmet METE



Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “İmidazol Sübstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ebru YABAŞ

ÖZET

Doktora Tezi

İMİDAZOL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ebru YABAŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xvi + 108

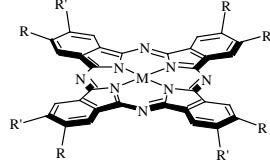
2011

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

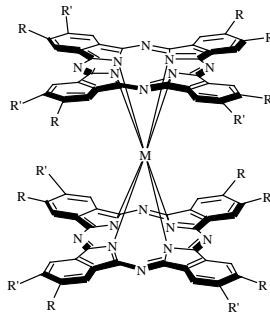
İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan ftalosiyanimler, yarı iletken malzemelerin hazırlanması, gaz sensörler, fotodinamik kanser tedavisi, katalizör, güneş pilleri, optik diskler, elektrokromik malzemeler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan imidazol ve türevleri optik, elektronik ve katalitik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Bu nedenle, elektriksel, optik ve gaz sensör özelliklerine sahip olabilecek periferik konumda imidazol türevleri içeren ftalosiyanimlerin hazırlanması ve karakterizasyonu ilginç olacaktır.

Bu çalışmada, 4-nitroftalonitril ve 4,5-difenilimidazolyolün K_2CO_3 varlığında reaksiyonu ile imidazol monosüstitüye ftalonitril **1** hazırlandı. **1** bileşiminin lityum metali varlığında tetramerizasyonu ve asidik hidrolizi ile tetrasüstitüye metallsiz monoftalosiyanim **2** elde edildi. **1** bileşiminin 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) varlığında $ZnCl_2$ ya da $CoCl_2$ ile reaksiyonu sonunda tetrasüstitüye metalli monoftalosiyanimler **3** ve **4** elde edildi. **1** bileşiminin DBU varlığında $Lu(OAc)_3 \cdot nH_2O$ ya da $Eu(OAc)_3 \cdot nH_2O$ ile reaksiyonu sonunda tetrasüstitüye sandviç ftalosiyanimler **5** ve **6** sentezlendi. İmidazol disüstitüye ftalonitril **7**, Na_2CO_3 varlığında 4,5-


dikloroftalonitril ve 4,5-difenilimidazoltiyolün reaksiyonu sonucu hazırlandı. **7** bileşiğinin hidrokinonda tetramerizasyonu sonucu metallsiz ftalosiyanınin **8** elde edildi. **7** bileşiğinin DBU varlığında $ZnCl_2$ ya da $CoCl_2$ ile reaksiyonu sonunda oktasüstitüye metalli monoftalosiyanınler **9** ve **10** elde edildi. **7** bileşiğinin DBU varlığında $Lu(OAc)_3 \cdot nH_2O$ ya da $Eu(CF_3SO_3)_3$ ile reaksiyonu sonunda oktasüstitüye sandviç ftalosiyanınler **11** ve **12** sentezlendi.



Bileşik	M	R	R'
2	2H		H
3	Zn		H
4	Co		H
8	2H		
9	Zn		
10	Co		



Bileşik	M	R	R'
5	Lu		H
6	Eu		H

11	Lu		
12	Eu		

Hazırlanan bileşikler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, IR, kütle, ESR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi. Tetra- ve okta- süstitüye monoftalosiyanınların agregasyon davranışları çözücüye ve derişime bağılı olarak incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Ftalosiyanın, Sandviç Ftalosiyanın, İmidazol, Çinko, Kobalt, Lutesyum, Europiyum, Agregasyon.

ABSTRACT

Doctora Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMIDAZOLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Ebru YABAŞ

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

xvi + 108

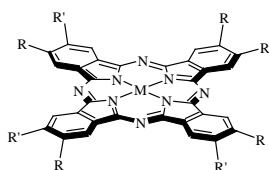
2011

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

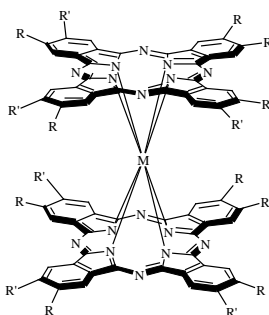
Phthalocyanines that possess interesting physical and chemical properties, have been widely used in many areas such as prepared of semiconductor materials, gas sensors, photodynamic cancer therapy, catalysis, solar cells, optic discs, electrochromic materials. On the other hand, imidazole and its derivatives have been attracted attention as to their optical, electronic and catalytic properties. Therefore, they will be interesting that prepared and characterized of phthalocyanines containing imidazole derivatives on periferal position which will be had properties of electrical, optical and gas sensing.

In the present work, imidazole monosubstituted phthalonitrile **1** was prepared by the reaction of 4-nitrophthalonitrile and 4,5-diphenyl-1H-imidazolethiole in the presence of K_2CO_3 . Tetrasubstituted metal-free monophthalocyanine **2** was obtained by the tetramerization of compound **1** with metallic lithium and then its acidic hydrolysis. Tetrasubstituted metallo monophthalocyanines **3** and **4** were obtained by the reaction of compound **1** with $ZnCl_2$ or $CoCl_2$ in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Tetrasubstituted sandwich phthalocyanines **5** and **6** were synthesized by the reaction of compound **1** with $Lu(OAc)_3.nH_2O$ or $Eu(OAc)_3.nH_2O$ in the presence of






DBU. Imidazole disubstituted phthalonitrile **7** was prepared by the reaction of 4,5-dichlorophthalonitrile and 4,5-diphenyl-1H-imidazolethiole in the presence of Na_2CO_3 . Octasubstituted metal-free monophthalocyanine **8** was obtained by the tetramerization of compound **7** in hydroquinone. Octasubstituted metallo monophthalocyanines **9** and **10** were obtained by the reaction of compound **7** with ZnCl_2 or CoCl_2 in the presence of DBU. Octasubstituted sandwich phthalocyanines **11** and **12** were synthesized by the reaction of compound **7** with $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in the presence of DBU.



Bileşik	M	R	R'
2	2H		H
3	Zn		H
4	Co		H
8	2H		
9	Zn		
10	Co		



Bileşik	M	R	R'
5	Lu		H

6	Eu		H
11	Lu		
12	Eu		

Prepared compounds were characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, IR, mass, ESR spectrometers and elemental analysis. The aggregation behaviors of tetra- and octa- substituted monophthalocyanines were studied depend on solvents and concentrations.

KEY WORDS: Phthalocyanine, Sandwich Phthalocyanine, Imidazole, Zinc, Cobalt, Lutetium, Europium, Aggregation.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitime başladığım günden itibaren bilgisi, emeği ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren, gerekli her türlü imkânı sağlayan, yakın ilgi ve desteğini bir an olsun eksiltmeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren tez izleme komitesi üyelerinden sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Ahmet METE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin MALDI-TOF MS ölçümlerini yapan Hacettepe Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım yüksek lisans öğrencisi İsmail GÜREL'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, bana her konuda sonsuz destek veren sevgili AİLEM'e, özellikle yardımlarını esirgemedi her zaman yanımda olan sevgili kardeşlerim BETÜL, BERRAK ve DERYA'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 108T140 nolu projenin bir kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Ftalosiyanimler.....	2
2.2. Mononükleer Ftalosiyanimler.....	3
2.2.1. Mononükleer ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.....	5
2.3. Sandviç (Double-Decker) Ftalosiyanimler.....	9
2.3.1. Sandviç ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.....	10
2.4. Farklı Yapılardaki Ftalosiyanimler.....	12
2.5. İmidazol Sübstitüye Porfirinler ve Ftalosiyanimler.....	14
2.6. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	18
2.6.1. Ftalosiyanimlerin absorpsiyon davranışları.....	18
2.6.2. Ftalosiyanimlerin agregasyon davranışları.....	20
2.7. Ftalosiyanimlerin Uygulamaları.....	22
2.7.1. Ftalosiyanimlerin fotodinamik kanser tedavisinde(PDT) kullanımı.....	23
2.7.2. Ftalosiyanimlerin gaz sensör alanında kullanımı.....	25
2.7.3. Ftalosiyanimlerin katalizör olarak kullanımı.....	27
2.7.4. Ftalosiyanimlerin sıvı kristal (LC) alandaki kullanımı.....	29
2.7.5. Ftalosiyanimlerin elektrokromik görüntüleme alanındaki kullanımı.....	30
2.7.6. Ftalosiyanimlerin optik sınırlayıcı (OL) ve nonlineer optik (NLO) alanında kullanımı.....	31
2.7.7. Ftalosiyanimlerin güneş pilleri alanında kullanımı.....	33
2.8. Çalışmanın Amacı.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35

3.1.	Kullanılan Cihazlar.....	35
3.2.	Kimyasal Maddeler.....	35
3.3.	Bileşiklerin Sentezi.....	35
3.4.	İmidazol Tetrasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi.....	35
3.4.1.	İmidazol monosübstitüye ftalonitril sentezi.....	35
3.4.2.	İmidazol tetrasübstitüye monoftalosiyanınların sentezi.....	37
3.4.3.	İmidazol tetrasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi.....	40
3.5.	İmidazol Oktasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi.....	43
3.5.1.	İmidazol disübstitüye ftalonitril sentezi.....	43
3.5.2.	İmidazol oktasübstitüye monoftalosiyanınların sentezi.....	44
3.5.3.	İmidazol oktasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi.....	46
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	50
4.1.	İmidazol Tetrasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi.....	50
4.1.1.	İmidazol monosübstitüye ftalonitril sentezi.....	50
4.1.2.	İmidazol tetrasübstitüye monoftalosiyanınların sentezi.....	54
4.1.3.	İmidazol tetrasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi.....	62
4.2.	İmidazol Oktasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi.....	70
4.2.1.	İmidazol disübstitüye ftalonitril sentezi.....	70
4.2.2.	İmidazol oktasübstitüye monoftalosiyanınların sentezi.....	74
4.2.3.	İmidazol oktasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi.....	82
4.3.	Sentezlenen Tetra- ve Oktasübstitüye Monoftalosiyanınların Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi.....	91
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	99
6.	KAYNAKLAR.....	100
	ÖZGEÇMİŞ.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Porfirin, tetraazabenzoporfirin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanin arasındaki yapısal ilişki.....	2
Şekil 2.2.	Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin gösterimi.....	3
Şekil 2.3.	Mononükleer ftalosiyaninlerin gösterimi.....	3
Şekil 2.4.	o-siyano benzamitden metalsiz ftalosiyanin eldesi.....	5
Şekil 2.5.	Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	6
Şekil 2.6.	Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	7
Şekil 2.7.	Sandviç (Double-decker) ftalosiyaninlerin gösterimi.....	9
Şekil 2.8.	İlk sandviç ftalosiyanin eldesi.....	11
Şekil 2.9.	Sandviç ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri.....	11
Şekil 2.10.	Ftalosiyaninlerin UV-VIS geçişleri.....	18
Şekil 2.11.	Metalli (—) ve metalsiz (---) ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumu.....	19
Şekil 2.12.	Sandviç ftalosiyaninlerdeki π -radikal geçişleri.....	19
Şekil 2.13.	Gd(Pc(C ₇ H ₁₅) ₈) ₂ 'nin CHCl ₃ 'de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	20
Şekil 2.14.	Nötral, yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlardaki lutesyum sandviç bileşiklerinin elektronik spektrumları.....	20
Şekil 2.15.	Periferik konumlardan 18-crown-6 makrohalkası bağlı bakır ftalosiyanin bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-VIS spektrumu.....	21
Şekil 2.16.	Periferik konumlardan 15-crown-5 makrohalkası bağlı metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin CHCl ₃ 'de farklı derişimlerde ölçülen UV-VIS spektrumu	22
Şekil 2.17.	Ftalosiyaninlerin özellikleri ve bazı uygulamaları.....	22
Şekil 4.1.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	51
Şekil 4.2.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)...	51
Şekil 4.3.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (Aseton-d ₆).....	52
Şekil 4.4.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (Aseton-d ₆)...	52

Şekil 4.5.	1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	53
Şekil 4.6.	1 bileşiğinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.7.	2 bileşiğinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	55
Şekil 4.8.	2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	55
Şekil 4.9.	2 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)... d ₆)...	56
Şekil 4.10.	2 bileşiğinin IR spektrumu.....	56
Şekil 4.11.	2 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	57
Şekil 4.12.	3 (—) ve 4 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	58
Şekil 4.13.	3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	59
Şekil 4.14.	3 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)... d ₆)...	59
Şekil 4.15.	3 bileşiğinin IR spektrumu.....	60
Şekil 4.16.	4 bileşiğinin IR spektrumu.....	60
Şekil 4.17.	3 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	61
Şekil 4.18.	4 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	61
Şekil 4.19.	5 (—) ve 6 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm).....	63
Şekil 4.20.	5 (—) ve 6 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm).....	63
Şekil 4.21.	5 (—) ve 6 (---) bileşiklerinin DMF’deki çözeltilerinden hava geçirildikten sonra ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)... HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)...	64
Şekil 4.22.	5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	65
Şekil 4.23.	5 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)... d ₆)...	65
Şekil 4.24.	5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ + hidrazin monohidrat).....	66
Şekil 4.25.	6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	66
Şekil 4.26.	6 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-	67

	d ₆)...	
Şekil 4.27.	6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ + hidrazin monohidrat).....	67
Şekil 4.28.	5 bileşiğinin IR spektrumu.....	68
Şekil 4.29.	6 bileşiğinin IR spektrumu.....	68
Şekil 4.30.	5 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	69
Şekil 4.31.	6 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	69
Şekil 4.32.	5 bileşiğinin oda sıcaklığında, katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu.....	70
Şekil 4.33.	6 bileşiğinin oda sıcaklığında katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu.....	70
Şekil 4.34.	7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	72
Şekil 4.35.	7 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)...	72
Şekil 4.36.	7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	73
Şekil 4.37.	7 bileşiğinin IR spektrumu.....	73
Şekil 4.38.	8 bileşiğinin THF’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	75
Şekil 4.39.	8 bileşiğinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	75
Şekil 4.40.	8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	76
Şekil 4.41.	8 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)...	76
Şekil 4.42.	8 bileşiğinin IR spektrumu.....	77
Şekil 4.43.	8 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF).....	77
Şekil 4.44.	9 (—) ve 10 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	79
Şekil 4.45.	9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	80
Şekil 4.46.	9 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)...	80
Şekil 4.47.	9 bileşiğinin IR spektrumu.....	81
Şekil 4.48.	10 bileşiğinin IR spektrumu.....	81
Şekil 4.49.	11 (—) ve 12 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm).....	84
Şekil 4.50.	11 (—) ve 12 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS	84

	spektrumu (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm).....	
Şekil 4.51.	11 (—) ve 12 (---) bileşiklerinin içinden hava geçirildikten sonra DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm).....	85
Şekil 4.52.	11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	86
Şekil 4.53.	11 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)..	86
Şekil 4.54.	11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ + hidrazin monohidrat).....	87
Şekil 4.55.	12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	87
Şekil 4.56.	12 bileşiğinin ¹ H-NMR (D ₂ O Değişimi) spektrumu (DMSO-d ₆)..	88
Şekil 4.57.	12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ + hidrazin monohidrat).....	88
Şekil 4.58.	11 bileşiğinin IR spektrumu.....	89
Şekil 4.59.	12 bileşiğinin IR spektrumu.....	89
Şekil 4.60.	11 bileşiğinin oda sıcaklığında, katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu.....	90
Şekil 4.61.	12 bileşiğinin oda sıcaklığında katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu.....	90
Şekil 4.62.	2 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	91
Şekil 4.63.	3 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	92
Şekil 4.64.	4 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	92
Şekil 4.65.	8 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	93
Şekil 4.66.	9 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	94
Şekil 4.67.	10 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu.....	94

Şekil 4.68.	2 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	95
Şekil 4.69.	3 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	96
Şekil 4.70.	4 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	96
Şekil 4.71.	8 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	97
Şekil 4.72.	9 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	97
Şekil 4.73.	10 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.	Son yıllarda çalışılmış bazı mononükleer ftalosiyanın türleri ve uygulamaları.....	4
Çizelge 2.	Son yıllarda çalışılmış bazı sandviç ftalosiyanın türleri ve uygulamaları.....	10

SİMGELER VE KISALTMALAR

br	Geniş
d	Dublet
Da	Dalton
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
E.n.	Erime Noktası
ESR	Elektron Spin Rezonans
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IR	Infrared Spektroskopisi
LC	Sıvı Kristal

LMCT	Ligandtan Metale Yük Transferi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
m	Multiplet
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/İonization-Time Of Flight Kütle Spektrometresi
MLCT	Metalden Liganda Yük Transferi
NLO	Nonlineer Optik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OL	Optik Sınırlayıcı
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Fotodinamik Kanser Tedavisi
s	Singlet
SOMO	Yarı Dolu Moleküler Orbital
UV-VIS	Ultraviyole Görünür Bölge
λ_{max} .	Maksimum Dalga Boyu

1. GİRİŞ

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ftalosiyanın yarı iletken malzemeler, katalizör, gaz sensör, güneş pilleri, sıvı kristaller, nonlinear optik malzemeler, optik diskler ve fotodinamik kanser tedavisi gibi tıptan ileri teknolojik malzemelerin hazırlanmasına kadar birçok uygulama alanında kullanımı giderek artmaktadır [1-4]. Kararlı radikaller oluşturan sandviç türü ftalosiyanınler elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı sensörler, iletken teller ve elektrokromik görüntüleme aygıtları gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır [3,5].

Son yıllarda imidazol süstitüye ftalosiyanın ve özellikle porfirin bileşiklerinin hazırlanması ve optik, katalitik, elektronik gibi özelliklerinden dolayı farklı uygulama alanlarında kullanılmaları ilgi çekmektedir [6-8].

Literatürde süstitüye imidazol türevleri içeren ftalosiyanınlerle ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır [6-17]. Bu ftalosiyanın türevlerinden bazıları, fotodinamik kanser tedavisinde [9], elektron transfer proseslerinde [11,14] ve ftalosiyanın polimerlerinin sentezinde [10,12] kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre, imidazol süstitüye sandviç türü ftalosiyanınler ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

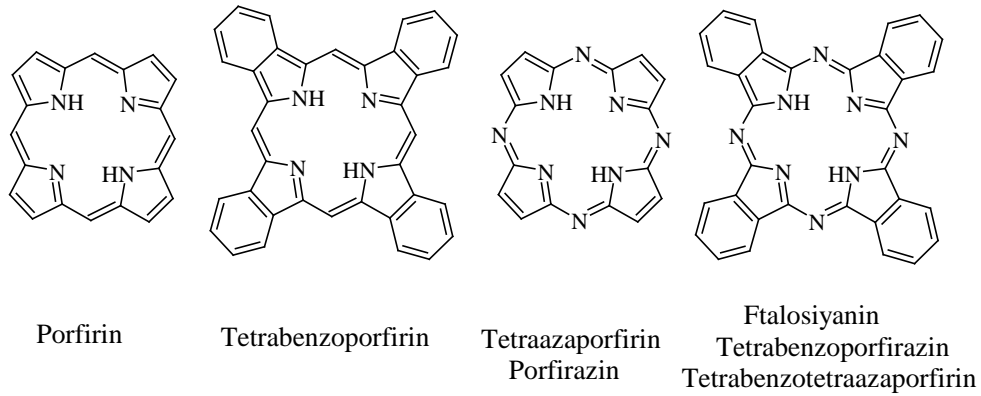
Yukarıda belirtildiği gibi ilginç özellikleri ve önemli uygulama alanlarından dolayı periferik konumlarında imidazol türevleri olan yeni ftalosiyanınlerin sentezlenmesi kadar, hazırlanan bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi de ilginç olacaktır.

Bu nedenle periferik pozisyonda 4,5-difenilimidazol grupları içeren tetra- ve oktasüstitüye metallsiz, çinko, kobalt monoftalosiyanınler ve lutesyum, europiyum sandviç ftalosiyanınler hazırlandı ve karakterize edildi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

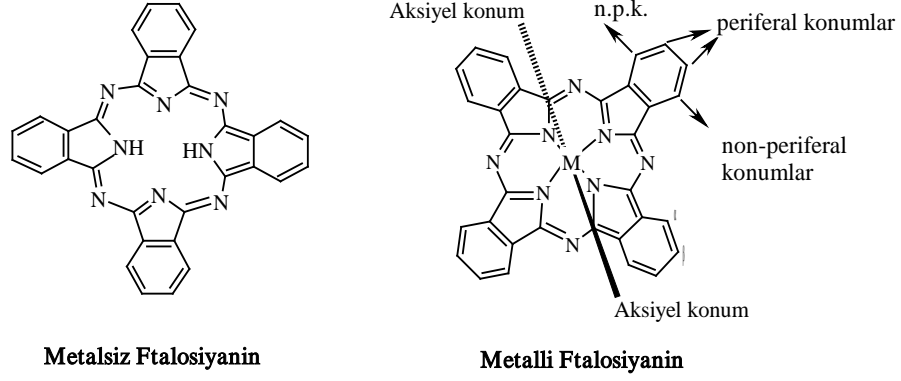
Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından tesadüfen elde edilen ve tetrapireol türevleri olarak sınıflandırılan ftalosiyeninler (Şekil 2.1), kararlı π -konjuge sisteme sahiptir [1].



Şekil 2.1. Porfirin, tetraazabenzoporfirin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyenin arasındaki yapısal ilişki

Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen hemen bütün metallerle kompleksleri çalışılmıştır. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin halkalarına sübstitüentler; benzen halkasının boşta kalan uçlarından bağlanabilir. Ftalosiyenin bileşiklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumlarının çeşitli adları vardır. Bunlardan nitril gruplarına göre α -konumlarında kalan karbonlara *non-periferal*, β -konumlarında kalan karbonlara ise *periferal* karbonlar denir (Şekil 2.2). Non-periferal konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun bu konumlara bağlı grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmasıdır. Periferal konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür. Ayrıca, sübstitüentler metalli ftalosiyeninlerde metal üzerinden aksiyel konumdan da bağlanabilir [1-4].

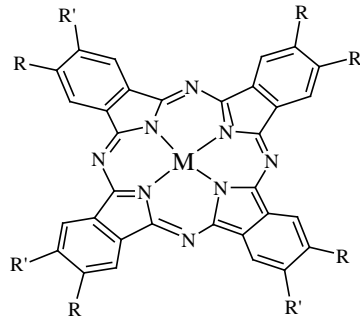
Sübstitüent içermeyen ftalosiyeninler, suda ve organik çözücülerde çözünmediklerinden, amaca uygun sübstitüent gruplarının ftalosiyeninlerin periferal veya non-periferal uçlarından bağlanmasıyla çözünürlük artırılarak ftalosiyeninlerin iletkenlik, sensör ve redoks potansiyelleri gibi uygulamada önemli özelliklerinin iyi yönde geliştirilmesi sağlanabilir [1-3].



Şekil 2.2. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin gösterimi

2.2. Mononükleer Ftalosiyeninler

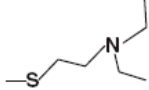
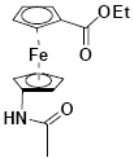
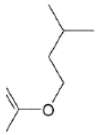
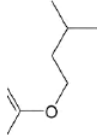
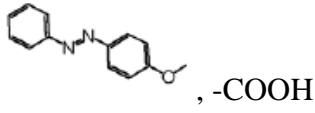

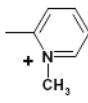
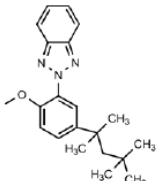
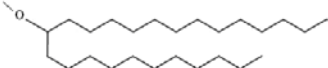
Mononükleer ftalosiyeninlerin birçok ana grup ve geçiş metalleriyle türevleri hazırlanmıştır. Ağırlıklı olarak Zn, Co, Cu, Si, Ru, Pt, Fe gibi merkez atomları ile mononükleer ftalosiyeninler çalışılmıştır. R grupları olarak, farklı alkil türevleri, alkoksi, trialkilsilil, alkilsülfolil, amino gibi elektron sağlayıcı gruplar veya aril, nitro, halojenler gibi elektron çekici gruplar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4].



Şekil 2.3. Mononükleer ftalosiyeninlerin gösterimi

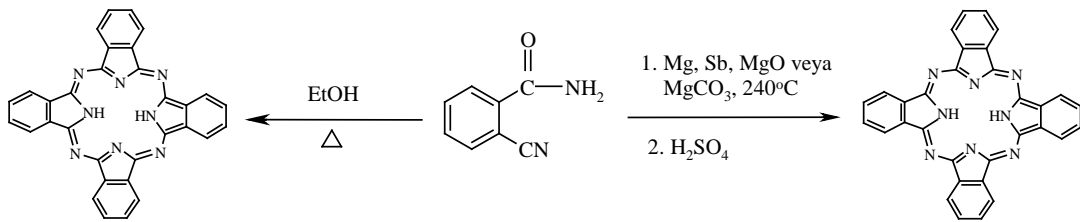
Özellikle son yıllarda çalışılmış bazı mononükleer ftalosiyenin türleri çizelge 1'de özetlenmektedir (Şekil 2.3).

Çizelge 1. Son yıllarda çalışılmış bazı mononükleer ftalosiyanın türleri ve uygulamaları

R	R'	M	Uygulama	Ref.
	H	Mn	Elektrokataliz	[18]
Ter-bütül	H	Fe	Katalizör	[19]
	H	Zn	Güneş pilleri	[20]
-O-CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	-O-CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Zn,Ni	Gaz sensör	[21]
		Pb	NO ₂ sensör	[22]
 , -COOH	H	Cu, Zn	NLO	[23]
 veya 	H	Ga, In	PDT	[24]
SO ₃ ⁻ , ter-bütül, F, - COOH, NH ₂	H	Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Ru	Katalizör	[25]
	H	Zn, Ni, Co, Cu	Gaz sensör	[26]
	H	2H	Sıvı Kristal	[27]

2.2.1. Mononükleer ftalosiyanınların sentez yöntemleri

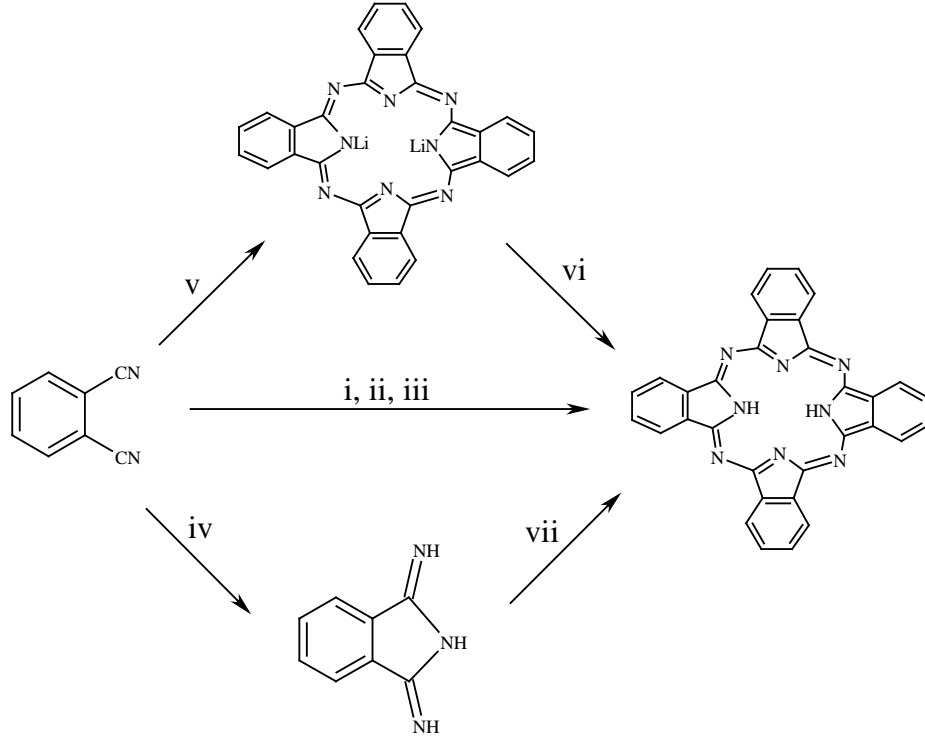
Mononükleer ftalosiyanınlar ilk olarak o-siyano benzamidin etanolde kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmiştir. Linstead ve arkadaşları o-siyano benzamidi magnezyum yada antimon metalleriyle veya magnezyum oksit yada magnezyum karbonat tuzları ile 240°C'de ısıtarak %40 verimle metalli ftalosiyanın elde etmişlerdir. Elde edilen metalli ftalosiyanınin H₂SO₄ ile hidrolizinden sonra metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.4) [1].



Şekil 2.4. o-siyano benzamitden metallsiz ftalosiyanın eldesi

a) Metallsiz ftalosiyanın sentezi

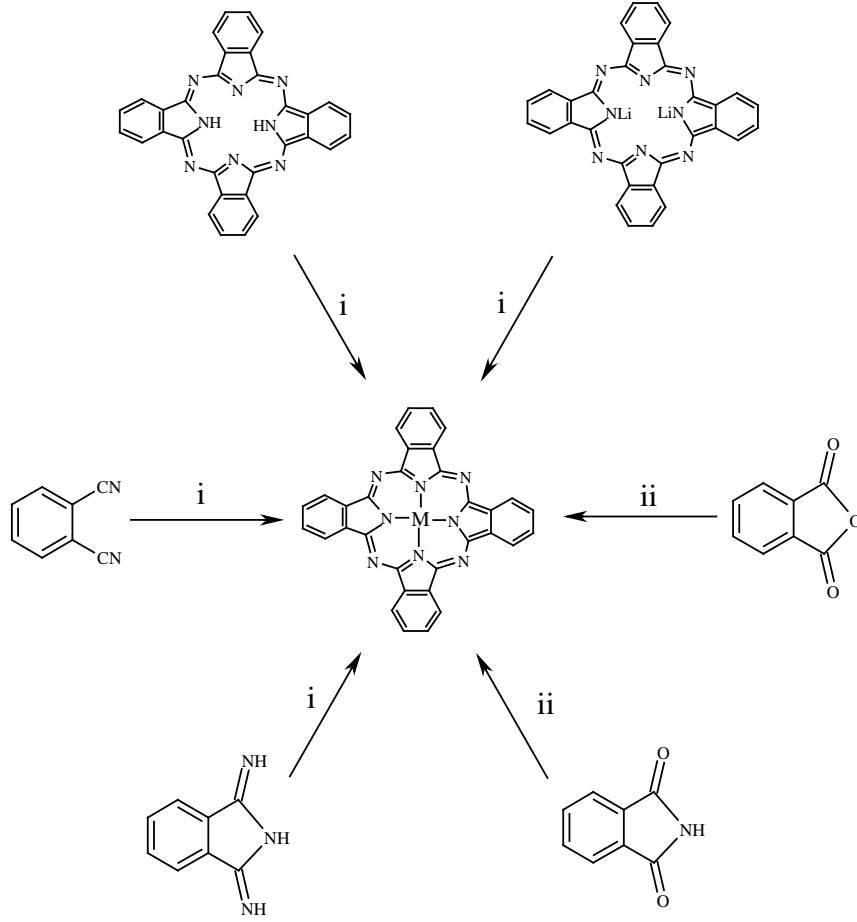
Metallsiz ftalosiyanınların sentezinde genellikle ftalonitril kullanılmaktadır. Ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanın elde etmek için çeşitli tetramerizasyon yöntemleri vardır. Ftalonitrilin, indirgeyici olarak kullanılan hidrokinon varlığında veya güçlü bir baz olan DBU varlığında veya N,N-dimetiletanolamin gibi bazik bir çözücü varlığında tetramerizasyonu sonucu metallsiz ftalosiyanın hazırlanmaktadır. Ayrıca, ftalonitrilin lityum varlığında tetramerizasyonu sonucu elde edilen lityum ftalosiyanın bileşiğinin asidik ortamda hidrolizi ile yine metallsiz ftalosiyanın bileşiklerini hazırlamak mümkündür. Diğer yandan, ftalonitrilin sodyum metoksit varlığında metanolde amonyak ile reaksiyonu sonucu elde edilen diiminoizindolün, tetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın hazırlanabilir (Şekil 2.5) [1,28,29].



Şekil 2.5. Metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemleri (i: DBU, çözücü, reflaks, ii: Hidrokinon, iii: N,N-dimetiletanolamin, reflaks, iv: NH_3 , NaOMe, MeOH, v: Li, çözücü, reflaks, vi: H^+ , vii: Yüksek kaynama noktasına sahip alkol, reflaks)

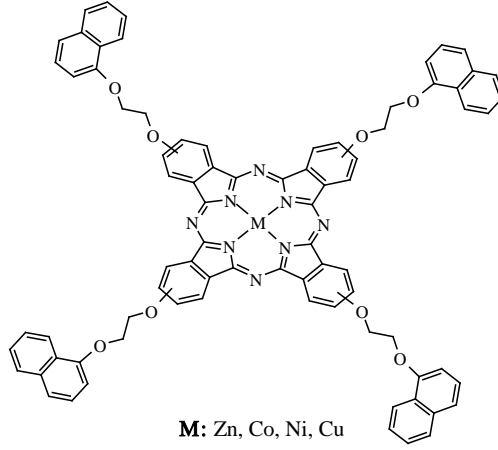
b) Metalli ftalosiyenin sentezi

Metalli ftalosiyeninler genellikle ftalonitril veya diiminoizoindol türlerinin metal tuzları varlığında tetramerizasyonu sonucu elde edilmektedir. Farklı bir yöntem olarak ftalicanhidrit veya ftalimidin bir azot kaynağı (üre) varlığında metal tuzları ile tetramerizasyonu sonucu elde edilebilir. Ayrıca, metalsiz ftalosiyenin veya lityum ftalosiyenin türlerinin metal tuzları varlığında reaksiyonu ile yine metalli ftalosiyenin hazırlamak mümkündür (Şekil 2.6) [1,28,29].

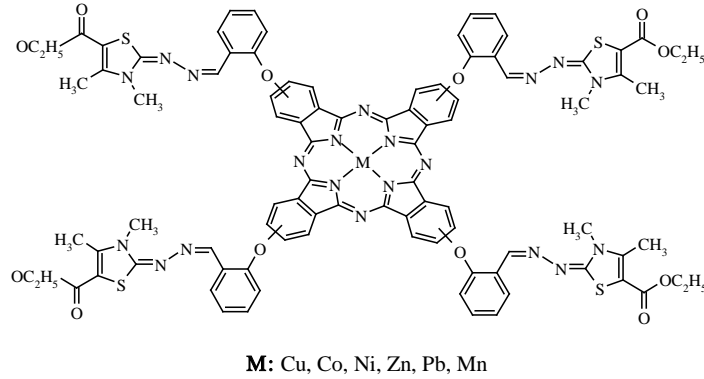


Şekil 2.6. Metalli ftalosiyenin sentez yöntemleri (i: Metal tuzu, çözücü, reflaks, ii: Üre, metal tuzu, çözücü, reflaks)

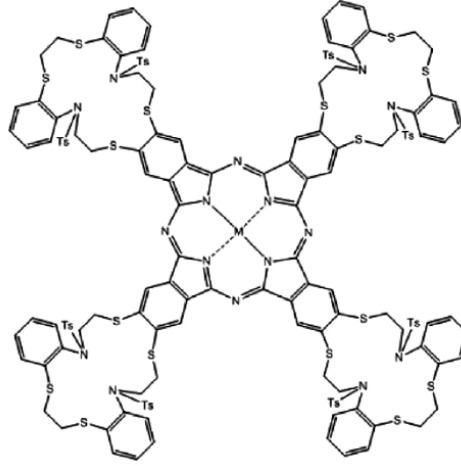
Son yıllarda, mikrodalga yöntemi ile ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi de ilgi görmektedir. Bu yöntem, reaksiyon süresini kısaltması ve daha yüksek ürün verimi sağlaması açısından önemlidir. Örneğin, periferik konumlardan naftol gruplarının bağlı olduğu çinko, kobalt, nikel ve bakır ftalosiyenin bileşikleri, ilgili ftalonitril türevinin metal tuzları varlığında 2-(dimetilamino)etanol ile mikrodalgada 175°C’de ve 8 dakika gibi kısa bir sürede %69-%59 arasında değişen verimlerle elde edilmişlerdir [30].



Periferal konumlarda oksijen köprüsü üzerinden salisilik hidrazon-1-3-tiazol gruplarının bağlı olduğu bakır, kobalt, nikel çinko, kurşun ve mangan ftalosiyenin bileşikleri, ilgili ftalonitril türevinin DBU varlığında metal tuzları ile mikrodalgada 175°C’de ve 6 ile 10 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yüksek verimlerle elde edilmişlerdir [31].



Periferal konumlarda 18-üyeli tetrathiadiaza makrohalkalarının bağlı olduğu metallsiz, nikel, çinko, kobalt ve bakır ftalosiyenin bileşikleri ise ilgili ftalonitril türevinin metal tuzları varlığında 2-(dimetilamino)etanol ile mikrodalgada 175°C’de ve 9 ile 10 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yüksek verimlerle elde edilmişlerdir [32].

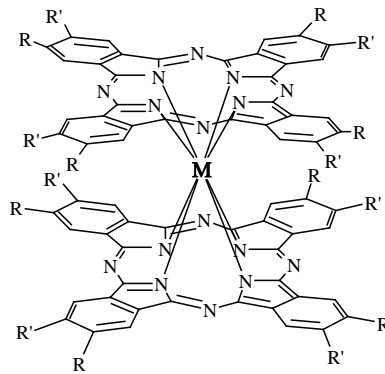


M: 2H, Ni, Zn, Co, Cu

2.3. Sandviç (Double-Decker) Ftalosiyanimler

İki ftalosiyanim halkası üzerinde delokalize olmuş orbitalinde ortaklanmamış bir elektron bulunan, kararlı radikaller olarak bilinen sandviç ftalosiyanim bileşikleri, $\text{Ln}^{3+}(\text{Pc}^{2-})(\text{Pc}^{\cdot-})$ yada $\text{Ln}^{3+}(\text{Pc}_2)^{3-}$ şeklinde gösterilmektedir [3].

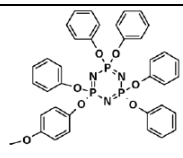
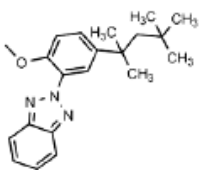
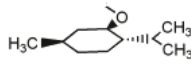
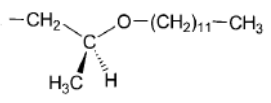
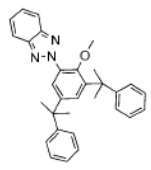
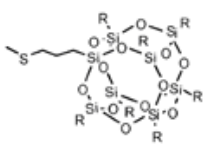
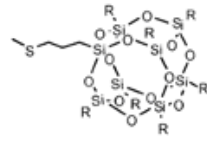
Sandviç ftalosiyanimlerin hemen hemen bütün lantanit ve aktinit metalleri ile türevleri hazırlanmıştır. Ağırlıklı olarak Lu, Eu, Er, Yb gibi metallerle sandviç ftalosiyanimler çalışılmıştır. Sandviç ftalosiyanimlerde ilginç elektrokromik ve yarıiletken özelliklerinden dolayı metal merkezi olarak çoğunlukla Lu metali kullanılmaktadır [3,33,34].



Şekil 2.7. Sandviç (Double-decker) ftalosiyanimlerin gösterimi

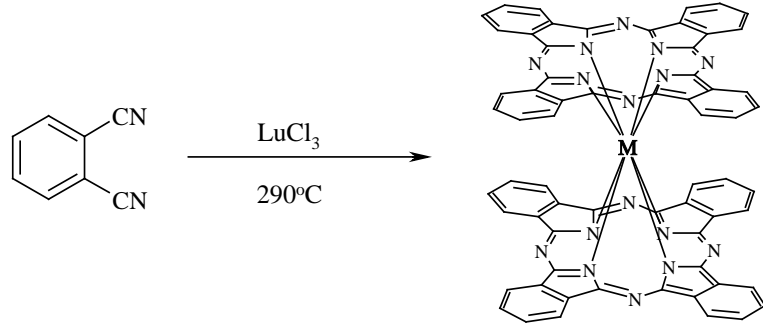
Özellikle son yıllarda çalışılmış bazı sandviç ftalosiyanim türleri çizelge 2'de özetlenmektedir (Şekil 2.7).

Çizelge 2. Son yıllarda çalışılmış bazı sandviç ftalosiyanın türleri ve uygulamaları

R	R'	M	Uygulama	Ref.
	H	Lu	PDT	[35]
	H	Lu	Elektriksel iletkenlik	[36]
	H	Eu, Y, Lu	Optikçe aktif türler	[37]
	H	Tb	Sıvı kristal, tek molekül magnet	[38]
C ₆ H ₁₃ , C ₈ H ₁₇ , C ₁₀ H ₂₁ , C ₁₂ H ₂₅ , C ₁₆ H ₃₃	H	Lu	Sıvı kristal, gaz sensör	[39,40]
	H	Lu	Optik sınırlayıcı	[41]
		Lu, Gd	Optik sınırlayıcı, elektrokromik malzemeler	[42]

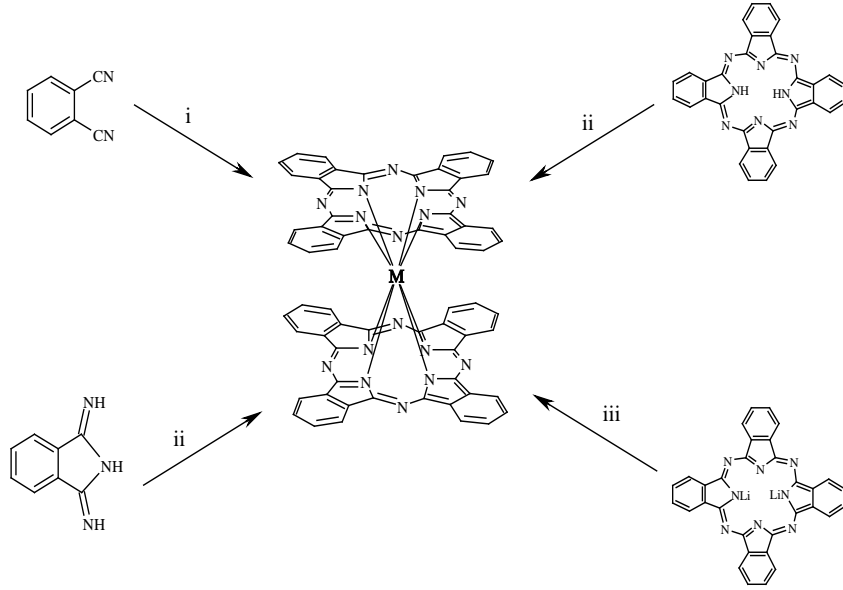
2.3.1. Sandviç ftalosiyanınların sentez yöntemleri

Sandviç ftalosiyanınlar ilk olarak 1965'de sentezlenmiştir. Kirin ve Moskolev ftalonitril ve LuCl₃'ün 290°C'de birkaç saat ısıtılması sonucu lutesyum sandviç ftalosiyanıni düşük verimle elde etmişlerdir (Şekil 2.8) [33,43].



