

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİFENİL İMİDAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ PERİFERAL TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hakkı Türker AKÇAY

**HAZİRAN 2012
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİFENİL İMİDAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ PERİFERAL TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

Hakkı Türker AKÇAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.05.2012
Tezin Savunma Tarihi : 15.06.2012**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

Hakkı Türker AKÇAY Tarafından Hazırlanan

**TRİFENİL İMİDAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ PERİFERAL TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 29 / 05 / 2012 gün ve 1458 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr.,Serdar KARABÖCEK

Üye : Prof. Dr.,Selami KARSLIOĞLU

Üye : Prof. Dr., Mehmet KANDAZ

Üye : Prof. Dr., Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr., Hasan GENÇ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan bir ftalonitril türevi ve bu başlangıç bileşiğinden çıkılarak elde edilen beş ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiş, tek kristal olarak elde edilen başlangıç bileşiğinin teorik ve deneysel spektroskopik verileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sentezlenen yeni ftalosiyaninler için önerilen molekül yapıları enstrümantal analiz yöntemleriyle desteklenmiş ve yeni çinko ftalosiyanın türevinin spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Doktora çalışmam sırasında bilgi ve imkanlarını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez izleme jürisinden Sayın Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK ve Sayın Doç. Dr. Hasan Genç'e teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarımız boyunca ve doktora tezi çalışmalarımın zor anlarında yardımını ve desteğini esirgemeyen meslektaşım, dostum, kardeşim Sayın Arş. Gör. Rıza BAYRAK'a şükranlarımı sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, desteğini her zaman hissettiğim eşim Aygül AKÇAY'a, beni ilk kez kimya ile tanıştıran ve bu mesleği sevdiren babam ve ilk kimya hocam İsmail AKÇAY'a, çalışmalarım boyunca beni daima teşvik eden fedakar annem Semiha AKÇAY'a sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilen bu tez çalışmasının finansmanı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince sağlanmıştır (Proje no: 2008.111.02.2).

Hakkı Türker AKÇAY
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Trifenilimidazol Grubu Taşıyan Yeni Periferel Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Spektroskopik İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ‘nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 25/05/2012

Hakkı Türker AKÇAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Ftalosiyanimler	1
1.1.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	1
1.1.2. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri	5
1.1.3. Ftalosiyanimlerin IR Spektral Özellikleri.....	10
1.1.4. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektral Özellikleri	11
1.1.5. Ftalosiyanimlerin Absorbsiyon Özellikleri	11
1.1.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon	14
1.1.7. Ftalosiyanimlerin Asidik Ortam Özellikleri	16
1.1.8. Ftalosiyanimin Analogları	18
1.1.8.1. Benzoannule Ftalosiyanimler	18
1.1.8.2. Subftalosiyanimler	19
1.1.8.3. Süperftalosiyanimler	21
1.1.8.4. Porfirinler.....	22
1.1.8.5. Porfirazinler	23
1.1.9. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları	24
1.1.10. Ftalosiyanimlerle İlgili Bazı Çalışmalar	25
1.2. Heterosiklik Bileşikler	30
1.2.1. İmidazoller.....	31
1.3. Hesaplamalı Kimya ile Moleküler Özelliklerin Belirlenmesi	33
1.3.1. Hesaplamalı Kimyada Kullanılan Bazı Metotlar.....	33

1.3.1.1.	Moleküler Mekaniksel Metotlar	33
1.3.1.2.	Kuantum Mekaniksel Metotlar.....	34
1.3.1.3.	Yarı deneysel (Semi-emprical) Metotlar.....	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1.	Deneysel Çalışmalar	36
2.1.1.	Kullanılan Cihazlar.....	36
2.1.2.	Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	36
2.1.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	37
2.1.3.1.	Benzoin Sentezi.....	37
2.1.3.2.	Benzil Sentezi.....	37
2.1.3.3.	4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenol	38
2.1.4.	Orjinal Maddelerinin Sentezi.....	38
2.1.4.1.	4-[4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi]-ftalonitril (3) Sentezi.....	38
2.1.4.2.	Metalsiz Ftalosiyanın sentezi (4)	40
2.1.4.3.	Metalli Ftalosiyanınların Genel Sentezi (5-8)	41
2.1.4.3.1.	Zn (II) Ftalosiyanın Sentezi (5).....	42
2.1.4.3.2.	Ni (II) Ftalosiyanın Sentezi (6)	43
2.1.4.3.3.	Co (II) Ftalosiyanın Sentezi (7)	45
2.1.4.3.4.	Cu (II) Ftalosiyanın Sentezi (8)	46
2.2.	Hesaplamalı Kimya Çalışmaları.....	47
3.	BULGULAR	48
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	54
5.	ÖNERİLER.....	68
6.	KAYNAKLAR.....	69
7.	EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

TRİFENİL İMİDAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ PERİFERAL TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK
İNCELENMESİ

Hakkı Türker AKÇAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
2012, 74 Sayfa, 36 Sayfa Ek

(3) Nolu bileşik 4-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)fenol ve 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içinde kuru potasyum karbonat varlığında reaksiyonu ile sentezlendi ve X-ray analizine uygun tek kristal elde edildi. Bileşiğin IR titreşim analizi ve elektronik geçişleri hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırıldı. (4) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiği, (3)nolu ftalonitril bileşiği N,N-dimetilaminoetanol içinde 160°C’de N₂ atmosferinde 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda sentezlendi. (5 – 8) Nolu metalli ftalosiyanınlar,(4) nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiği ile aynı metot ve farklı olarak her metalli ftalosiyanın için ilgili metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂) kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanınlar uygun çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapıları ¹H-NMR, UV-Vis, IR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı. (5) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücülerde ve DMSO içinde farklı konsantrasyonlardaki agregasyon davranışı incelendi. Ayrıca bu bileşiğin asidik ortamdaki protonlanma davranışı DMSO içinde farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit kullanılarak spektroskopik yöntemle incelendi.

Anahtar Kelimeler: İmidazoller, Ftalosiyanınlar, Çözeltide agregasyon, Ftalosiyanınların protonlanması, TD-DFT, X-ray analizi

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF NOVEL
PERIPHERALLY TRIPHENYLIMIDAZOLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Hakkı Türker AKÇAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Selami KARSLIOĞLU
2012, 74 Pages, 36 PagesAppendix

Compound (3) was synthesized by the reaction of 4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl) phenol and 4-nitrophthalonitrile in dry DMF in the presence of K_2CO_3 and obtained in its single crystal form suitable for X-ray analysis. Vibrational assignments and electronic transitions of the compound (3) were calculated and compared with the experimental results. Compound (4) was obtained from compound (3), by heating at 160°C for 24 h under N_2 atmosphere in dry N,N dimethyl aminoethanol. Compounds (5-8) were synthesized by the same method applied for the synthesis of compound (4) with addition of the corresponding metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$). Prepared phthalocyanines were purified by column chromatography using appropriate solvent system and were characterized by elemental analysis 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis IR and mass spectra. Aggregation behavior of compound (5) was studied in different solvents and different concentrations in DMSO. In addition, protonation behavior of the compound (5) was investigated in different concentration of sulfuric acid in DMSO.

KeyWords: Imidazoles, Phthalocyanines, Aggregation in solution, Protonation of phthalocyanines, TD-DFT, X-ray analysis