Şekil 2.8. İlk sandviç ftalosiyanın eldesi

Sandviç ftalosiyanimler genel olarak ftalonitril veya diiminoizoidol türlerinin lantanit metal tuzları varlığında tetramerizasyonu sonucu elde edilmektedir. Farklı bir yöntem olarak metalsiz ftalosiyanın veya lityum ftalosiyanın türlerinin lantanit metal tuzları varlığında reaksiyonu ile yine sandviç ftalosiyanimler hazırlanmaktadır (Şekil 2.9) [33,41,44].



Şekil 2.9. Sandviç ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri (i: Lantanit metal tuzları, DBU, çözücü, reflaks, ii: Lantanit metal tuzları, çözücü, reflaks, iii: Lantanit metal tuzları, çözücü, reflaks)

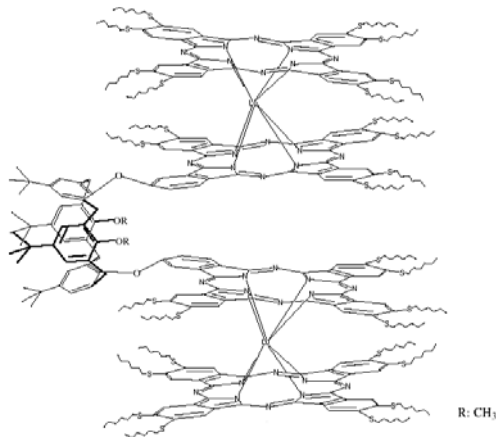
Mononükleer ftalosiyanimlerle karşılaştırıldıklarında sandviç ftalosiyanimlerin sentezi için daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Sandviç ftalosiyanimlerin sentezinde genelde kloronaftalin gibi yüksek kaynama noktasına sahip

çözücüler kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise sandviç ftalosiyanınların hazırlanması için genellikle verimi artırdığından n-hekzanol ve DBU kullanılmaktadır [3,33].

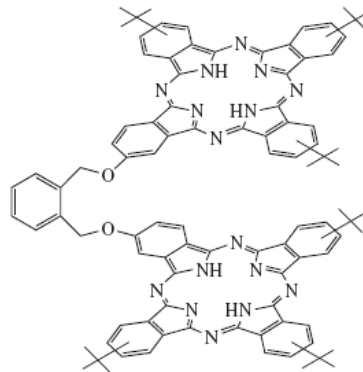
2.4. Farklı Yapılardaki Ftalosiyanınlar

Son yıllarda, aşağıda bazı örnekleri verilen binükleer sandviç [45], clamshell, düzlemsel binükleer, polinükleer [33,46], dendritik [47,48] ve özellikle top (ball) tipi [46,49] ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi ilgi görmektedir.

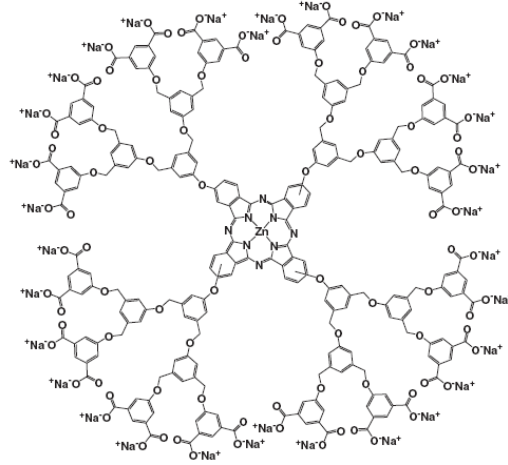
Tersiyer-bütillikaliks-[4]aren köprülü lutesyum(III) sandviç ftalosiyanın sentezlenmiş ve döner kaplama (spin coated) metodu ile elde edilen filmlerinin iletkenlik değişimlerinden faydalanarak aseton, etanol, kloroform ve karbon tetraklorür gibi çeşitli çözügen buharlarının tesbitinde sensör özelliği gösterdiği gözlenmiştir [50].



Periferal konumlardan tersiyer bütıl gruplarının bağılı olduğu clamshell tipi metallsiz ftalosiyanın bileşığı sentezlenmiş ve bazı spektroskopik özellikleri çalışılmıştır [51].



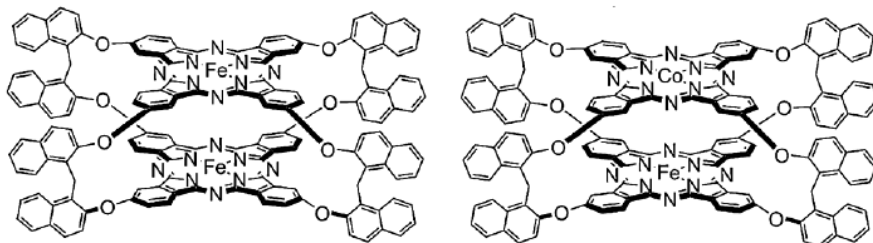
Örneğin, suda çözünebilir özelliğine sahip dendritik çinko ftalosiyanın sentezlenmiş ve fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) kullanılabilir potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [52].



Oksijen köprüleri üzerinden fenolftalein grupları bağlı top tipi çinko ve kobalt ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve CO₂ gaz sensör özellik gösterdikleri gözlenmiştir [53].



1,1-metilendinaftalen-2-ol köprülü top tipi ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve toluen, kloroform, etanol ve karbon tetraklorür buharlarına karşı sensör özelliğine sahip oldukları ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda yüksek elektrokatalitik performans gösterdikleri gözlenmiştir [54].

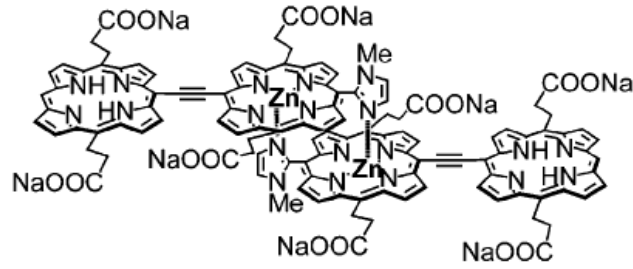


2.5. İmidazol Sübstitüye Porfirinler ve Ftalosiyaninler

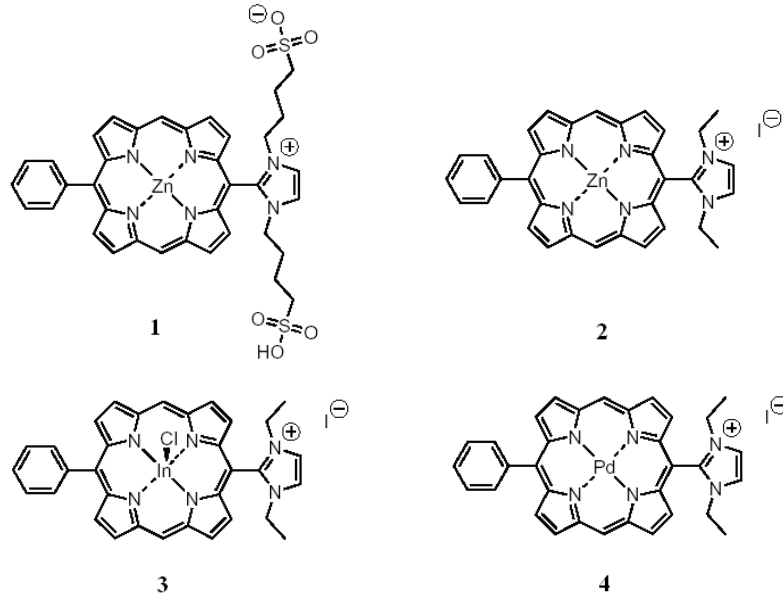
Porfirin ve ftalosiyanin halkasının aksiyel ve periferal konumlarından imidazol veya benzimidazol gruplarının bağlı olduğu bileşikler ve tetraimidazoftalosiyanin (benzimidazoporfirazin) türevleri sentezlenmiştir.

Literatürde özellikle imidazol sübstitüye porfirinler optik, katalitik ve elektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir [55-61].

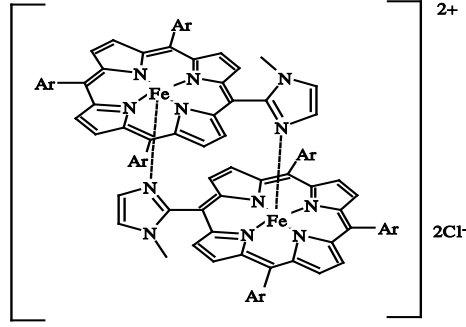
Örneğin, suda çözünebilme özelliğine sahip olan bis(imidazol porfirin) bileşiğinin fotodinamik kanser tedavisi için yüksek aktivite gösterdiği gözlenmiştir [60].



Açık yapıları aşağıda gösterilen imidazol sübstitüye metalloporfirin türevleri fotodinamik kanser tedavisinde etkin fotosensitizer özellik göstermişlerdir. Bu bileşiklerin fototoksik özelliklerinin 4>3>1>2 sırasıyla azaldığı belirlenmiştir [61].

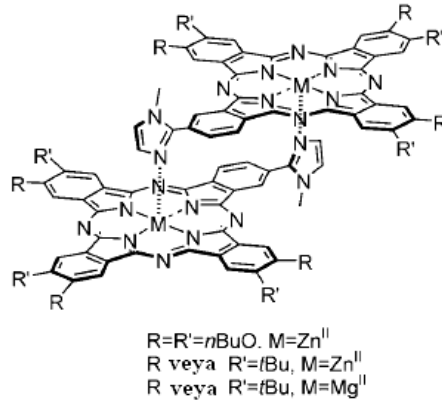


Aksiyel konumlardan imidazol gruplarının bağlı olduğu dimerik yapıdaki demir(III) porfirin bileşiğinin katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [55].

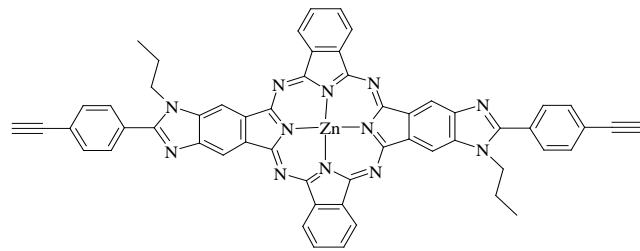


Diğer yandan imidazol veya benzimidazol süstitüye ftalosiyeninler ve tetraimidazoftalosiyeninlerin (benzimidazoporfirazin) sentezi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır [6-17]. Bu ftalosiyeninlerin bazıları fotodinamik kanser tedavisinde [9], elektron transfer proseslerinde [11,14] ve ftalosiyenin polimerlerinin sentezinde [10,12] kullanılmaktadır.

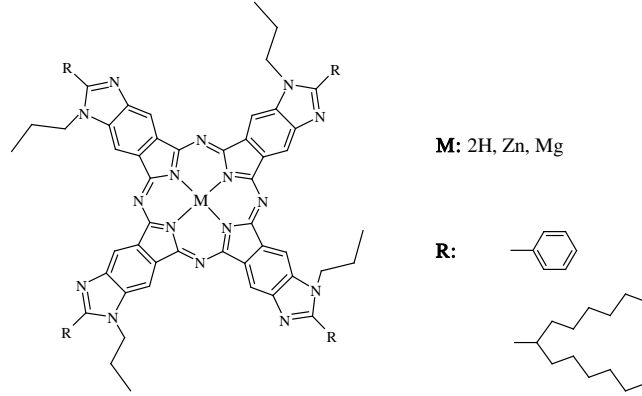
Örneğin, periferel konumda alkil veya alkoksi grubu ve aksiyel konumda imidazol grubu bağlı dimerik çinko ve magnezyum ftalosiyenin bileşiklerinin fotodinamik kanser tedavisi için yüksek kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [9].



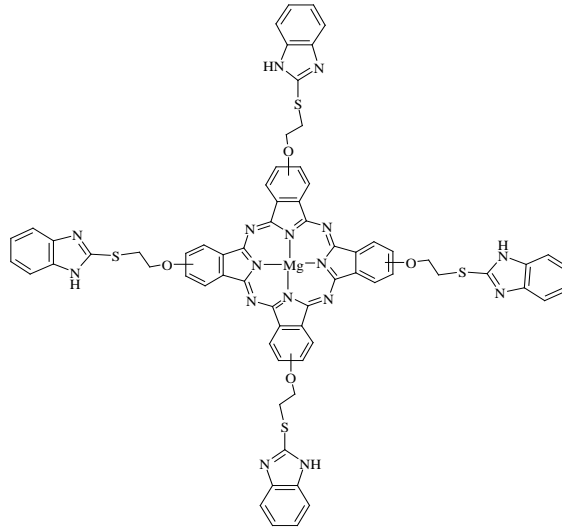
Trans-dietinilbenzimidazoporfirazinler, rodlike ftalosiyenin polimerlerinin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılması amacıyla hazırlanmıştır [10].



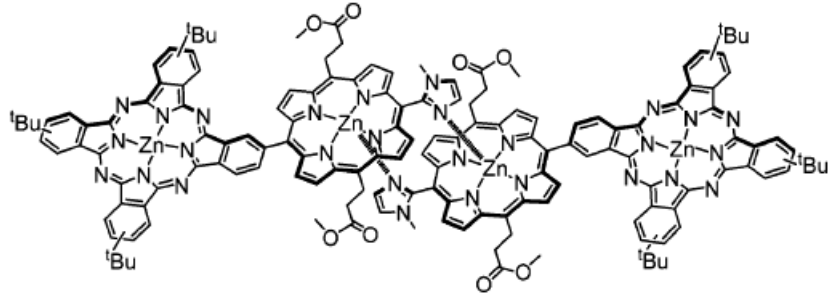
Propil grubu ile azot atomları korunmuş benzimidazollerin, 2-pozisyonunda farklı sübstitüye gruplar içeren metallsiz, çinko ve magnezyum tetraimidazofthalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir [10].



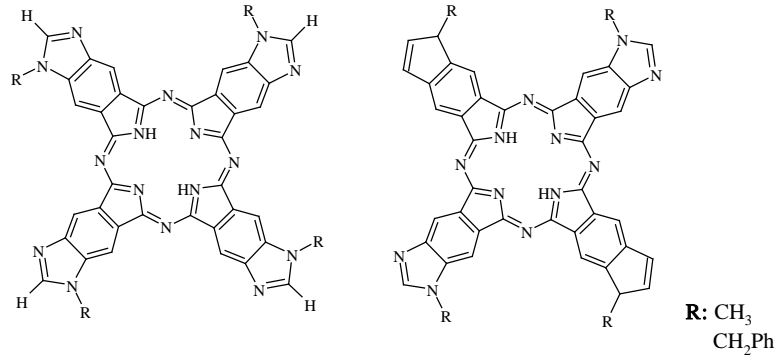
Periferal konumdan benzimidazol gruplarının bağlı olduğu magnezyum ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiş ve bazı spektroskopik özellikleri çalışılmıştır [13].



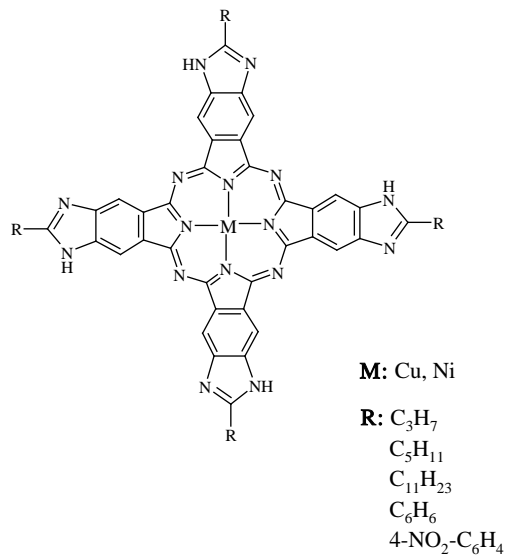
Süstitüye ftalosiyanın grubu içeren aksiyel konumlardan imidazol grupları ile dimerik yapı oluşturan porfirin bileşiğinin fotofiziksel ve redoks özelliklerini artırıcı yönde etki eden elektron transfer özelliği göstererek, fotovoltaiik hücre uygulamalarında kullanılabilirlikleri tespit edilmiştir [14].



Metil ve benzil grupları ile azot atomları korunmuş olan disiyanobenzimidazol bileşiklerinden çıkılarak metallsiz tetraimidazoftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir [15].



Farklı alkil ve aril grupları bağlı bakır ve nikel tetraimidazoftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve bazı spektroskopik özellikleri çalışılmıştır [17].

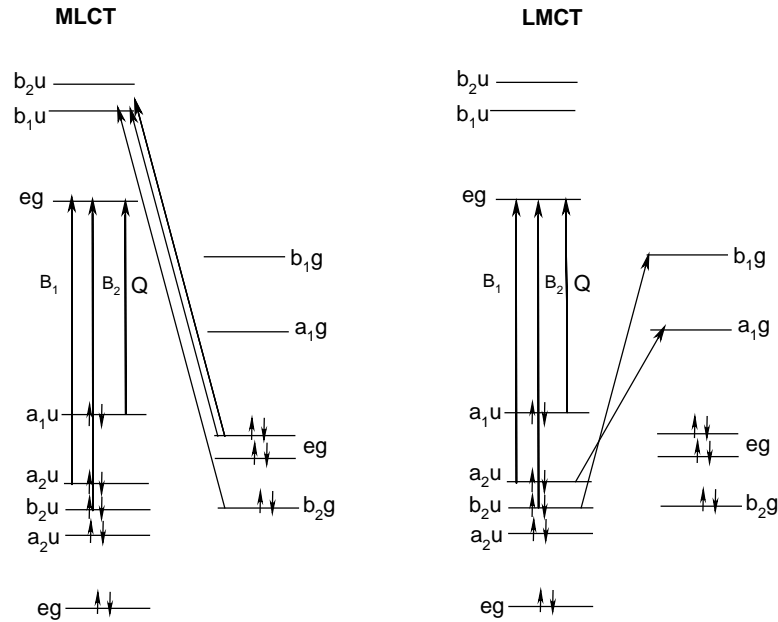


2.6. Ftalosiyenin Spektroskopik Özellikleri

2.6.1. Ftalosiyenin absorpsiyon davranışları

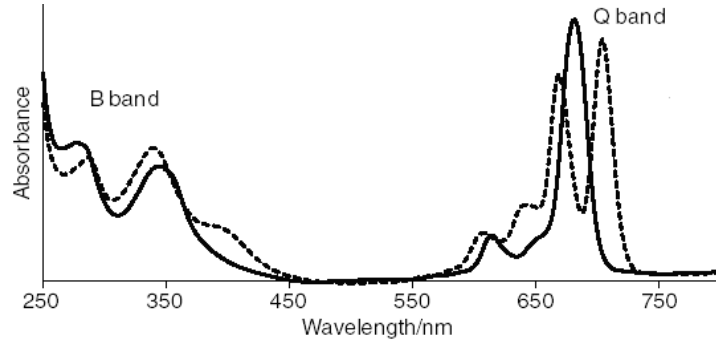
Ftalosiyenler oldukça keskin renkli olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyenlerde, ~600-700 nm civarında ortaya çıkan Q-bandı; Pc⁻² halkasının, en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) gerçekleşen π - π^* geçişine aittir. Bütün ftalosiyenler için daha düşük seviyelerinden (deeper π -levels)→LUMO geçişlerine karşılık gelen B bandları, 300-400 nm civarında UV bölgesinde gözlenmektedir (Şekil 2.10) [1,62].

Ayrıca metalli ftalosiyenin bileşiklerinde, ftalosiyenin π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasında gerçekleşen ligandtan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan uyarılmalar gözlenmektedir (Şekil 2.10). Bu uyarılmalar sonucu UV-VIS spektrumlarında 450 nm ve 600 nm arasında görünür bölgede ve 700 nm ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında küçük omuzlar gözlenmektedir [1].



Şekil 2.10. Ftalosiyenin UV-VIS geçişleri [62]

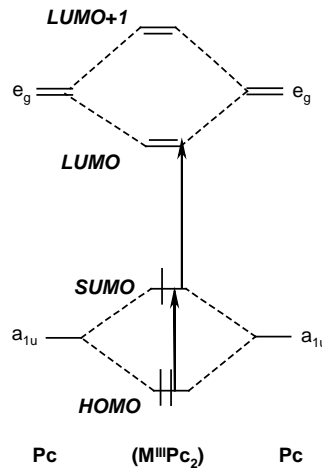
Q bandları ftalosiyanınların metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyanınlar moleküler simetriden dolayı ikiye bölünmüş çift band verirken, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli band verirler (Şekil 2.11). Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar 720-670 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar (Şekil 2.11) [1,62].



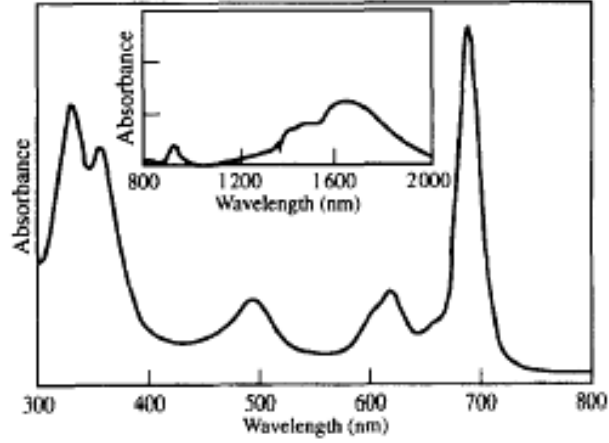
Şekil 2.11. Metalli (—) ve metallsiz (---) ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumu [62]

Ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumlarında, farklı çözen türlerine, ftalosiyanın metal merkezine, periferel, non-periferel ve aksiyel konumlardan bağlanan gruplara ve agregasyona bağlı olarak birtakım kaymalar meydana gelebilir [62].

Radikalik sandviç ftalosiyanınlarda π -radikal anyon bandları olarak 460-520 nm ve 800-1700 nm arasında ortaya çıkan karakteristik omuzlar Şekil 2.12’de görüldüğü gibi HOMO’dan SOMO’ya (yarı dolu molekül orbital) ve SOMO’dan LUMO’ya gerçekleşen geçişler sonucu ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.13) [3,33].

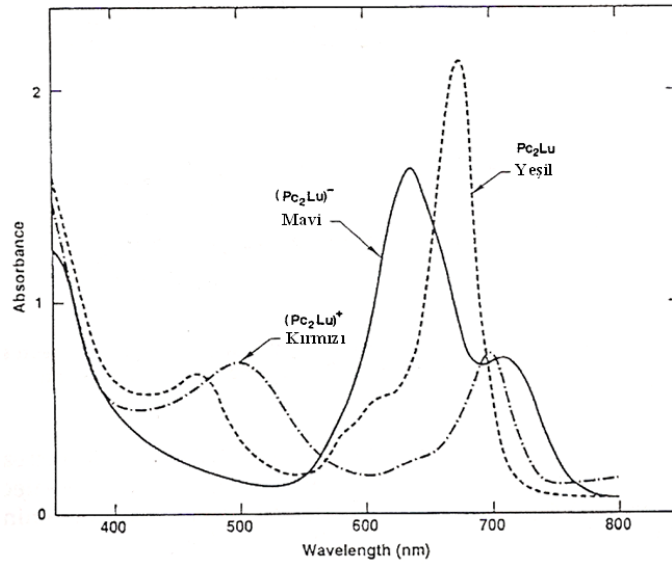


Şekil 2.12. Sandviç ftalosiyanınlarındaki π -radikal geçişleri [3]



Şekil 2.13. Gd(Pc(C₇H₁₅)₈)₂'nin CHCl₃'de ölçülen UV-VIS spektrumu [3]

Sandviç ftalosiyanın indirgenmeleri ve yükseltgenmeleri durumunda bu karakteristik omuzlar kaybolmaktadır (Şekil 2.14) [3,33].

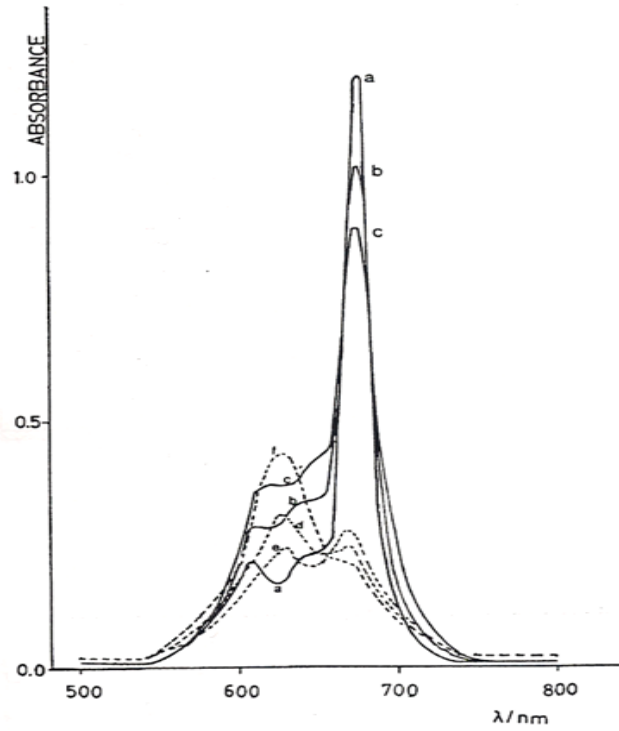


Şekil 2.14. Nötral, yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlardaki lutesyum sandviç bileşiklerinin elektronik spektrumları [3]

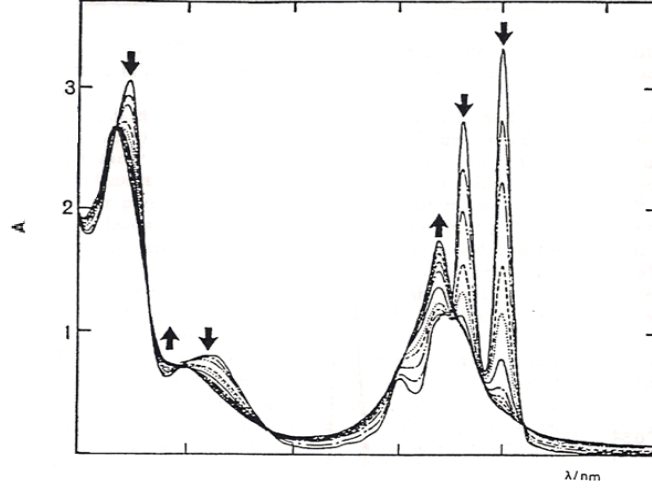
2.6.2. Ftalosiyanın agregasyon davranışları

İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesi agregasyon olarak tanımlanır. Boya moleküllerinin agregasyonu enerji ve elektron transferinde önemli rol oynamaktadır. Düzlemsel makrohalkalar arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle ftalosiyanın agregasyon eğilimi gösterdikleri

bilinmektedir. Özellikle fotodinamik kanser tedavisinde kullanılacak olan ftalosiyanın bileşiklerinin fotosensitizer özelliğini azalttığı için çözelti içerisinde agregasyon yapmaması istenir [1,63]. Ftalosiyanın agregasyon, van der Waals kuvvetleri ve π -etkileşimleri ile ortaya çıkmaktadır [62-64]. Ftalosiyanın periferel, non-periferel veya aksiyel konumlarından bağlı süstitüentlerin türüne, metal merkezine, farklı çözücü türlerine (Şekil 2.15) ve bu çözücülerdeki derişim farklarına (Şekil 2.16) bağlı olarak agregasyon davranışlarında farklılıklar gözlenmektedir [1,65,66]. UV-VIS spektrumu ile incelenen agregasyonun varlığı, absorpsiyon piklerinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipsokromizm), absorpsiyon şiddetinin azalması ve spektrumda beklenenden farklı absorpsiyon bandlarının ortaya çıkması ile anlaşılmaktadır [1,62-64]. Agregasyon NMR spektrumlarında da pik genişlemelerine ve kaymalara neden olmaktadır [65,67].



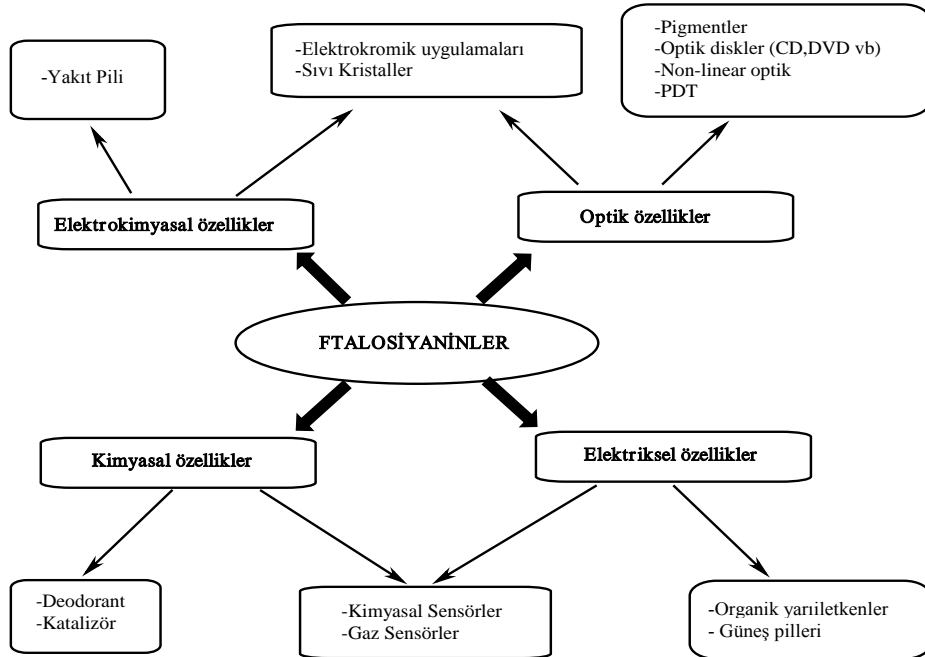
Şekil 2.15. Periferel konumlardan 18-crown-6 makrohalkası bağlı bakır ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-VIS spektrumu (a-CHCl₃, b-CH₂Cl₂, c-Piridin, d-Etanol, e-1-Bütanol, f-Metanol) [1]



Şekil 2.16. Periferel konumlardan 15-crown-5 makrohalkası bağlı metallsiz ftalosiyanın bileşiminin CHCl_3 'de farklı derişimlerde ölçülen UV-VIS spektrumu [1]

2.7. Ftalosiyanın Uygulamaları

Şekil 2.17'de görüldüğü gibi ftalosiyanın sahip oldukları kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı sensör, katalizör, sıvı kristal, elektrokromik uygulamalar, güneş pilleri, PDT, nonlineer optik uygulamalar, optik diskler gibi çok farklı uygulama alanlarında görülmektedir.



Şekil 2.17. Ftalosiyanın özellikleri ve bazı uygulamaları

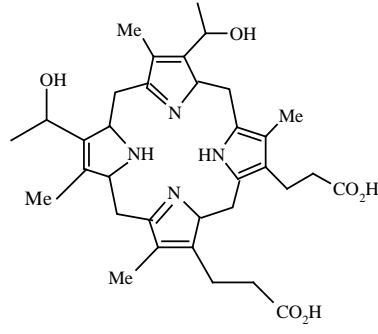
2.7.1. Ftalosiyanın fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) kullanımı

Işığa duyarlı maddeler, PDT alanında moleküler oksijeni reaktif oksijen türlerine (singlet oksijen (1O_2) ve hidroksil radikali) dönüştürmesiyle yaygın kullanım alanı bulmaktadır [68,69].

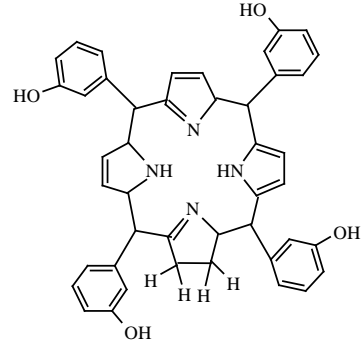
PDT genellikle, tetraprolik makrohalka içeren (porfirin gibi) ışığa duyarlı madde ve kırmızı lazer ışığının kullanıldığı bir kanser tedavisidir. PDT'nin amacı sağlıklı hücreler korunurken hastalıklı hücrelerin seçici olarak yıkımını sağlamaktır [68-70].

Ftalosiyanınlar de PDT ilaçları olarak kullanılabilirler. Ftalosiyanınlardaki metal merkezinin ve süstitüentlerin değışmesiyle PDT ilaçları olarak kullanılan bu bileşiklerin özellikleri değışebilir. Örneğın, Al, Zn ve Mg gibi diyamanyetik metal merkezlerinin kullanımıyla PDT'de kullanılan ftalosiyanınların ışığa duyarlılığı artırılabilir. Özellikle çınko ftalosiyanın tümör hücrelerinin yıkımı için gereken reaktif oksijen türlerinin iyi bir verimle elde edilmesini sağlar. Ayrıca, aksiyel konumlarında klor grupları bağı, sülfonatlı alüminyum ftalosiyanın türünün fotodinamik etkisi yüksektir. Bu türler, fotokimyasal aktiviteyi azaltan sulu ortamda düşük konsantrasyonda agregasyon gösterirler [63,71,72]. PDT'de kullanılacak ftalosiyanın türlerinin agregasyon göstermemeleri istenir. Çünkü agregasyon ftalosiyanınların uyarılmış halde kalma süresini azaltır, bu nedenle kuantum veriminin ve singlet oksijen üretiminin azalmasına neden olur. PDT'de ışığa duyarlı maddelerin vücut içinde taşınımını sağlamak için suda ve yağda çözünebilen yapılar olması önemlidir. Bu nedenle özellikle, ftalosiyanınların sudaki çözünlüğünü artıracak süstitüentler kullanılır [63,71].

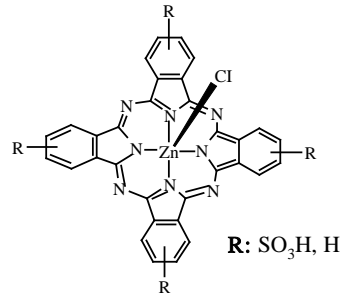
Günümüzde PDT'de kullanılan ışığa duyarlı bazı porfirin ve ftalosiyanın bileşikleri aşağıda gösterilmiştir. Bu türler, 600-770 nm civarında maksimum absorpsiyon gösterirler [63,71].



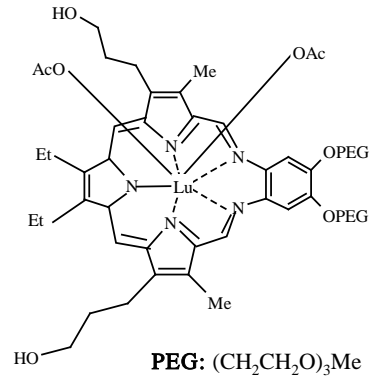
Hematopfirin



(m-hidroksifenil)klorin (Fosken)

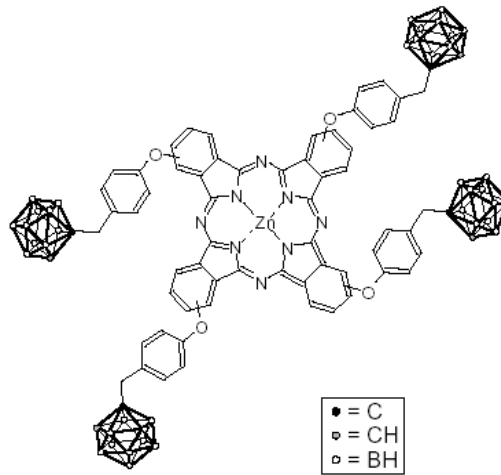


Aksiyel kloro-köprülü çinko ftalosiyanın

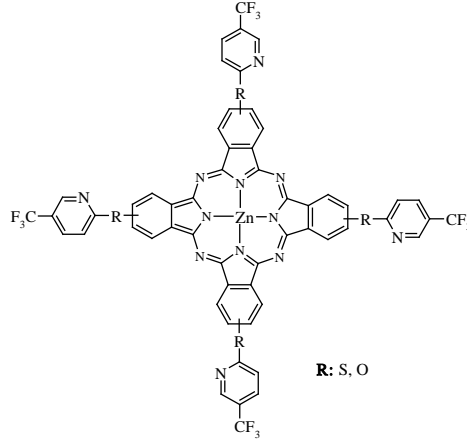


Teksafrin

Bu alanda çalışılmış türlere örnek olarak tetrasüstitüye çinko ftalosiyanın türü verilebilir. Bu çinko ftalosiyanın bileşiminin in vivo koşullarda etkin fotosensitizer aktivite gösterdiği belirlenmiştir [73].



CF₃ süstitüye piridin grupları içeren çinko ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerinin çalışılması sonucunda yüksek triplet hal kuantum verimlerine sahip oldukları tespit edilmiştir [74].



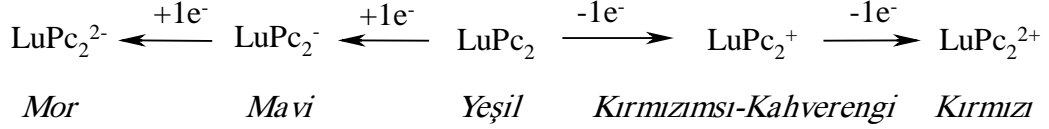
2.7.2. Ftalosiyanınların gaz sensör alanında kullanımı

Ftalosiyanınların elektriksel, optik ve redoks özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıklarından dolayı gaz sensör alanında uygulamaları mevcuttur [49,75-77].

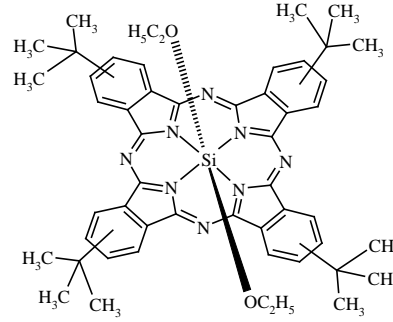
Ftalosiyanınlar halkadaki metale ve süstitüyentlere bağı olarak farklı iletkenlik özelliğı gösterirler. Ftalosiyanınların iletkenliğı, aynı zamanda indirgen ve yükseltgen gazlara maruz kaldığında değışebilir. Eğer belli bir ortamdaki gaz, film tarafından absorplanırsa iletkenliğı etkiler ve gazın varlığı iletkenlik değışimi olarak tespit edilebilir. O₂, NO ve NO₂ gibi akseptör özellik gösteren gazlar, ftalosiyanının iletkenliğinin artmasına neden olur ve UV-VIS spektrumunda yük transfer bandları olarak ortaya çıkar. NH₃ gibi donör özellik gösteren gazlar ise birçok ftalosiyanının iletkenliğinde azalmaya neden olur. Bu tür özelliğe sahip olan ftalosiyanınlar özellikle gaz sensör alanında yaygın kullanım alanı bulmaktadır [76,77].

Genellikle lantanit ve aktinit grupları içeren sandviç tür ftalosiyanınlar ve Mg, Fe, Co, Ni, Zn ve Mo metal merkezlerini içeren mononükleer ftalosiyanınlar, farklı oksidasyon basamaklarındaki renk değışimlerinden kaynaklanan elektrokromik özelliklerinden dolayı gaz sensör alanında farklı uygulamalar bulmaktadır. Renk değışimlerinin gözlenmesi düşük iletkenlik gösteren malzemelerle çok zordur [33,76,77].

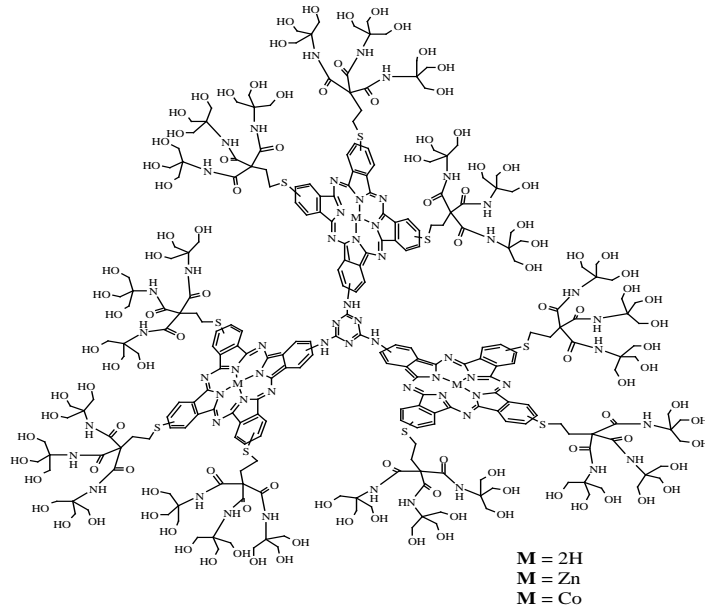
Örneğin, lutesyum sandviç ftalosiyanın farklı oksidasyon basamaklarında farklı renklere sahiptir. Nötral halde yeşil renkli olan lutesyum sandviç ftalosiyanın, yükseltgendiğinde kırmızı, indirgendiğinde ise mavi renk almaktadır [3].



Gaz sensör uygulamalarına örnek olarak tersiyer bütül silisyum-[bisetiloksi] ftalosiyanın türü verilebilir. Bu silisyum ftalosiyanın türünün (0.326 mg/mL konsantrasyonunda) hazırlanan langmuir blodget filmi ile iletkenlik artışından faydalanarak NO₂ gazına (5 ppm konsantrasyonunda) duyarlılığı tespit edilmiştir. NO₂ elektron akseptör bir gazdır. Ftalosiyaninden NO₂'ye bir yük transferinin gerçekleşmesi ile ölçülen iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir [78].