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik	2
Şekil 2. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması	4
Şekil 3. Ftalosiyanın kısıltılmış IUPAC adlandırılması	5
Şekil 4. Ftalosiyanın için bazı sentez yöntemleri	7
Şekil 5. Ftalosiyanın için önerilen oluşum mekanizması	8
Şekil 6. Tetrasübstitüe ftalosiyanın izomerleri	9
Şekil 7. Tetrasübstitüe ftalosiyanın için sentez şeması	10
Şekil 8. Bir metalli ftalosiyanın için tipik absorpsiyon spektrumu	12
Şekil 9. Metalli (a) ve Metallsız (b) Ftalosiyanın için Elektron Geçişleri	13
Şekil 10. H ve J tipi agregasyon modelleri.....	15
Şekil 11. Metalli ftalosiyanın için agregasyona bağlı orbital dejenerasyonu	16
Şekil 12. Bir çinko ftalosiyanın için DMF çözücüsünde trifloroasedik asitle protonlanması. 17	17
Şekil 13. Bazı benzoannule ftalosiyanın için	18
Şekil 14. Subftalosiyanın ve subnaftaftalosiyanın için molekülleri	20
Şekil 15. Halka genişlemesi reaksiyonu ile ftalosiyanın için sentezi.....	20
Şekil 16. Merkezinde uranil katyonu bulunan bir süperftalosiyanın için molekülü.....	21
Şekil 17. Porfirin halkasının 18- π elektron sistemi ve rezonans sınır formülleri.....	22
Şekil 18. Sübstitüe bir porfirazin için molekülü.....	23
Şekil 19. Ftalosiyanın için kullanım alanları	25
Şekil 20. Taç eter ftalosiyanın için sentez yolu	26
Şekil 21. Benzofuran periferal sübstitüe ftalosiyanın için metal kompleksleri.....	27
Şekil 22. Periferal ve nonperiferal bir Ga ftalosiyanın için bileşiğinin için sentezi.....	28
Şekil 23. 2-merkaptopiridin sübstitüe galyum(III) ve indiyum (III) ftalosiyanın için	29
Şekil 24. 2-merkaptopiridin sübstitüe katyonik galyum(III) ve indiyum (III) ftalosiyanın için sentez reaksiyonu	30
Şekil 25. İmidazol molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu.....	31
Şekil 26. İmidazol molekülünün tautomerik formları	32
Şekil 27. 2,4,5-trisübstitüe imidazol molekülüne için genel sentez yöntemi	32
Şekil 28. Benzoin sentez reaksiyonu	37

Şekil 29. Benzil sentez reaksiyonu	38
Şekil 30. 4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenol sentez reaksiyonu	38
Şekil 31. (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu	39
Şekil 32. (4) bileşiğinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 33. ZnPc (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu	43
Şekil 34. NiPc (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu	44
Şekil 35. CoPc (7) bileşiğinin sentez reaksiyonu	45
Şekil 36. CuPc (8) bileşiğinin sentez reaksiyonu	46
Şekil 37. (3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik IR spektrumları	55
Şekil 38. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki ilişki.....	56
Şekil 39. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları	57
Şekil 40. (3) Nolu bileşiğe ait bazı önemli elektronik geçişler ve moleküler orbital gösterimleri	58
Şekil 41. (5) Nolu bileşiğin DMSO içinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları	63
Şekil 42. (5) Nolu bileşiğin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.....	64
Şekil 43. (5) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücülerde dalgaboyu ile kırılma indisi arasındaki ilişki	65
Şekil 44. (5) Nolu Zn ftalosiyanın için çözücünün donör numarası ile Q bandındaki kırmızıya kayma arasındaki ilişki.....	66
Şekil 45. (5) Nolu bileşiğin DMSO içinde protonlanması	67

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. (3) Nolu bileşiğe ait tek kristal ve teorik bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması	48
Tablo 2. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik IR titreşim frekanslarının karşılaştırılması	49
Tablo 3. (3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik elektronik geçişlerinin karşılaştırılması ve herbir geçiş için orbital katkıları.....	50
Tablo 4. (3) Nolu bileşiğin ¹ H-NMR ¹³ C-NMR ve MS - MS/MS spektral değerleri	51
Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin IR titreşim frekansları	51
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içindeki UV-Vis spektral değerleri	52
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	52
Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	52
Tablo 9. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektral verileri	53

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
ACN	: Asetonitril
AM	: Austin Model
B3LYP	: Becke 3 parametre Lee Yang Parr
CoCl ₂	: Kobalt (II) klorür
CuCl ₂	: Bakır (II) klorür
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO d ₆	: Dötero dimetilsülfoksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
e.n	: Erime noktası
eV	: Elektron volt
HF	: Hartree Fock
HCl	: Hidroklorik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyanın
IR	: Infra red
KBr	: Potasyum bromür
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
M	: Metal
NaOH	: Sodyum hidroksit
NiCl ₂	: Nikel (II) klorür
NH ₃	: Amonyak
Pc	: Ftalosiyanın
PDT	: Fotodinamik terapi

PM3	: Parametrik metot 3
³¹ P-NMR	: Fosfor – Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
R	: Alkil grubu
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
δ (ppm)	: Kimyasal kayma değeri
¹³ C-NMR	: Karbon 13-Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
°C	: Santigrat derece
¹ H-NMR	: Proton – Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
[M+H] ⁺	: Proton yakalamış moleküle ait moleküler iyon
[M+ACN+H] ⁺	: Proton ve asetonitril yakalamış moleküle ait moleküler iyon
ν	: Gerilme titreşimi
β	: Düzlem içi eğilme titreşimi
γ	: Düzlem dışı eğilme titreşimi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Ftalosiyanimler

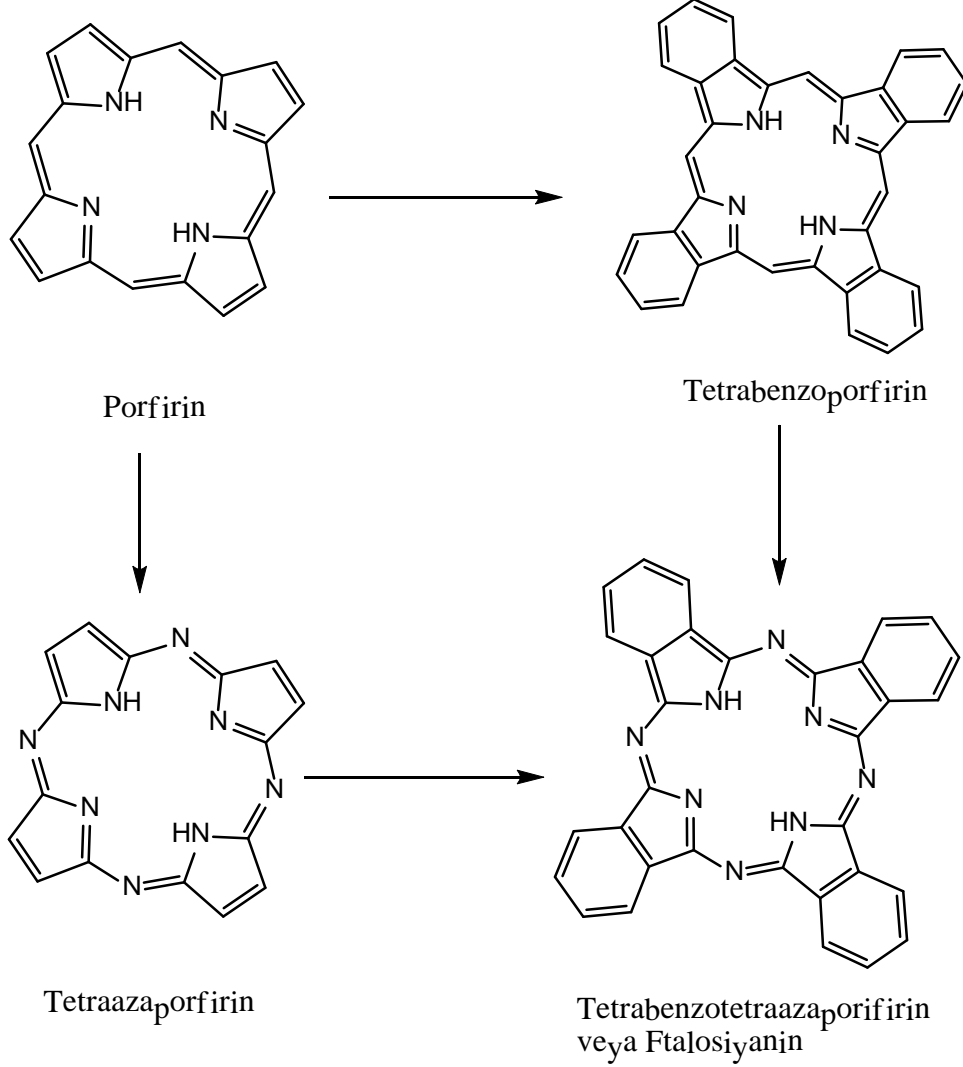
Ftalosiyanimin molekülü ilk kez 1907 yılında Braun and Tcherniac tarafından o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Daha sonra 1927 yılında o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün pirindinde kaynatılması sırasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle elde edilmiştir [1]. Oldukça kararlı, çözünürlüğü düşük ve renk şiddeti çok yüksek bu bileşiğe ftalosiyanimin ismini, ilk kez yapısını doğru şekilde açıklayan ve metal komplekslerini sentezlemeyi başaran Prof. Reginal P. Linstead vermiştir. Ftalosiyanimin kelimesi ftalik asit türevlerini temsilen “phthal” ve grekçe mavi anlamına gelen “cyanin” kelimelerinin birleşmesiyle oluşan birleşik bir kelimedir [2].