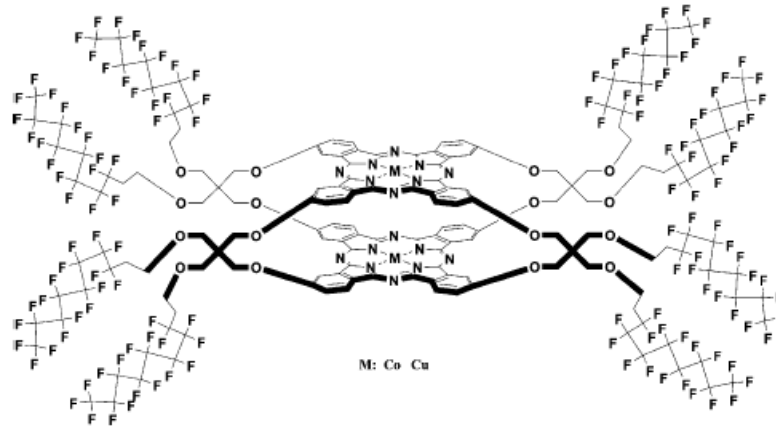


Gaz sensör özelliğine sahip bir diğer ftalosiyanın örneği olarak üç dendritik ftalosiyanın içeren triazin türleri verilebilir. Bu ftalosiyanın bileşiklerinin döner kaplama (spin-coated) metoduyla elde edilen filmlerinin iletkenliklerindeki değişimden faydalanarak CO₂ sensör özelliği gösterdiği belirlenmiştir [48].



Son yıllarda top tipi ftalosiyanın türlerinin gaz sensör alanındaki uygulamaları ilgi görmektedir [46,49].

Örneğin, sekiz perflorodesil grubu süstitüye top tipi kobalt ve bakır ftalosiyanın bileşikleri SO_2 gaz sensör ve oksijenin indirgenmesinde katalizör olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir [79].

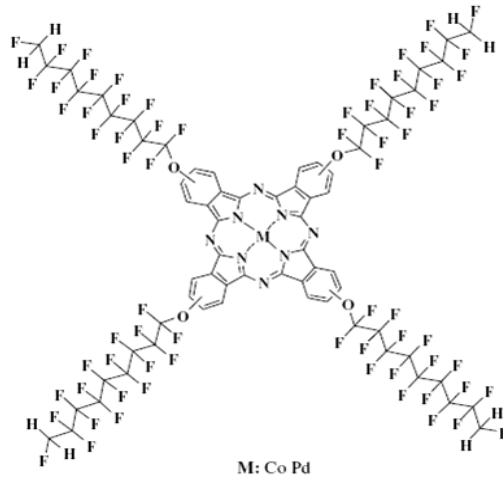


2.7.3. Ftalosiyanın katalizör olarak kullanımı

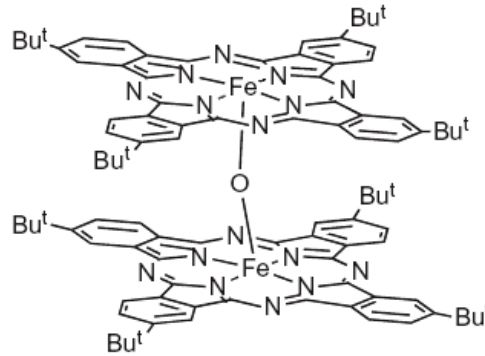
Ftalosiyanınlar özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında katalizör rolü oynamaktadır. Metalli ftalosiyanınlar, fenoller, alkanlar, alkenler ve tiyoller gibi çeşitli organik substratların oksidasyonu için iyi bilinen katalizörlerdir. Süstitüyentsiz metalli

ftalosiyenin türevleri, organik solventlerde çözünmezler, böylece reaksiyon sonunda filtrasyonla ortamdan çok kolay geri kazanılabilirler. Ftalosiyaninler yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip bileşiklerdir ve bu özelliklerinden dolayı katalizör uygulamalarında kullanılmalarının önemi daha da artmaktadır. Bu amaçla metal merkezi olarak son yıllarda özellikle Fe ve Co türü metalli ftalosiyanin türlerinin kullanıldığı görülmektedir [80,81].

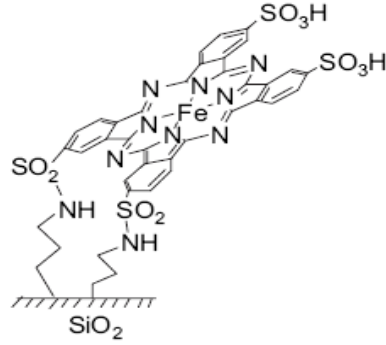
Örneğin, periferik konumlardan perfloroalkil gruplarının bağlı olduğu kobalt ve palladyum ftalosiyanin bileşiklerinin benzil alkol oksidasyonu için etkin katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir [82].



Periferik konumlardan tersiyer bütill gruplarının bağlı olduğu binükleer demir ftalosiyanin bileşiğinin aromatik hidrokarbonların oksidasyonu için etkin katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir [83].



2-metil-1-naftolün katalitik oksidasyonu reaksiyonu ile 2-metil-1,4-naftokinonun eldesinde katalizör olarak kullanılan silisyum dioksit üzerine tutturulmuş demir tetrasülfoftalosiyenin bileşiğinin ürün verimini %59'dan %96'ya yükselttiği belirlenmiştir [84].

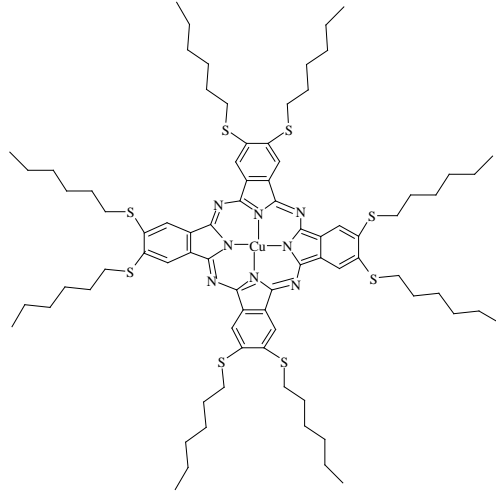


2.7.4. Ftalosiyaninlerin sıvı kristal (LC) alandaki kullanımı

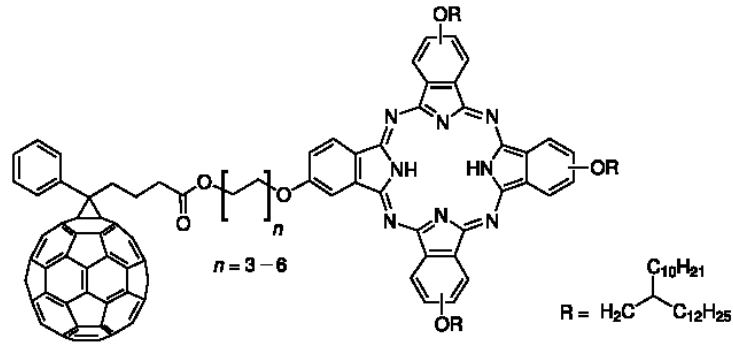
Sıvı kristal fazlar, düzenli ultra ince filmleri oluşturabilir. Özellikle ftalosiyaninlerin LC özelliklerine elektrokromik davranışları da eklenince, geniş görüş açısı, daha geniş sıcaklık aralığı, uyumlu renkler ve aynı film alanında bütün renkleri üretebilme gibi ilginç özellikler elde edilebilir [85].

Ftalosiyanin içeren sıvı kristallerin çoğu oktasüstitüye alkil yan zincirlerini içerir. Metal merkezi olarak düzlemsel kompleksler oluşturdukları için Cu, Zn, Ni, Mg gibi divalent metal merkezleri kullanılmaktadır [86,87].

Örneğin oktakisalkiltiyo bakır ftalosiyanin bileşiği oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösterir ve 350 °C'ye kadar izotropik sıvı vermez, mezofaz 300-350°C'ye kadar kararlıdır. Ayrıca literatüre göre oktakisalkiltiyo bakır ftalosiyanin türlerinin oktakisalkoksi bakır ftalosiyanin türlerinden daha yüksek iletkenlik gösterdikleri gözlenmiştir. Genel olarak alkiltiyo süstitüentlerinin erime noktasını azaltarak mezofaz aralığını genişlettiği söylenebilir [87].



Birçok organik çözücülerde çözünebilir asimetrik tetrasübstitüe metallsiz ftalosiyanın bileşikleri geniş bir sıcaklık aralığında diskotik mezofaz oluşturma eğilimi göstermektedir [88].



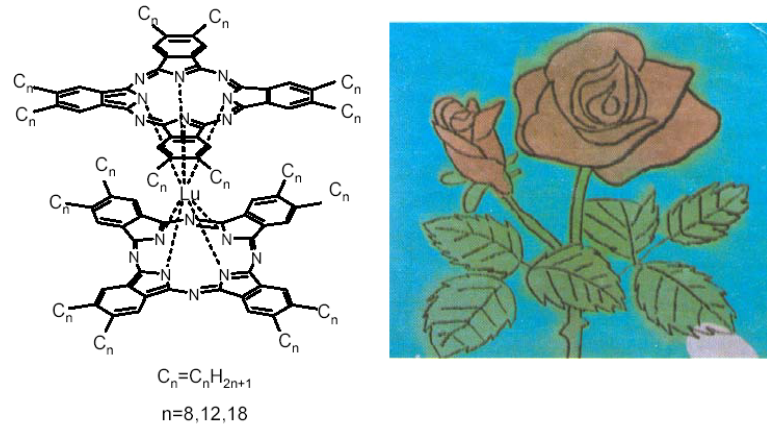
2.7.5. Ftalosiyanın elektrokromik görüntüleme alanındaki kullanımı

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler, görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar [3,89].

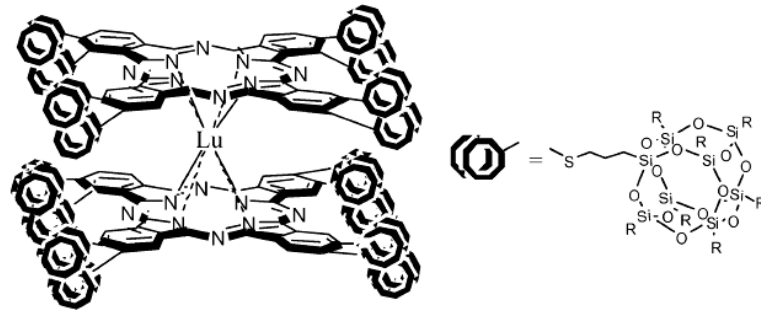
En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınler lantanit metal merkezi içeren sandviç ftalosiyanınlerdir [3,43].

Lutesyum(III) sandviç ftalosiyanınlerin elektrokromik özellikleri üzerine 1994 yılında yapılan bir çalışmada, lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanın bileşiğinin diklormetan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrod arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş

alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir [85].



Periferal konumdan merkaptopropilzobütül-POSS gruplarının bağlı olduğu lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin elektrokromik aygıtlarda yeşil-mavi geçişleri için kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [42].



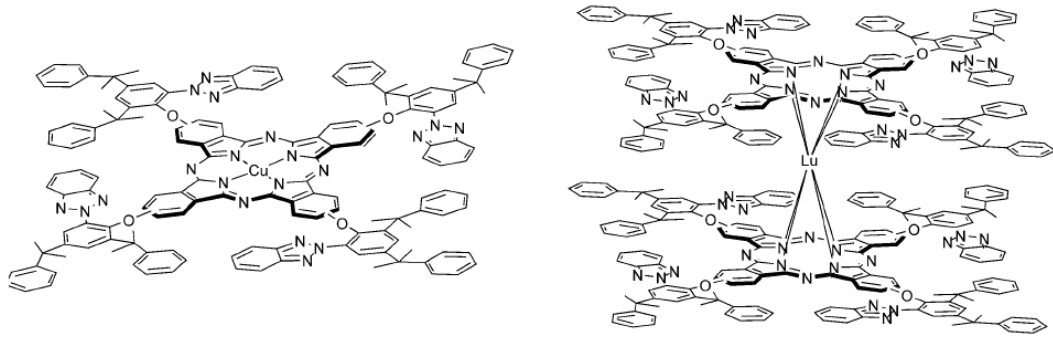
2.7.6. Ftalosiyanın optik sınırlayıcı (OL) ve nonlinear optik (NLO) alanında kullanımı

Optik sınırlayıcılar (limiter) ışığın yoğunluğu ile değişen bir sisteme sahiptir. Bu yoğunluğa bağlı geçiş, geçen ışık yoğunluğunu sınırlandırabilir. Bu da optik elementler, sensörler ve insan gözü gibi ani yüksek yoğunluklu ışığa duyarlı sistemleri korumak için yararlıdır. NLO uygulamalarda, yakın IR bölgesinde ftalosiyanın lazerlere karşı göz koruyucu olarak kullanılırlar [49,90,91]. NLO özellik elektronik malzemelerin bazı alanlardaki uygulamaları için önemlidir.

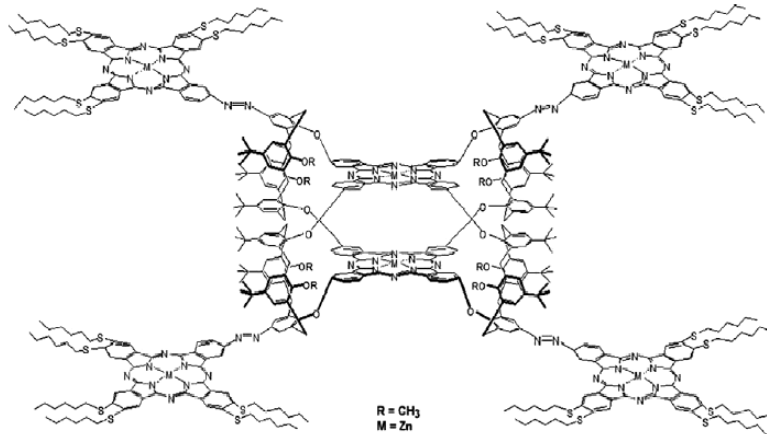
Organik NLO malzemelerin önemli sınıflarından biri, özellikle konjuge sisteme sahip organik ligandları içeren organometalik bileşiklerdir [90,91].

Ftalosiyanimler NLO uygulamalar için çok yönlü organik malzemelerin arasındadır. Ftalosiyanimlerin delokalize olmuş π -elektron sistemleri bu bileşikleri NLO uygulamalar için etkin hale getirir [4,49,90].

Örneğin, periferal konumlardan benzotriazol türevlerinin bağlı olduğu bakır monoftalosiyanim ve lutesyum sandviç ftalosiyanim bileşikleri iyi optik sınırlayıcı özellik göstermektedir [41].



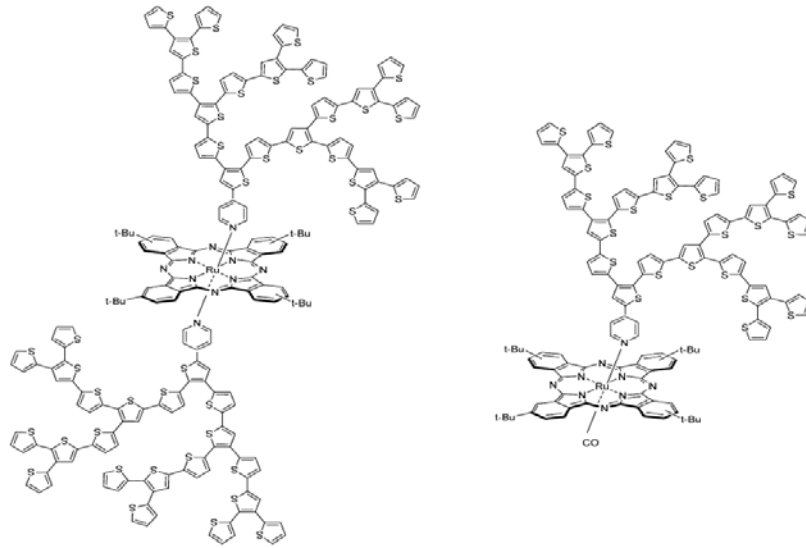
Son yıllarda top tipi ftalosiyanimlerin NLO uygulamaları üzerine çalışmalar ilgi görmektedir [46,49]. Örneğin, aşağıda gösterilen polimerik tür top tipi ftalosiyanimin, optik sınırlayıcı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir [92].



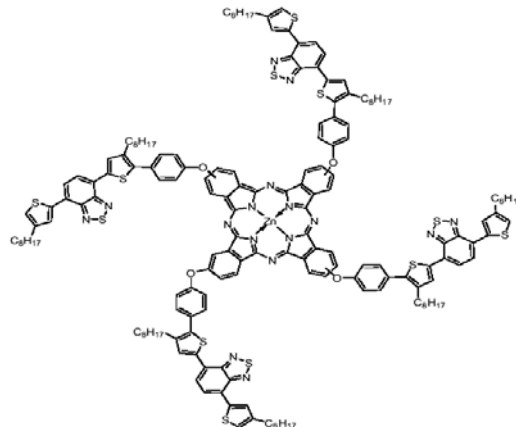
2.7.7. Ftalosiyanın güneş pilleri alanında kullanımı

Temiz enerji kaynaklarının üretimi için yeni teknolojilerin araştırıldığı şu zamanlarda elektrik üretimi için fosil yakıtlarının yerine güneş enerjisinin kullanımı oldukça ilgi çeken bir konudur. Ftalosiyaninler UV ve yakın IR bölgesinde yoğun absorpsiyona sahip olduğu için bu uygulamalarda önem kazanmaktadır [93,94].

Piridin köprüsü ile dendritik oligotiyofen grubunun aksiyel konumda bağlı olduğu rutenyum ftalosiyanın bileşiklerinin güneş pilleri alanında kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir [47].



300-900 nm gibi geniş bir absorpsiyon aralığına sahip, organik çözücülerde çözünebilir tetrasubstitüe çinko ftalosiyanın güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir [95].



2.8. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanimler özellikle elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda kimyasal sensörler [26,49], elektrokromik görüntüleme cihazları [3,42], güneş pilleri [93], fotodinamik kanser tedavisi [62], katalitik oksidasyon [83,84] gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu örnekler ftalosiyanimlerin teknolojinin birçok alanında kullanımlarının etkili bir şekilde artacağını göstermektedir.

Son yıllarda optik, katalitik ve elektronik özelliklerinden dolayı imidazol süstitüye porfirin ve ftalosiyanimlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi ilgi çekmektedir [6-8]. Fotodinamik kanser tedavisi [9], elektron transfer prosesleri [11,14] ve ftalosiyanim polimerlerinin sentezi [10,12] gibi farklı alanlarda kullanılan bazı imidazol ve benzimidazol süstitüye monoftalosiyanimler çalışılmıştır. İmidazol süstitüye sandviç ftalosiyanimler ile ilgili herhangi bir çalışmaya da rastlanmamıştır.

Bu nedenlerden dolayı, iletken malzemeler, gaz sensör, katalizör, elektrokromizm ve fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilme potansiyeline sahip olabilecek yeni imidazol süstitüye ftalosiyanimlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

Sonraki çalışmalarda, hazırlanan yeni ftalosiyanimlerin iletkenlik, gaz sensör ve elektrokromizm özellikleri incelenecektir. Ayrıca, uygun koşullar sağlandığında bu bileşiklerden bazılarının katalitik oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesi ve fotofiziksel özellikleri de çalışılacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Bruker 300 MHz'lik NMR spektrometresinde ölçüldü. IR spektrumları, ATI Unicam-Mattson 1000 spektrometresinde KBr pelet hazırlanarak ölçüldü. UV-VIS spektrumları, SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresinde ve Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresinde ölçüldü. Elementel analiz ölçümleri, LECO CHNS 932 cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) ve Elementar CHNS cihazı ile TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında (ATAL) yaptırıldı. Kütle spektrumları, 337 nm'de çalışan azot UV-Lazer donanımlı Voyager-DE™ PRO MALDI-TOF kütle spektrometresinde (Applied Biosystems, USA) yaptırıldı. ESR spektrumları, Bruker ELEXSYS E580 X-band ESR spektrometresi ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yaptırıldı. Erime noktaları, Electrothermal 9100 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

3.2. Kimyasal Maddeler

4-nitroftalonitril [96] ve 4,5-dikloroftalonitril [97] ilgili literatürdeki yöntemlerle sentezlendi.

3.3. Bileşiklerin Sentezi

Tüm reaksiyonlar argon atmosferi altında yapıldı. Ftalosiyanın bileşikleri kapaklı, basınca dayanıklı cam tüplerde sentezlendi. Kullanılan çözücüler moleküler eleklerle veya literatürdeki [98] uygun yöntemlerle kurutuldu.

3.4. İmidazol Tetrasüstitüye Ftalosiyanınların Sentezi

3.4.1. İmidazol monosüstitüye ftalonitril sentezi, 1

4-nitroftalonitril (653.0 mg, 3.77 mmol) ve 4,5-difenil-2-imidazoltiyolün (1.0 g, 3.96 mmol) DMSO'daki (45 mL) çözeltisine susuz K₂CO₃ (782.0 mg, 5.66 mmol) 2

saat boyunca azar azar ilave edilerek karıştırıldı. Bu karışım oda sıcaklığında 5 gün karıştırıldıktan sonra %1'lik tuzlu su çözeltisine (200 mL) döküldü, çöken sarı katı süzüldü, su (3x30 mL) ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu. Ham ürün eterde (300 mL) çözüldü, süzüldü ve buzdolabında kristallendirildi. Elde edilen beyaz katı eter, aseton, metanol, kloroform ve THF'de çözünmektedir. Verim: 600.0 mg (% 42), E.n.: 131 °C.

Elementel Analiz:

$C_{23}H_{14}N_4S$ (378.46 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 72.99; H 3.73; N 14.80; S 8.47%, bulunan: C 72.88; H 3.61; N 14.40; S 8.34%.

¹H-NMR: (300 MHz, Aseton-d₆, 25°C)

12.5 s (1H, -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 8.0-7.9 m (2H, ftalonitril Ar-H), 7.8-7.7 dxd (1H, ftalonitril Ar-H), 7.6-7.3 br m (10H, imidazol Ar-H)

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.5 s (1H, -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 8.1-8.0 m (2H, ftalonitril Ar-H), 7.7-7.6 d (1H, ftalonitril Ar-H), 7.5-7.3 br m (10H, imidazol Ar-H)

¹³C-NMR: (75.03 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

145.31, 134.93, 132.34, 131.20, 131.16, 129.02, 128.12, 116.36, 115.95, 115.88, 111.95

IR: (KBr pelet)

ν (imidazol -NH) 3057-2861, ν (-C≡N) 2233, ν (C=N) 1583, 1072, ν (süstitüye benzen) 738 cm⁻¹

3.4.2. İmidazol tetrasübstitüye monoftalosiyanın sentezi

Metalsiz ftalosiyanın sentezi, 2

Lityum metali (18.0 mg, 2.6 mmol) çözününceye kadar n-pentanolde ısıtıldı ve ardından karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Bu karışıma **1** (100.0 mg, 0.26 mmol) eklendi ve 180°C'de 4 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan koyu yeşil karışım THF (5 mL) ile seyreltildi, %10'luk HCl ile hidroliz edildi ve oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Daha sonra koyu yeşil çözelti % 25'lik amonyum hidroksit çözeltisi ile bazik yapıldı ve metanol (10 mL) ile çöktürüldü. Koyu yeşil katı süzüldü, sırasıyla su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Katı, asetonda az çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak için soxhlet düzeneğinde aseton (10 mL) ile yıkandı. Yeşil katı soxhlet düzeneğinde kloroform ile (10 mL) ekstrakte edildi. Koyu yeşil kloroform çözeltinin çözücüsü yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, eterle çöktürüldü, süzüldü ve vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı kloroform, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 50.0 mg (% 50), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

C₉₂H₅₈N₁₆S₄ (1515.84 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 72.90; H 3.86; N 14.78; S 8.46%, bulunan: C 72.24; H 3.75; N 14.30; S 8.51%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

14.0 br s (4H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 9.0-7.0 br s (52H, Ar-H), -5.1 br s (2 H, ftalosiyanın -NH, D₂O değişimi ile kayboldu)

MS (m/z) (MALDI-TOF): 1515 [M+H]⁺

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

710 (4.76), 681 (4.77), 650 (4.57), 345 (4.67)

IR: (KBr pelet)

ν (ftalosiyenin -NH) 3297, ν (imidazol -NH) 3055-3027, ν (C=C) 1603, ν (C=N) 1488, ν (sübstitüye benzen) 764, ν (C-C) 696 cm^{-1}

Çinko ftalosiyenin sentezi, 3

1 (100.0 mg, 0.26 mmol) ve ZnCl_2 (7.2 mg, 0.052 mmol) karışımı DMF'de (3 mL) DBU varlığında 180°C 'de 8 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan karışım eterle (10 mL) çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı sırasıyla su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Katı, asetonda az çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak için soxhlet düzeneğinde aseton (10 mL) ile yıkandı ve soxhlet düzeneğinde THF ile (10 mL) ekstrakte edildi. Koyu yeşil THF çözeltinin çözücüsü yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, eterle çöktürüldü, süzüldü ve vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 30.0 mg (% 37), E.n.: $>300^\circ\text{C}$.

Elementel Analiz:

$\text{C}_{92}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{S}_4\text{Zn}$ ($1579.22 \text{ g mol}^{-1}$) için hesaplanan: C 69.97; H 3.57; N 14.19; S 8.12%, bulunan: C 70.18; H 3.71; N 14.33; S 7.68%.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6 , 25°C)

13.7 br s (4H, imidazol -NH, D_2O değişimi ile kayboldu), 9.5-8.4 br m (12H, ftalosiyenin Ar-H), 8.0-7.0 br (40H, imidazol Ar-H)

MS (m/z) (MALDI-TOF): 1577 $[\text{M}+\text{H}]^+$

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm ($\log \epsilon$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))

687 (5.16), 620 (4.52), 354 (4.81)

IR: (KBr pelet)

$\nu(\text{imidazol -NH})$ 3057-3031, $\nu(\text{C=C})$ 1602, $\nu(\text{C=N})$ 1487, $\nu(\text{sübstitüye benzen})$ 765, $\nu(\text{C-C})$ 697 cm^{-1}

Kobalt ftalosiyenin sentezi, 4

1 (100.0 mg, 0.26 mmol) ve CoCl_2 (6.9 mg, 0.052 mmol) karışımı DMF’de (3 mL) DBU varlığında 180°C ’de 12 saat ısıtıldı. Ürün, **3** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir. Verim: 25.0 mg (% 31), E.n.: $>300^\circ\text{C}$.

Elementel Analiz:

$\text{C}_{92}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{S}_4\text{Co}$ ($1572.76 \text{ g mol}^{-1}$) için hesaplanan: C 70.26; H 3.59; N 14.25; S 8.16%, bulunan: C 69.95; H 3.70; N 14.02; S 8.57%.

MS (m/z) (MALDI-TOF): 1571 $[\text{M}+\text{H}]^+$

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm (log ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))

674 (5.00), 607 (4.50), 316 (4.98)

IR: (KBr pelet)

$\nu(\text{imidazol -NH})$ 3059-3028, $\nu(\text{C=C})$ 1603, $\nu(\text{C=N})$ 1487, $\nu(\text{sübstitüye benzen})$ 765, $\nu(\text{C-C})$ 696 cm^{-1}

3.4.3. İmidazol tetrasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi

Bu bileşiklerin saflaştırılması da argon atmosferinde yapıldı.

Lutesyum(III) ftalosiyanın sentezi, 5

1 (100.0 mg, 0.26 mmol) ve Lu(OAc)₃.nH₂O (12.0 mg, 0.03 mmol) karışımı n-hekzanolde (3 mL) DBU varlığında 180°C'de 20 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan yeşil karışım eterle (10 mL) çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen yeşil katı sırasıyla metanol (4x5 mL) ve aseton (4x5 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Koyu yeşil katı THF'de (10 mL) çözüldü, süzüldü. THF çözeltinin çözücüsü yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, eterle çöktürüldü, süzüldü ve vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 20.0 mg (% 19), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

C₁₈₄H₁₁₂N₃₂S₈Lu (3202.62 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 69.01; H 3.53; N 14.00; S 8.01%, bulunan: C 68.90; H 3.56; N 13.97; S 8.17%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.5 br s (8H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 9.5-8.3 br m (24H, ftalosiyanın Ar-H), 8.2-7.0 br (80H, imidazol Ar-H)

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆ + hidrazin monohidrat, 25°C)

9.2-7.9 br (24H, ftalosiyanın Ar-H), 7.8-7.0 br (80H, imidazol Ar-H)

MS (m/z) (MALDI-TOF): 3201 [M+H]⁺

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm (log ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

827 (3.76) 688 (5.28), 619 (4.59), 531 (4.13), 363 (4.92)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm (log ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

689 (5.31), 621 (4.67), 532 (4.29), 362 (4.90)

IR: (KBr pelet)

ν (imidazol -NH) 3062-3029, ν (C=C) 1602, ν (C=N) 1488, ν (ftalosiyenin radikal anyonu) 1315, ν (süstitüye benzen) 765, ν (Ar C-C) 696 cm^{-1}

ESR: (X-band, katı faz, 25 °C)

g-faktör	Çizgi genişliği (Gauss)	Rezonans alanı (Gauss)
2.0023	5.47	3522

Europiyum(III) ftalosiyenin sentezi, 6

1 (100.0 mg, 0.26 mmol) ve $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (11 mg, 0.03 mmol) karışımı n-hekzanolde (3 mL) DBU varlığında 180°C'de 24 saat ısıtıldı. Ürün, **5** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 15.0 mg (% 15), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

$\text{C}_{184}\text{H}_{112}\text{N}_{32}\text{S}_8\text{Eu}$ (3179.61 g mol^{-1}) için hesaplanan: C 69.51; H 3.55; N 14.10; S 8.07%, bulunan: C 68.76; H 3.58; N 13.88; S 8.15%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.8 br s (8H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 11.2-8.4 br m (24H, ftalosiyanin Ar-H), 8.3-7.0 br (80H, imidazol Ar-H)

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆ + hidrazin monohidrat, 25°C)

9.3-7.9 br (24H, ftalosiyanin Ar-H), 7.9-7.0 br (80H, imidazol Ar-H)

MS (m/z) (MALDI-TOF): 3177 [M+H]⁺

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹)) (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

822 (3.95), 687 (5.11), 656 (4.71), 530 (4.26), 355 (4.87)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹)) (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

688 (5.22), 654 (4.94), 531 (4.10), 354 (4.99)

IR: (KBr pelet)

ν(imidazol -NH) 3062-3029, ν(C=C) 1602, ν(C=N) 1486, ν(ftalosiyanin radikal anyonu) 1316, ν(sübstitüye benzen) 765, ν(C-C) 696 cm⁻¹

ESR: (X-band, katı faz, 25 °C)

g-faktör	Çizgi genişliği (Gauss)	Rezonans alanı (Gauss)
2.0028	5.86	3522

3.5. İmidazol Oktasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi

3.5.1. İmidazol disübstitüye ftalonitril sentezi, 7

Susuz Na₂CO₃ (672.0 mg, 6.34 mmol) DMSO'da (20 mL) 40°C'de 1 saat ısıtıldıktan sonra elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutuldu. 4,5-diklorftalonitril (250.0 mg, 1.27 mmol) ve 4,5-difenil-2-imidazolitiyol (656.0 mg, 2.60 mmol) karışımının DMSO'daki (20 mL) çözeltisi yukarıdaki karışıma oda sıcaklığında 5 saat boyunca azar azar ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 7 gün karıştırıldı ve oluşan kırmızı karışım %1'lik tuzlu su çözeltisine (200 mL) döküldü. Çöken koyu sarı katı süzüldü, su (3x30 mL) ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu. Ham ürün eterde (300 mL) çözüldü, süzüldü ve buzdolabında kristallendirildi. Elde edilen açık sarı katı eter, aseton, metanol, kloroform ve THF'de çözünmektedir. Verim: 400.0 mg (%50), E.n.: 180 °C.

Elementel Analiz:

C₃₈H₂₄N₁₆S₂ (628.78 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 72.59; H 3.85; N 13.37; S 10.20%, bulunan: C 72.43; H 3.76; N 13.28; S 9.97%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.5 s (2H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 7.8 s (2H, ftalonitril Ar-H), 7.5-7.3 br m (20H, imidazol Ar-H)

¹³C-NMR: (75.03 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

141.57, 132.56, 131.91, 129.05, 128.13, 115.96, 113.24

IR: (KBr pelet)

v(imidazol -NH) 3059-2880, v(-C≡N) 2232, v(C=N) 1571, 1073, v(sübstitüye benzen) 734 cm⁻¹

3.5.2. İmidazol oktasübstitüye monoftalosiyanınların sentezi

Metalsiz ftalosiyanın sentezi, 8

7 (100.0 mg, 0.16 mmol) ve hidrokinon'un (100.0 mg, 0.91 mmol) katı karışımı 180°C'de 8 saat ısıtıldı. Ürün, **3** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı kloroform, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 25.0 mg (%25), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

$C_{152}H_{98}N_{24}S_8$ (2517.14 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 72.53; H 3.92; N 13.36; S 10.19%, bulunan: C 71.65; H 3.88; N 12.77; S 11.02%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.5 br s (4H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu.), 9.3 s (8H, ftalosiyanın Ar-H), 7.8-7.1 m (80H, imidazol Ar-H), -0.2 br s (2 H, ftalosiyanın -NH, D₂O değişimi ile kayboldu.)

MS (m/z) (MALDI-TOF): 2516 [M+H]⁺

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

733 (4.72), 707 (4.94), 645 (4.34), 359 (4.72)

IR: (KBr pelet)

ν(ftalosiyanın -NH) 3302, ν(imidazol -NH) 3061-3030, ν(C=C) 1602, ν(C=N) 1488, ν(sübstitüye benzen) 764, ν(C-C) 696 cm⁻¹

Çinko ftalosiyenin sentezi, 9

7 (100.0 mg, 0.16 mmol) ve ZnCl₂ (5.4 mg, 0.04 mmol) karışımı DMF'de (3 mL) DBU varlığında 180°C'de 11 saat ısıtıldı. Ürün, **3** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 35.0 mg (% 34), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

C₁₅₂H₉₆N₂₄S₈Zn (2580.49 g mol⁻¹) için hesaplanan: C 70.75; H 3.75; N 13.03; S 9.94%, bulunan: C 70.27; H 3.86; N 12.80; S 9.39%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.3 br s (4 H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 7.9 s (8H, ftalosiyenin Ar-H), 7.3 br s (80H, imidazol Ar-H)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹))

711 (5.00), 643 (4.55), 361 (4.91)

IR: (KBr pelet)

ν(imidazol -NH) 3054-3033, ν(C=C) 1603, ν(C=N) 1487, ν(süstitüye benzen) 770, ν(C-C) 699 cm⁻¹

Kobalt ftalosiyenin sentezi, 10

7 (100.0 mg, 0.16 mmol) ve CoCl₂ (5.2 mg, 0.04 mmol) karışımı DMF'de (3 mL) DBU varlığında 180°C'de 15 saat ısıtıldı. Ürün, **3** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemine benzer şekilde saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 30.0 mg (% 29), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

$C_{152}H_{96}N_{24}S_8Co$ ($2574.05 \text{ g mol}^{-1}$) için hesaplanan: C 70.93; H 3.76; N 13.06; S 9.97%, bulunan: C 70.11; H 3.82; N 12.84; S 9.23%.

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm ($\log \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$))

680 (4.87), 607 (4.43), 320 (5.03)

IR: (KBr pelet)

ν (imidazol -NH) 3060-3029, ν (C=C) 1602, ν (C=N) 1488, ν (süstitüye benzen) 766, ν (C-C) 697 cm^{-1}

3.5.3. İmidazol oktasüstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi

Bu bileşiklerin saflaştırılması da argon atmosferinde yapıldı.

Lutesyum(III) ftalosiyanın sentezi, 11

7 (100.0 mg, 0.16 mmol) ve $Lu(OAc)_3 \cdot nH_2O$ (8.0 mg, 0.02 mmol) karışımı DMF'de (2 mL) DBU varlığında $180^\circ C$ 'de 24 saat ısıtıldı. Ürün, **5** bileşiği için uygulanan saflaştırma yöntemine benzer şekilde saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 10.0 mg (% 10), E.n.: $>300^\circ C$.

Elementel Analiz:

$C_{304}H_{192}N_{48}S_{16}Lu$ ($5205.21 \text{ g mol}^{-1}$) için hesaplanan: C 70.15; H 3.72; N 12.92; S 9.86%, bulunan: C 70.03; H 3.76; N 12.86; S 9.97%.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

13.2 br s (8H, imidazol -NH, D₂O değişimi ile kayboldu), 8.0 s (16 H, ftalosiyenin Ar-H), 7.2 br s (160H, imidazol Ar-H)

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-d₆ + hidrazin monohidrat, 25°C)

8.0 s (16 H, ftalosiyenin Ar-H), 7.8-7.2 br m (160H, imidazol Ar-H)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹)) (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

844 (4.08), 706 (5.05), 635 (4.55), 546 (4.55), 354 (5.07)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max}, nm (log ε, M⁻¹cm⁻¹)) (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

707 (5.06), 635 (4.57), 547 (4.55), 354 (5.09)

IR: (KBr pelet)

ν(imidazol -NH) 3059-3033, ν(C=C) 1603, ν(C=N) 1487, ν(Pc radikal anyonu) 1323, ν(sübstitüye benzen) 771, ν(C-C) 700 cm⁻¹

ESR: (X-band, katı faz, 25 °C)

g-faktör	Çizgi genişliği (Gauss)	Rezonans alanı (Gauss)
2.0080	5.87	3517

Europiyum(III) ftalosiyenin sentezi, 12

7 (100.0 mg, 0.16 mmol) ve Eu(CF₃SO₃)₃ karışımı (12 mg, 0.02 mmol) DMF'de (0.2 mL) DBU varlığında 250°C'de 15 dakika ısıtıldı. Ürün, **5** bileşiği için uygulanan

saflaştırma yöntemine benzer şekilde saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 5.0 mg (% 5), E.n.: >300 °C.

Elementel Analiz:

$C_{304}H_{192}N_{48}S_{16}Eu$ ($5182.20 \text{ g mol}^{-1}$) için hesaplanan: C 70.46; H 3.73; N 12.97; S 9.90%, bulunan: C 69.81; H 3.79; N 12.77; S 10.01%.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6 , 25°C)

13.4 br s (8H, imidazol -NH, D_2O değişimi ile kayboldu), 8.0 s (16 H, ftalosiyanın Ar-H), 7.3 br s (160H, imidazol Ar-H)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6 + hidrazin hidrat, 25°C)

8.0 s (16 H, ftalosiyanın Ar-H), 7.8-6.9 br m (160H, imidazol Ar-H)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm ($\log \epsilon$, $M^{-1}\text{cm}^{-1}$)) (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

834 (3.83), 709 (5.04), 637 (4.52), 542 (4.39), 358 (4.98)

UV-VIS: (DMF, λ_{Max} , nm ($\log \epsilon$, $M^{-1}\text{cm}^{-1}$)) (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

710 (5.05), 638 (4.50), 543 (4.38), 358 (4.99)

IR: (KBr pelet)

ν (imidazol -NH) 3051-3032, ν (C=C) 1603, ν (C=N) 1487, ν (Pc radikal anyonu) 1325, ν (süstitüye benzen) 769, ν (C-C) 700 cm^{-1}

ESR: (X-band, katı faz, 25 °C)

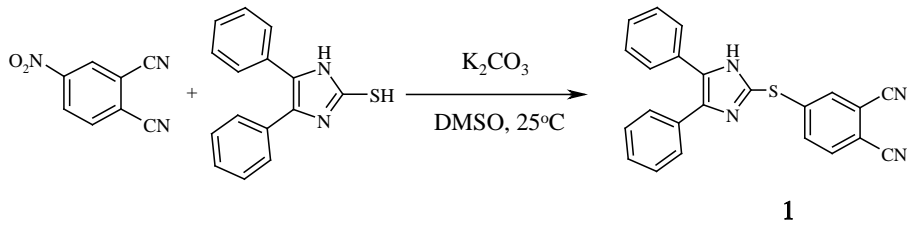
g-faktör	Çizgi genişliği (Gauss)	Rezonans alanı (Gauss)
2.0057	5.87	3517

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İmidazol Tetrasübstitüye Ftalosiyanınların Sentezi

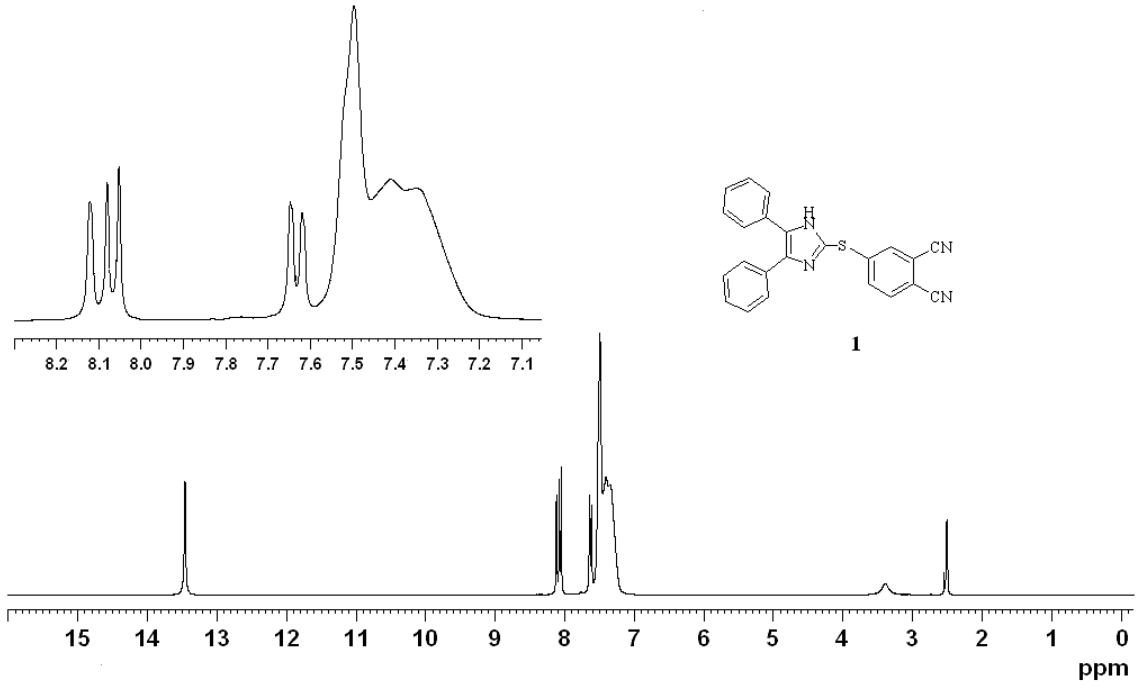
4.1.1. İmidazol monosübstitüye ftalonitril sentezi, **1**

4-nitroftalonitril ile 4,5-difenilimidazoltiyolün DMSO'da K_2CO_3 varlığında etkileştirilmesi sonucu imidazol monosübstitüye ftalonitril türevi **1** sentezlendi. Ürün eterde kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz katı eter, aseton, metanol, kloroform ve THF'de çözünmektedir.

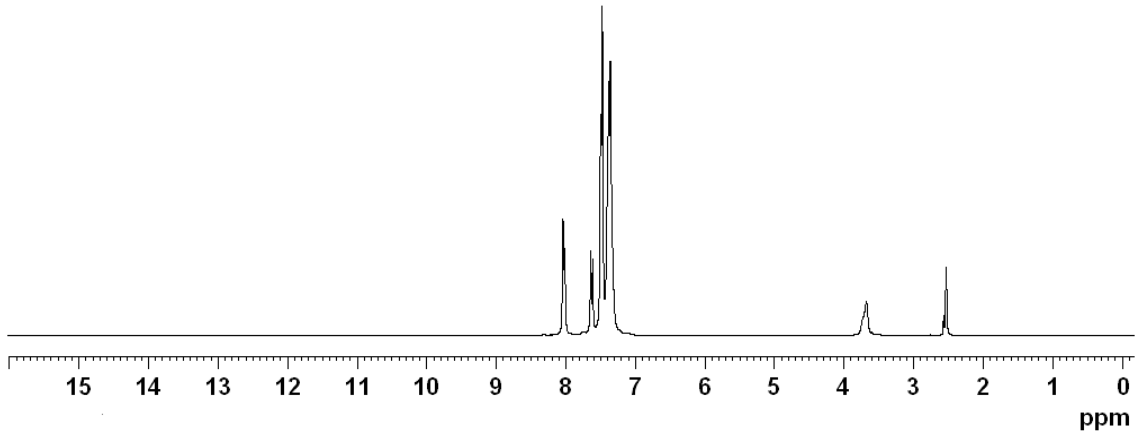


Hazırlanan **1** bileşiği 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

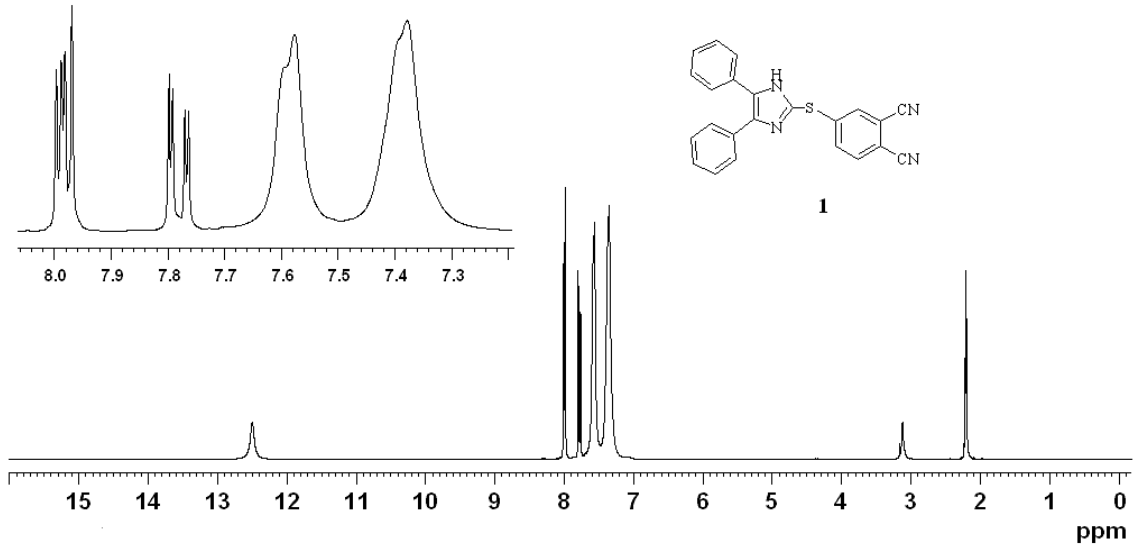
1 bileşiğinin DMSO- d_6 'da ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.1), 13.5 ppm'de imidazol NH piki gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pik yok olmaktadır (Şekil 4.2). Bu pikin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca **1** bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda ftalonitril halkası aromatik protonları 8.1-7.6 ppm aralığında gözlenirken, imidazol halkasına bağlı aromatik protonlar 7.5-7.3 ppm aralığında gözlenmektedir. DMSO- d_6 'da ölçülen 1H -NMR spektrumunda pikler yayvan gözlendiği için, **1** bileşiğinin 1H -NMR spektrumu Aseton- d_6 'da tekrar ölçülmüştür. **1** bileşiğinin Aseton- d_6 'da ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.3), 12.5 ppm'de imidazol -NH piki gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pik yok olmaktadır (Şekil 4.4). 1H -NMR spektrumunda ftalonitril halkası aromatik protonları 8.0-7.8 ppm aralığında gözlenirken, imidazol halkasına bağlı aromatik protonlar 7.6-7.3 ppm aralığında gözlenmektedir. İntegral oranları ile proton sayılarının uyumlu olduğu gözlenmektedir [10,99].



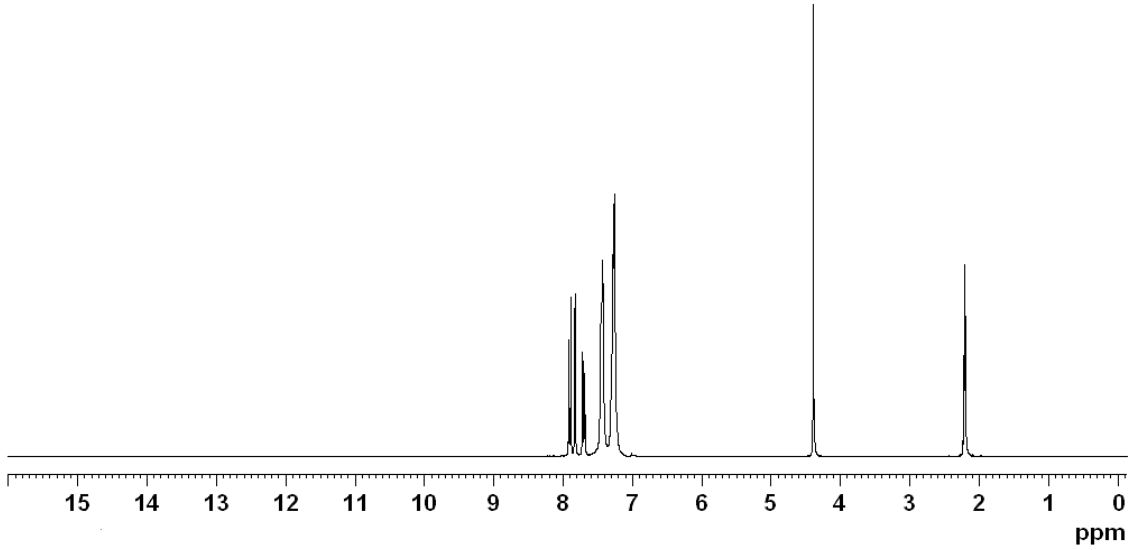
Şekil 4.1. **1** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

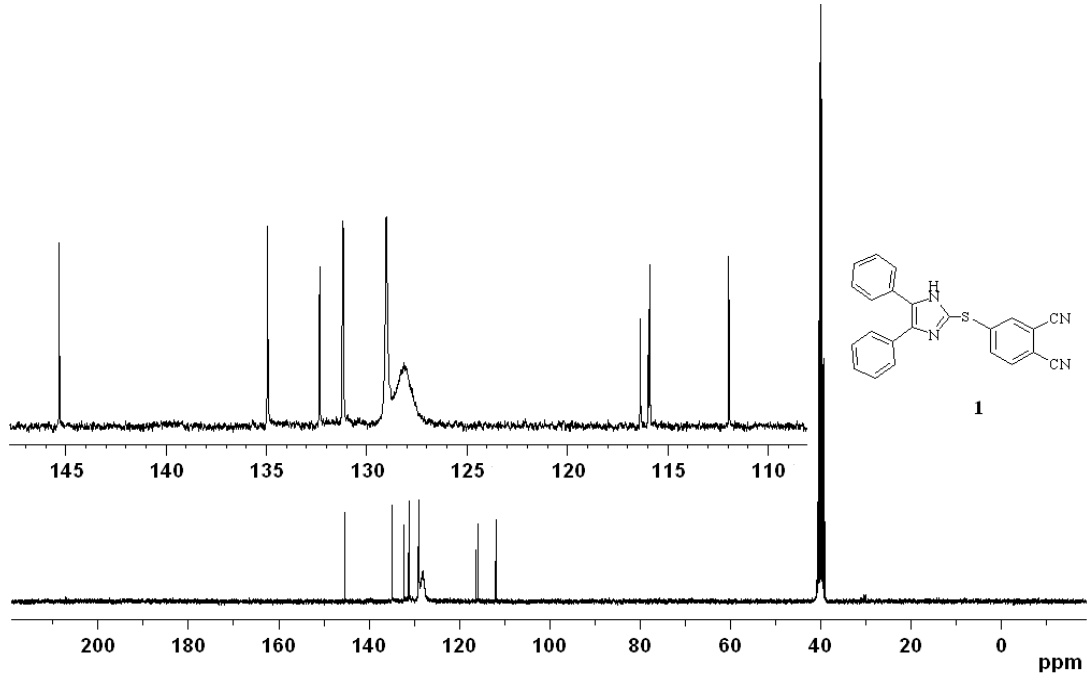


Şekil 4.3. **1** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Aseton- d_6)



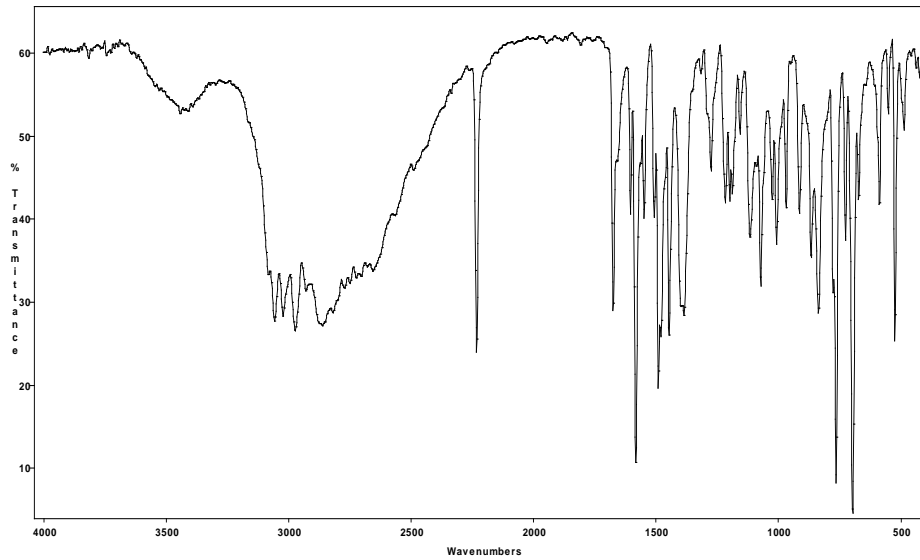
Şekil 4.4. **1** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (Aseton- d_6)

1 bileşiğinin $\text{DMSO-}d_6$ 'da ölçülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.5), 115.95 ve 115.88 ppm'de iki farklı $-\text{C}\equiv\text{N}$ karbonuna ait pikler gözlenmektedir. 145.31 ppm'de imidazol halkasının 2 nolu karbon atomuna ait bir pik gözlenirken 134.93, 132.34, 131.20, 131.16, 129.02, 128.12, 116.36, 111.95 ppm'de aromatik halkalara ait karbon pikleri gözlenmektedir [10,13,17].



Şekil 4.5. **1** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

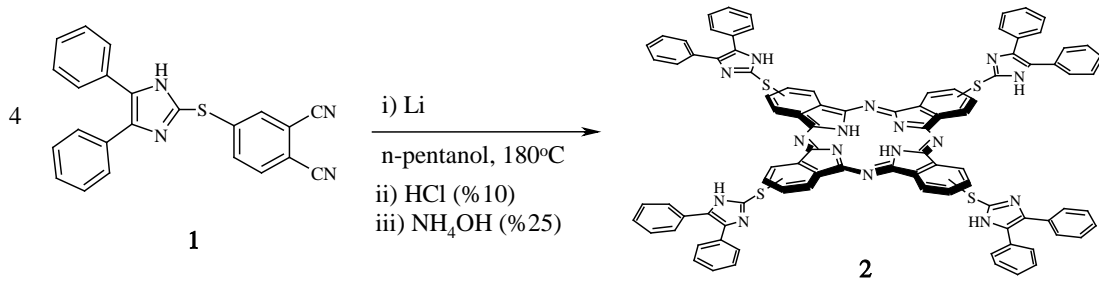
1 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.6), 2233 cm^{-1} 'de ftalonitrilin $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait keskin bir pik gözlenirken, $3057\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-\text{NH}$ titreşim pikleri moleküller arası hidrojen bağından [56,100,101] dolayı yayvan olarak gözlenmektedir [17,99,102]. **1** bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirini desteklemekte ve **1** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. **1** bileşiğinin IR spektrumu

4.1.2. İmidazol tetrasübstitüye monoftalosiyaninlerin sentezi

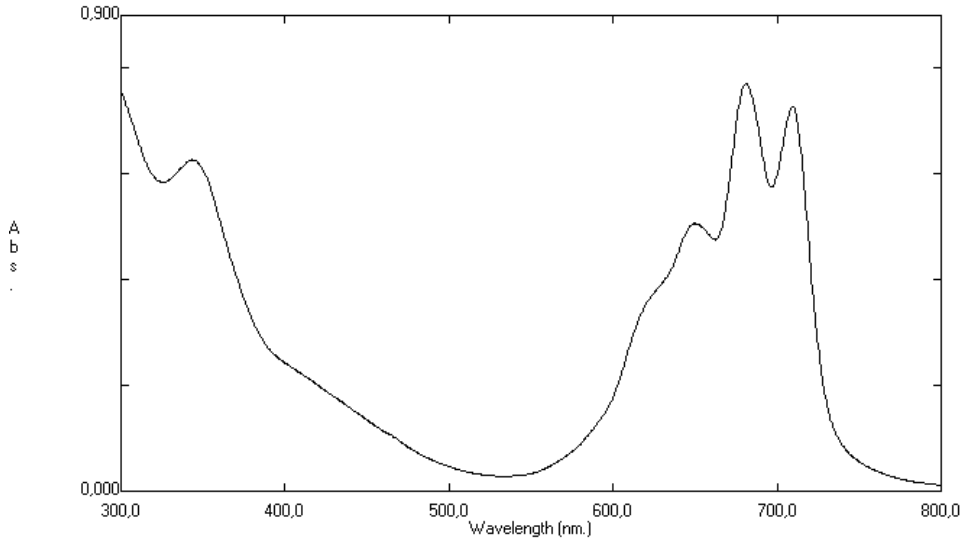
İmidazol tetrasübstitüye metallsiz ftalosiyanin **2** bileşiğinin sentezinde, **1** bileşiğinin sırasıyla N,N-dimetiletanolaminde, DBU varlığında n-pentanol'de ve sodyum metali varlığında n-pentanol'de sentezi denenmiş fakat ftalosiyanin oluşumu gözlenmemiştir. **1** bileşiğinin n-pentanolde lityum metali varlığında tetramerizasyonu ile elde edilen koyu yeşil katının UV ölçümü sonucunda lityum ftalosiyanin olduğu gözlendi. Elde edilen lityum ftalosiyaninin %10'luk HCl çözeltisi ile asidik hidrolizi ve sonra %25'lik NH₄OH çözeltisi ile bazık yapılması sonucu imidazol tetrasübstitüye metallsiz ftalosiyanin **2** elde edildi. Ürün farklı çözenlerle veya çözen karışımları ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı kloroform, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.



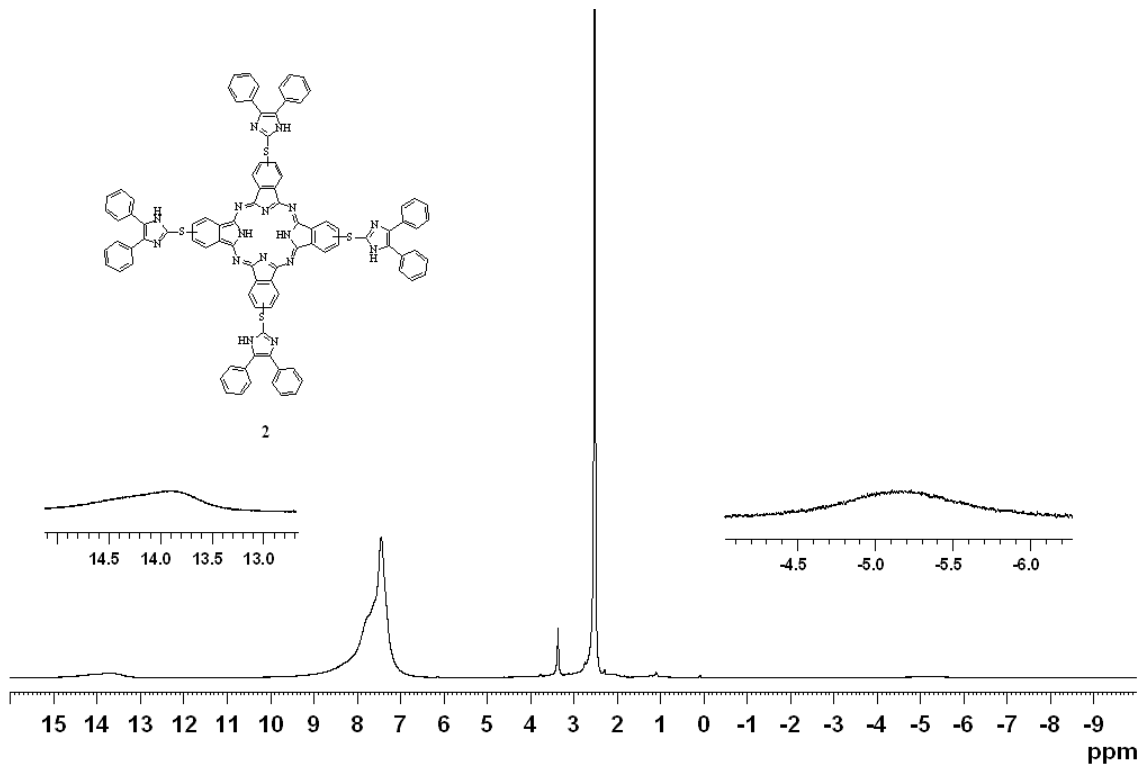
Hazırlanan **2** bileşiği UV-VIS, ¹H-NMR, IR, kütle spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

2 bileşiğinin DMF'de ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.7), 709-681 nm aralığında ikiye bölünmüş Q-bandı ve 650 nm'de bir omuz gözlenirken, B-bandı 345 nm'de gözlenmektedir. **2** bileşiğinin elektronik spektrumunda literatürde tanımlandığı gibi Q-bandı bölgesindeki ikiye bölünme metallsiz ftalosiyanin oluşumunu doğrulamaktadır [62].

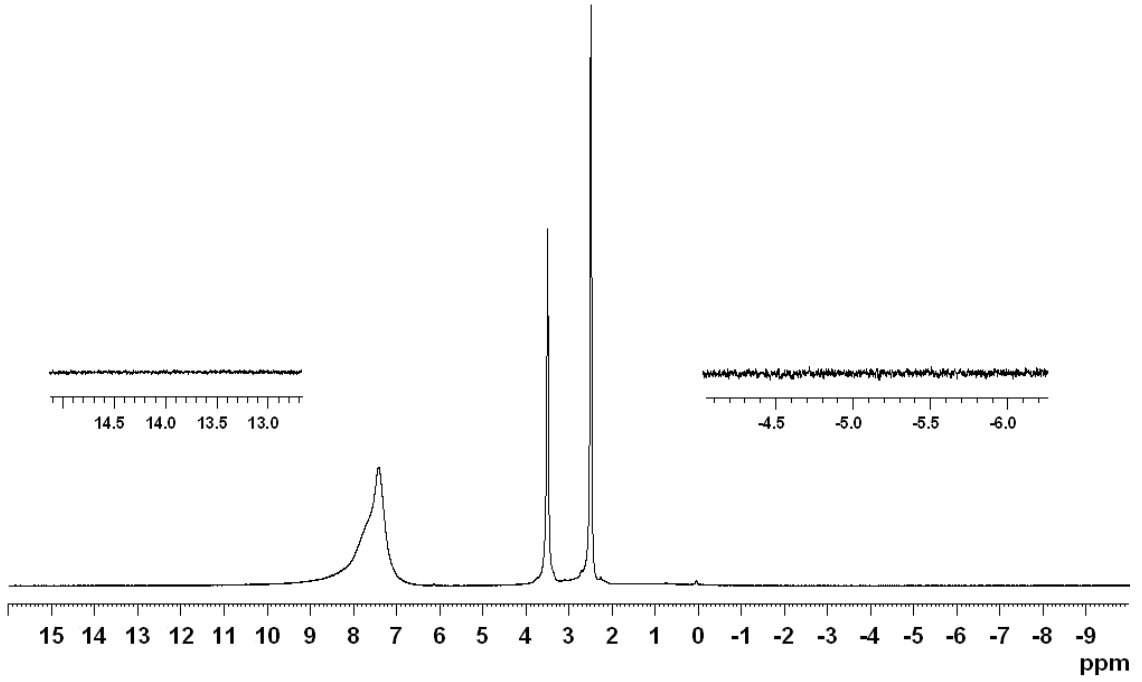
2 bileşiğinin DMSO-d₆'da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.8), 14.0 ppm'de imidazol -NH ve -5.1 ppm'de ise ftalosiyanin halka içi -NH proton pikleri gözlenmekte ve D₂O değişimi ile bu pikler yok olmaktadır (Şekil 4.9) [10]. Bu piklerin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını ve ftalosiyaninin halka içi -NH gruplarının varlığını doğrulamaktadır. **2** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda imidazol halkasına bağlı aromatik protonlar ve ftalosiyanin aromatik protonları 9.0-7.0 ppm aralığında yayvan olarak gözlenmektedir [17,48].



Şekil 4.7. 2 bileşiğinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu

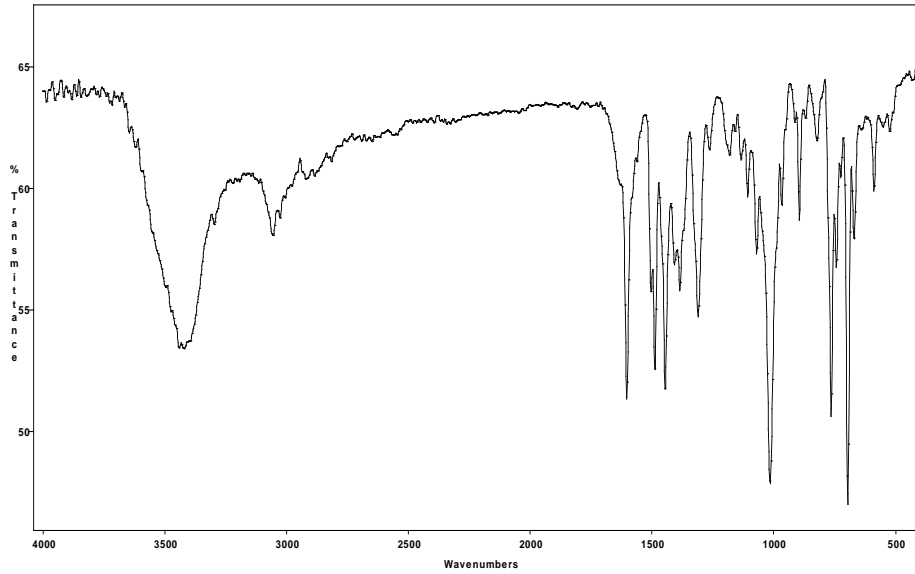


Şekil 4.8. 2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



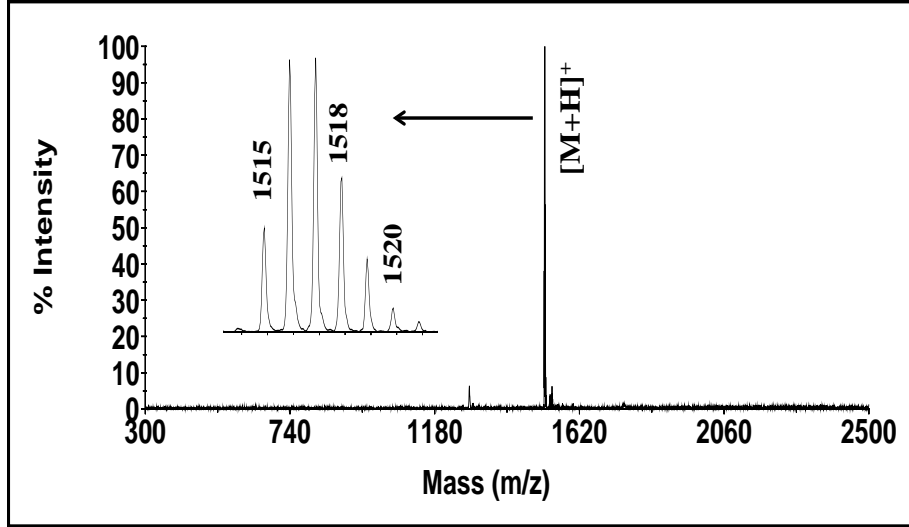
Şekil 4.9. 2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

2 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.10), ftalonitrile ait $-\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim piki gözlenmezken 3297 cm^{-1} 'de ftalosiyanın halka içi $-\text{NH}$ titreşim piki ve $3055\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-\text{NH}$ titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99].



Şekil 4.10. 2 bileşiğinin IR spektrumu

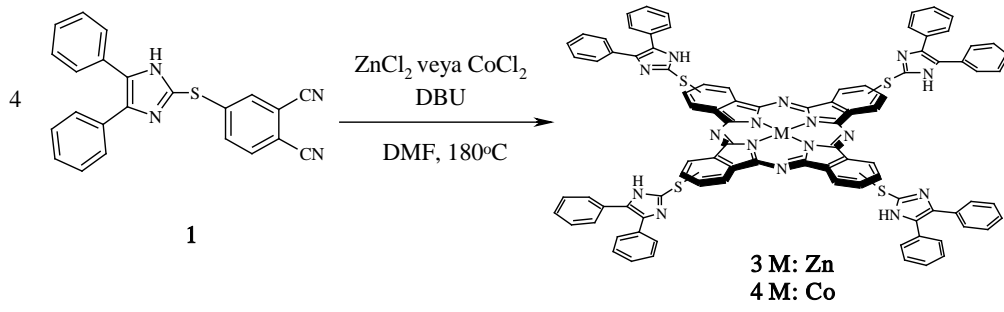
2 bileşiğinin kütle spektrumunda (Şekil 4.11), protonlanmış moleküler iyon piki 1515 Da'da gözlenmiş ve protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımı ile teorik protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımı aynı özelliği göstermiştir.



Şekil 4.11. **2** bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

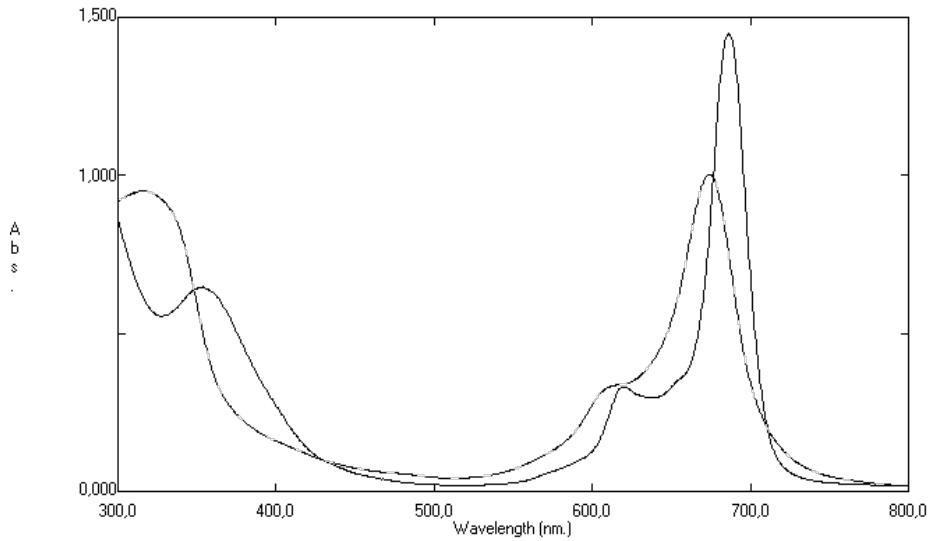
2 bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve **2** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

İmidazol monosübstitüye ftalonitril **1** bileşiğinin, lityum metali varlığında tetramerizasyonu ile elde edilen lityum ftalosiyanın türevinin $ZnCl_2$ veya $CoCl_2$ ile etkileştirilmesi sonucu oluşan çinko **3** ve kobalt **4** ftalosiyanimler UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi, fakat birçok yöntem uygulanmasına rağmen saflaştırılmadı. Farklı bir yöntem olan **1** bileşiğinin DMF'de DBU varlığında $ZnCl_2$ veya $CoCl_2$ ile tetramerizasyonu sonucu imidazol tetrasübstitüye çinko **3** ve kobalt **4** ftalosiyanimler sentezlendi. **3** ve **4** bileşikleri farklı çözüenlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil **3** ve **4** bileşikleri THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.



Hazırlanan **3** ve **4** bileşikleri UV-VIS, ¹H-NMR, IR, kütle spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

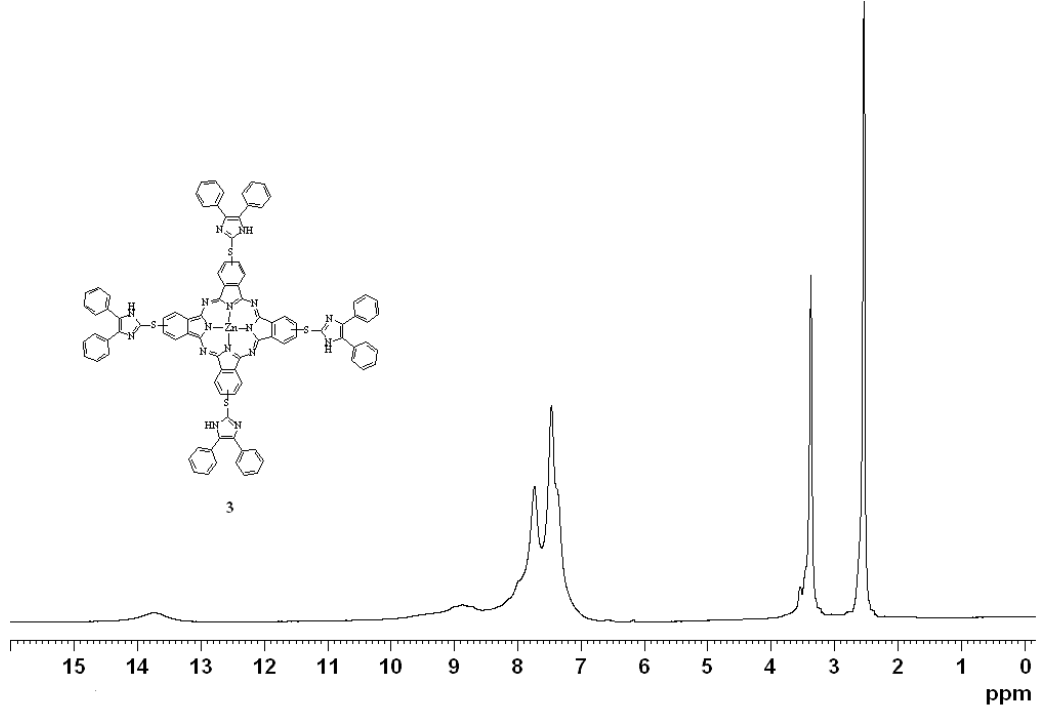
3 ve **4** bileşiklerinin DMF’de ölçülen elektronik spektrumlarında (Şekil 4.12), sırasıyla 687 nm, 674 nm’de Q-bandı ve 620 nm, 607 nm’de birer omuz gözlenirken, B-bandı 354 nm ve 316 nm’de gözlenmektedir. **3** ve **4** bileşiklerinin elektronik spektrumunda literatürde tanımlandığı gibi Q-bandı bölgesindeki tek pik metalli ftalosiyanın oluşumunu doğrulamaktadır [62].



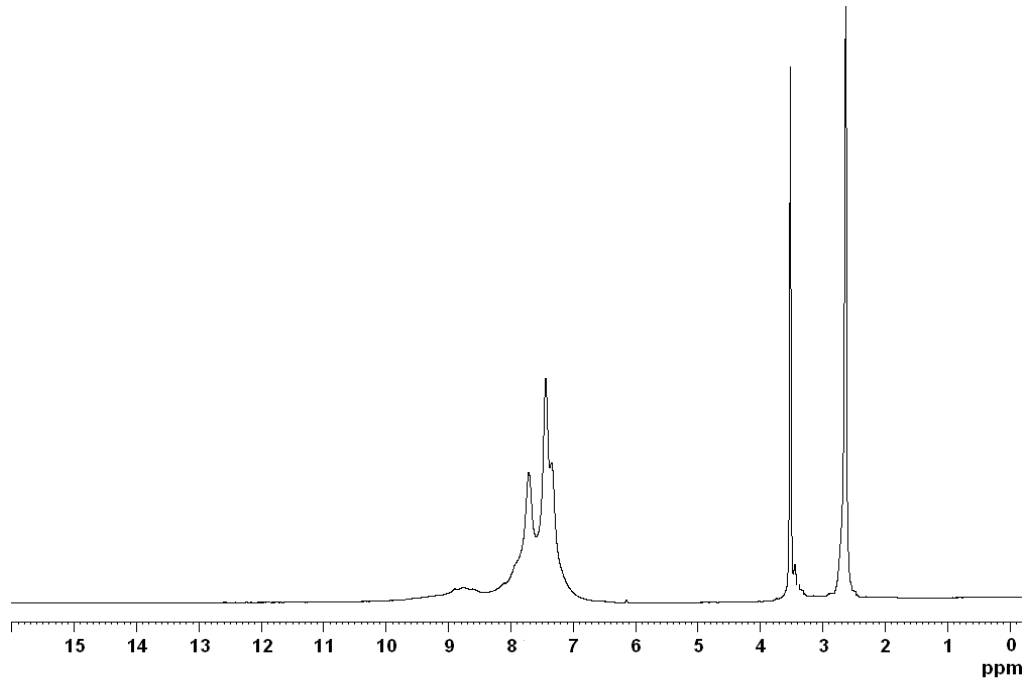
Şekil 4.12. **3** (—) ve **4** (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu

3 bileşiğinin DMSO-d₆’da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.13), 13.7 ppm’de imidazol -NH proton pikleri gözlenmekte ve D₂O değişimi ile bu pikler yok olmaktadır (Şekil 4.14) Bu piklerin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. **3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 8.0-7.0 ppm aralığında imidazol halkasına bağlı aromatik protonlar ve 9.5-8.4 ppm aralığında ftalosiyanın

halkasına ait aromatik protonlar yayvan olarak gözlenmektedir [10,48]. **4** bileşiği paramanyetik olduğu için $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmamıştır [48].

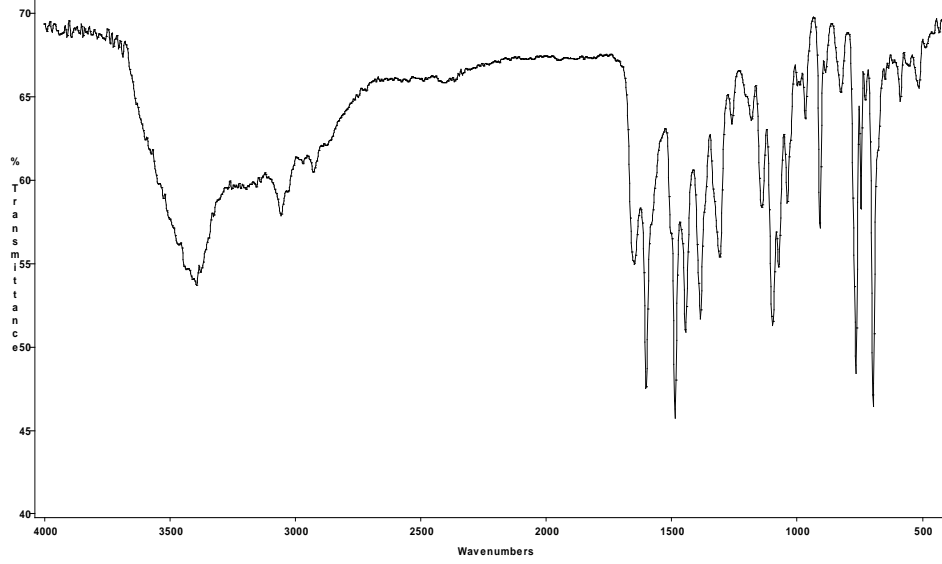


Şekil 4.13. **3** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

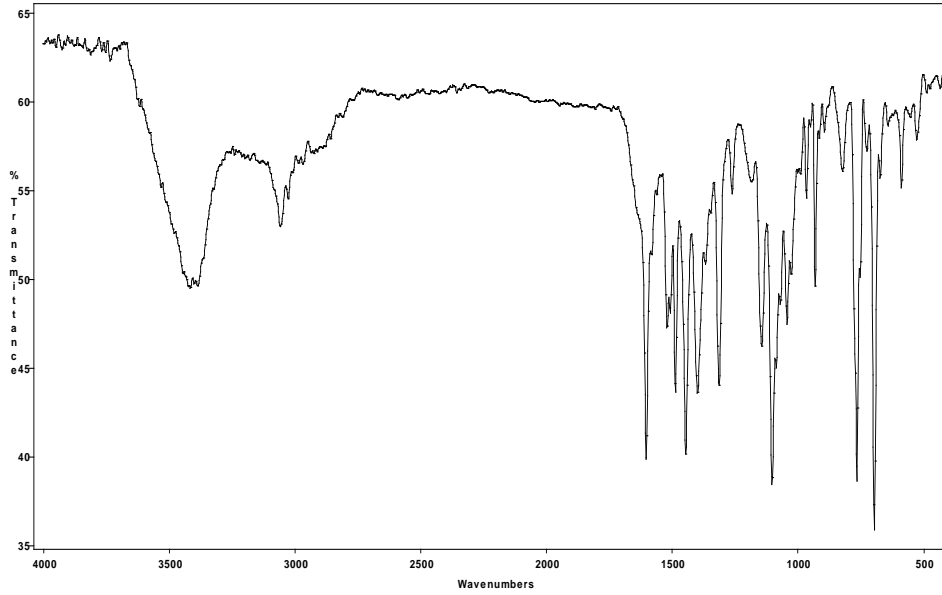


Şekil 4.14. **3** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

3 ve 4 bileşiklerinin IR spektrumlarında (Şekil 4.15, Şekil 4.16), ftalonitrile ait $-C\equiv N$ titreşim piki gözlenmezken sırasıyla $3057-3031\text{ cm}^{-1}$ ve $3059-3028\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-NH$ titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99].

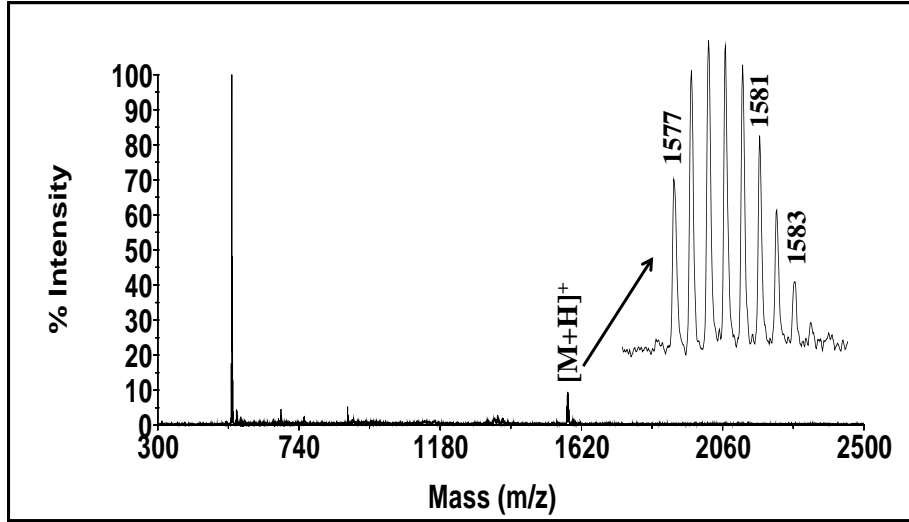


Şekil 4.15. 3 bileşiğinin IR spektrumu

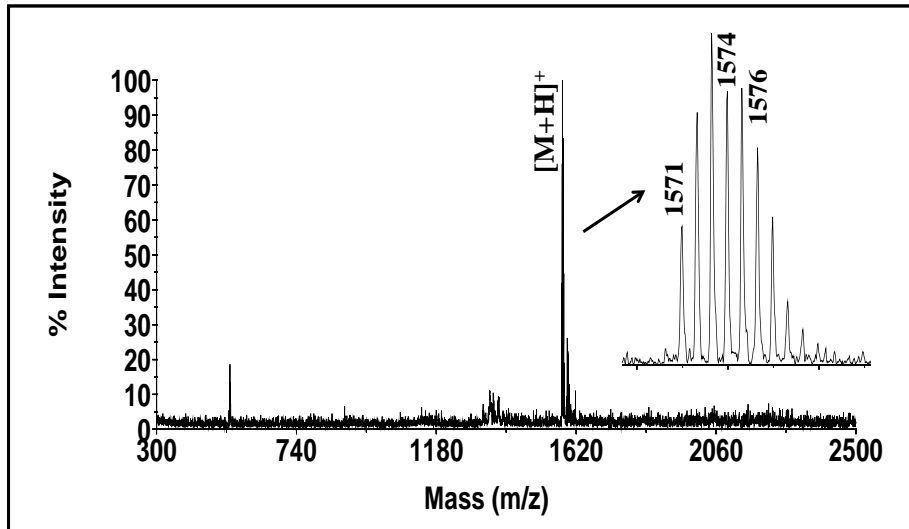


Şekil 4.16. 4 bileşiğinin IR spektrumu

3 ve **4** bileşiklerinin kütle spektrumlarında (Şekil 4.17, Şekil 4.18), protonlanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla 1577 Da ve 1571 Da'da gözlenmiştir. Her iki bileşikte protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımı ile teorik protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımı aynı özelliği göstermiştir.