İlk sentezlendiği dönemde ticari manada yalnızca kararlılığı yüksek bir boya olarak kullanılan ftalosiyanimlerin önemi, yeni uygulama alanları bulmasıyla sürekli artmaktadır. Günümüzde ftalosiyanimler; nonlinear optik malzemelerin, sıvı kristallerin sentezinde, Langmuir-Blodgett filmlerinde, optik veri depolama sistemlerinde (yazılabilir DVD’ler), elektrokromik malzemelerde, gaz sensörlerinde, fotoalgılayıcılarda, yakın kızılötesi elektrokromik malzemelerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrofotografik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bazı süstitüe ftalosiyanimler kanser terapisinde fotodinamik amaçla ve diğer bazı medikal uygulamalarda kullanılmaktadır [3].

1.1.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı

Ftalosiyanimin dört iminoizindol biriminden oluşan, merkez boşluğunda uygun büyüklükte çeşitli metallerin (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb.) bulunabildiği, porfirin halka sistemine oldukça benzeyen simetrik bir makrosiklik moleküldür. Porfirinlerden dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot bulunmasıyla farklıdır ve bu sebeple tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Düzlemsel konjuge 18- π elektron sistemi sebebiyle ftalosiyanimler de

porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanın ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik şekilde gösterilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik [1].

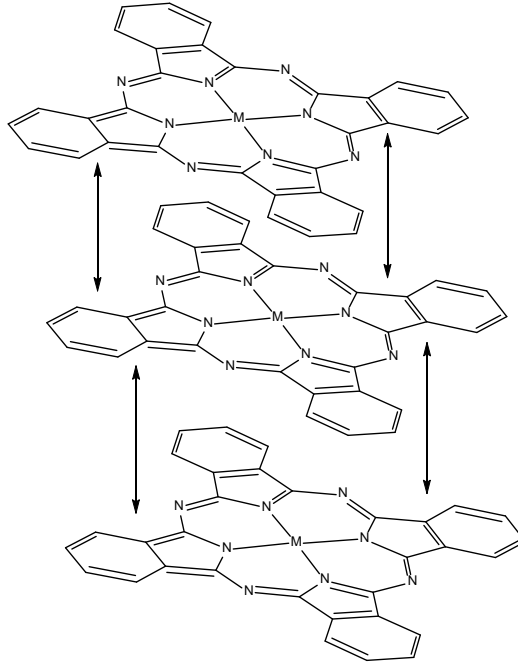
Bugün yaklaşık 70 elementin ftalosiyanınlarla koordinasyon bağı yaptığı bilinmektedir. Bu elementlerin önemli bir kısmı metal olmakla birlikte metaloitler olarak bilinen bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi elementler de ftalosiyanınlarla koordine olur. Kare düzlem ftalosiyanının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanınler halka merkezine koordine olan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de verebilirler. Metal türündeki bu farklılık ftalosiyanınların karepiramit, tetrahedral, veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlar. Bu tip yüksek

koordinasyonlu geometrilere halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyel pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligantlar bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyaninler, lantanit ve aktinitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyanin molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal komplekslerini de verebilir. Farklı ligantların aksiyel bağlanmalarıyla veya benzen halkasına yapılabilecek substütisyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanin türevi sentezlenebilir [3].

Ftalosiyaninlerin $18-\pi$ elektronik sisteminden kaynaklanan güçlü aromatik özelliği nedeniyle meydana gelen π -çakışması olayı (π -stacking) ftalosiyaninlerin çözünürlüklerini düşüren en önemli faktördür. Ftalosiyanin moleülleri arasında gerçekleşen bu güçlü π elektron etkileşimi engellendikçe çözünürlük artar. π -çakışması; merkez metale aksiyel ligantların bağlanması, yeterince geniş hacimli substitüentlerin periferel veya nonperiferel çevreye bağlanması gibi yöntemlerle önlenir.

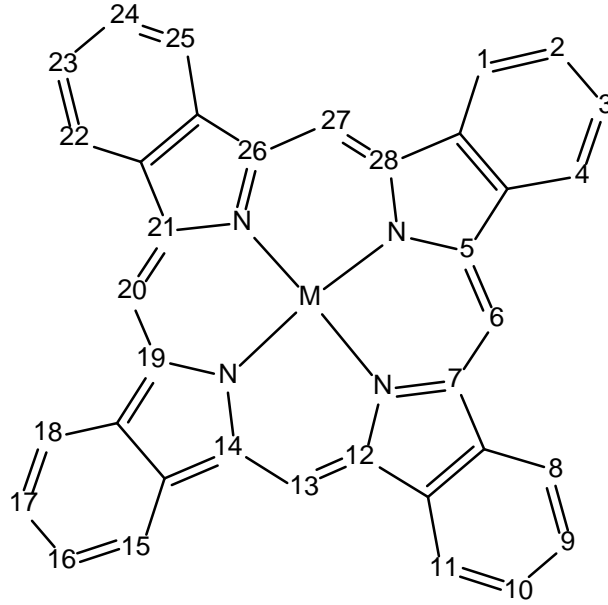
Genel olarak oksidasyon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal katyonları aksiyel ligantlarla bağ yapma eğilimindedir. Al, Si, Ge ve Sn ftalosiyanin kompleksleri bu tip yapılara örnek verilebilir. Bunun yanında piridin gibi uygun ligantlarla, merkez metal katyonlarının büyük çoğunluğu aksiyel pozisyonundan bağlanarak koordinasyon bağı yapar. Bu tür bağlanmalar metal-ftalosiyanin bileşiminin piridin ve kinolin gibi çözücülerde çözünürlüğünü artırır. Şekil 2’de metal ftalosiyaninlerin π -çakışması görülmektedir.

Ftalosiyanin yapısında bulunan benzen halkasına nonperiferel substitüentlerin bağlanması π -çakışmasını önlemek için en etkili yöntemdir. Nonperiferel ftalosiyaninlerde meydana gelen molekül içi sterik engellemeler molekülün aromatikliğini azaltıp ftalosiyanin halkasının düzlemselliğini bozarak çözünürlüğü artırırken, periferel ftalosiyaninlerde bu durum söz konusu olmadığından π -çakışmasını önlemek için çok daha fazla hacim kaplayan substitüentlere ihtiyaç vardır. Halka düzlemselliğinin çok daha az bozulması ve rezonans kararlılığının daha yüksek olması sebebiyle periferel substitüe ftalosiyaninler çok daha avantajlıdır. Bu sebeple özellikle C₄ simetrisindeki okta periferel ftalosiyaninler medikal ve biyokimyasal uygulamalarda daha fazla tercih edilir [1].



Şekil 2. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması

Yapılarının büyüklüğü sebebiyle ftalosiyanınların adlandırılmasında IUPAC tarafından önerilen bir sistem kullanılmaktadır. Şekil 3'te ftalosiyanın halkası üzerinde kabul edilen numaralandırma sistemi görülmektedir. Bu sisteme göre ftalosiyanın halka sisteminde periferal ve nonperiferal olmak üzere iki türde 16 farklı bağlanma pozisyonu bulunmaktadır. Periferal substütisyon (p) ; 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ,24 numaralı karbonlarda, nonperiferal substütisyon (np) ise 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlarda gerçekleşir. IUPAC tarafından kullanılan adlandırma sistemine göre $a-(L)_nMPC-n\&p-S$ kısa adlandırmasında, $a-(L)_n$; merkez katyona bağlı aksiyel (a) ligantların sayısını (L_n), M; merkez katyonunu, Pc; ftalosiyanın halkasını, S; ftalosiyanın halka sistemine bağlı sübsitüentleri, $n\&p$; ftalosiyanın halka sistemine bağlı ligantların sayısı ve pozisyonunu (t: tetraperiferal, np:nonperiferal op:oktaperiferal) gösterir.



Şekil 3. Ftalosiyanın kısıltılmış IUPAC adlandırılması

1.1.2. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

1,2-dibromobenzen, 2-siyanobenzamit, ftalik asit ve anhidritler, ftalimitler, izoindolinler, ftalonitriller gibi birçok 1,2-disüstitüe benzen türevi bileşik ftalosiyanın sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılır. Ftalonitrilden, N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir çözücüde veya DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en), DBN (1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en) gibi bazik bir katalizör beraberinde veya 1-pentanol içinde metalsiz ftalosiyanın sentezi, oldukça ılıman koşullarda gerçekleşen kolay bir metottur. Bir diğer önemli metotta ise n-veya izo-pentan-1-ol gibi primer alkoller çözücü; lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitler katalizör olarak kullanılır. Reaksiyon sonunda elde edilen üründe bulunan metal katyonları asitlerle veya su ile yıkama yoluyla uzaklaştırılabilir.

Bir başka sentez metodunda ise ftalonitril, hidrokinon gibi ucuz bir indirgenle diiminoizoindoline dönüştürüldükten sonra diiminoizoindol birimi DMAE ile geri soğutucu altında kaynatılarak ftalosiyanın elde edilir.

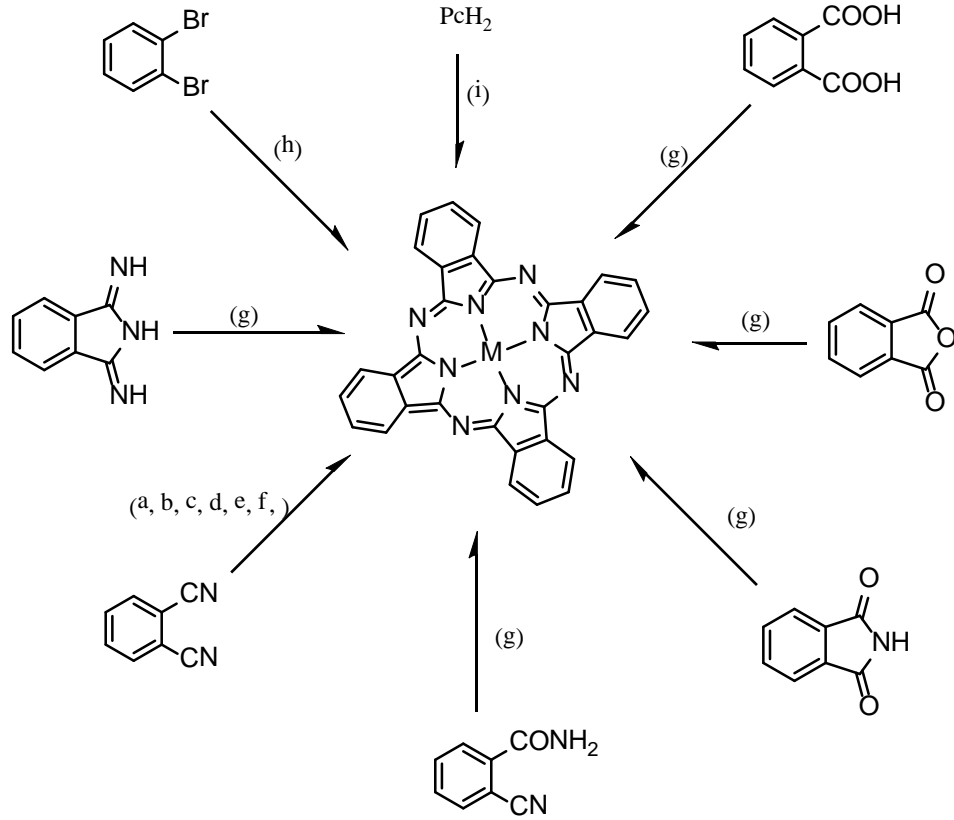
Metalli ftalosiyeninler, ftalonitrillerin metal veya metal tuzuyla çözücüsüz ortamda doğrudan ısıtılması ile elde edilebilir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir ve ftalosiyanine bağlı yan grupların kararlılığı çoğu zaman bu sıcaklıklara uygun değildir. Ayrıca ftalonitrillerin metal tuzları ile siklotetramerizasyonu çözücü ortamında daha başarılı gerçekleşir. Bu yöntemde DMF, DMAE, 1-kloronaftalin, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılır. Çözücü yanında az miktarda DBU veya DBN gibi süper bazlar kullanılabilir.

Ftalimit, ftalik anhidrit ve ftalik asit, metalli ftalosiyenin sentezinde kullanılan diğer önemli çıkış maddeleridir. Bu yöntem esas çıkış maddesi olarak ftalik anhidrit oluşumu üzerine kurulur. Reaksiyonlarda azot kaynağı olarak üre eriğiği kullanılır. Buna ek olarak uygun metal tuzları ve amonyum molibdatın katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlar bilinmektedir.

Ftalonitril ve amonyağın katalitik miktarda sodyum metoksit ile reaksiyonu ile elde edilen diiminoizindol birimi metalli ftalosiyeninlerin sentezi için oldukça etkin bir çıkış maddesidir. Bu yöntem özellikle silisyum ve germanyum ftalosiyeninlerin sentezinde yaygın olarak kullanılır.

1,2-dibromobenzenin CuCN ile DMF veya kinolin çözücü ortamında reaksiyonu bakır ftalosiyenin sentezinde başvurulan diğer bir önemli yöntemdir. Metalsiz ftalosiyeninler uygun metallerle oldukça temiz ve etkin bir reaksiyonla metalli ftalosiyeninlere dönüştürülebilirler. Ftalosiyeninlere ait bazı sentez yöntemleri şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir [2].

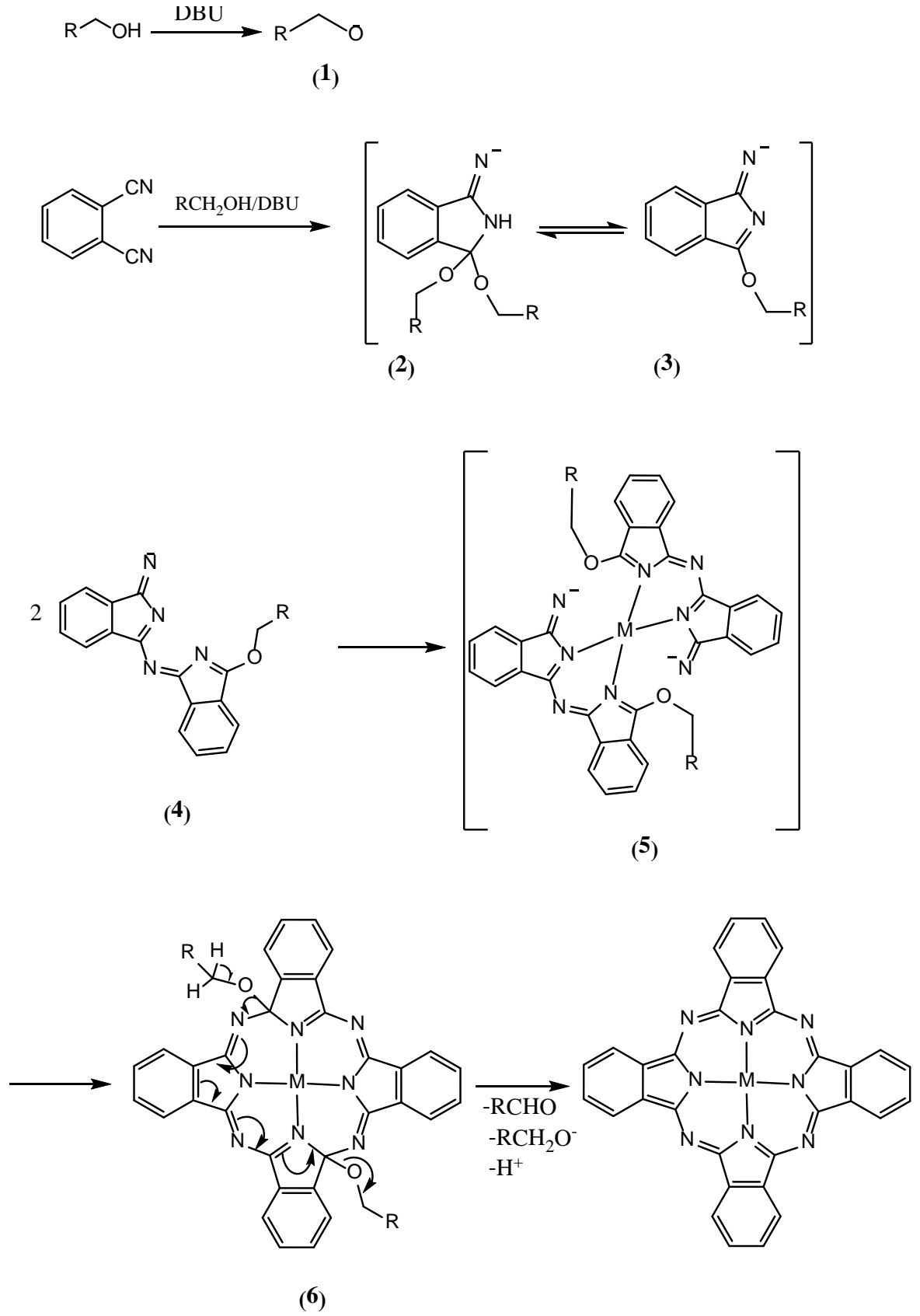
2010 yılında Surya Prakash Singha ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada bir ftalonitril türevinden hekzametildisilazan (HMDS) ve ZnCl₂ ile DMF'nin katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyonda 100°C'de 12 saatlik reaksiyon süresinde ftalosiyenin elde edilmiştir [4].