Şekil 4.17. **3** bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

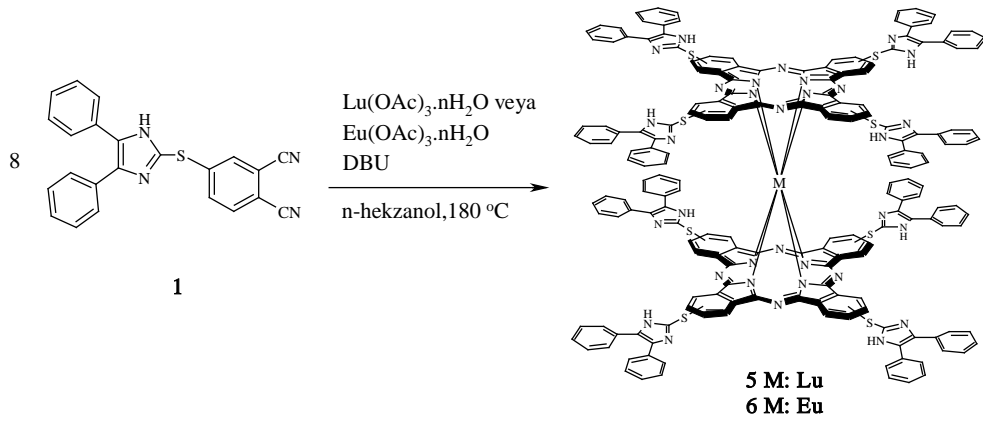


Şekil 4.18. **4** bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

3 ve **4** bileşiklerinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve **3** ve **4** bileşiklerinin yapısını doğrulamaktadır.

4.1.3. İmidazol tetrasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi

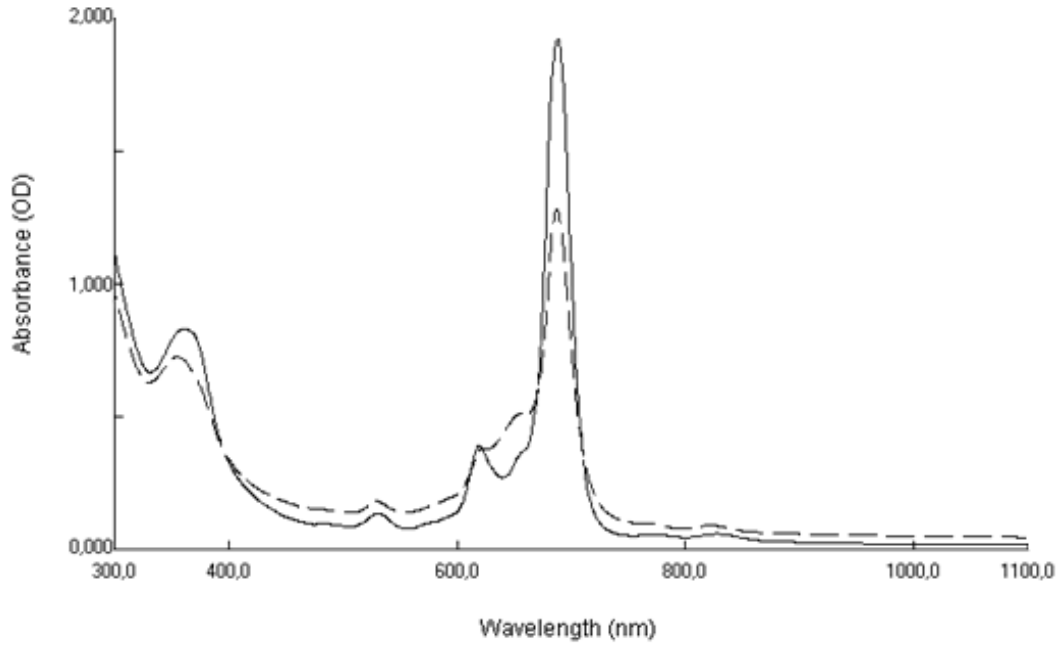
İmidazol tetrasübstitüye metalsiz ftalosiyanın **2** bileşiğinin n-bütül lityum varlığında $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen imidazol tetrasübstitüye lutesyum **5** ve europiyum **6** sandviç ftalosiyanınlar UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi. Fakat birçok yöntem uygulanmasına rağmen saflaştırılamadı. Farklı bir yöntem olan imidazol monosübstitüye ftalonitril **1** bileşiğinin DBU varlığında n-hekzanol'de $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirilmesi sonucu imidazol tetrasübstitüye lutesyum **5** ve europiyum **6** sandviç ftalosiyanınlar sentezlendi. **5** ve **6** bileşikleri argon atmosferinde farklı çözüenlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil **5** ve **6** bileşikleri THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.



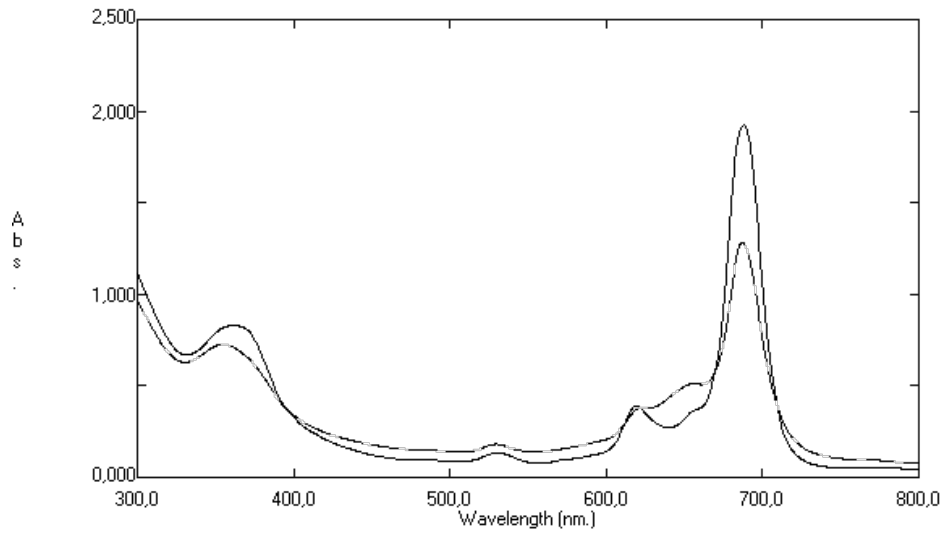
Hazırlanan **5** ve **6** bileşikleri UV-VIS, ^1H -NMR, IR, kütle, ESR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

5 ve **6** bileşiklerinin DMF'de 300-1100 nm aralığında Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresinde argon altında ölçülen UV-VIS spektrumlarında (Şekil 4.19), sırasıyla 688 nm, 687 nm'de Q-bandı ve 619 nm, 656 nm'de birer omuz gözlenirken, B-bandı 363 nm ve 355 nm'de gözlenmektedir. Radikal ftalosiyanın anyonları için karakteristik olan genel olarak 460-520 nm ve 800-900 nm aralıklarında gözlenen omuzlar **5** ve **6** bileşikleri için sırasıyla 531 nm, 827 nm ve 530 nm, 822 nm'de gözlenmektedir [41,45,103]. **5** ve **6** bileşiklerinin DMF'de 300-800 nm aralığında SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresinde argon altında ölçülen UV-VIS spektrumlarında ise (Şekil 4.20), sırasıyla 689 nm, 688 nm'de Q-bandı ve 621 nm, 654

nm’de birer omuz gözlenirken, B-bandı 362 nm ve 354 nm’de gözlenmektedir. Radikal ftalosiyanın anyonları için karakteristik olan omuzlar **5** ve **6** bileşikleri için sırasıyla 532 nm ve 531 nm’de gözlenmektedir.

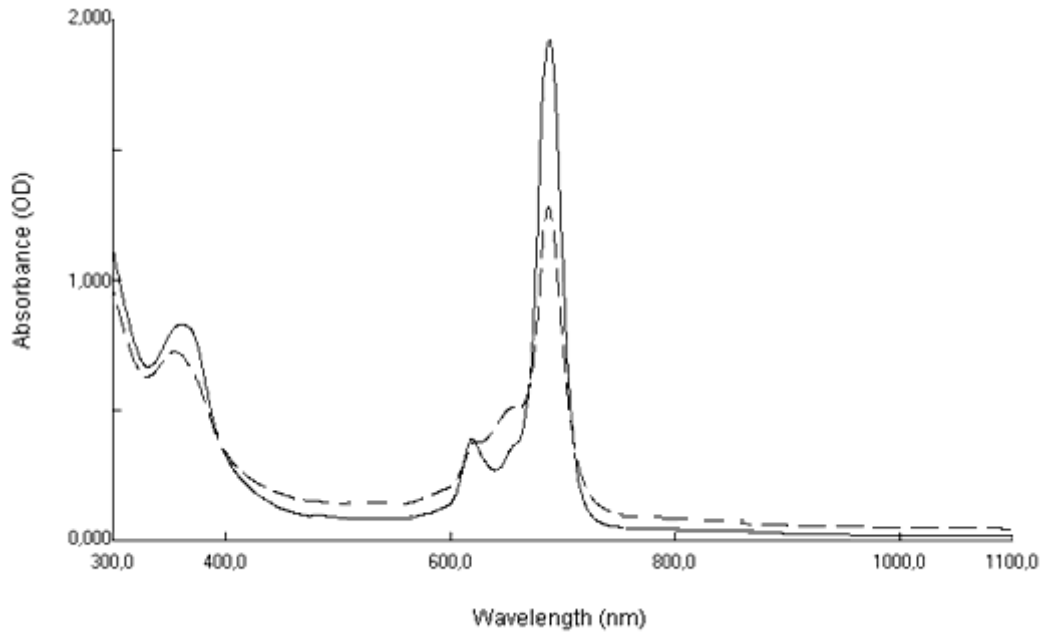


Şekil 4.19. **5** (—) ve **6** (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)



Şekil 4.20. **5** (—) ve **6** (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

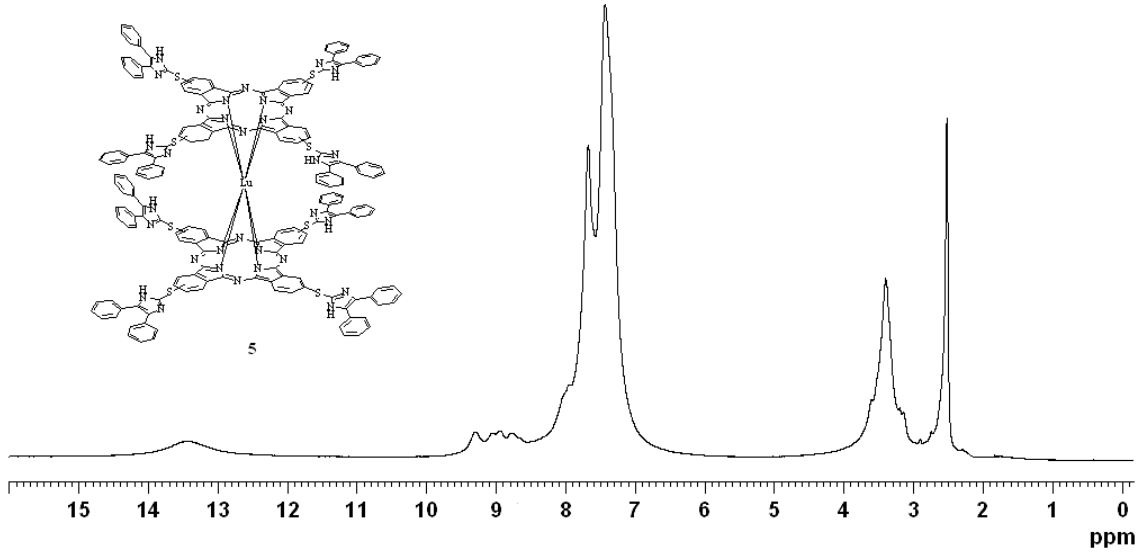
Fakat, **5** ve **6** bileşikleri için karakteristik olan bu omuzlar, örnekler havaya maruz bırakıldığında kaybolmaktadır (Şekil 4.21). Literatürde yeşil (nötral) formdaki sandviç ftalosiyanınların (LnPc_2) havada yine yeşil (nötral) formda $\text{LnHPc}_2^+\text{O}_2^-$ yapısına dönüştüğü belirtilmektedir ve UV-VIS spektrumlarında bu etkileşimden dolayı bazı değişimler gözlenmektedir [3].



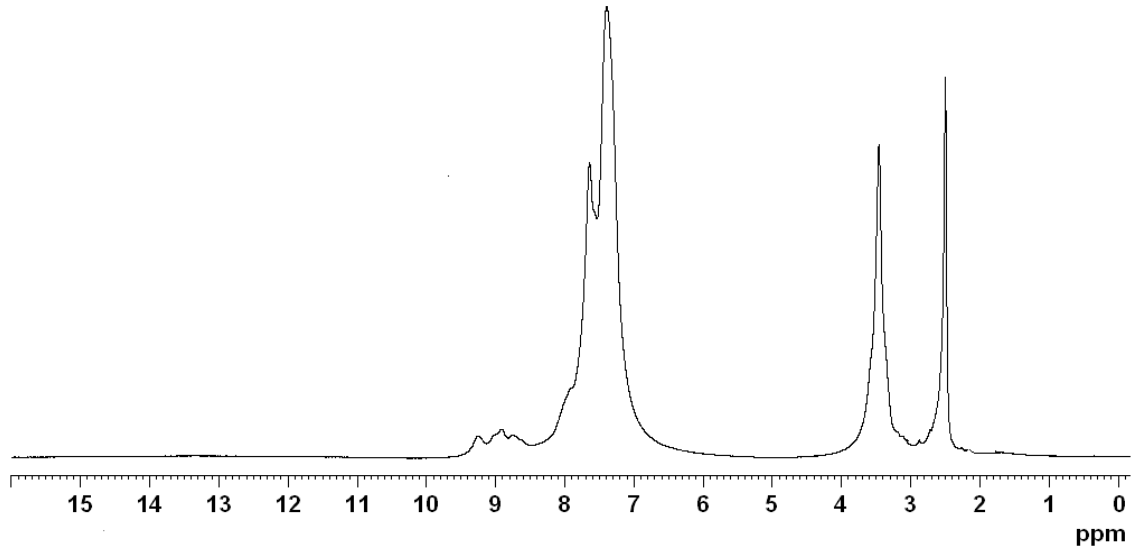
Şekil 4.21. **5** (—) ve **6** (---) bileşiklerinin DMF'deki çözeltilerinden hava geçirildikten sonra ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

5 ve **6** bileşiklerinin DMSO- d_6 'da ölçülen ^1H -NMR spektrumlarında (Şekil 4.22, Şekil 4.25), sırasıyla 13.5 ppm ve 13.8 ppm'de imidazol NH pikleri yayvan olarak gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pikler yok olmaktadır (Şekil 4.23, Şekil 4.26). Bu piklerin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. **5** ve **6** bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumlarında sırasıyla 8.2-7.0 ppm ve 8.3-7.0 ppm aralığında periferel konumlardaki imidazole bağlı fenil pikleri gözlenirken, 9.5-8.3 ppm ve 11.2-8.4 ppm aralığında ftalosiyanın halkasına ait aromatik proton pikleri yayvan olarak gözlenmektedir [10,45,50]. Sandviç ftalosiyanınların paramanyetik doğasından dolayı ^1H -NMR spektrumunda ftalosiyanın halkasına ait aromatik protonların pikleri yeterince tatmin edici bilgi vermemektedir [33,36,50]. Bu nedenle **5** ve **6** bileşiklerinin DMSO- d_6 'da %1 oranında hidrazin monohidrat varlığında indirgenmesiyle ^1H -NMR spektrumları tekrar ölçülmüş (Şekil 4.24 ve Şekil 4.27) ve ftalosiyanın halkasının

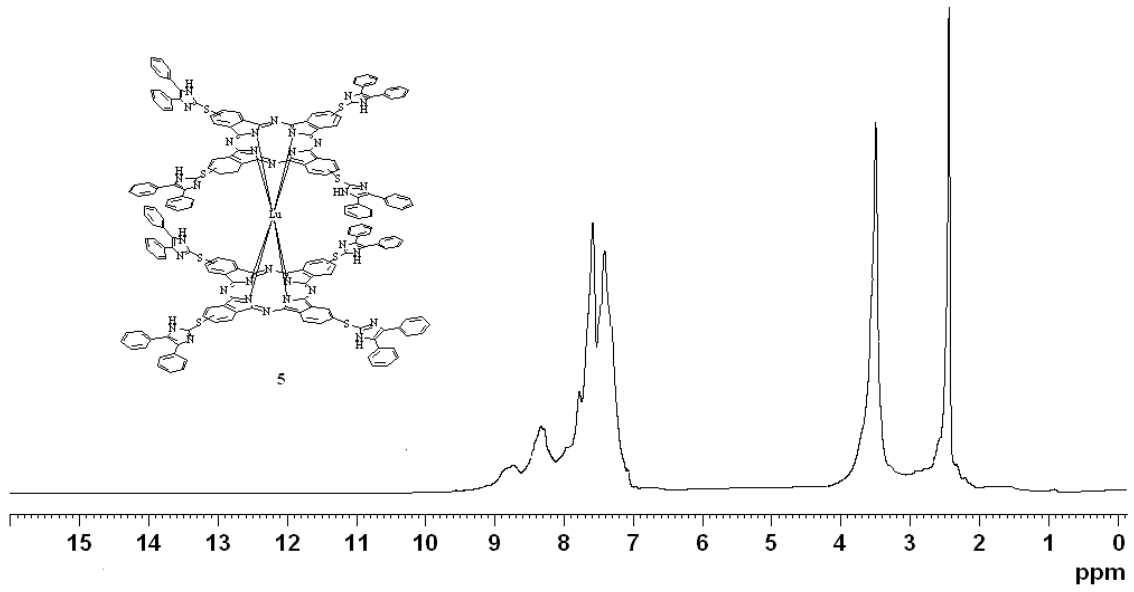
protonları sırasıyla 9.2-7.9 ppm ve 9.3-7.9 ppm aralığında daha belirgin olarak gözlenmektedir. Hidrazin monohidrat varlığında imidazol -NH pikleri gözlenmemiştir.



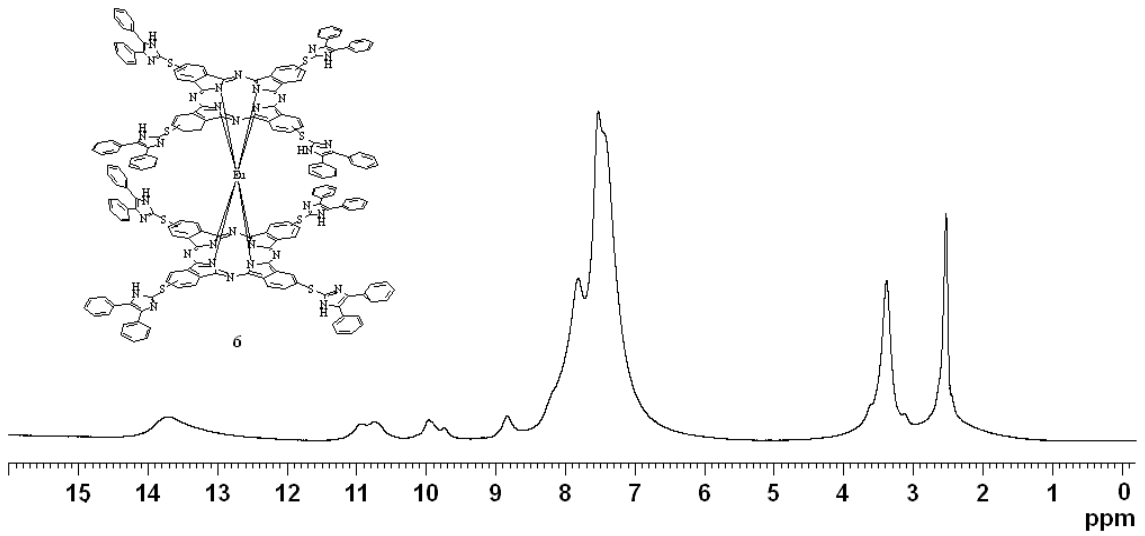
Şekil 4.22. 5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)



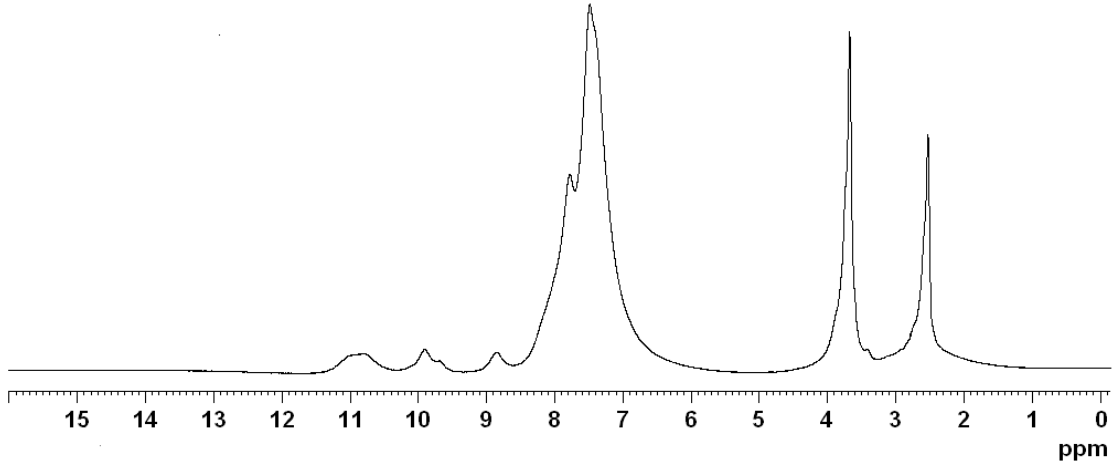
Şekil 4.23. 5 bileşiğinin ¹H-NMR (D₂O Değişimi) spektrumu (DMSO-d₆)



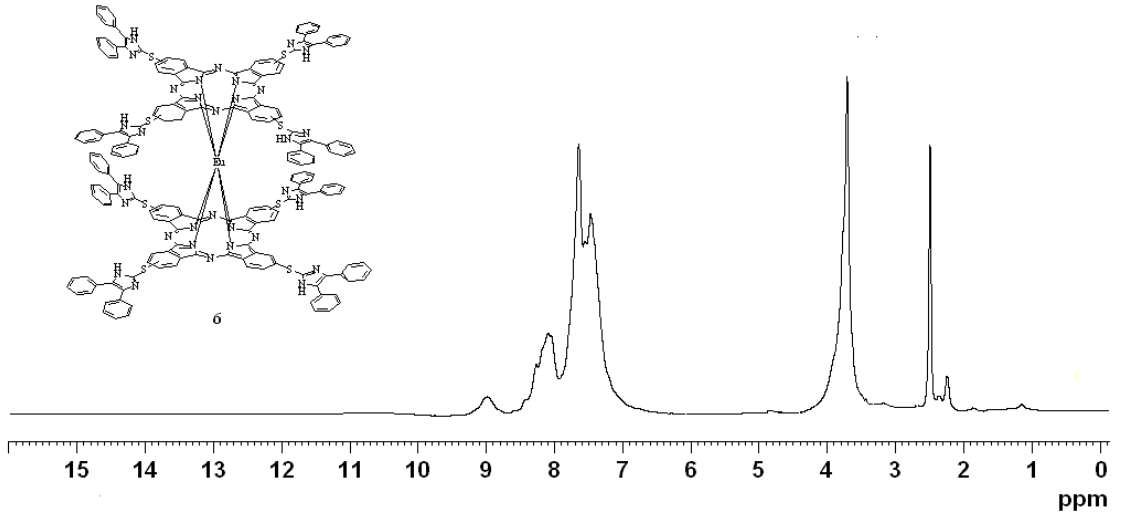
Şekil 4.24. 5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 + hidrazin monohidrat)



Şekil 4.25. 6 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6)

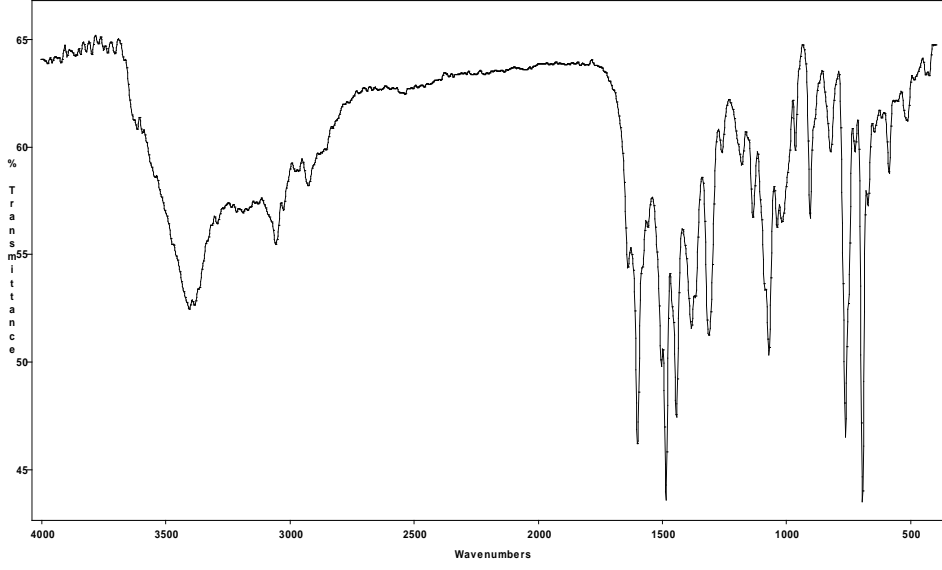


Şekil 4.26. **6** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

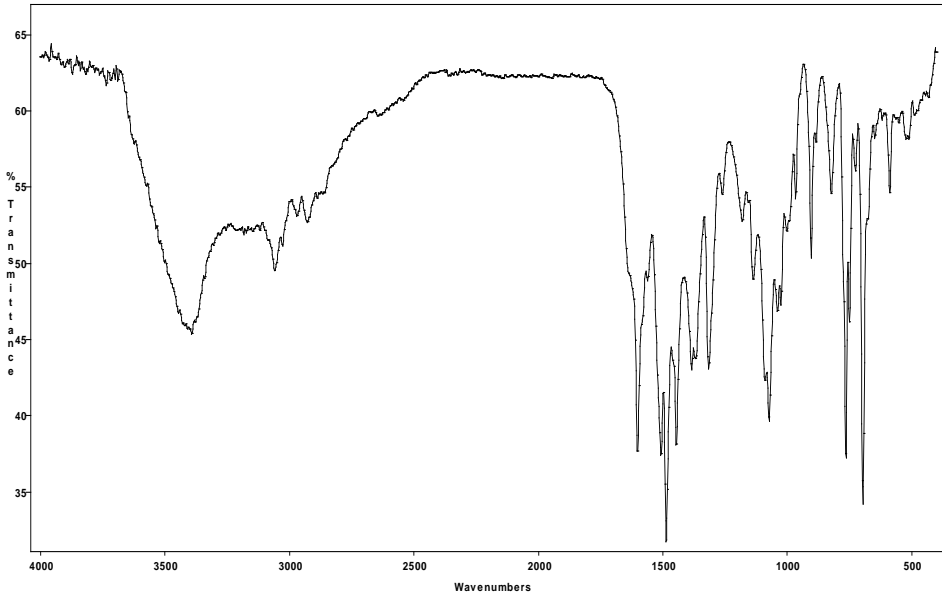


Şekil 4.27. **6** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6 + hidrazin monohidrat)

5 ve **6** bileşiklerinin IR spektrumlarında (Şekil 4.28, Şekil 4.29), ftalonitrile ait $-\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim piki gözlenmezken her iki bileşik için $3062\text{-}3029\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-\text{NH}$ titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99]. Radikalik sandviç tipi ftalosiyanın IR spektrumlarında $1310\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ aralığında ftalosiyanın radikal anyonuna ait bir pik gözlenmektedir [33]. **5** ve **6** bileşiklerinin IR spektrumlarında ftalosiyanın radikalik anyon piki sırasıyla 1315 ve 1316 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

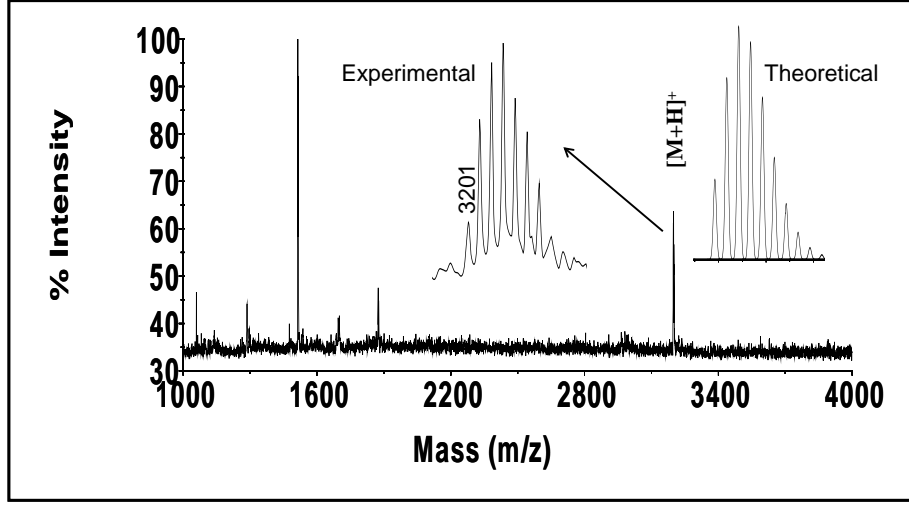


Şekil 4.28. 5 bileşiğinin IR spektrumu

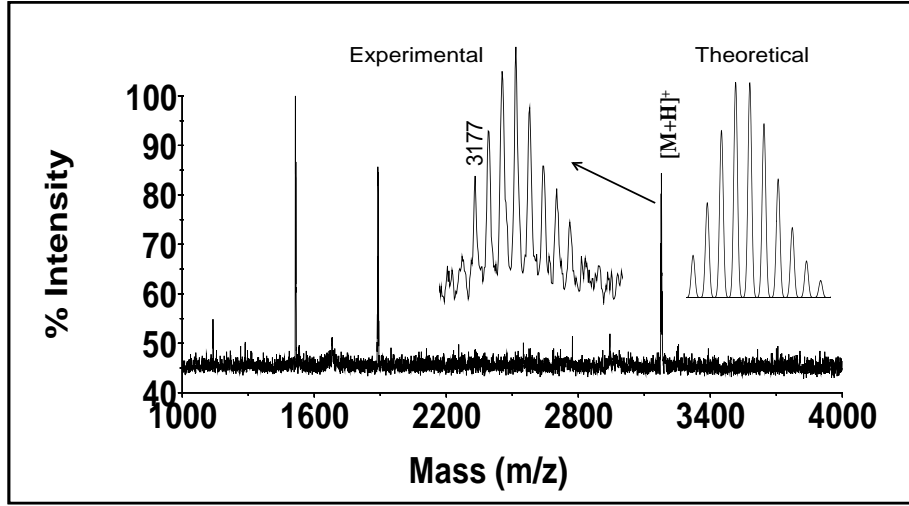


Şekil 4.29. 6 bileşiğinin IR spektrumu

5 ve 6 bileşiklerinin kütle spektrumlarında (Şekil 4.30, Şekil 4.31), protonlanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla 3201 Da ve 3177 Da'da gözlenmektedir. Her iki bileşikte protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımı ile teorik protonlanmış iyon pikinin izotopik pik dağılımının tamamen aynı olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar her iki bileşiğin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve bu bileşiklerin saf olduğunu göstermektedir.

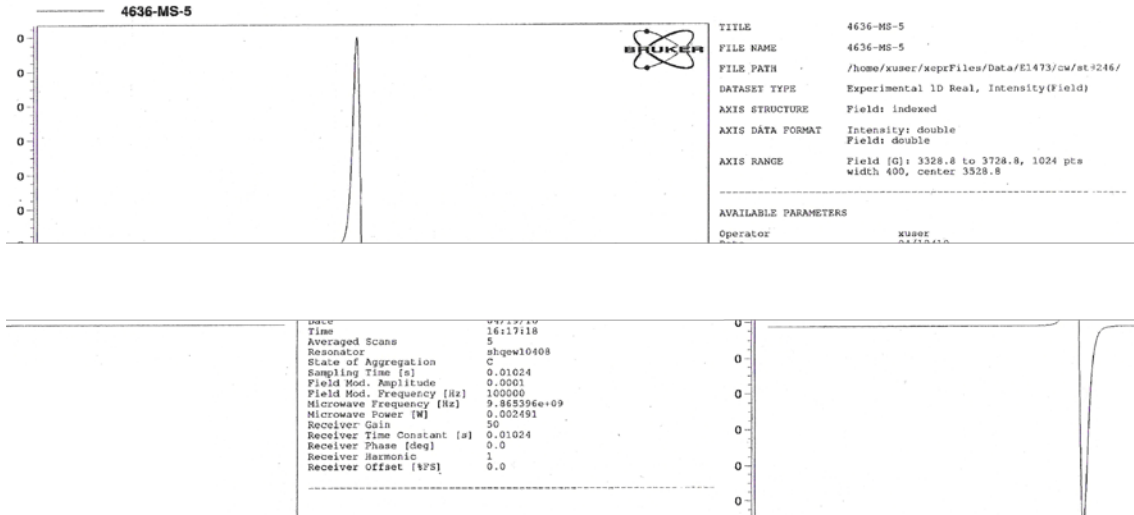


Şekil 4.30. 5 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

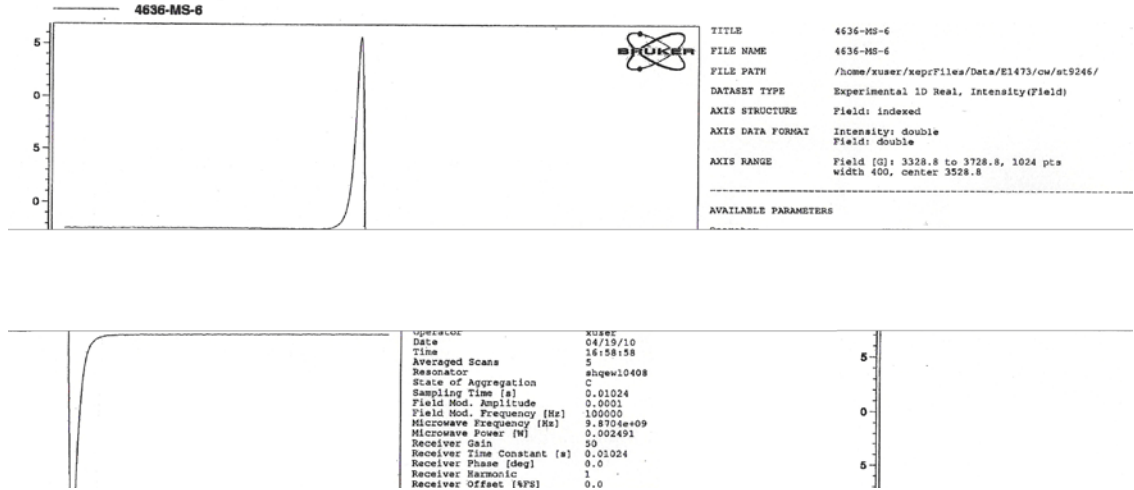


Şekil 4.31. 6 bileşiğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

5 ve 6 bileşiklerinin serbest radikalik doğası ESR spektrumları ile karakterize edildi. 5 ve 6 bileşiklerinin oda sıcaklığında, katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumlarında (Şekil 4.32, Şekil 4.33), sırasıyla spektroskopik yarılm faktörü g : 2.0023, g : 2.0028 ve çizgi genişliği ΔH : 5.47, ΔH : 5.86 Gauss olan singlet pikler gözlemlendi ve bu pikler 5 ve 6 bileşiklerinin radikalik yapıda olduklarını doğrulamaktadır [45,50,104].



Şekil 4.32. 5 bileşiğinin oda sıcaklığında, katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu



Şekil 4.33. 6 bileşiğinin oda sıcaklığında katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu

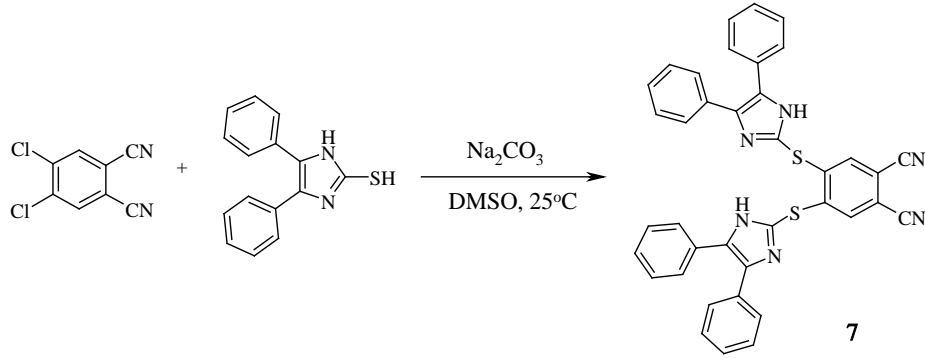
5 ve 6 bileşiklerinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve 5 ve 6 bileşiklerinin yapısını doğrulamaktadır.

4.2. İmidazol Oktasüstitüye Ftaloisyaninlerin Sentezi

4.2.1. İmidazol disüstitüye ftalonitril sentezi, 7

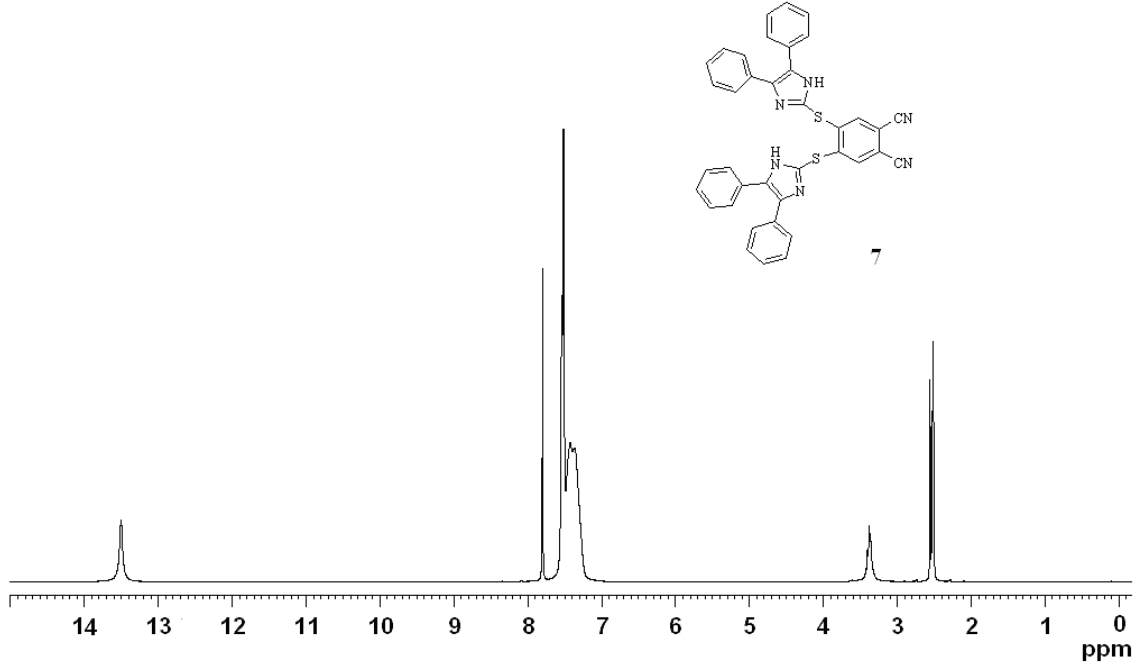
4,5-dikloroftalonitril ile 4,5-difenil-2-imidazoliyolün DMSO'da K_2CO_3 varlığında farklı koşullarda etkileştirilmesi sonucu disüstitüye imidazol ftalonitril türevi 7,

sentezlenmeye çalışıldı. Ancak yeterince saflaştırılmadı. Na₂CO₃'ün DMSO'daki süspansiyonuna, 4,5-dikloroftalonitril ve 4,5-difenil-2-imidazoltiyol karışımının DMSO'daki çözeltisi oda sıcaklığında eklendi ve 1 hafta aynı sıcaklıkta karıştırılması sonucu disüstitüye imidazol ftalonitril türevi **7** hazırlandı. Ürün eterde kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen sarı katı eter, aseton, metanol, kloroform, THF'de çözünmektedir.

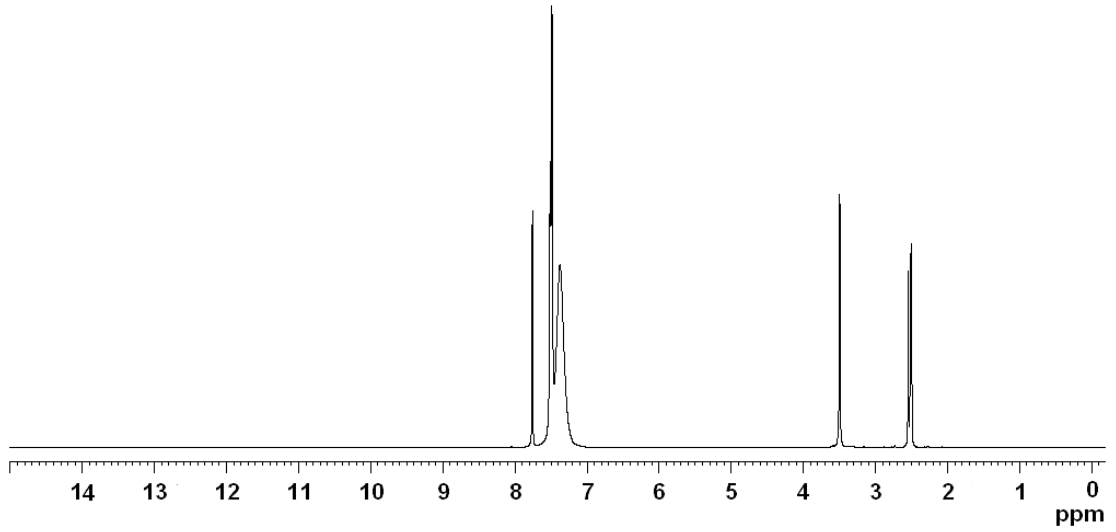


Hazırlanan **7** bileşiği ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

7 bileşiğinin DMSO-d₆'da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.34), 13.5 ppm'de imidazol -NH piki gözlenmekte ve D₂O değişimi ile bu pik yok olmaktadır (Şekil 4.35). Bu pikin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca **7** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda ftalonitril halkası aromatik protonları 7.8 ppm'de gözlenirken, imidazol halkasına bağlı aromatik protonları 7.5-7.3 ppm aralığında gözlenmektedir. İntegral oranları ile proton sayılarının uyumlu olduğu gözlenmektedir [10,99].

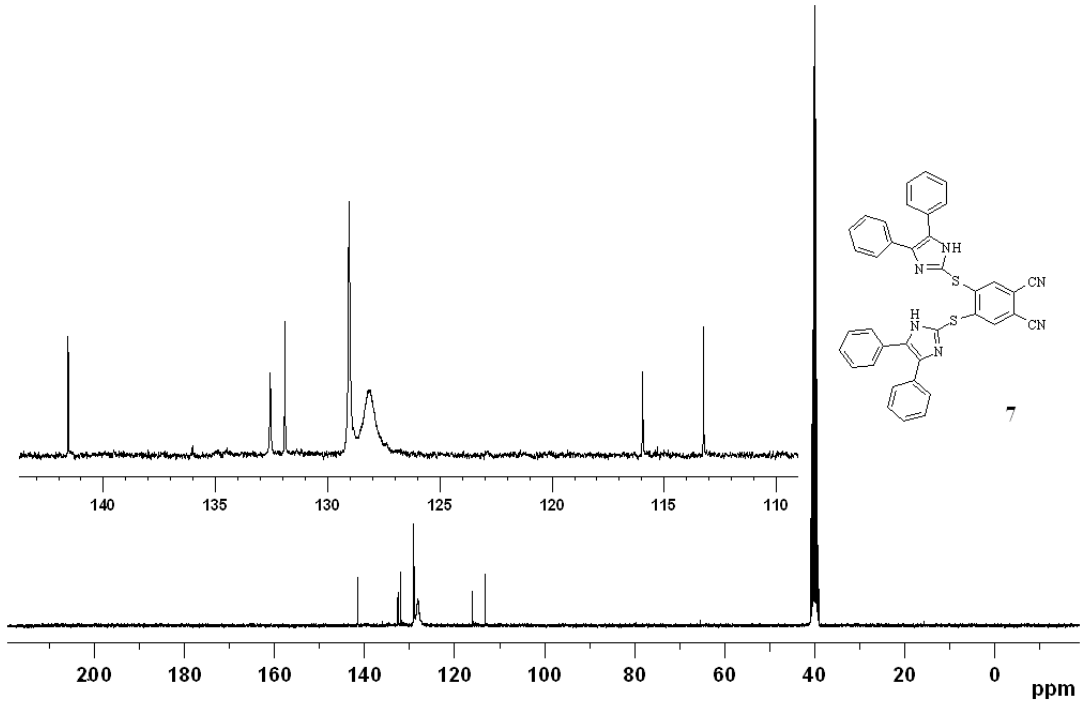


Şekil 4.34. 7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



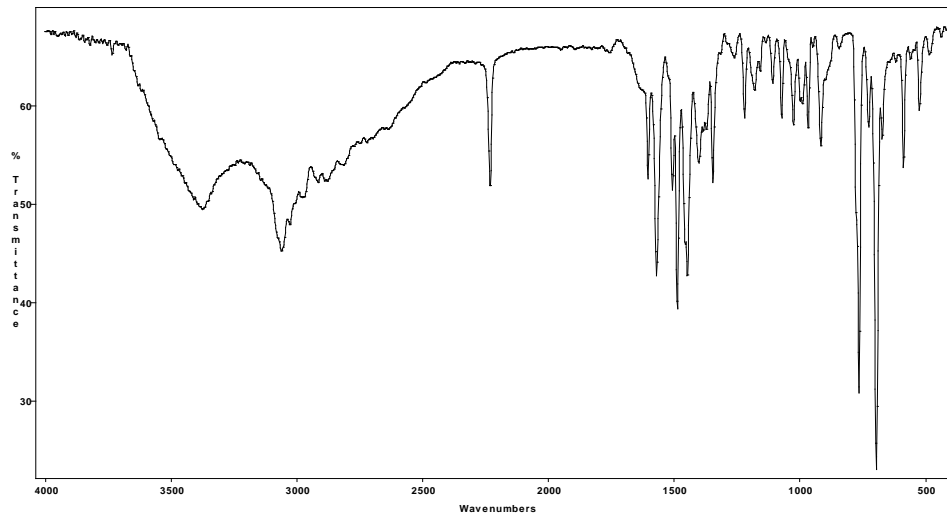
Şekil 4.35. 7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

7 bileşiğinin DMSO-d_6 'da ölçülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.36), 115.96 ppm'de birbirine simetrik konumda olan $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubundaki karbona ait tek pik gözlenmektedir. 141.57 ppm'de imidazol halkasının 2 nolu karbon atomuna ait bir pik gözlenirken 132.56, 131.91, 129.05, 128.13, 113.24 ppm'de aromatik halkalara ait karbon pikleri gözlenmektedir [10,13,17].



Şekil 4.36. 7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

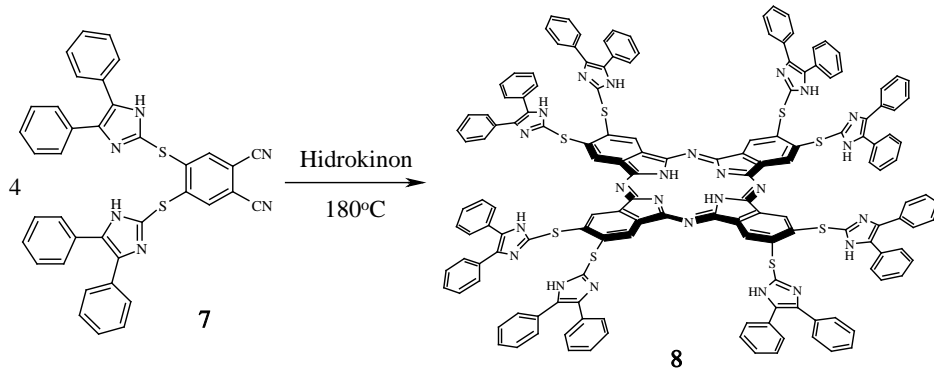
7 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.37), 2232 cm^{-1} 'de ftalonitrilin $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait keskin bir pik gözlenirken, $3059\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-\text{NH}$ titreşim pikleri moleküller arası hidrojen bağından [56,100,101] dolayı yayvan olarak gözlenmektedir [17,99,102]. 7 bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirini desteklemekte ve 7 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.37. 7 bileşiğinin IR spektrumu

4.2.2. İmidazol oktasüstitüye monoftalosiyanınların sentezi

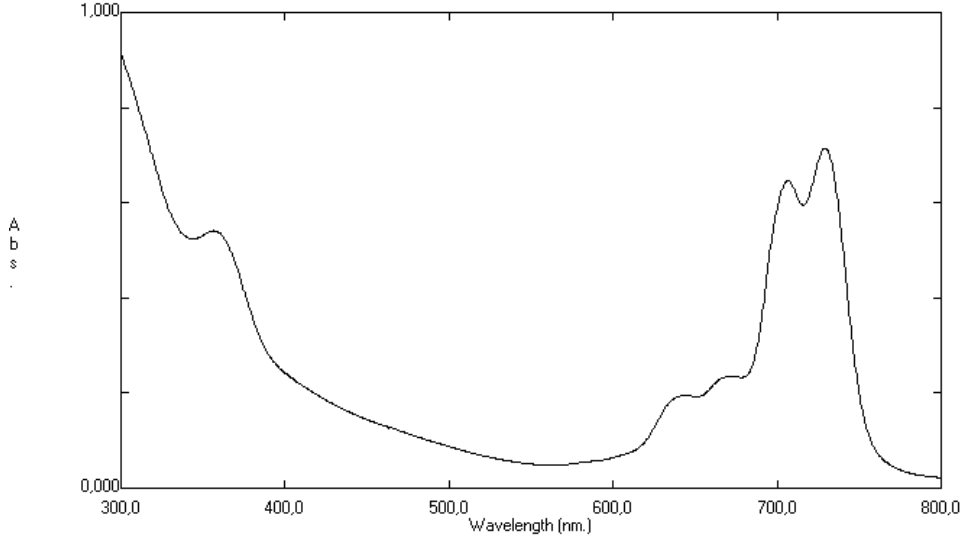
İmidazol oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **8** bileşiğinin sentezinde, **7** bileşiğinin sırasıyla N,N-dimetiletanolaminde, lityum metali varlığında n-pentanolde ve lityum metali varlığında n-oktanolde sentezi denenmiş fakat ftalosiyanın oluşumu gözlenmemiştir [67,105]. **7** bileşiğinin THF ve oktanol karışımında lityum metali varlığında tetramerizasyonu sonucu imidazol oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **8** sentezlendi, UV-VIS spektroskopisi ile karakterize edildi, fakat birçok yöntem uygulanmasına rağmen yeterince saflaştırılmadı. Farklı bir yöntem olan imidazol disüstitüye ftalonitril **7** bileşiğinin hidrokinon varlığında tetramerizasyonu sonucu imidazol oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **8** sentezlendi ve farklı çözümlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı kloroform, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.



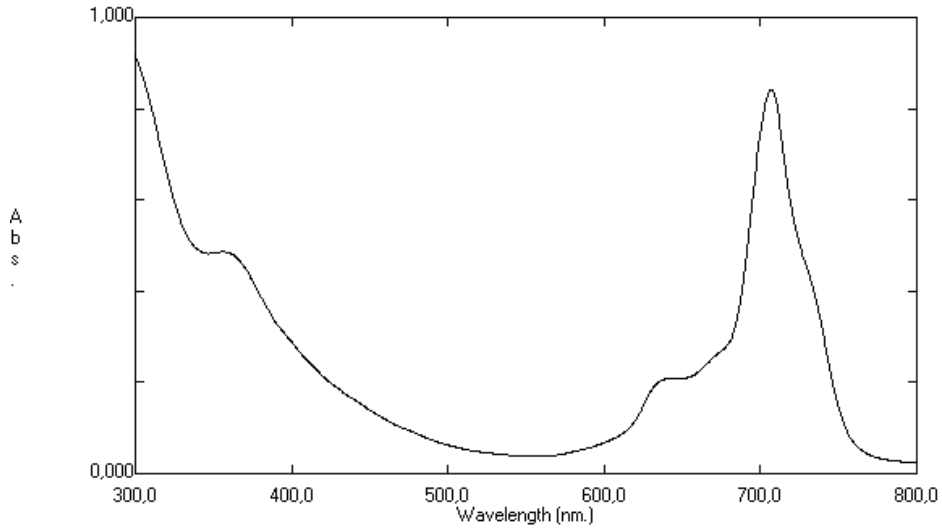
Hazırlanan **8** bileşiği UV-VIS, ¹H-NMR, IR, kütle spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

8 bileşiğinin THF'de ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.38), 730-707 nm aralığında ikiye bölünmüş Q-bandı ve 671 nm'de bir omuz gözlenirken, B-bandı 356 nm'de gözlenmektedir. THF'de ölçülen elektronik spektrumunda gözlenen Q-bandı bölgesinde ikiye bölünme metalsiz ftalosiyanın oluşumunu doğrulamaktadır [10,62]. **2** bileşiğinin DMF'de ölçülen elektronik spektrumunda metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan Q-bandı bölgesinde ikiye bölünme gözlenmedi (Şekil 4.39). Bu durum muhtemelen bazik özelliğe sahip bir çözücü olan DMF'in ftalosiyanın merkezindeki asidik özelliğe sahip hidrojenin deprotonasyonuna neden olmasından

dolayı ftalosiyanın bileşiminin simetrisinin D_{2h} 'dan D_{4h} 'a yükselmesi ve tek pik gözlenmesi olarak açıklanabilir. Literatürde de benzer özellik gözlenmiştir [106].



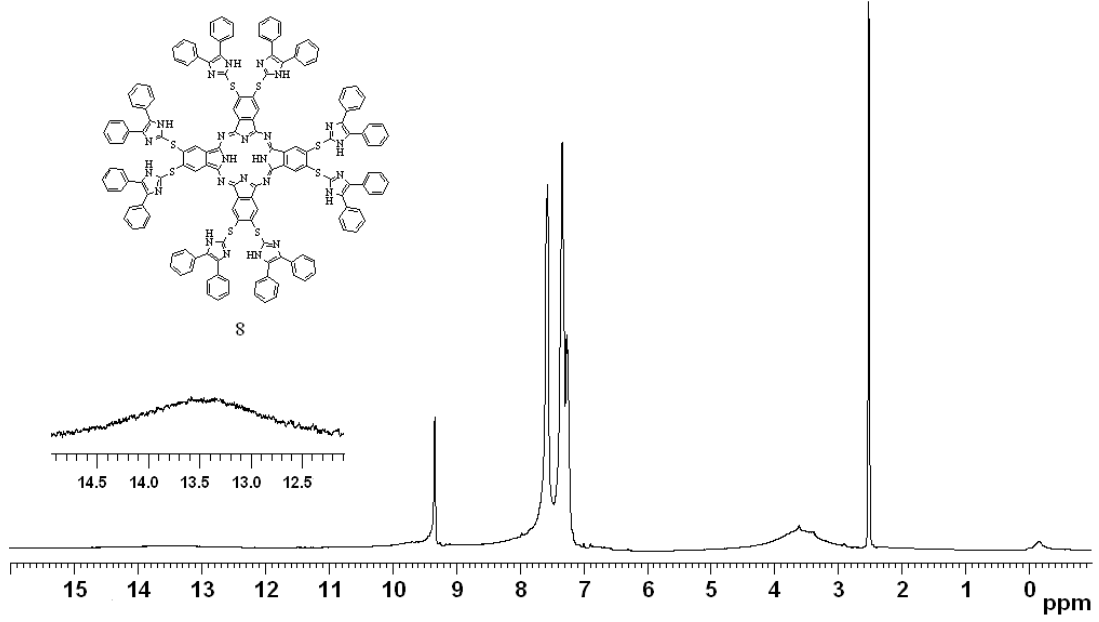
Şekil 4.38. 8 bileşiminin THF'de ölçülen UV-VIS spektrumu



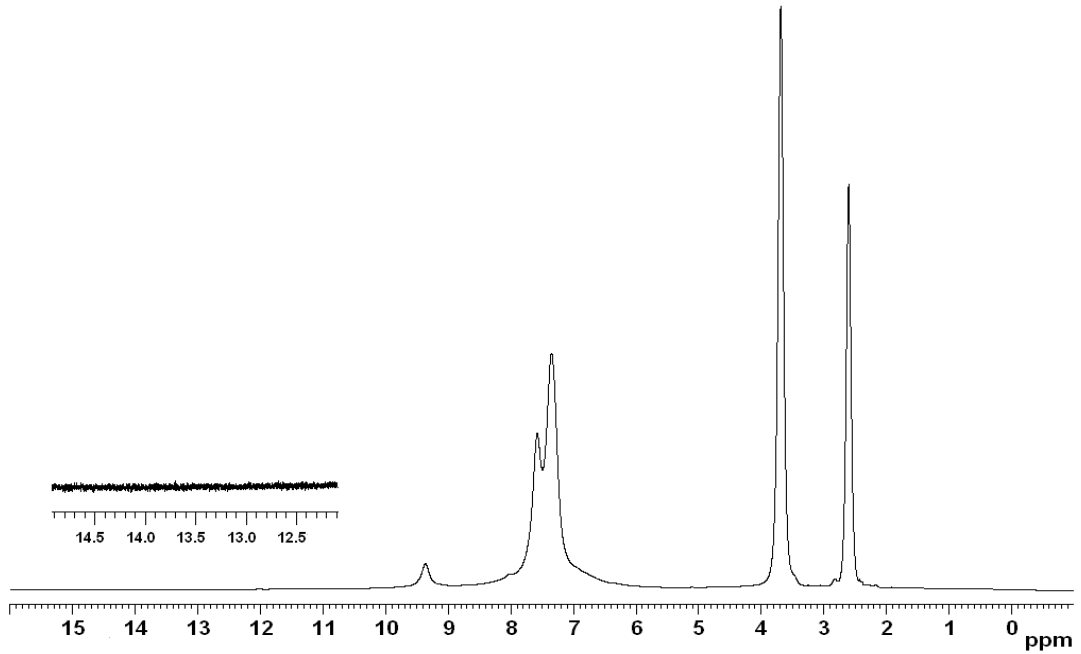
Şekil 4.39. 8 bileşiminin DMF'de ölçülen UV-VIS spektrumu

8 bileşiminin $DMSO-d_6$ 'da ölçülen ^1H-NMR spektrumunda (Şekil 4.40), 13.5 ppm'de imidazol -NH ve -0.2 ppm'de ise ftalosiyanın halka içi -NH pikleri gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pikler yok olmaktadır (Şekil 4.41) [10]. Bu piklerin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını ve ftalosiyanın halka içi -NH gruplarının

varlığını doğrulamaktadır. **8** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9.3 ppm'de ftalosiyanın aromatik protonları ve 7.8-7.1 ppm aralığında imidazol halkasına bağlı aromatik proton pikleri gözlenmektedir [10].

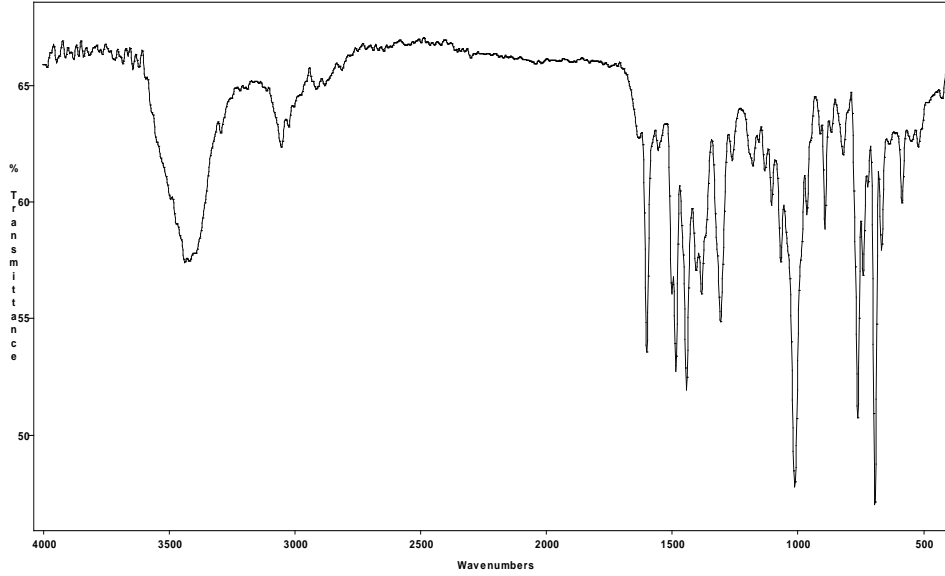


Şekil 4.40. **8** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d₆)



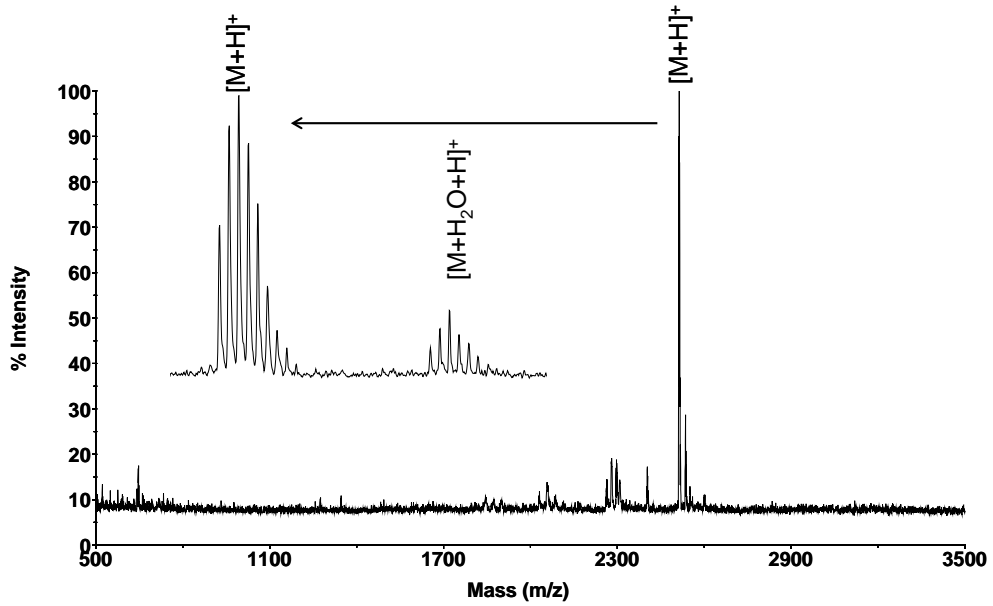
Şekil 4.41. **8** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D₂O Değişimi) spektrumu (DMSO-d₆)

8 bileşğinin IR spektrumunda (Şekil 4.42), ftalonitrile ait $-C\equiv N$ titreşim piki gözlenmezken 3302 cm^{-1} 'de ftalosiyanın halka içi $-NH$ titreşim piki ve $3061-3030\text{ cm}^{-1}$ aralğında imidazol $-NH$ titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99].



Şekil 4.42. **8** bileşğinin IR spektrumu

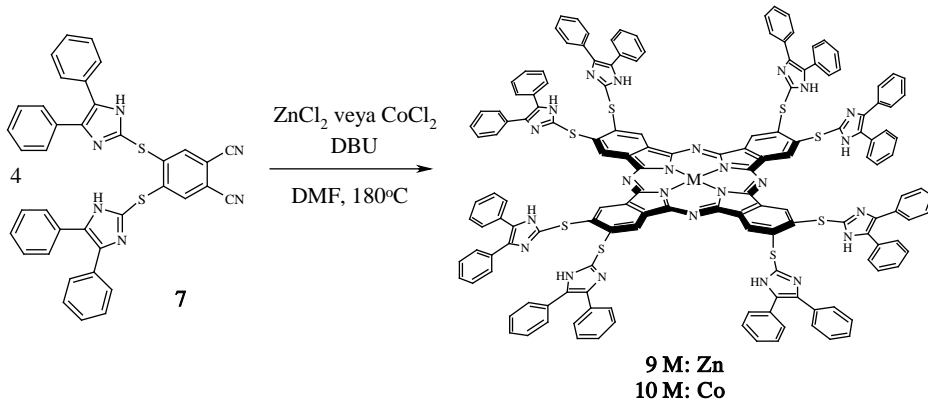
8 bileşğinin kütle spektrumunda (Şekil 4.43), protonlanmış moleküler iyon piki 2516 Da 'da gözlenmiştir.



Şekil 4.43. **8** bileşğinin kütle spektrumu (MALDI-TOF)

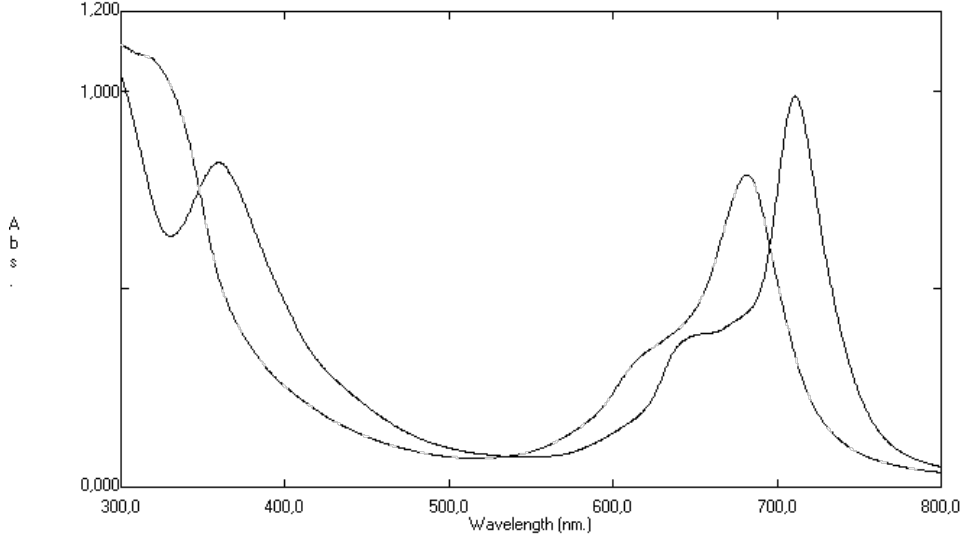
8 bileşiminin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte, **8** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

İmidazol disüstitüye ftalonitril **7** bileşiminin $ZnCl_2$ veya $CoCl_2$ ile DMF’de DBU varlığında tetramerizasyonu sonucu imidazol oktasüstitüye çinko **9** ve kobalt **10** ftalosiyanimler sentezlendi. **9** ve **10** bileşikler farklı çözüenlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil **9** ve **10** bileşiği THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir.



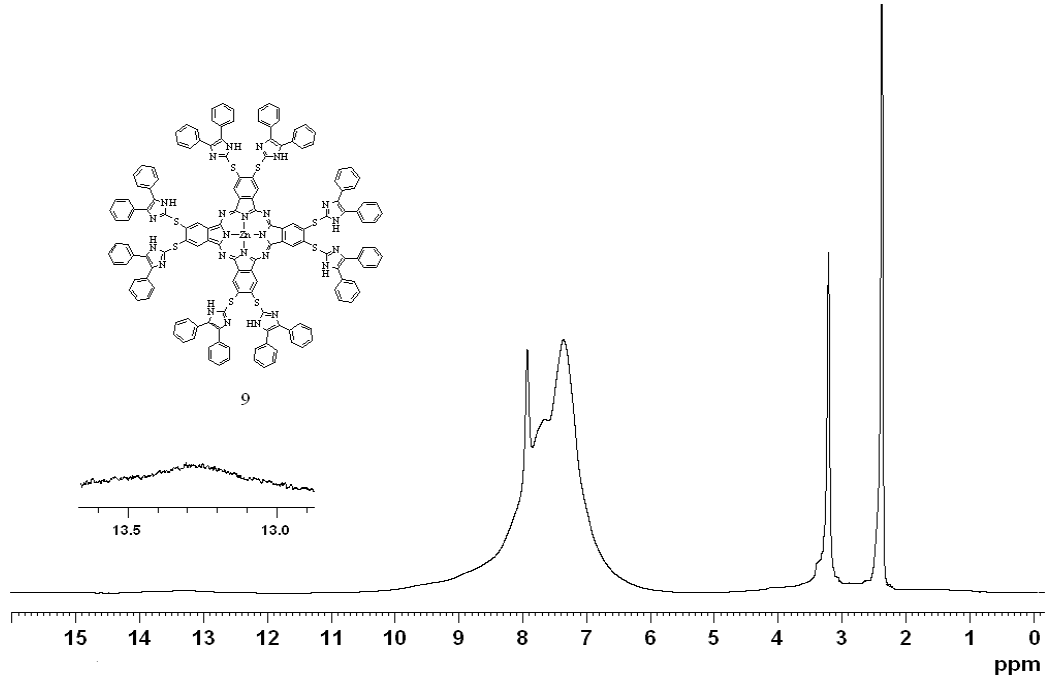
Hazırlanan **9** ve **10** bileşikler UV-VIS, 1H -NMR, IR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

9 ve **10** bileşiklerinin DMF’de ölçülen elektronik spektrumlarında (Şekil 4.44), sırasıyla 711 nm, 680 nm’de Q-bandı ve 643 nm, 607 nm’de birer omuz gözlenirken, B-bandı 361 nm ve 320 nm’de gözlenmektedir. **9** ve **10** bileşiklerinin elektronik spektrumunda literatürde tanımlandığı gibi Q-bandı bölgesindeki tek pik metalli ftalosiyanim oluşumunu doğrulamaktadır [62].

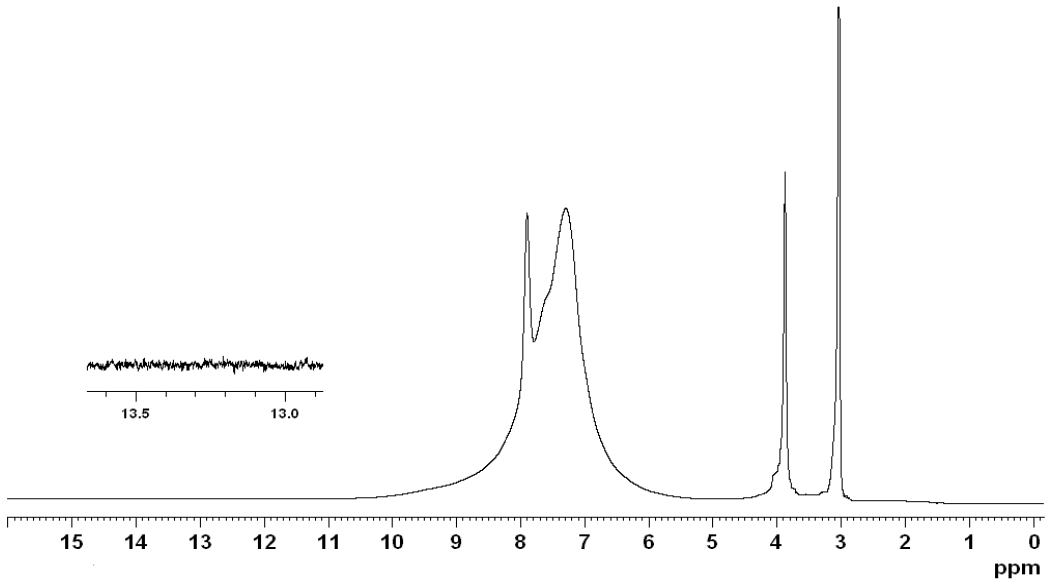


Şekil 4.44. **9** (—) ve **10** (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu

9 bileşiğinin DMSO- d_6 ’da ölçülen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.45), 13.3 ppm’de imidazol -NH proton piki gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pik yok olmaktadır (Şekil 4.46) Bu pikin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. **9** bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda 7.9 ppm’de ftalosiyanın aromatik protonları gözlenirken, 7.3 ppm’de imidazol halkasına bağlı aromatik proton pikleri yayvan olarak gözlenmektedir [10,48]. **8** bileşiğinde gözlendiği gibi imidazol -NH proton pikleri molekül içi ve moleküller arası H-bağından [56,100,101] dolayı yayvanlaşmıştır. **10** bileşiği paramanyetik olduğu için 1H -NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmamıştır [48].

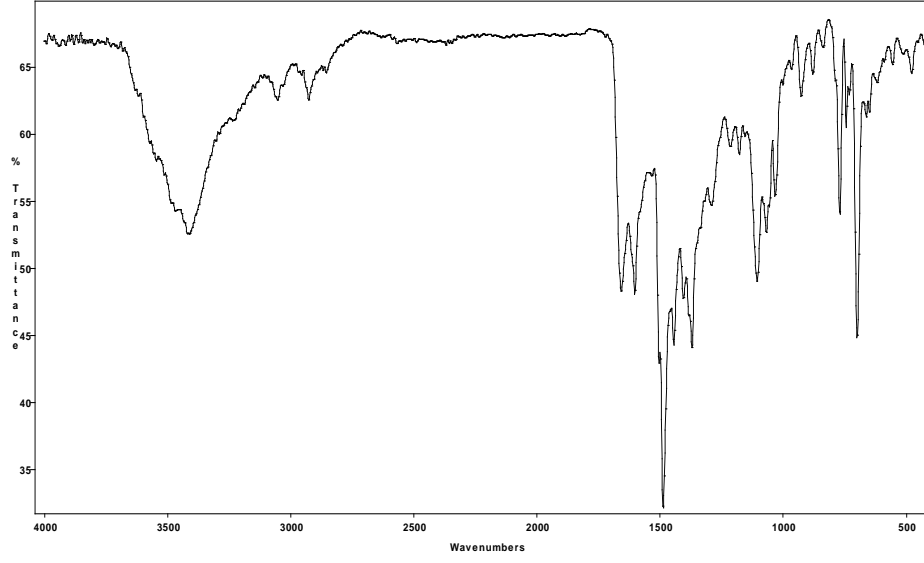


Şekil 4.45. **9** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

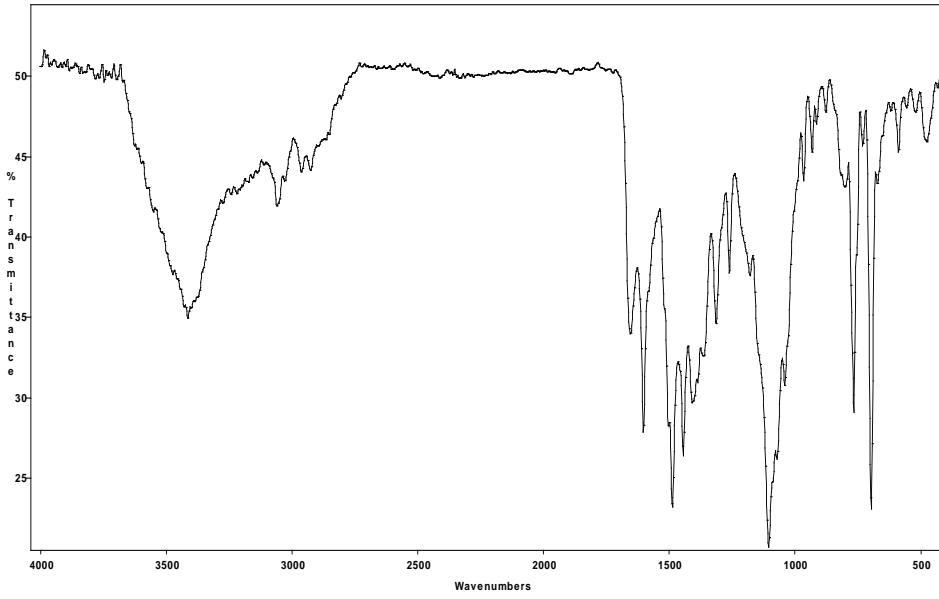


Şekil 4.46. **9** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

9 ve **10** bileşiklerinin IR spektrumlarında (Şekil 4.47, Şekil 4.48), ftalonitrile ait $\text{-C}\equiv\text{N}$ titreşim piki gözlenmezken sırasıyla $3054\text{-}3033\text{ cm}^{-1}$ ve $3060\text{-}3029\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol -NH titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99].



Şekil 4.47. 9 bileşiğinin IR spektrumu

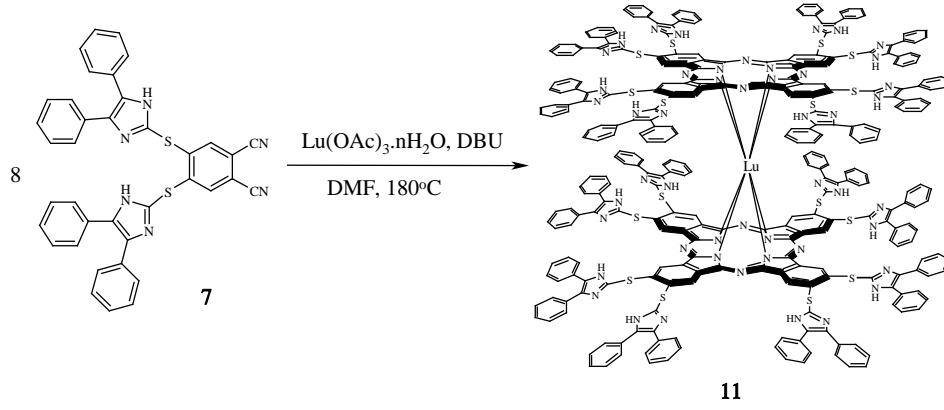


Şekil 4.48. 10 bileşiğinin IR spektrumu

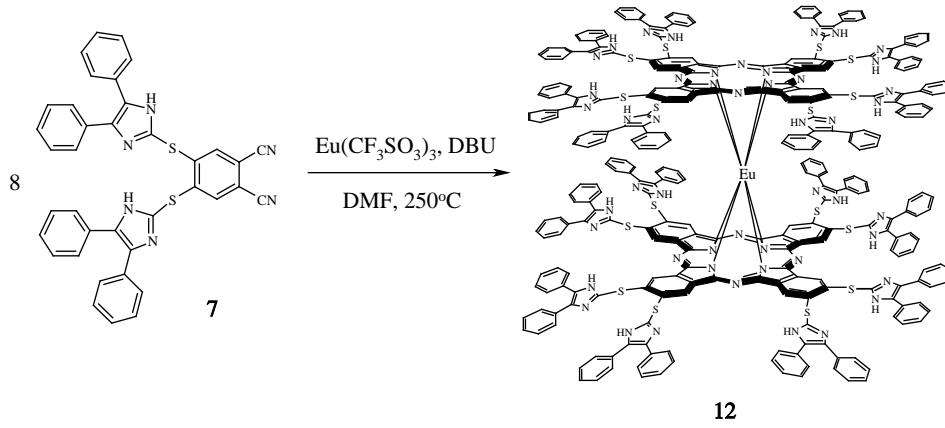
9 ve 10 bileşiklerinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve 9 ve 10 bileşiklerinin yapısını doğrulamaktadır.

4.2.3. İmidazol oktasübstitüye sandviç ftalosiyanınların sentezi

İmidazol disübstitüye ftalonitril **7** bileşiğinin DBU varlığında DMF’de $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirilmesi sonucu imidazol oktasübstitüye lutesyum sandviç ftalosiyanın **11** hazırlandı.

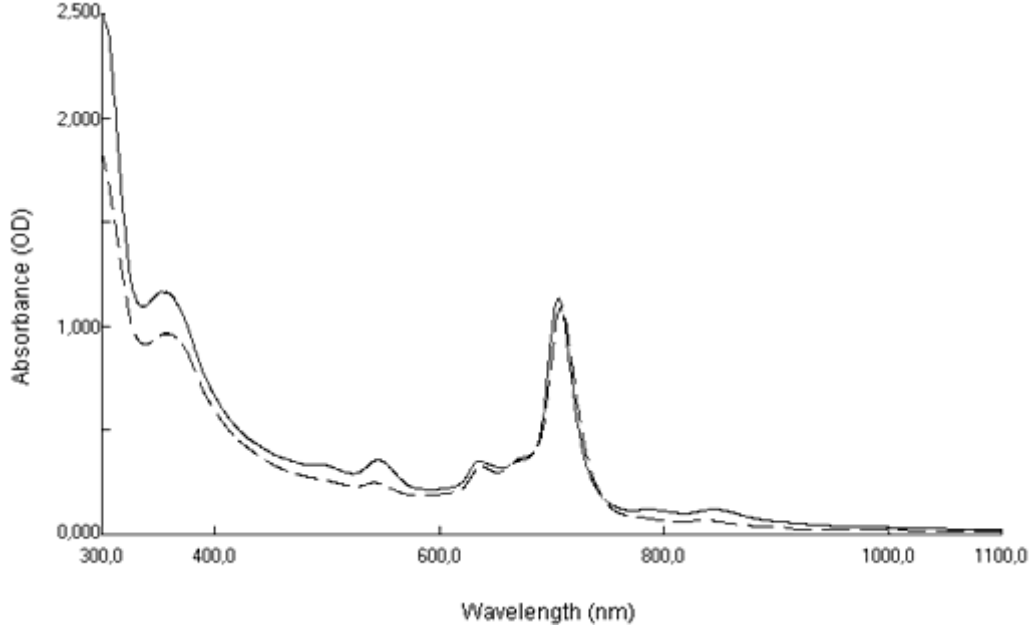


İmidazol disübstitüye ftalonitril **7** bileşiğinin DBU varlığında $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ile sırasıyla DMF, n-pentanol, n-hekzanol’de 180°C veya 250°C’de etkileştirilmesi ile imidazol oktasübstitüye europiyum sandviç ftalosiyanınin **12** sentezi denendi, fakat ftalosiyanın oluşumu gözlenmedi. **12** bileşiğinin aynı yöntemlerle farklı bir metal tuzu olan $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ kullanılarak 180°C’de sentezi denendi fakat yine ftalosiyanın oluşumu gözlenmedi. **7** bileşiğinin DBU varlığında DMF’de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ile 250°C’de etkileştirilmesi sonucu imidazol oktasübstitüye europiyum sandviç ftalosiyanın **12** sentezlendi. **11** ve **12** bileşikleri argon atmosferinde farklı çözügenlerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil **11** ve **12** bileşikleri THF, DMF ve DMSO’da çözünmektedir.