- | | |
|--------------------------------------|--|
| a: DMAE / DBU 150 ⁰ C | f: NH ₃ /NaOCH ₃ |
| b: n-pentanol/DBU 150 ⁰ C | g: Metal tuzu/üre/amonyum molibdat |
| c: n-pentanol/ Li metoksit | h: CuCN/DMF |
| d: Hidrokinon/DMAE | i: Metal tuzu/DMAE |
| e: Metal tuzu (ISI) | PcH ₂ : Metalsiz ftalosiyenin |

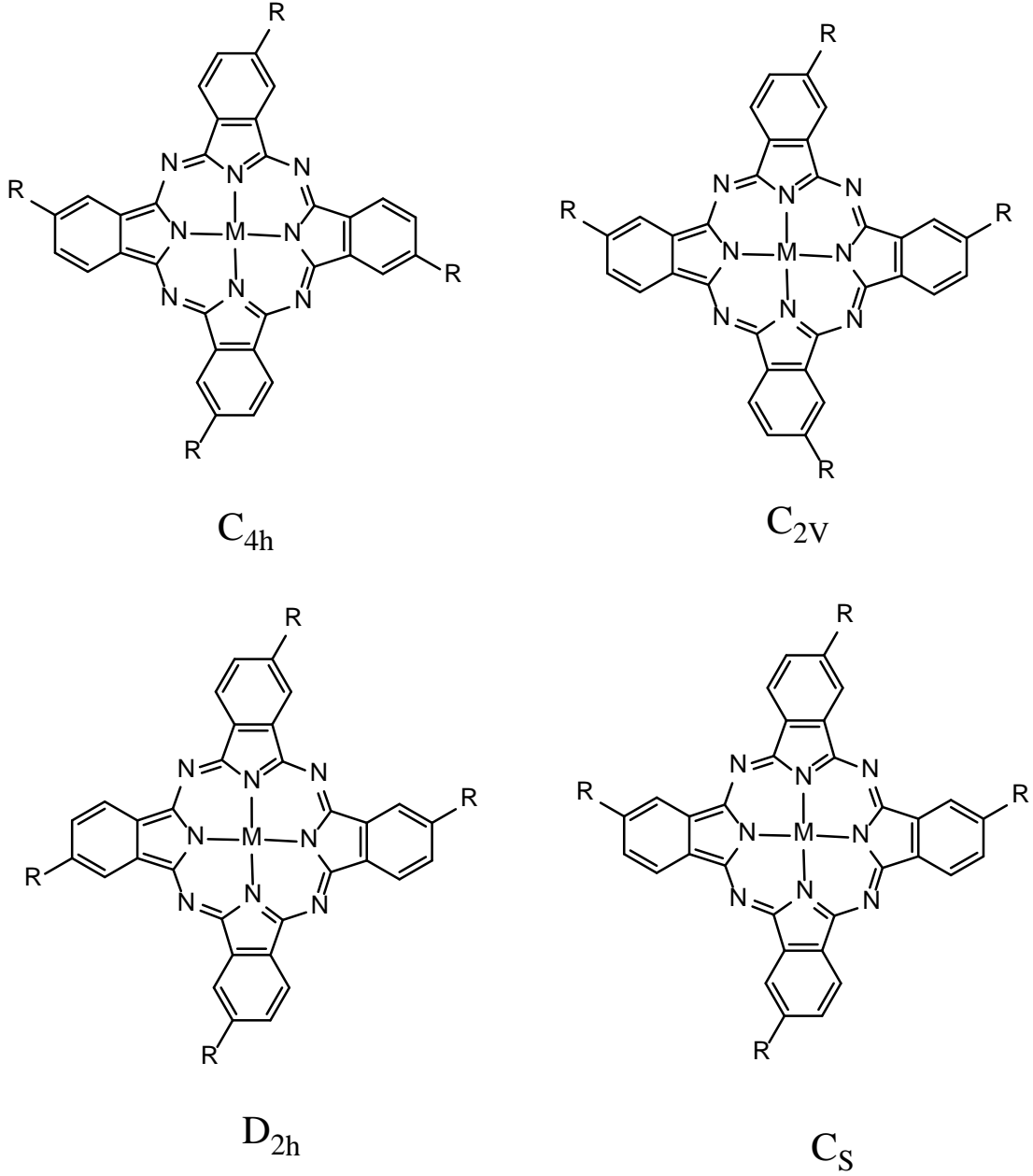
Şekil 4. Ftalosiyaninlere ait bazı sentez yöntemleri [2]

Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamasına rağmen sentez reaksiyonu sırasında izole edilebilen bazı ürünlerden yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre; reaksiyon, çözücü olarak da kullanılan uzun zincirli bir alkolden baz olarak kullanılan DBU'nun bir proton koparması ile başlar. Oluşan ürün (1) ftalonitiril molekülü ile reaksiyona girerek iminoizoindol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. Oluşan iminoizoindol birimleri dimerleşerek diiminoizoindol birimlerini (4) meydana getirir. Bu birimlerin metal etkisinde bir araya gelmesiyle oluşan ara ürünler (5 ve 6) üzerinden ftalosiyanin molekülü oluşur [3,5].



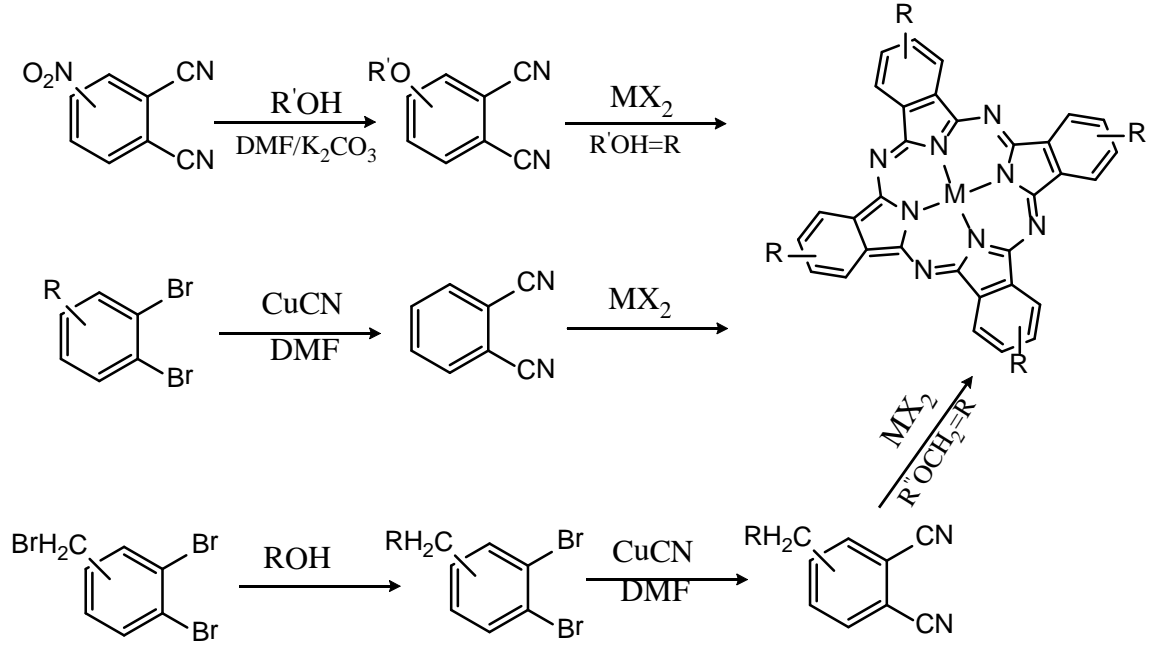
Şekil 5. Ftalosiyanın molekülü için önerilen oluşum mekanizması [3].

Periferel ve nonperiferel süstitüe ftalosiyeninler, 3- ve 4-süstitüe ftalonitrillerin çıkış maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonla elde edilebilir. Bu reaksiyon sonunda ftalosiyenin 4 izomerden oluşan bir karışım şeklinde elde edilir (Şekil 6).



Şekil 6. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin izomerleri [6].

Ftalosiyenin sentezi sonunda oluşan bu 4 izomerin klasik yöntemlerle ayrılması pratik olarak mümkün değildir. Bu sebeple bu izomerlerin tanımlanması ve ürün karışımı içindeki miktarları HPLC gibi yüksek performanslı kromatografik sistemlerle yapılabilir [6]. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlere ait sentez yöntemleri şekil 7’de görülmektedir [6].



Şekil 7. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlere ait sentez şeması [6].

1.1.3. Ftalosiyaninlerin IR Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninlerin bitişik aromatik halkalarının C-H gerilme titreşimleri $3046-3060\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, C=C gerilme titreşimleri $1580-1610\text{ cm}^{-1}$ civarında düşük-orta şiddette gözlenebilir. 1580 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme titreşimi pirol halkasına bağlı C-C aromatik gerilme titreşimlerinden ileri gelir. $1283-1289$, $1158-1167$, $1091-1096$ ve $1033-1060\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen orta-düşük şiddetli pikler $C_{Ar} - H$ düzlem içi eğilme titreşimleridir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise ($C_{Ar} - H$) $720-770\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir [7].

$1500-1530\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen şiddetli pikler mezo pozisyonunda bulunan ($-N=$) köprü azot atomuna ait gerilme titreşimlerinden ileri gelir. $1420-1480\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler izoindol biriminden kaynaklanan gerilme titreşimlerinden ileri gelir. $1396-1407\text{ cm}^{-1}$ ve $1320-1365\text{ cm}^{-1}$ 'te gözlenen $-C=C-N=$ grubu titreşimi bütün

ftalosiyeninler için karakteristiktir. İzindol halkasına ait şiddetli simetrik titreşimlere ait pikler 1112-1120 cm^{-1} 'de gözlenir. Metalsiz ftalosiyeninlerde 3280 cm^{-1} civarında gözlenen pikler halka merkezinde bulunan NH gerilme titreşimlerinden ileri gelir [7].

Yapılan çalışmalar ftalosiyenin halkasına periferel pozisyonlarından $-\text{CH}_2$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ gibi köprü gruplarla bağlanan süstitüentlerin makrosiklik halka deformasyonunu çok az etkilediğini göstermiştir. Öte yandan ftalosiyenin halkasına bağlanan metalin izindol ve pirolden kaynaklanan titreşimleri etkilediği bilinmektedir. Metalin atomik yarıçapındaki artışın 1500-1520 cm^{-1} aralığında gözlenen mezo pozisyonundaki azot ve pirol halkasından ileri gelen titreşimleri daha yüksek frekanslara kaydırıldığı gözlemlenmiştir [7].

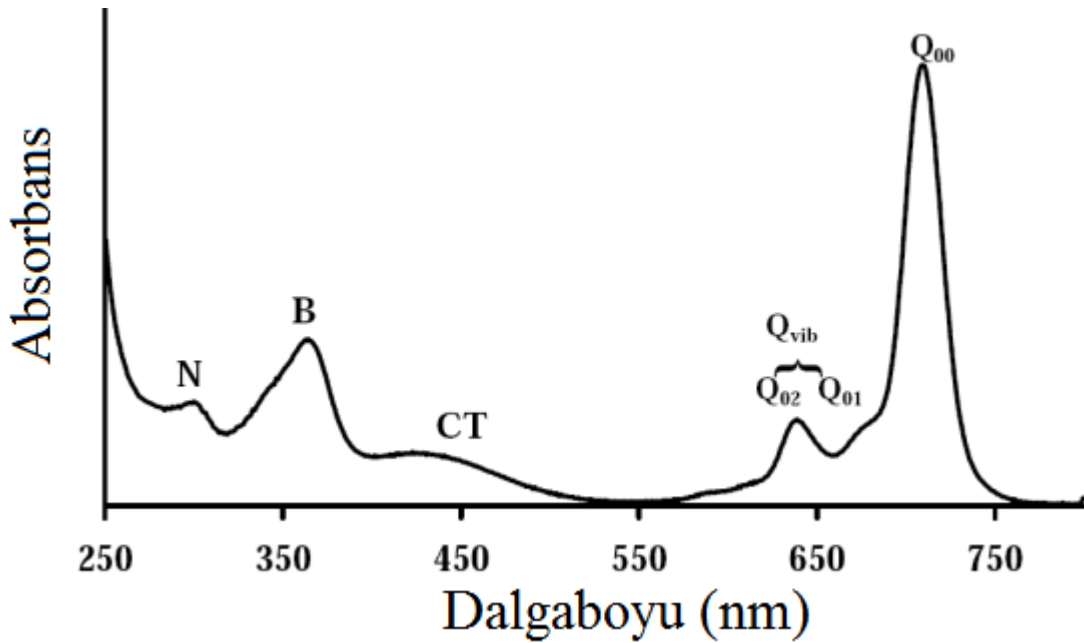
1.1.4. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektral Özellikleri

Simetrik metalli ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri ftalosiyenin halkasının ikincil alanından kaynaklanan perdeleme etkisi sebebiyle daha düşük alanlarda gözlenir. Periferel ve nonperiferel hidrojen atomları süstitüe olamayan ftalosiyeninlerde eşit oranda rezonansa gelir. Reaksiyon ürününün izomer karışımından oluşması sebebiyle tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler şeklinde gözlenir. Okta süstitüe metalli ftalosiyeninlerde ise tek bir izomer oluşması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri daha belirgin pikler halinde gözlenir. Co^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+2} gibi geçiş metallerinin bulunduğu metalli ftalosiyeninlerde metal katyonlarının paramagnetik özellikleri sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler halindedir. Aksiyel ligantların veya halkaya bağlı süstitüentlerin bulunduğu metal komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları son derece karmaşıktır. Süstitüent-halka etkileşimleri protonları normalde oldukları yerden daha aşağı veya yukarı alana kaydırabilir [5].

1.1.5. Ftalosiyeninlerin Absorbsiyon Özellikleri

Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarındaki en belirgin karakteristik özellikleri 600-750 nm arasında gözlenen keskin Q bandı ve 350 nm civarında gözlenen yayvan B (soret) bandıdır. B bandı B_1 ve B_2 olmak üzere iki tanedir. Q bandına, şiddeti Q bandının yaklaşık %10'u kadar olan bir veya iki adet zayıf titreşim bandı (Q_{vib}) eşlik eder. Metalli ftalosiyeninlerde metalin varlığı molekülün simetrisini D_{2h} 'den D_{4h} 'a yükseltir. Halka