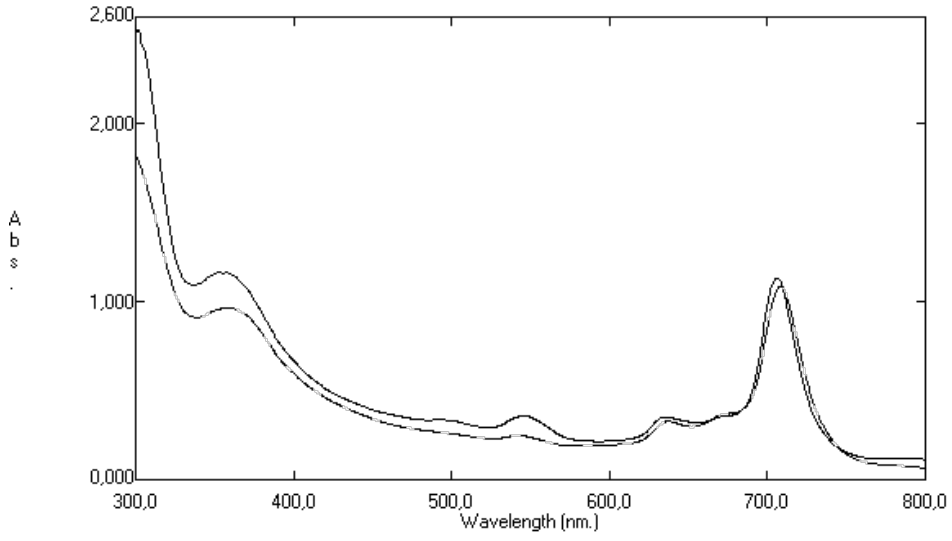


Hazırlanan **11** ve **12** bileşikleri UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, IR, ESR spektrometreleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

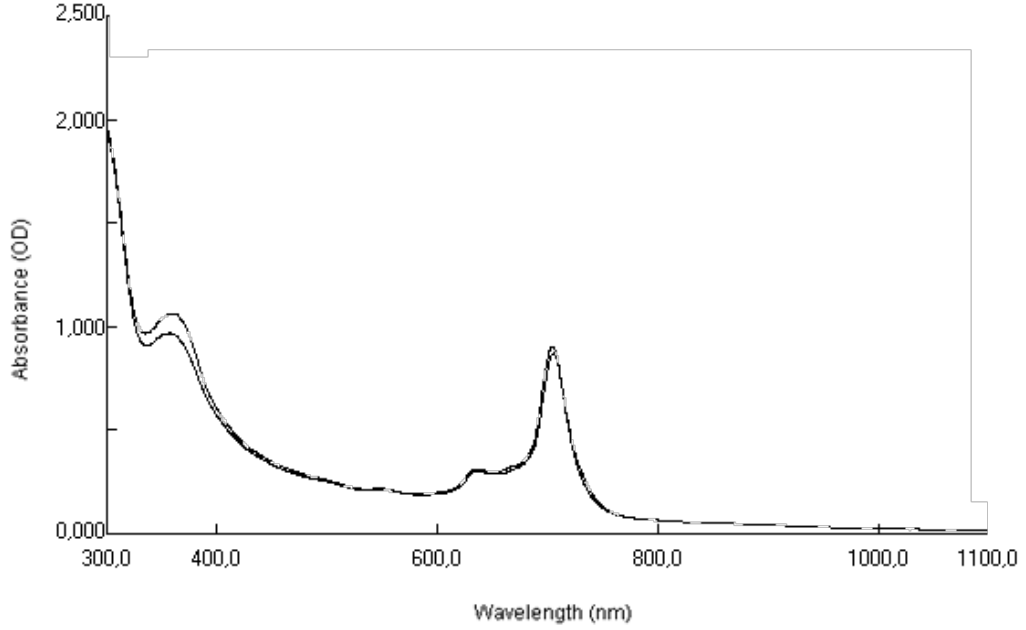
11 ve **12** bileşiklerinin DMF’de 300-1100 nm aralığında Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresinde argon altında ölçülen UV-VIS spektrumlarında (Şekil 4.49), sırasıyla 706 nm ve 709 nm’de Q-bandı ve 635 nm ve 637 nm’de birer omuz gözlenirken, B-bandı 354 nm ve 358 nm’de gözlenmektedir. Radikal ftalosiyanın anyonları için karakteristik olan omuzlar **11** ve **12** bileşikleri için sırasıyla 546 nm, 844 nm ve 542 nm, 834 nm’de gözlenmektedir [41,45,103]. **11** ve **12** bileşiklerinin DMF’de 300-800 nm aralığında SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresinde argon altında ölçülen UV-VIS spektrumlarında ise (Şekil 4.50), sırasıyla 707 nm, 710 nm’de Q-bandı ve 635 nm, 638 nm’de birer omuz gözlenirken, B-bandı 354 nm ve 358 nm’de gözlenmektedir. Radikal ftalosiyanın anyonları için karakteristik olan omuzlar **5** ve **6** bileşikleri için sırasıyla 547 nm ve 543 nm’de gözlenmektedir. Fakat **11** ve **12** bileşikleri için karakteristik olan bu omuzlar, **5** ve **6** bileşiklerinde olduğu gibi örnekler havaya maruz bırakıldığında kaybolmaktadır (Şekil 4.51) [3].



Şekil 4.49. 11 (—) ve 12 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

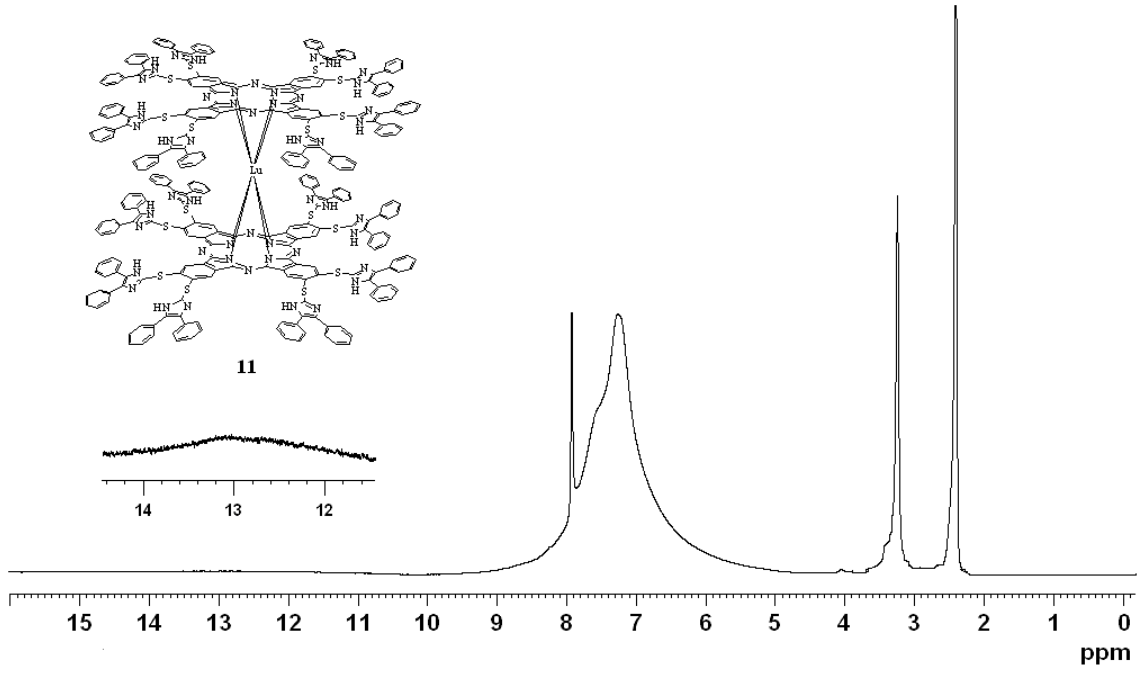


Şekil 4.50. 11 (—) ve 12 (---) bileşiklerinin DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (SHIMADZU 1601 UV-VIS spektrometresi, 300-800 nm)

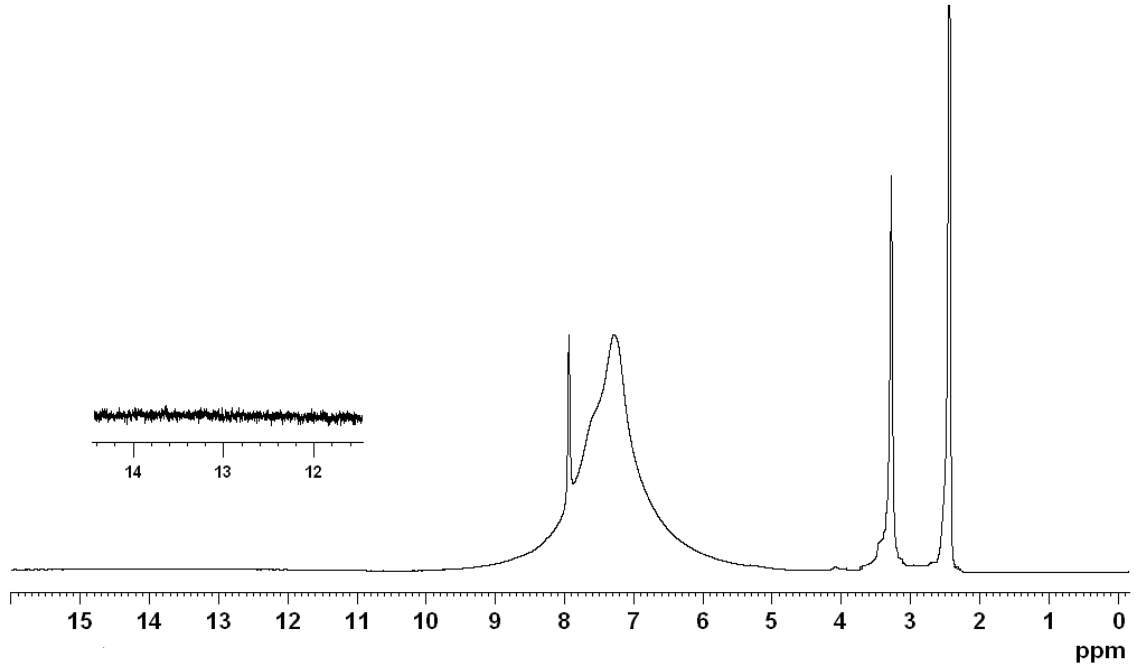


Şekil 4.51. **11** (—) ve **12** (---) bileşiklerinin DMF'deki çözeltilerinden hava geçirildikten sonra ölçülen UV-VIS spektrumu (Ocean Optics HR4000 CG UV-NIR UV-VIS spektrometresi, 300-1100 nm)

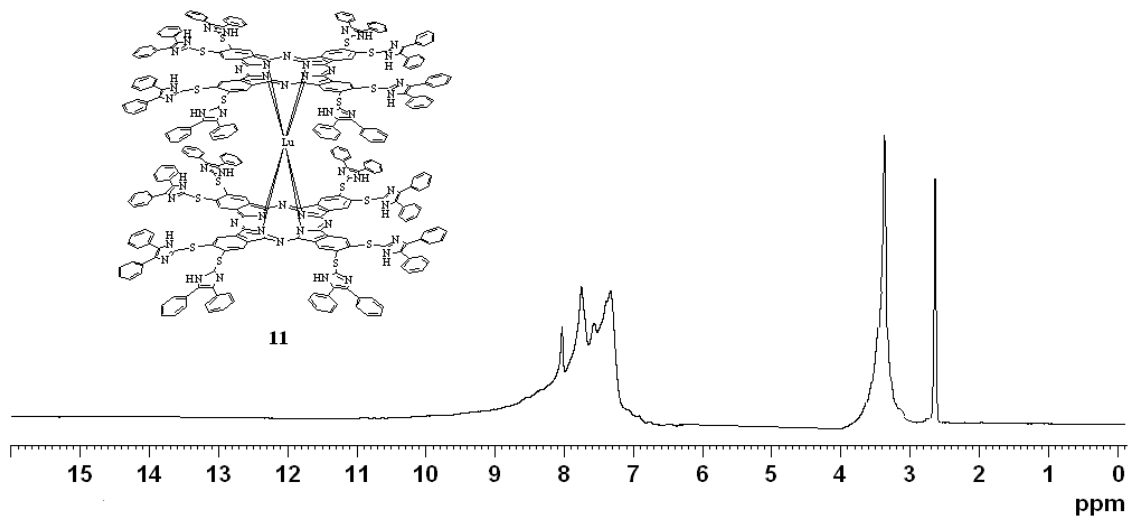
11 ve **12** bileşiklerinin DMSO- d_6 'da ölçülen 1H -NMR spektrumlarında (Şekil 4.52, Şekil 4.55), sırasıyla 13.2 ppm ve 13.4 ppm'de imidazol NH pikleri yayvan olarak gözlenmekte ve D_2O değişimi ile bu pikler yok olmaktadır (Şekil 4.53, Şekil 4.56). Bu piklerin yok olması yapıda imidazole ait -NH grubunun varlığını doğrulamaktadır. **11** ve **12** bileşiklerinin 1H -NMR spektrumlarında sırasıyla 8.0 ppm'de ftalosiyanın aromatik protonları gözlenirken, 7.2 ppm ve 7.3 ppm'de imidazol halkasına bağlı aromatik proton pikleri yayvan olarak gözlenmektedir [10,41,45]. **11** ve **12** bileşiklerinin 1H -NMR spektrumları DMSO- d_6 'da %1 oranında hidrazin monohidrat varlığında indirgenmesiyle tekrar ölçülmüş (Şekil 4.54 ve Şekil 4.57) ve sırasıyla 8.0 ppm'de ftalosiyanın aromatik protonları gözlenirken, 7.8-7.2 ppm ve 7.8-6.9 ppm aralığında imidazol halkasına bağlı aromatik proton pikleri gözlenmektedir [33,36,50]. Hidrazin monohidrat varlığında imidazol -NH pikleri gözlenmemiştir.



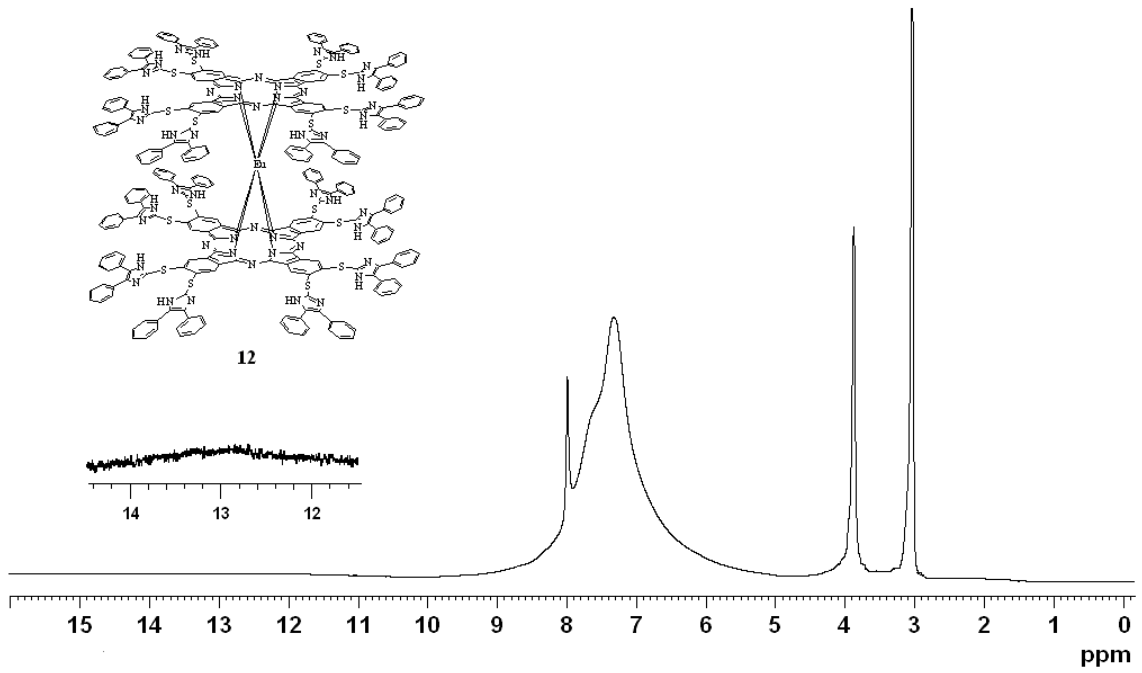
Şekil 4.52. 11 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



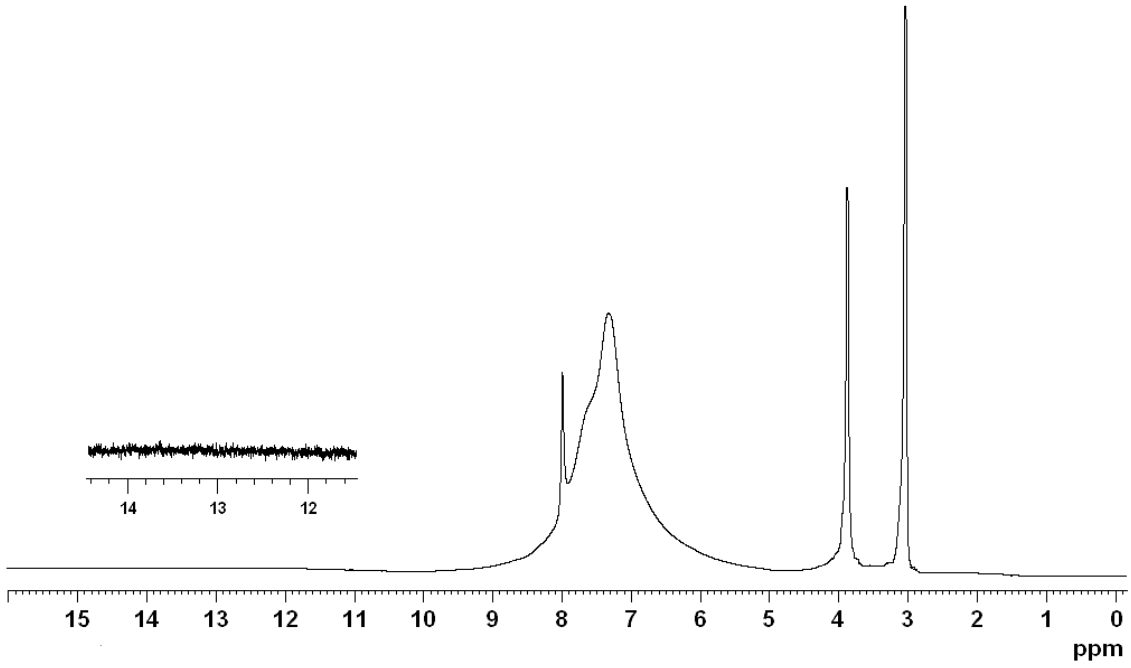
Şekil 4.53. 11 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)



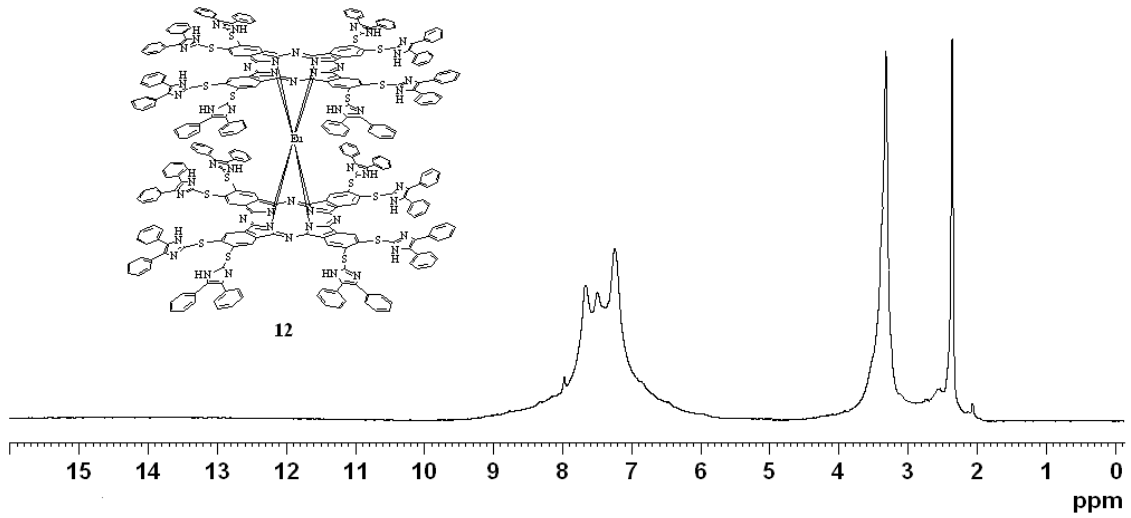
Şekil 4.54. 11 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 + hidrazin monohidrat)



Şekil 4.55. 12 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

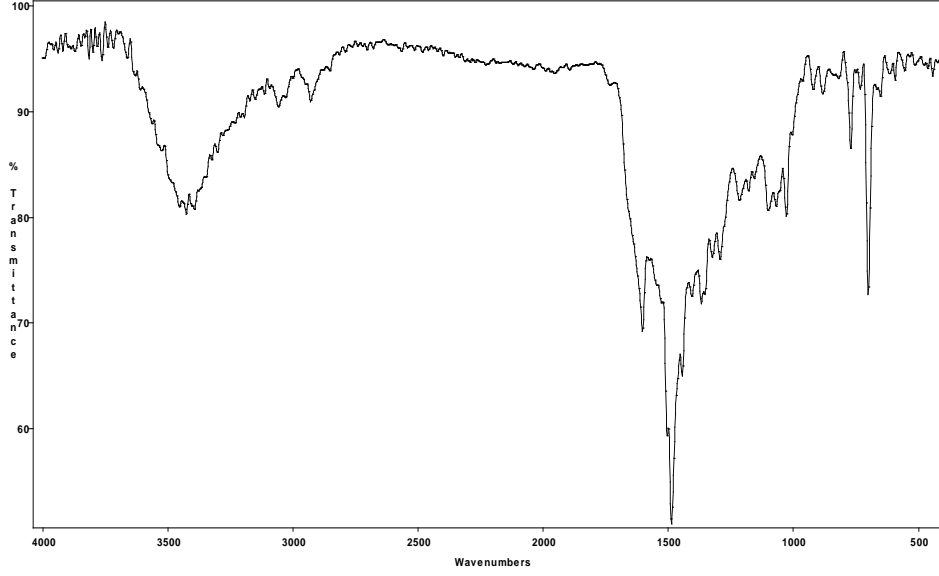


Şekil 4.56. **12** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Değişimi) spektrumu (DMSO-d_6)

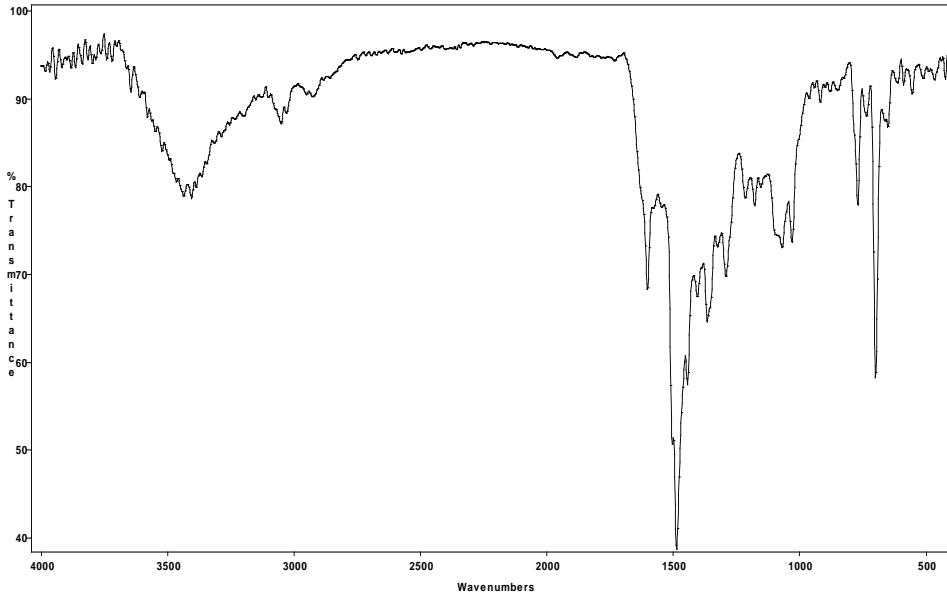


Şekil 4.57. **12** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6 + hidrazin monohidrat)

11 ve **12** bileşiklerinin IR spektrumlarında (Şekil 4.58, Şekil 4.59), ftalonitrile ait $-\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim piki gözlenmezken sırasıyla $3059\text{-}3033\text{ cm}^{-1}$ ve $3051\text{-}3032\text{ cm}^{-1}$ aralığında imidazol $-\text{NH}$ titreşim pikleri gözlenmektedir [17,48,99]. **11** ve **12** bileşiklerinin IR spektrumlarında ftalosiyanın radikalik anyon piki sırasıyla 1323 ve 1325 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [33].

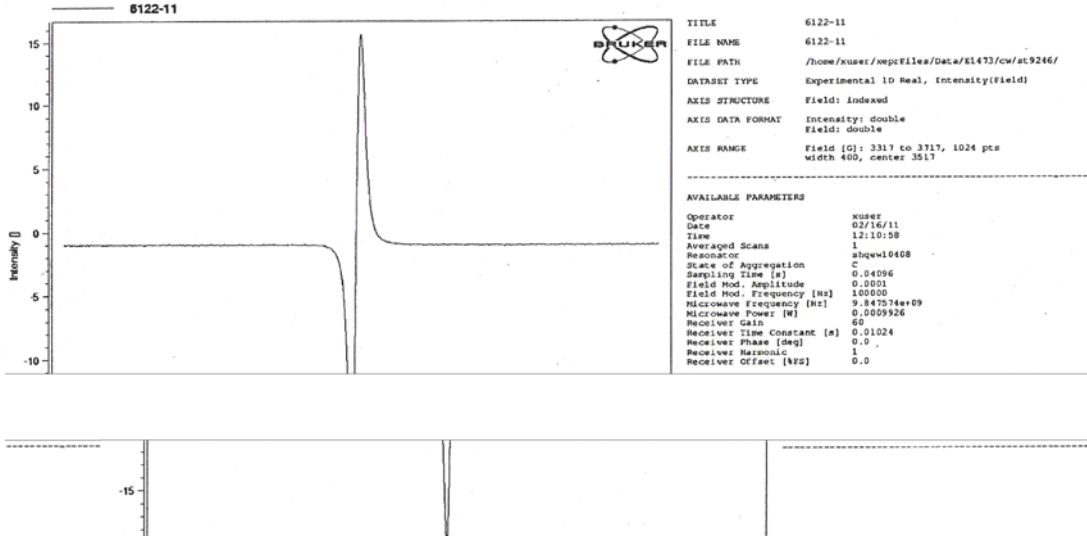


Şekil 4.58. **11** bileşiğinin IR spektrumu

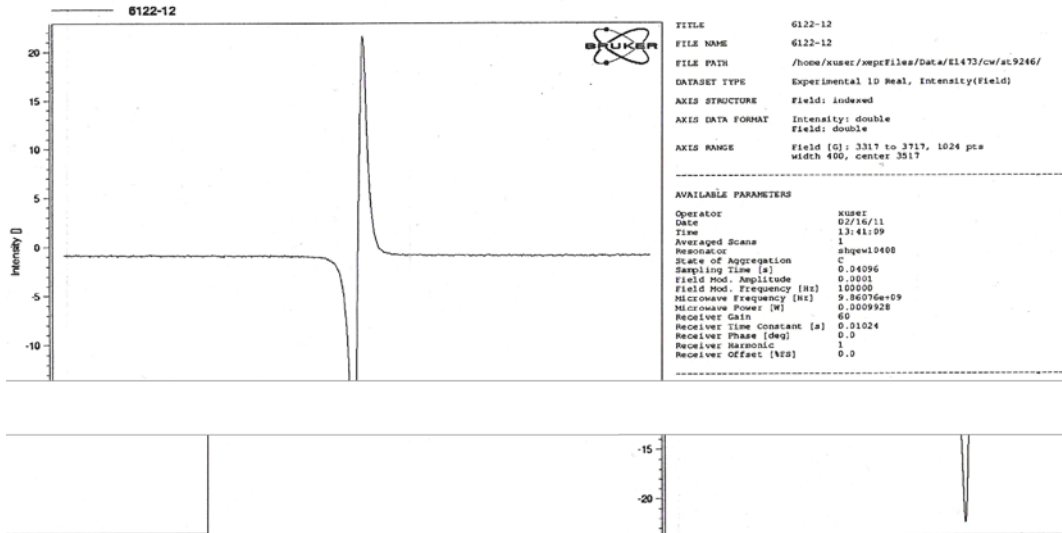


Şekil 4.59. **12** bileşiğinin IR spektrumu

11 ve **12** bileşiklerinin serbest radikalik doğası ESR spektrumları ile karakterize edildi. **11** ve **12** bileşiklerinin oda sıcaklığında katı fazda ölçülen X bandı ESR spektrumlarında (Şekil 4.60 ve Şekil 4.61) sırasıyla spektroskopik yarıлма faktörü $g: 2.0080$, $g: 2.0057$ ve her ikisi için çizgi genişliği $\Delta H: 5.87$ gauss olan singlet pikler gözlemlendi ve bu pikler **11** ve **12** bileşiklerinin radikalik yapıda olduklarını doğrulamaktadır [45,50,104].



Şekil 4.60. 11 bileşiğinin oda sıcaklığında, katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu



Şekil 4.61. 12 bileşiğinin oda sıcaklığında katı fazda ölçülen X-band ESR spektrumu

11 ve 12 bileşiklerinin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tüm spektroskopik sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve 11 ve 12 bileşiklerinin yapısını doğrulamaktadır.

İmidazol oktasüstitüye ftalosiyanın bileşiklerinin THF, DMF ve DMSO'daki çözünürlükleri imidazol tetrasüstitüye ftalosiyanın bileşiklerine göre molekül büyüdüğü için daha azdır. Literatürde de benzer özellik gözlenmektedir [107,108].

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik spektrumlarında piklerin absorpsiyon şiddetlerinin, oktasüstitüye ftalosiyanınlerde tetrasüstitüye

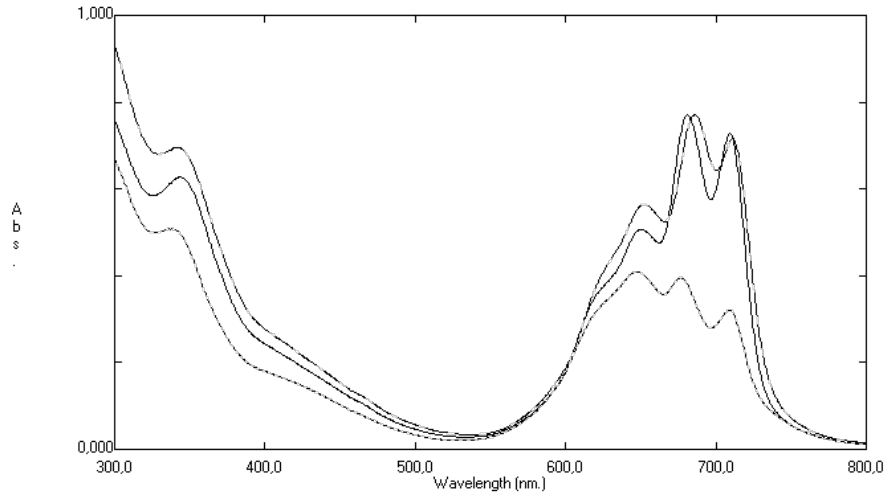
ftalosiyeninlerinkine göre daha düşük ve yayvan olması oktasüstitüye ftalosiyeninlerin tetrasüstitüye ftalosiyaninlere göre daha fazla agregasyon eğilimi gösterdiğini ortaya koymaktadır [109,110].

Literatürde tanımlandığı gibi oktasüstitüye ftalosiyaninlerde süstitüentlerin sayısının artmasıyla absorpsiyon piklerinin tetrasüstitüye ftalosiyaninlerinkine göre daha yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir [62].

4.3. Sentezlenen Tetra- ve Oktasüstitüye Monoftalosiyaninlerin Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada, sentezlenen tetra- ve oktasüstitüye monoftalosiyanin bileşiklerinin (**2**, **3**, **4**, **8**, **9**, **10**) DMF, DMSO ve THF'deki agregasyon davranışları incelendi.

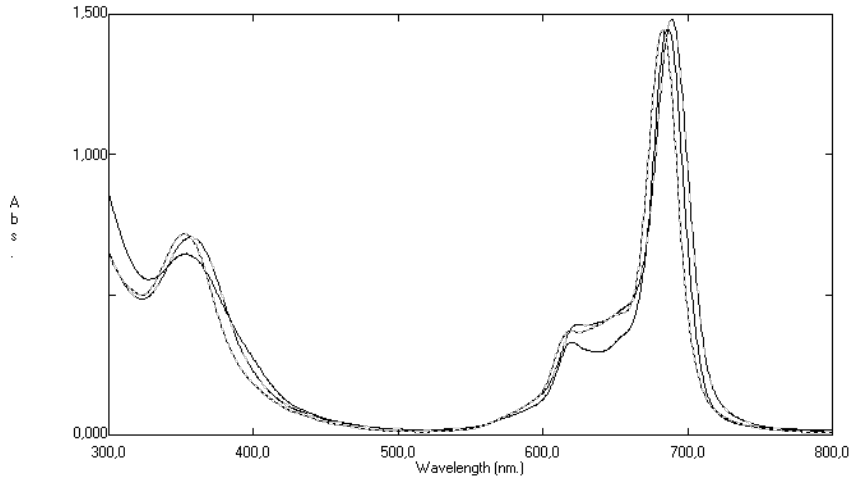
İmidazol tetrasüstitüye metallsiz ftalosiyanin **2** bileşiğinin DMF, DMSO ve THF'de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.62), sırasıyla 710-681 nm, 711-686 nm ve 709-677 nm aralıklarında karakteristik ikiye bölünmüş Q-bandları gözlenirken 650 nm, 652 nm ve 648 nm'de birer omuz gözlendi, B-bandları sırasıyla 345 nm, 341 nm ve 338 nm'de gözlendi. **2** bileşiğinin zayıf koordine olma özeliğine sahip THF'de absorpsiyon şiddetindeki azalma sonucu agregasyon davranışı gösterdiği gözlenmektedir.



Şekil 4.62. **2** bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)de ölçülen UV-VIS spektrumu

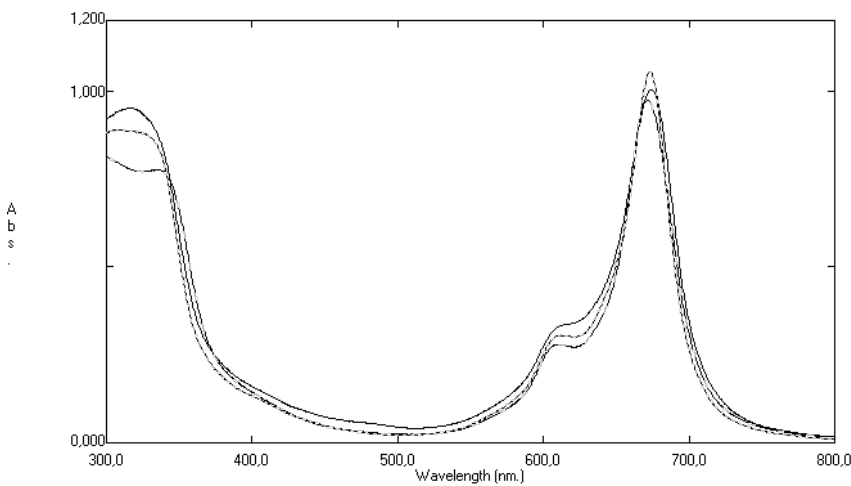
İmidazol tetrasüstitüye çinko ftalosiyanin **3** bileşiğinin DMF, DMSO ve THF'de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.63), sırasıyla 687 nm, 689 nm ve 687 nm'de

karakteristik Q-bandları gözlenirken 620 nm, 624 nm ve 619 nm’de birer omuz gözlemlendi, B-bandları sırasıyla 354 nm, 356 nm ve 352 nm’de gözlemlendi.



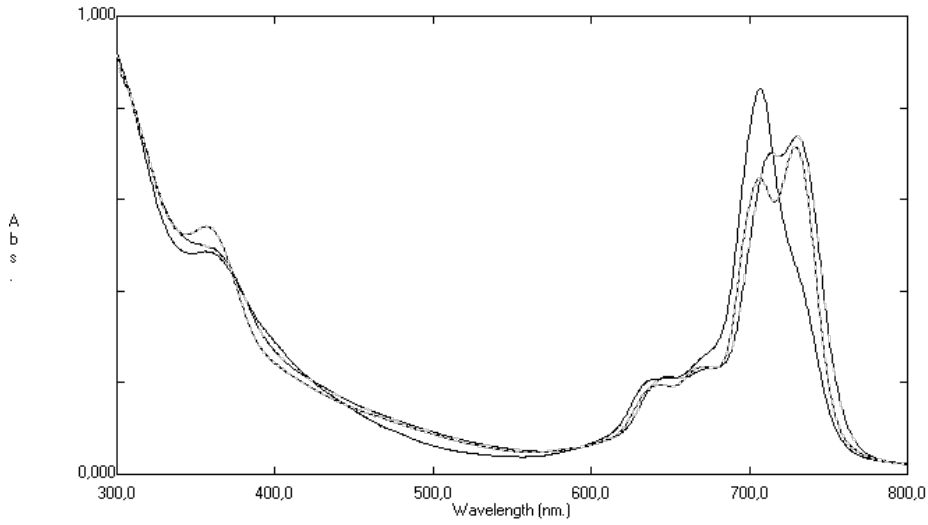
Şekil 4.63. 3 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu

İmidazol tetrasübstitüye kobalt ftalosiyanın 4 bileşiğinin DMF, DMSO ve THF’de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.64), sırasıyla 674 nm, 672 nm ve 673 nm’de karakteristik Q-bandları gözlenirken 607 nm, 610 nm ve 612 nm’de birer omuz gözlemlendi, B-bandları sırasıyla 316 nm, 336 nm ve 308 nm’de gözlemlendi. Bu sonuçlara göre 3 ve 4 bileşiklerinde çözüne bağlı agregasyon gözlemlenmedi.



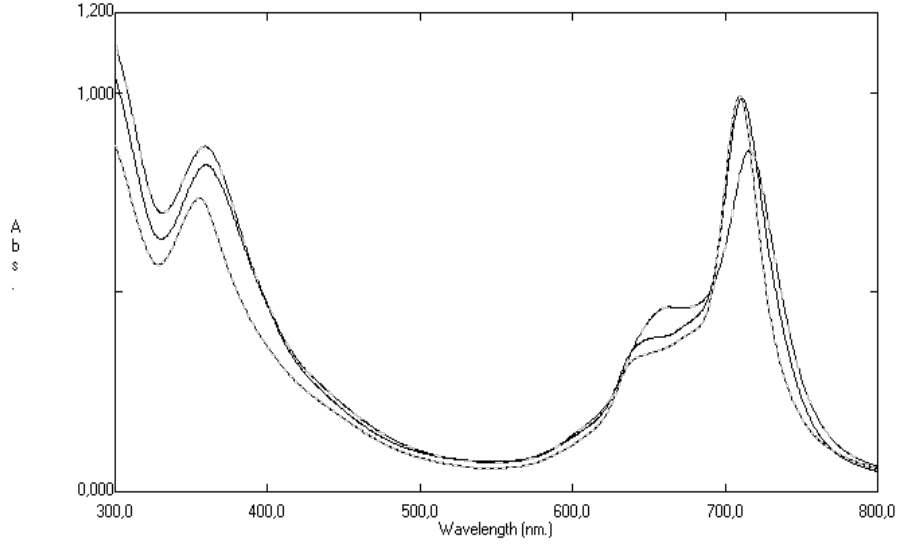
Şekil 4.64. 4 bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu

İmidazol oktasübstitüye metalsiz ftalosiyanın **8** bileşiğinin DMF, DMSO ve THF’de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.65), sırasıyla 733-707 nm, 731-714 nm ve 730-707 nm aralıklarında karakteristik Q-bandları gözlenirken 645 nm, 649 nm ve 645 nm’de birer omuz gözlendi, B-bandları sırasıyla 359 nm, 365 nm ve 356 nm’de gözlendi. **8** bileşiğinin DMF’de agregasyon davranışı gösterdiği gözlenmektedir. DMF’in güçlü koordine olma özelliğinden dolayı agregasyonu önlediği bilinir. Fakat bunun tam tersi durumlar literatürde de mevcuttur [109,111].



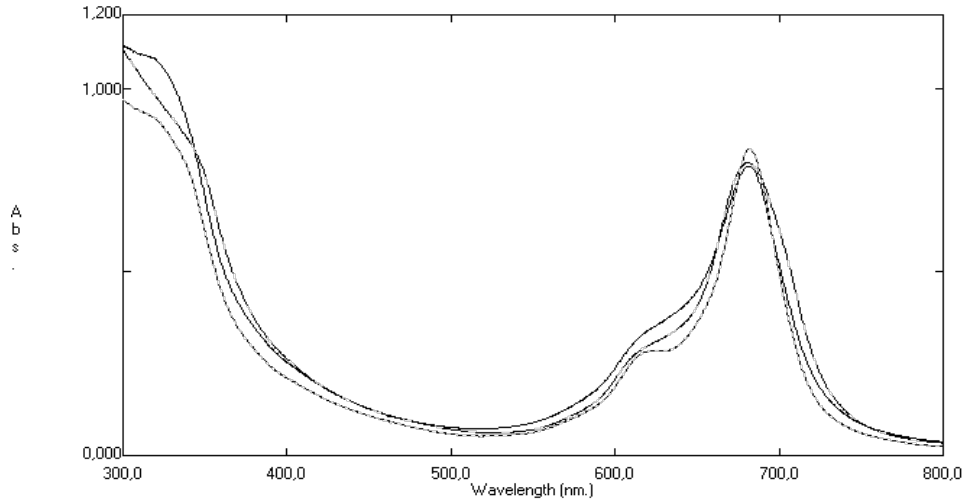
Şekil 4.65. **8** bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu

İmidazol oktasübstitüye çinko ftalosiyanın **9** bileşiğinin DMF, DMSO ve THF’de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.66), sırasıyla 711 nm, 717 nm ve 710 nm’de karakteristik Q-bandları gözlenirken 643 nm, 663 nm ve 641 nm’de birer omuz gözlendi, B-bandları sırasıyla 361 nm, 360 nm ve 356 nm’de gözlendi.