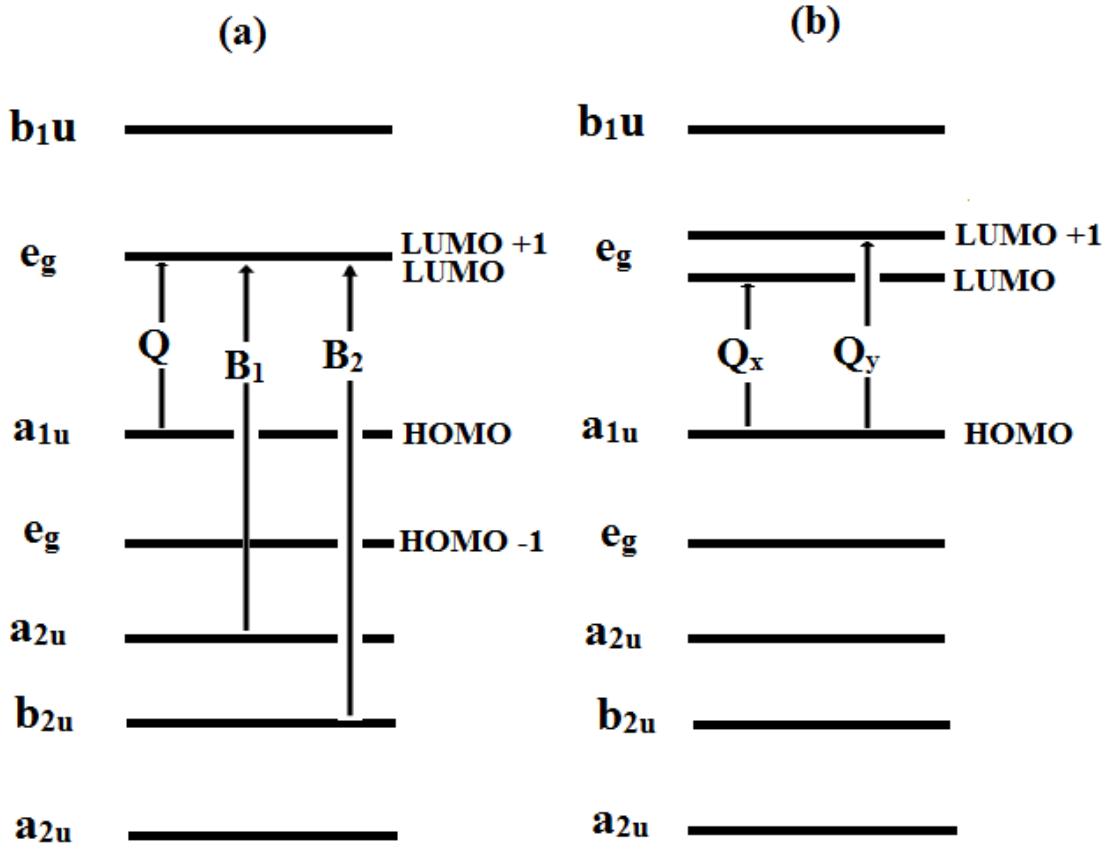
merkezine göre daha büyük metal taşıyan ftalosiyanimlerde molekülün simetrisi C_{4v} 'ye düşer. Metalli ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumunda oldukça şiddetli Q ve B bantları gözlenir. Q bandı a_{1u} (π) simetrisindeki HOMO orbitali ile e_g simetrisindeki (π^*) LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen elektron geçişi ile gözlenir. B (soret) bandı ise a_{2u} ve b_{2u} simetrik orbitallerden e_g simetrik orbitale elektron geçişi ile gerçekleşir ve B_1 ve B_2 bantlarının üst üste çakışması ile çoğunlukla yayvan tek bant olarak gözlenir. Yük transfer geçişleri (CT) genel olarak Q ve B bantları arasında yaklaşık 400-500 nm civarında çok zayıf bantlar olarak gözlenebilir. Yük transferi liganttan metale doğru ise ligant-metal yük transfer bandı (LMCT), metalden liganda doğru ise metal-ligant yük transfer bandı (MLCT) olarak adlandırılır. 300 nm'nin altında yüksek enerjili geçişlerden kaynaklanan N bandı çözücü gibi birçok öğeden kaynaklanan karakteristik olmayan geçişlere aittir. Metalli bir ftalosiyanine ait UV-vis spektrumu Şekil 8'de gösterilmiştir [2,8-10].



Şekil 8. Bir metalli ftalosiyanimin molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu

Metalsiz ftalosiyanimlerde metallilerden farklı olarak Q bandı ikiye yarılr. Bu yarılmının sebebi metalsiz ftalosiyanimlerin, metallilerle karşılaştırıldığında simetrisinin düşmesidir. Molekül simetrisindeki azalma ile LUMO orbitali dejenere olarak ikiye yarılr ve bunun neticesinde Q_x ve Q_y olarak tanımlanan iki geçiş meydana gelir. Yapılan

çalışmalar metalli ftalosiyaniinlere ait Q bandının osilatör gücünün metalsizlere göre iki kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaniinlere ait elektron geçişleri şekil 9'da gösterilmiştir [2,8,9].



Şekil 9. Metalli (a) ve Metalsiz (b) Ftalosiyaniinlerin Elektron Geçişleri

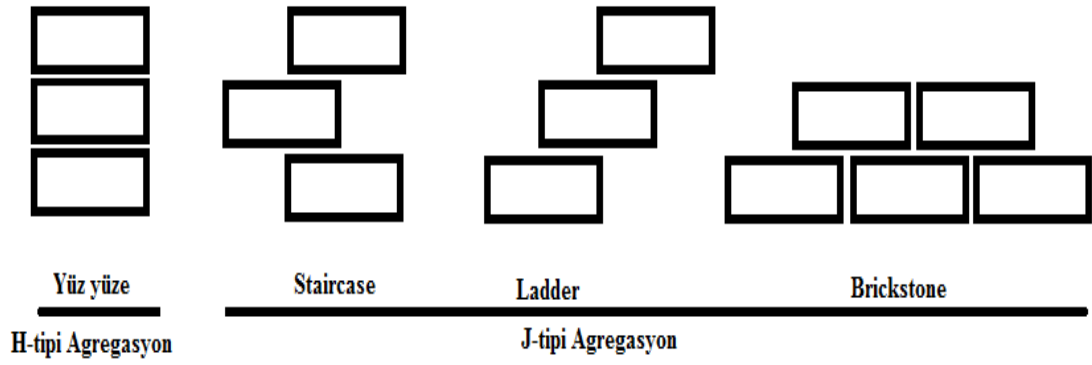
Absorbsiyon spektrumunun pozisyonu, görünümü ve şiddeti periferal ligantlara, bağlanan metale, çözücüye bağlı olduğu kadar molekülün agregasyon özelliklerine de bağlıdır. Periferal olmayan substitüe ftalosiyaniinlerde, periferal olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kırmızıya kayma gözlenir. Periferal olmayan pozisyonlara elektron salıcı substitüentlerin bağlanması, HOMO-LUMO enerji aralığının küçülmesi sebebiyle daha yüksek dalgalarda Q ve B bandı gözlenmesine sebep olur. Bunun tersine periferal substitüe ftalosiyaniinlerde elektron salıcı substitüentlerle daha düşük dalgalarda Q ve B bantları elde edildiği görülmüştür. Elektron çekici substitüentlerin bağlanması durumunda ise durum bir öncekinin tam tersidir. [2,9].

Farklı polaritedeki çözücülerin absorpsiyon spektrumdaki bantlarda çeşitli değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Genel olarak artan polarite ile Q bandında kırmızıya kayma gözlenmektedir. N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, piridin gibi çözücüler ftalosiyanınin Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olur. Konjuge ve aromatik çözücülerinde aynı etkiyi gösterdiği bilinmektedir. Diklorometan, kloroform gibi asidik çözücüler halka oksidasyonu üzerinde etkili olarak zamanla Q bandının 500 nm civarında yayvan bir bant şeklinde gözlenmesine sebep olur. Ayrıca bu tip çözücülerin serbest elektron çifti bulundurmamaları sebebiyle agregasyonu arttırdıkları bilinmektedir. 1-kloronaftalin gibi kırılma indisi yüksek çözücülerinde Q bandında kırmızıya kaymaya neden olduğu görülmüştür [8,9].

1.1.6. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

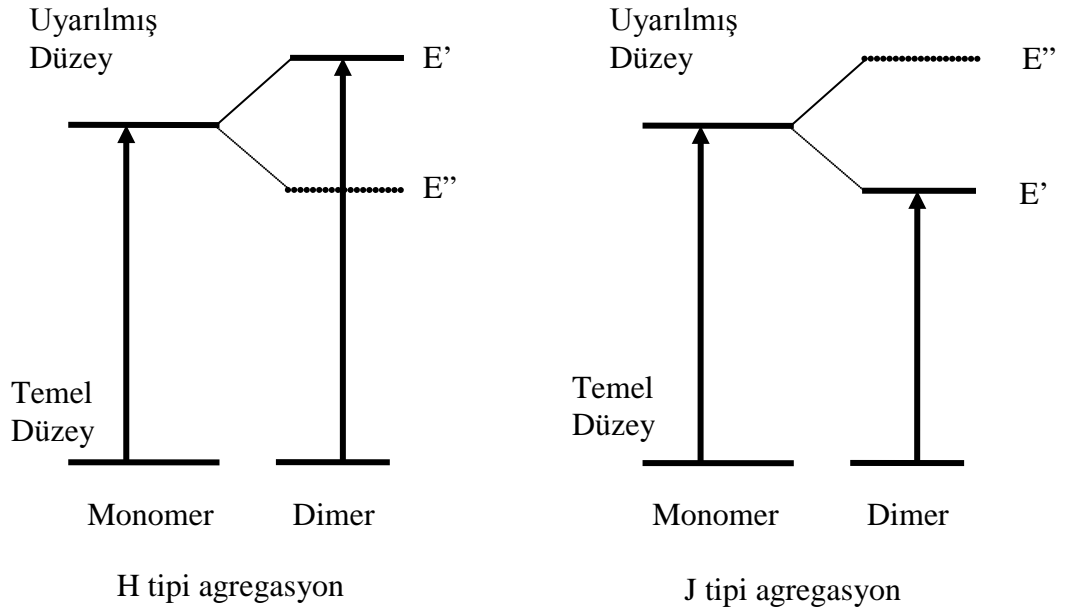
Ftalosiyaninler düzlemsel yapıları ve güçlü π -elektron sistemleri sebebiyle agrega olma eğilimindedir. Agregasyon düzlemsel ftalosiyanın halkalarının, van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeler meydana getirmesidir. Agregasyon, ftalosiyanınlerin fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. Agrega ftalosiyanınlerin moleküler sisteminde meydana gelen değişiklikler sebebiyle Q bandında yayvanlaşma ve yarılmalar gözlenebileceği gibi, kırmızıya (J tipi agregasyon) veya maviye (H tipi agregasyon) kaymalarda gözlenebilir [8].