Şekil 4.66. **9** bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu

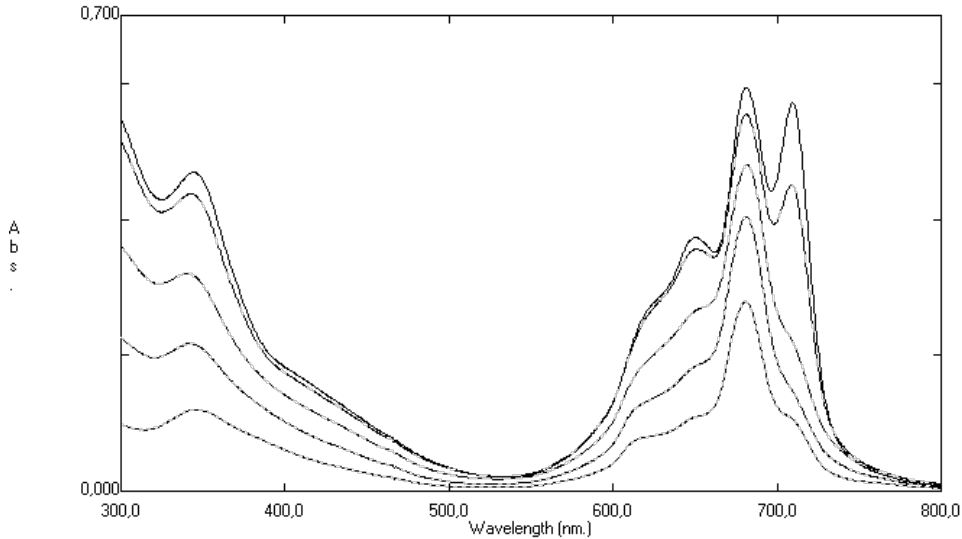
İmidazol oktasüstitüye kobalt ftalosiyanın **10** bileşiğinin DMF, DMSO ve THF’de ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.67), sırasıyla 680 nm, 679 nm ve 679 nm’de karakteristik Q-bandları gözlenirken 607 nm, 613 nm ve 613 nm’de birer omuz gözlemlendi, B-bandları sırasıyla 320 nm, 343 nm ve 338 nm’de gözlemlendi. Bu sonuçlara göre **9** ve **10** bileşiklerinde çözüme bağlı agregasyon gözlenmedi.



Şekil 4.67. **10** bileşiğinin DMF (—), DMSO (---) ve THF (····)’de ölçülen UV-VIS spektrumu

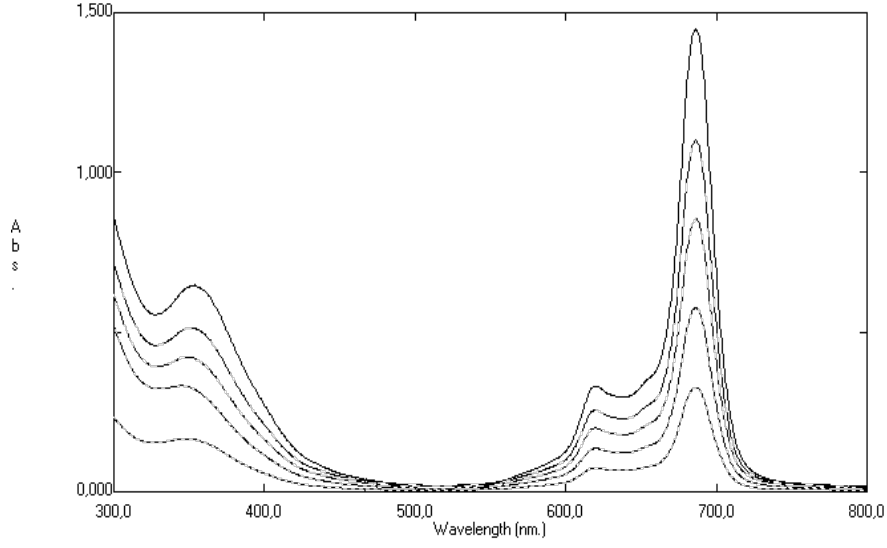
Sentezlenen tetra- ve oktasübstitüye monoftalosiyanin bileşiklerinin (**2**, **3**, **4**, **8**, **9**, **10**) agregasyon davranışları DMF’de farklı derişimlerde de (2×10^{-6} - 10×10^{-6} M) incelendi.

İmidazol tetrasübstitüye metalsiz ftalosiyanin **2** bileşğinin UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.68), derişim azaldıkça agregasyonun arttığı gözlendi. Literatürde belirtildiği gibi bazik özelliğe sahip bir çözücü olan DMF, ftalosiyanin merkezindeki asidik özelliğe sahip hidrojenin deprotonasyonuna sebep olmakta ve ftalosiyanin halkasında bulunan dört azot birbirine eşdeğer olduğu için bileşğın simetrisi D_{2h} ’dan D_{4h} ’a yükselerek tek Q-bandı gözlenmektedir [106]. Şekil 4.68’de görüldüğü gibi 10^{-5} M’den daha düşük derişimlerde deprotonasyon eğilimi arttığı için metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik olan Q-bandı bölgesindeki ikiye bölünme kaybolmaktadır [106].

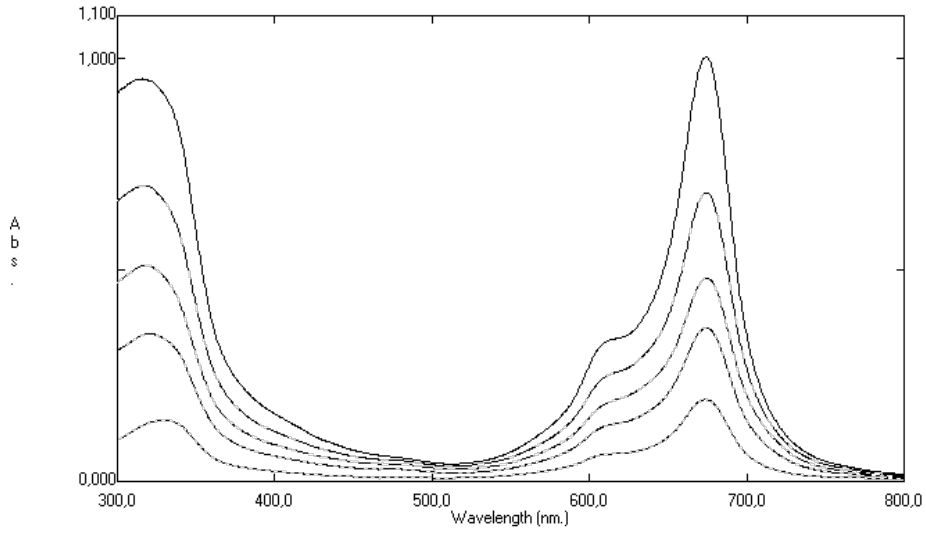


Şekil 4.68. **2** bileşğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

İmidazol tetrasübstitüye çinko **3** ve kobalt **4** ftalosiyanin bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarında (Şekil 4.69, Şekil 4.70), konsantrasyona bağlı olarak dalga boylarında bir kayma olmadı. Lambert-Beer yasasına göre konsantrasyonun azalması ile absorpsiyonun azaldığı gözlendi. **3** ve **4** bileşiklerinde konsantrasyona bağlı agregasyon gözlenmedi.

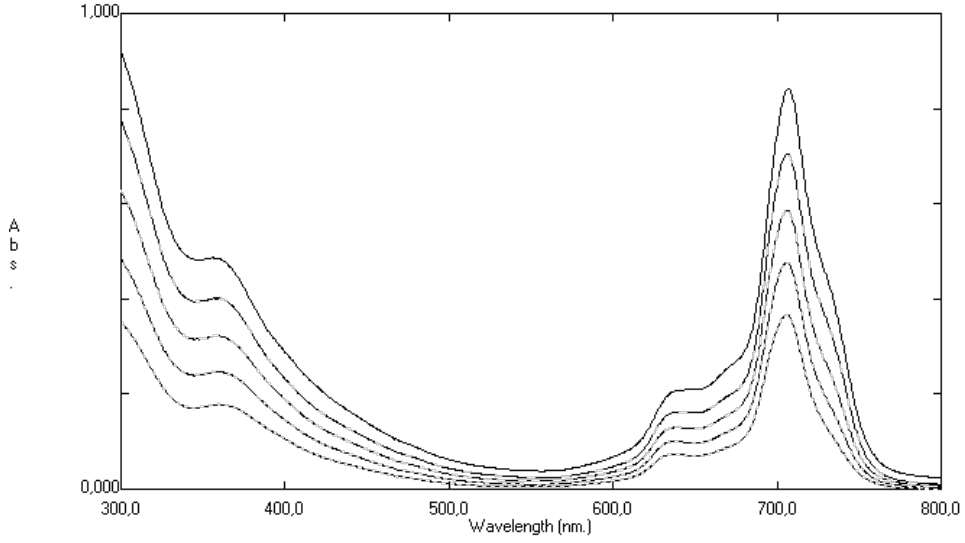


Şekil 4.69. 3 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



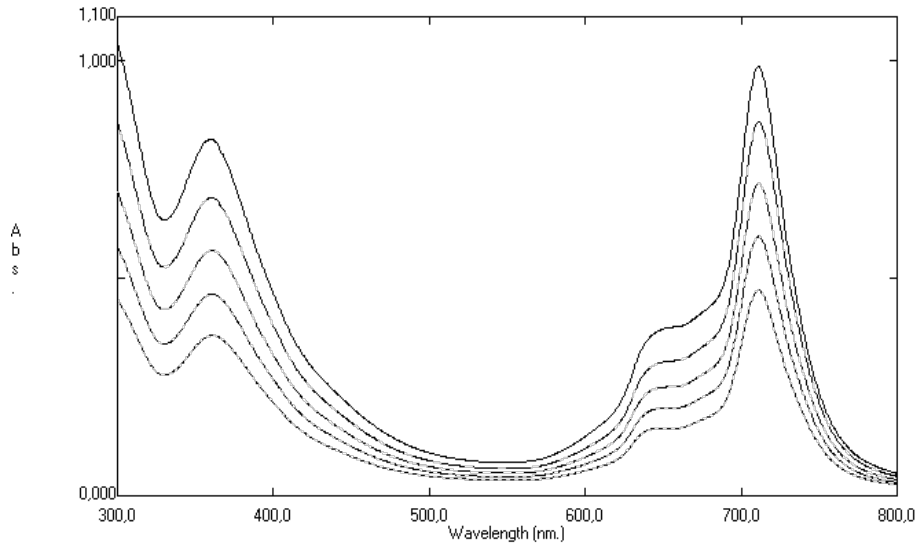
Şekil 4.70. 4 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

İmidazol oktasüstitüye metalsiz ftalosiyanın **8** bileşiğinin DMF’de konsantrasyona bağı ölçülen UV-VIS spektrumunda (Şekil 4.71), konsantrasyona bağı olarak dalga boylarında bir kayma gözlenmedi.

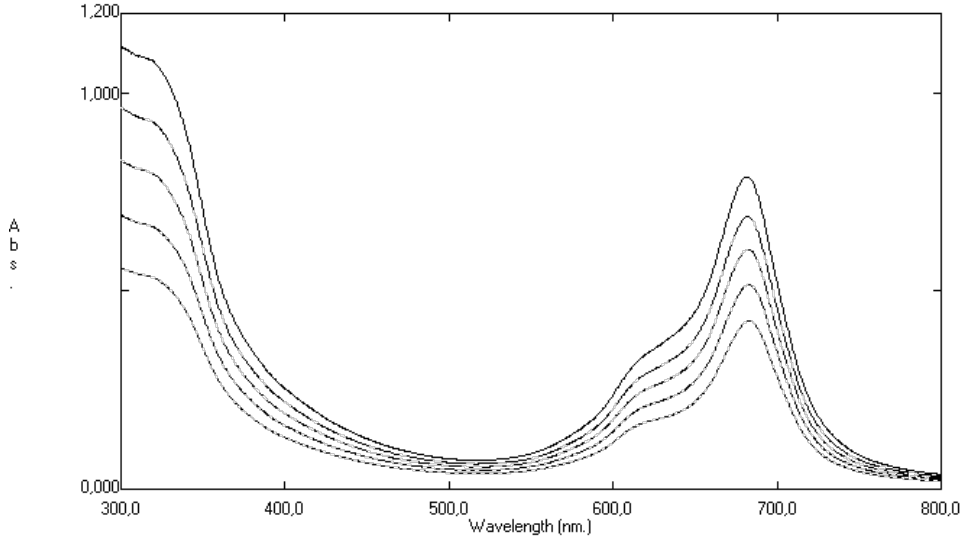


Şekil 4.71. 8 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

İmidazol oktasübstitüye çinko **9** ve kobalt **10** ftalosiyanın bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarında (Şekil 4.72, Şekil 4.73), konsantrasyona bağlı olarak dalga boylarında bir kayma olmadı. Lambert-Beer yasasına göre konsantrasyonun azalması ile absorpsiyonun da azaldığı gözlemlendi. **9** ve **10** bileşiklerinde konsantrasyona bağlı agregasyon gözlenmedi.



Şekil 4.72. 9 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 4.73. 10 bileşiğinin farklı derişimlerde DMF’de ölçülen UV-VIS spektrumu (10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kararlı π -konjuge sistemine sahip ftalosiyanınların ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı teknolojinin bir çok alanında kullanımı giderek artmaktadır [1-4]. 1990'lı yıllardan itibaren ise sandviç ftalosiyanınların hazırlanması ve elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilgi görmektedir [3]. Diğer yandan biyolojik ve farmakolojik özelliklerinin çeşitliliği ile öne çıkan imidazol ve türevleri optik, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerinden dolayı da yaygın olarak kullanılmaktadır [112-118].

Literatürde imidazol türevleri içeren ftalosiyanınlarla ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır [6-17]. Yapılan literatür araştırmasına göre, imidazol süstitüye sandviç türü ftalosiyanınlar ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, ilginç özellikler gösterebilecek ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip olabilecek tetra- ve okta- imidazol süstitüye metalli (**3, 4, 9, 10**), metalsiz (**2, 8**) monoftalosiyanınlar ve sandviç ftalosiyanınlar (**5, 6, 11, 12**) sentezlendi. Sentezlenen bileşikler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, IR, kütle, ESR spektroskopileri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

Ayrıca hazırlanan tetra- ve oktasüstitüye monoftalosiyanınların çözücüye ve derişime bağıli agregasyon davranışları incelendi ve çoğunun kayda değer agregasyon göstermediği belirlendi.

Yapılan çalışmaların bir kısmı uluslararası dergide yayınlandı, diğer kısımları ise yayına hazırlanmaktadır.

“E. Yabaş, M. Sülü, S. Saydam, F. Dumludağ, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization and Investigation of Electrical and Electrochemical Properties of Imidazole Substituted Phthalocyanines*, **Inorganica Chimica Acta**, 365 (2011) 340-348.”

Sentezlenen yeni ftalosiyanınların iletkenlik, sensör ve elektrokromizm gibi özelliklerinin incelenmesi planlandı.

Ayrıca, uygun koşullar sağlandığında hazırlanan yeni bileşiklerden bazılarının katalitik oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri ve fotofiziksel özellikleri incelenecektir.

6. KAYNAKLAR

- [1] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, **VCH publishers**, (1989).
- [2] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, **VCH publishers**, (1993).
- [3] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, **VCH publishers**, (1993).
- [4] C.C. Lenzoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, **VCH publishers**, (1996).
- [5] J. A. Saja, M.L. Rodriguez-Mendez, *Sensors Based on Double-Decker Rare Earth Phthalocyanines*, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 116 (2005) 1-11.
- [6] J. Y. Liu, P. C. Lo, D. K. P. Ng, *Phthalocyanine-Containing Supramolecular Arrays*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 169-210.
- [7] A. Satake, Y. Kobuke, *Artificial Photosynthetic Systems: Assemblies of Slipped Cofacial Porphyrins and Phthalocyanines Showing Strong Electronic Coupling*, **Org. Biomol. Chem.**, 5 (2007) 1679-1691.
- [8] Y. Kobuke, *Artificial Light-Harvesting Systems by Use of Metal Coordination*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2006) 2333-2351.
- [9] K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, Y. Kobuke, *Highly Fluorescent Self Coordinated Phthalocyanine Dimers*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 44 (2005) 4763-4766.
- [10] W. J. Youngblood, *Synthesis of a New trans-A2B2 Phthalocyanine Motif as a Building Block for Rodlike Phthalocyanine Polymers*, **J. Org. Chem.**, 71 (2006) 3345-3356.
- [11] M. E. El-Khouly, L. M. Rogers, M. E. Zandler, G. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, F. D'souza, *Studies on Intra-Supramolecular and Intermolecular Electron-Transfer Processes between Zinc Naphthalocyanine and Imidazole-Appended Fullerene*, **ChemPhysChem**, 4 (2003) 474-481.
- [12] K. Padmaja, W. J. Youngblood, L. Wei, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Triple-Decker Sandwich Compounds Bearing Compact Triallyl Tripods for Molecular Information Storage Applications*, **Inorg. Chem.**, 45 (2006) 5479-5492.
- [13] M. S. Ağırtaş, Ü. Yıldırım, A. Yılan, *Synthesis of New Phthalocyanines Substituted with Four 1H-Benzoimidazol-2-ylsulfanyl and 2-(1H-Benzo[D]imidazol-2-ylthioethoxy) Groups*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 10 (2006) 117-121.
- [14] F. Ito, Y. Ishibashi, S. R. Khan, H. Miyasaka, K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, K. Ogawa, Y. Kobuke, *Photoinduced Electron Transfer and Excitation Energy Transfer in Directly Linked Zinc Porphyrin/Zinc Phthalocyanine Composite*, **J. Phys. Chem. A**, 110 (2006) 12734-12742.
- [15] C. Pardo, M. Yuste, J. Elguero, *Tetraimidazophthalocyanines*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 4 (2000) 505-509.
- [16] K. Kameyama, A. Satake, Y. Kobuke, *Light-Harvesting Composites of Directly Connected Porphyrin-Phthalocyanine Dyads and Their Coordination Dimers*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 7617-7620.
- [17] E. Önal, F. Dumoulin, C. Hirel, *Tetraimidazophthalocyanines: Influence Of Protonation and Aggregation on Spectroscopic Observations*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 13 (2009) 702-711.
- [18] I. A. Akinbulu, S. Khene, T. Nyokong, *The Effects of Point of Substitution on*

- The Formation of Manganese Phthalocyaninebased Molecular Materials: Surface Characterization and Electrocatalysis*, **Thin Solid Films**, 519 (2010) 911-918.
- [19] H. M. Neu, V. V. Zhdankin, V. N. Nemykin, *Binuclear Iron(III) Phthalocyanine(L-Oxodimer)/Tetrabutylammonium Oxone: A Powerful Catalytic System for Oxidation of Hydrocarbons in Organic Solution*, **Tetrahedron Lett.**, 51 (2010) 6545-6548.
- [20] M. An, S. Kim, J. D. Hong, *Synthesis and Characterization of Peripherally Ferrocene-modified Zinc Phthalocyanine for Dye-sensitized Solar Cell*, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 31 (2010) 3272-3278.
- [21] M. Harbeck, C. Taşaltın, I. Gürol, E. Musluoğlu, V. Ahsen, Z. Z. Öztürk, *Preferential Sorption of Polar Compounds by Fluoroalkoxy Substituted Phthalocyanines Aimine Use in Sorption Based Gas Sensors*, **Sens. Actuators B**, 150 (2010) 616-624.
- [22] B. Wang, Z. Li, X. Zuo, Y. Wu, X. Wang, Z. Chen, C. He, W. Duan, J. Gao, *Preparation, Characterization And NO₂-Sensing Properties of Octa-İso-Pentyloxyphthalocyanine Lead Spin-Coating Films*, **Sens. Actuators B**, 149 (2010) 362-367.
- [23] Z. Chen, S. Dong, C. Zhong, Z. Zhang, L. Niu, Z. Li, F. Zhang, *Photoswitching of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Azobenzene-Containing Phthalocyanines Based on Reversible Host-Guest Interactions*, **J. Photochem. Photobiol. A**, 206 (2009) 213-219.
- [24] M. Durmuş, V. Ahsen, *Water-soluble Cationic Gallium(III) and İndium(III) Phthalocyanines for Photodynamic Therapy*, **J. Inorg. Biochem.**, 104 (2010) 297-309.
- [25] A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, *Phthalocyanine Metal Complexes: Versatile Catalysts for Selective Oxidation and Bleaching*, **Catal. Today**, 159 (2011) 37-46.
- [26] G. Gümrukçü, M. Ü. Özgür, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and Electrochemical, Electrical and Gas Sensing Properties of Novel Mononuclear Metal-Free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and Double-Decker Lu(III) Phthalocyanines Substituted with 2-(2H-1,2,3-Benzotriazol-2-Yl)-4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl) Phenoxy*, **Synth. Met.**, 161 (2011) 112-123.
- [27] D. V. Anokhin, M. Rosenthal, T. Makowski, A. Tracz, W. Bras, K. Kvashnina, D. A. Ivanov, *Comparative Structural Study of Thin Films of A Columnar Liquid Crystal Aligned By Mechanical Shearing and Zone Casting*, **Thin Solid Films**, 517 (2008) 982-985.
- [28] V. N. Nemykina, E. A. Lukyanets, *Synthesis of Substituted Phthalocyanines*, **Arkivoc**, (2010) 136-208.
- [29] F. Dumoulin, M. Durmuş, V. Ahsen, T. Nyokong, *Synthetic Pathways To Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2792-2847.
- [30] I. Acar, H. Kantekin, Z. Bıyıklıoğlu, *The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel, Metal-Free and Metallophthalocyanines*, **J. Organomet. Chem.**, 695 (2010) 151-155.
- [31] I. Değirmencioglu, E. Atalay, M. Er, Y. Köysal, Ş. Işık, K. Serbest, *Novel Phthalocyanines Containing Substituted Salicyclic Hydrazone-1, 3-Thiazole Moieties: Microwave-Assisted Synthesis, Spectroscopic Characterization, X-Ray Structure and Thermal Characterization*, **Dyes Pigm.**, 84 (2010) 69-78.
- [32] H. Kantekin, G. Dilber, A. Nas, *Microwave-assisted Synthesis and*

- Characterization of A New Soluble Metal-Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused To Four 18-Membered Tetrathiadiaza Macrocycles*, **J. Organomet. Chem.**, 695 (2010) 1210-1214.
- [33] N. Kobayashi, *Dimers, Trimers And Oligomers of Phthalocyanines and Related Compounds*, **Coord. Chem. Rev.**, 227 (2002) 129-152.
- [34] Y. Zhang, X. Cai, Y. Bian, J. Jiang, *Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs)*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 275-322.
- [35] M. Durmuş, S. Yeşilot, B. Çoşut, A. G. Gürek, A. Kılıç, V. Ahsen, *Comparison of Photophysicochemical Properties of Exaphenoxycyclotriphosphazanyl-Substituted Metal-Free, Mono- and Bis-Lutetium Phthalocyanines*, **Synt. Met.**, 160 (2010) 436-444.
- [36] F. Nekelson, H. Monobe, Y. Shimizu, *A New Double-Decker Phthalocyanine Mesogen*, **Chem. Commun.**, (2006) 3874-3876.
- [37] W. Lv, P. Zhu, Y. Bian, C. Ma, X. Zhang, J. Jiang, *Optically Active Homoleptic Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Double-Decker Complexes Bearing Peripheral Chiral Menthol Moieties: Effect of π - π Interaction on the Chiral Information Transfer at the Molecular Level*, **Inorg. Chem.**, 49 (2010) 6628-6635.
- [38] M. Gonidec, F. Luis, A. Vilchez, J. Esquena, D. B. Amabilino, J. Veciana, *A Liquid-Crystalline Single-Molecule Magnet with Variable Magnetic Properties*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49 (2010) 1623-1626.
- [39] D. Atilla, N. Kılınc, F. Yüksel, A. G. Gürek, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, *Synthesis, Characterization, Mesomorphic and Electrical Properties of Tetrakis(Alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanines*, **Synth. Met.**, 159 (2009) 13-21.
- [40] N. Kılınc, D. Atilla, A. G. Gürek, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, *Volatile Organic Compounds Sensing Properties of Tetrakis(Alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanines Thin Films*, **Talanta**, 80 (2009) 263-268.
- [41] S. Saydam, E. Yılmaz, F. Bağcı, H. G. Yağlıoğlu, A. Elmalı, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization, Electrochemical, and Optic Limiting Properties of Novel CoII, CuII, and Double-Decker LuIII Phthalocyanines*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009) 2096-2103.
- [42] T. Ceyhan, M. A. Özdağ, B. Salih, M. K. Erbil, A. Elmalı, A. R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)-phthalocyaninato Lanthanide(III) Complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2008) 4943-4950.
- [43] N. Ishikawa, Y. Kaizu, *Synthetic, Spectroscopic and Theoretical Study of Novel Supramolecular Structures Composed of Lanthanide Phthalocyanine Double-Decker Complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 226 (2002) 93-101.
- [44] D. K. P. Ng, J. Jiang, *Sandwich-type Heteroleptic Phthalocyaninato and Porphyrinato Metal Complexes*, **Chem. Soc. Rev.**, 26 (1997) 433-442.
- [45] Ş. Abdurrahmanoğlu, A. R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization and Electrochemical and Electrochromic Properties of Sandwich Dilutetium Tetraphthalocyanine*, **Dalton Trans.**, (2004) 4022-4029.
- [46] A. Y. Tolbin, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Bi- and Polynuclear Phthalocyanines: Synthesis and Study of Physicochemical Properties*, **Russ. Chem. Rev.**, 77 (2008) 435-449.
- [47] M. K. R. Fischer, I. Lopez-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martinez-Diaz, R. A. J. Janssen, P. Bauerle, T. Torres, *Functionalized Dendritic Oligothiophenes:*

- Ruthenium Phthalocyanine Complexes and Their Application in Bulk Heterojunction Solar Cells*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 8669-8676.
- [48] M. Sülü, A. Altındal, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization and Electrical and CO₂ Sensing Properties of Triazine Containing Three Dendritic Phthalocyanine*, **Synth. Met.**, 155 (2005) 211-221.
- [49] Ö. Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 105-136.
- [50] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization and Electrochemical, Electrical and Gas Sensing Properties of A Novel Tert-Butylcalix[4]Arene Bridged Bis Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine*, **Polyhedron**, 26 (2007) 73-84.
- [51] A. Yu. Tolbin, V. E. Pushkarev, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Selective Synthesis of Clamshell-Type Binuclear Phthalocyanines*, **Mendeleev Commun.**, 19 (2009) 78-80.
- [52] W. D. Jang, Y. Nakagishi, N. Nishiyama, S. Kawauchi, Y. Morimoto, M. Kikuchi, K. Kataoka, *Polyion Complex Micelles For Photodynamic Therapy: Incorporation of Dendritic Photosensitizer Excitable at Long Wavelength Relevant To Improved Tissue-Penetrating Property*, **J. Controlled Release**, 113 (2006) 73-79.
- [53] S. Altun, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization, Electrochemical and CO₂ Sensing Properties of Novel Mono And Ball-Type Phthalocyanines With Four Phenolphthalein Units*, **Tetrahedron Lett.**, 49 (2008) 4483-4486.
- [54] Z. Odabaş, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Novel ball-type Homo- and Hetero-Dinuclear Phthalocyanines With Four 1,1-Methylenediphenyl-2-ol Bridges: Synthesis and Characterization, Electrical and Gas Sensing Properties and Electrocatalytic Performance Towards Oxygen Reduction*, **Sensors and Actuators B**, 145 (2010) 355-366.
- [55] Y. Miyazaki, A. Satake, Y. Kobuke, *Oxidation of Adamantane Catalysed By Imidazolylporphyrinatoiron(III) Complexes and Structural Studies of 5-Coordinating Iron(III) Porphyrin*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 283 (2008) 129-139.
- [56] N. Nagata, S. Kugimiya, Y. Kobuke, *Antenna Functions of 5,15-Bis(Imidazol-4-Yl)-10,20-Bis(4-Dodecyloxyphenyl)-Porphyrin Supramolecular Assembly Through Imidazole-Imidazole Hydrogen Bonding*, **Chem. Commun.**, (2000) 1389-1390.
- [57] A. Satake, M. Fujita, Y. Kurimoto, Y. Kobuke, *Single Supramolecular Porphyrin Wires Bridging Gold Nanoparticles*, **Chem. Commun.**, (2009) 1231-1233.
- [58] K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada, K. Ohta, *Two-Photon Absorption Properties of Self-Assemblies of Butadiyne-Linked Bis(Imidazolylporphyrin)*, **J. Phys. Chem. B**, 109 (2005) 22003-22012.
- [59] K. Kameyama, A. Satake, Y. Kobuke, *Light-harvesting Composites of Directly Connected Porphyrin-Phthalocyanine Dyads And Their Coordination Dimers*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 7617-7620.
- [60] K. Ogawa, H. Hasegawa, Y. Inaba, Y. Kobuke, H. Inouye, Y. Kanemitsu, E. Kohno, T. Hirano, S-İ. Ogura, I. Okura, *Water-Soluble Bis(imidazolylporphyrin) Self-Assemblies with Large Two-Photon Absorption Cross Sections as Potential Agents for Photodynamic Therapy*, **J. Med. Chem.**, 49 (2006) 2276-2283.
- [61] P. Mroz, J. Bhaumik, D. K. Dogutan, Z. Aly, Z. Kamal, L. Khalid, H. L. Kee,

- D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, M. R. Hamblin, *Imidazole Metalloporphyrins As Photosensitizers For Photodynamic Therapy: Role of Molecular Charge, Central Metal And Hydroxyl Radical Production*, **Cancer Lett.**, 282 (2009) 63-76.
- [62] T. Nyokong, *Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 45-88.
- [63] T. Nyokong, *Effects of Substituents on The Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 1707-1722.
- [64] J. L. aimin, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, G. D. aimin, T. Torres, D. M. Guldi, *Guanosine and Fullerene Derived De-Aggregation of A New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative*, **Tetrahedron**, 62 (2006) 2123-2131.
- [65] D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H NMR Spectra*, **J. Org. Chem.**, 61 (1996) 3034-3040.
- [66] M. Kostka, P. Zimcik, M. Miletin, P. Klemera, K. Kopecky, Z. Musil, *Comparison of Aggregation Properties and Photodynamic Activity of Phthalocyanines and Azaphthalocyanines*, **J. Photochem. Photobiol. A**, 178 (2006) 16-25.
- [67] S. Arslan, İ. Yılmaz, *A New Water-Soluble Metal-Free Phthalocyanine Substituted With Naphthoxy-4-Sulfonic Acid Sodium Salt. Synthesis, Aggregation, Electrochemistry and in Situ Spectroelectrochemistry*, **Polyhedron**, 26 (2007) 2387-2394.
- [68] K. Lang, J. Mosinger, D. M. Wagnerova, *Photophysical Properties of Porphyrinoid Sensitizers Non-Covalently Bound To Host Molecules; Models For Photodynamic Therapy*, **Coord. Chem. Rev.**, 248 (2004) 321-350.
- [69] E. Buytaert, M. Dewaele, P. Agostinis, *Molecular Effectors of Multiple Cell Death Pathways Initiated By Photodynamic Therapy*, **Biochim. Biophys. Acta**, 1776 (2007) 86-107.
- [70] J. Gray, G. F. MD, FRCS, *The Current Role of Photodynamic Therapy in Oesophageal Dysplasia and Cancer*, **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, 4 (2007) 151-159.
- [71] M. O. Liu, C. Tai, M. Sain, A. T. Hu, F. Chou, *Photodynamic Applications of Phthalocyanines*, **J. Photochem. Photobiol. A**, 165 (2004) 131-136.
- [72] P. Zimcik, M. Miletin, J. Ponec, M. Kostka, Z. Fiedler, *Synthesis and Studies on Photodynamic Activity of New Water-Soluble Azaphthalocyanines*, **J. Photochem. Photobiol. A**, 155 (2003) 127-131.
- [73] F. Giuntini, Y. Raoul, D. Dei, M. Municchi, G. Chiti, C. Fabris, P. Colautti, G. Joria, G. Roncucci, *Synthesis of Tetrasubstituted Zn(II)-Phthalocyanines Carrying Four Carboranyl-Units As Potential BNCT and PDT Agents*, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 2979-2982.
- [74] A. Erdoğan, S. Moeno, C. Litwinski, T. Nyokong, *Photophysical Properties of Newly Synthesized Uorinated Zinc Phthalocyanines In The Presence of Cdte Quantum Dots and The Accompanying Energy Transfer Processes*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 210 (2010) 200-208.
- [75] L. Vali, *Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett Films as Chemical Sensors*, **Advances in Colloid and Interface Science**, 116 (2005) 13-44.
- [76] J. A. Saja, M.L. Rodriguez-Mendez, *Sensors Based on Double-Decker Rare*

- Earth Phthalocyanines*, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 116 (2005) 1-11.
- [77] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Metallophthalocyanines Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors*, **Coord. Chem. Rev.**, 178 (1998) 1433-1484.
- [78] A.N. Fernandes, T.H. Richardson, *Characterisation and Gas Sensing Properties of Tert-Butyl Silicon-[Bis Ethyloxy]-Phthalocyanine LB Films*, **Colloids Surf. A**, 284 (2006) 335-338.
- [79] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Ball-Type Supramolecular Metallophthalocyanines With Eight Per.Urodecyl Units: Chemosensors For SO₂ and Electrocatalysts For Oxygen Reduction*, **Dalton Trans.**, (2009) 3175-3181.
- [80] J. H. Zagal, S. Griveau, J. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Metallophthalocyanine-based Molecular Materials As Catalysts For Electrochemical Reactions*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2755-2791.
- [81] J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Metallophthalocyanine-based Molecular Materials As Catalysts For Electrochemical Reactions*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2755-2791.
- [82] M. Özer, F. Yılmaz, H. Erer, İ. Kani, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, Characterization And Catalytic Activity of Novel Co(II) And Pd(II)-Perfluoroalkylphthalocyanine In Fluorous Biphasic System; Benzyl Alcohol Oxidation*, **Appl. Organometal. Chem.**, 23 (2009) 55-61.
- [83] H. M. Neu, V. V. Zhdankin, V. N. Nemykin, *Binuclear Iron(III) Phthalocyanine(L-Oxodimer)/Tetrabutylammonium Oxone: A Powerful Catalytic System For Oxidation of Hydrocarbons in Organic Solution*, **Tetrahedron Lett.**, 51 (2010) 6545-6548.
- [84] O. V. Zalomaeva, O. A. Kholdeeva, A. B. Sorokin, *Preparation of 2-Methyl-1,4-Naphthoquinone (Vitamin K₃) By Catalytic Oxidation of 2-Methyl-1-Naphthol in The Presence of Iron Phthalocyanine Supported Catalyst*, **C. R. Chim.**, 10 (2007) 598-603.
- [85] T. Komatsu, K. Ohta, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Chromic Materials. Part 1 .- Liquid-crystalline Behaviour and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkyl phthalocyaninato) lutetium(III) Complexes*, **I. Mater. Chem.**, 4 (1994) 533-536.
- [86] D. Atilla, G. Aslibay, A. G. Gürek, H. Can, V. Ahsen, *Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Tetra- And Octa-Substituted Novel Phthalocyanines*, **Polyhedron**, 26 (2007) 1061-1069.
- [87] T. Basova, E. Koltsov, A. G. Gürek, D. Atilla, V. Ahsen, A.K. Hassan, *Investigation of Liquid-Crystalline Behaviour of Copper Octakisalkylthio Phthalocyanine and Its Film Properties*, **Mater. Sci. Engineer. C**, 28 (2008) 303-308.
- [88] Y. H. Geerts, O. Debever, C. Amato, S. Sergeyev, *Synthesis of Mesogenic Phthalocyanine-C60 Donor-Acceptor Dyads Designed For Molecular Heterojunction Photovoltaic Devices*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 5 (2009) 1-9.
- [89] R. J. Mortimer, *Organic Electrochromic Materials*, **Electrochim. Acta**, 44 (1999) 2971-2981.
- [90] M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong, *Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines For Optical Limiting*, **Coord. Chem. Rev.**, 219 (2001) 235-258.
- [91] M. P. Donzello, C. Ercolani, P. A. Stuzhin, *Novel Families of Phthalocyanine-Like Macrocycles-Porphyrazines With Annulated Strongly Electron-Withdrawing 1,2,5-Thia/Selenodiazole Rings*, **Coord. Chem. Rev.**, 250 (2006)

- 1530-1561.
- [92] M. A. Özdağ, T. Ceyhan, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu, *Strong Optical Limiting Property of A Ball-Type Supramolecular Zinc-Phthalocyanine in Polymer-Phthalocyanine Composite Film*, **Optics Commun.**, 283 (2010) 330-334.
- [93] X. Li, H. Wang, H. Wu, *Phthalocyanines and Their Analogs Applied in Dye-Sensitized Solar Cell*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 229-274.
- [94] G. Torre, G. Bottari, U. Hahn, T. Torres, *Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration and Electro-Optical Applications*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 1-44.
- [95] F. Liang, F. Shi, Y. Fu, L. Wang, X. Zhang, Z. Xie, Z. Su, *Donor-acceptor Conjugates-Functionalized Zinc Phthalocyanine: Towards Broad Absorption And Application in Organic Solar Cells*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 94 (2010) 1803-1808.
- [96] J. G. Young, W. Onyebuagu, *Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines*, **J. Org. Chem.**, Val., 55 (1990) 2156-2158.
- [97] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *A simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines*, **Synthesis**, 2 (1993) 194-196.
- [98] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **Butterworth/Heinemann**, Tokyo, 2003.
- [99] M. Ghaemy, R. Alizadeh, *Synthesis of Soluble and Thermally Stable Polyimides From Unsymmetrical Aimine Containing 2,4,5-Triaryl Imidazole Pendent Group*, **Eur. Polym. J.**, 45 (2009) 1681-1688.
- [100] T. Lankau, C.H. Yu, *The NHN^+ Hydrogen Bridge Between 4,5-Dihydro-1H-imidazole and Various Amines*, **Int. J. Quantum Chem.**, 109 (2009) 2286-2296.
- [101] M. Kubicki, T. Borowiak, J. Suwinski, P. Wagner, *Two 1-Substituted 4-Nitroimidazoles*, **Acta Cryst.**, C57 (2001) 106-108.
- [102] Y. S. Zhao, W. Yang, G. Zhang, Y. Ma, J. Yao, *A Hierarchical Self-Assembly of 4,5-Diphenylimidazole on Copper*, **Colloids Surf. A**, 277 (2006) 111-118.
- [103] M. Kandaz, A. T. Bilgiçli, A. Altındal, *Metal Ion Sensing Functional Mono and Double-Decker Lanthanide Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Electrical Properties*, **Synth. Met.**, 160 (2010) 52-60.
- [104] M. Koçak, *Double-decker Lutetium(III) Diphtalocyanine With Eight Crown Ether Substituents*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 4 (2000) 742-744.
- [105] M. Canlıca, T. Nyokong, *Synthesis and Photophysical Properties of 1,10-Binaphthol Substituted Phthalocyanines*, **Inorg. Chim. Acta**, 363 (2010) 3384-3389.
- [106] F. Yüksel, *Tosilamido Ftalosiyenin Sentezi, Spektroskopik Özellikleri ve Çözücü Etkisinin İncelenmesi*, **Doktora Tezi**, Gebze, 2005.
- [107] D. K. Modibane, T. Nyokong, *Synthesis and Photophysical Properties of Lead Phthalocyanines*, **Polyhedron**, 27 (2008) 1102-1110.
- [108] W. Eberhardt, M. Hanack, *Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines*, **Synthesis**, (1997) 95-100.
- [109] P. Tau, T. Nyokong, *Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-Substituted at The A and B Positions with Arylthio Groups*, **Dalton Trans.**, (2006) 4482-4490.
- [110] M. Durmuş, T. Nyokong, *Synthesis and Solvent Effects on The Electronic Absorption and Fluorescence Spectral Properties of Substituted Zinc*

- Phthalocyanines*, **Polyhedron**, 26 (2007) 2767-2776.
- [111] M. Çamur, M. Bulut, *Phthalocyanines Prepared from 4-chloro-/4-hexylthio-5-(4-phenyloxyacetic acid)phthalonitriles and Functionalization of the Related Phthalocyanines with Hydroxymethylferrocene*, **J. Organomet. Chem.**, 695 (2010) 45-52.
- [112] Ş. Erten, S. Icli, *Bilayer Heterojunction Solar Cell Based on Naphthalene Bis-Benzimidazole*, **Inorg. Chim. Acta**, 361 (2008) 595-600.
- [113] F. Jin, J. Li, H. Zhou, J. Wu, J. Yang, Y. Tian, M. Jiang, *Synthesis, Crystal Structures and Optical Properties of A Novel Imidazole Derivative and its Zn(II) Complex*, **J. Mol. Struct.**, 829 (2007) 202-207.
- [114] S. Wang, L. Zhao, Z. Xu, C. Wu, S. Cheng, *Novel Nonlinearity-Transparency-Thermal Stability Trade-Off of Imidazole Chromophores for Nonlinear Optical Application*, **Mater. Lett.**, 56 (2002) 1035-1038.
- [115] R. Shi, Q. Pan, Y. Guan, Z. Hua, Y. Huang, M. Zhao, Y. Li, *Imidazole as a Catalyst for in Vitro Refolding Of Enhanced Green Fluorescent Protein*, **Arch. Biochem. Biophys.**, 459 (2007) 122-128.
- [116] F. Bures, T. Szotkowski, J. Kulhanek, O. Pytela, M. Ludwig, M. Holcapek, *Novel Nitrogen Ligands Based on Imidazole Derivatives and Their Application in Asymmetric Catalysis*, **Tetrahedron: Asymmetry**, 17 (2006) 900-907.
- [117] I. Krezel, *New Derivatives of Imidazole as Potential Anticancer Agents*, **II Farmaco**, 53 (1998) 342-345.
- [118] M. Devereux, D. O. Shea, M. O. Connor, H. Grehan, G. Connor, M. McCann, G. Rosair, F. Lyng, A. Kellett, M. Walsh, D. Egan, B. Thati, *Synthesis, Catalase, Superoxide Dismutase and Antitumour Activities of Copper(II) Carboxylate Complexes Incorporating Benzimidazole, 1,10-Phenanthroline and Bipyridine Ligands: X-Ray Crystal Structures Of [Cu(BZA)₂(Bipy)(H₂O)], [Cu(Salh)₂(BZDH)₂] And [Cu(CH₃COO)₂(5,6-DMBZDH)₂] (Salh₂ = Salicylic Acid; BZAH = Benzoic Acid; BZDH = Benzimidazole And 5,6-DMBZDH = 5,6-Dimethylbenzimidazole)*, **Polyhedron**, 26 (2007) 4073-4084.

ÖZGEÇMİŞ

Ebru YABAŞ, 09.04.1983 tarihinde Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini Malatya’da tamamladı. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2005 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2005 yılından itibaren Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Doktora eğitimine İnönü Üniversitesi-Cumhuriyet Üniversitesi arasındaki ÜNİP (Üniversitelerarası İşbirliği Projesi) kapsamında devam etti. 108T140 nolu ve “Fenantrolin ve İmidazol Türevleri İçeren Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı TÜBİTAK Projesinden 2 yıl süreyle burs aldı.