H tipi agregasyon ftalosiyanın halkalarının birbiri üzerine yığılması (face to face) ile meydana gelir. J tipi agregasyonda ise ftalosiyanın molekülleri kenar-kenar (edge to edge) etkileşimi ile yığılır. H tipi agregasyonda yüz yüze yığılma gerçekleşirken J tipi agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bu modellerden üçü "ladder" , "staircase" ve "brickstone" 'dur. Şekil 10'da H ve J tipi agregasyonlara ait yığılma modelleri görülmektedir [8,16].



Şekil 10. H ve J tipi agregasyon modelleri

Eşleşme uyarım modeline göre birbiriyle etkin biçimde eşleşmiş moleküller arası etkileşim sonucu uyarılmış düzey (E) dejenere olarak yarılr ve iki yeni uyarılmış düzey (E' – E'') ortaya çıkar. Agregasyon sonucu oluşan dimerik yapıların π elektron bulutlarının örtüşmesi ile LUMO orbitali yarılr. Eşleşme uyarım modeline (excitation coupling theory) göre H tipi agregasyonda, yarılan LUMO orbitalinden, yüksek enerjili olan (1E_u) orbitali geçiş iznli, düşük enerjili 1E_g orbitali ise geçiş yasaklıdır. Bu sebeple H tipi agregasyon görülen ftalosiyanimlerde geçiş enerjisindeki artış dalgaboyunda maviye kaymaya neden olur. Düşük enerjili dejenere orbitale geçiş yasaklı olmasına rağmen azda olsa gerçekleşen elektron geçişi UV-vis spektrumunda yayvan bir banta neden olur. Öte yandan J tipi agregasyonda H tipi agregasyonun tam tersi olarak bu defa geçiş iznli orbital düşük enerjilidir. Bu sebeple J tipi agregasyon görülen ftalosiyanimlerde geçiş enerjisindeki azalma nedeniyle kırmızıya kayma gözlenir [8,10]. Metalli ftalosiyanim molekülünde agregasyona bağlı orbital dejenereasyonu ve geçişler şekil 11'de görülmektedir.



Şekil 11. Metalli ftalosiyenin molekülünde agregasyona bağlı orbital dejenerasyonu ve elektronik geçişler

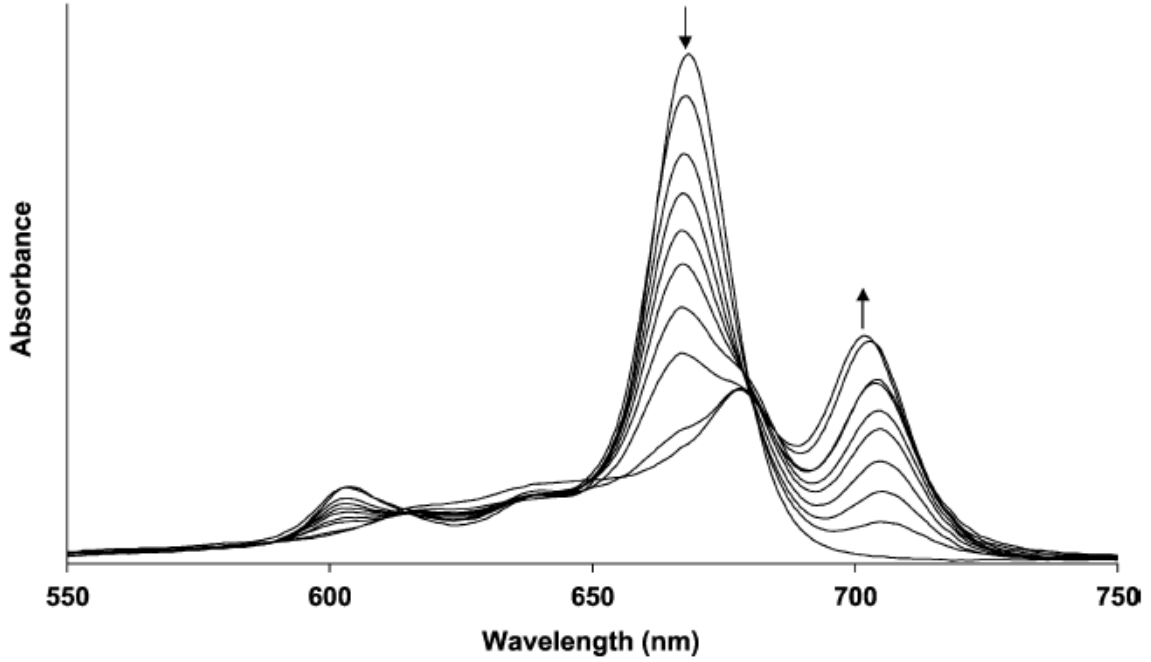
Ftalosiyenin agregasyon özellikleri substitüentlerin bağlanma pozisyonu ve tipine, kullanılan çözücünün polaritesine bağlı olarak değişir. Ftalosiyenin özellikle α -pozisyonuna bağlanmış hacimli sübstitüenler oluşturdukları sterik etki sebebiyle agregasyonu azaltmada etkili olurlar. Ayrıca hacimli sübstitüenler ftalosiyenin halkasının düzlemselliğini bozmaları sebebiyle agregasyonu düşürmede etkilidirler [8].

1.1.7. Ftalosiyenin Asidik Ortam Özellikleri

İnce film metalli ftalosiyenin, asidik asit ve hidroklorik asit gibi asitlerin buharında IR spektroskopisi ile incelenmesi sonucu, metalli ftalosiyenin bu tip asitlerle tersinir bir protonlanma reaksiyonu verdiği gözlenmiştir. Protonlanmanın, ftalosiyenin ana halkası üzerinde bulunan ve mezo-azotları olarak adlandırılan gruplar üzerinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Metalli ftalosiyenin asidik ortamda farklı elektronik geçişler sergilemektedir. D_{4h} simetrisine sahip protonlanmamış metalli ftalosiyenin, UV-vis spektrumunda Q ve B bandı olarak adlandırılan $\pi-\pi^*$ karakterinde elektronik geçişler gösterirler. Bu geçişler $a_{1u} \rightarrow e_g$ ve $a_{2u} \rightarrow e_g$ orbitalleri arasında gerçekleşir. Mezo-azotlarının asidik ortamda

protonlanması ile, bağlanan proton sayısına bağlı olarak orbitallerin simetrisi bozulur. Halkada gerçekleşen bir, iki ve üç protonlanma için yapı C_{2v} veya D_{2h} simetrisine dönüşür. İlk üç protonlanmada LUMO (e_g) orbitalinin iki farklı enerji düzeyine ayrılması Q bandında bir yarılmaya ve kırmızıya kaymaya neden olur. Dördüncü protonlanmada ise yapının simetrisi D_{4h} 'a dönüştüğünden Q bandındaki yarılmaya ortadan kalkar ve bir tek bant gözlenir [44]. Periferel metalli ftalosiyanimler sülfürik asitli ortamda tek protonun bağlandığı bir yapı meydana getirirler. Çözeltinin asit konsantrasyonu daha da arttırıldığında periferel çevrenin bozunduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple periferel metalli ftalosiyanimlerin 2, 3 ve 4 protonlu yapıları elde edilememiştir. Çinko metalli ftalosiyanimin bir noktasından protonlanmasına ait UV-vis spektrumu şekil 12'de görülmektedir.

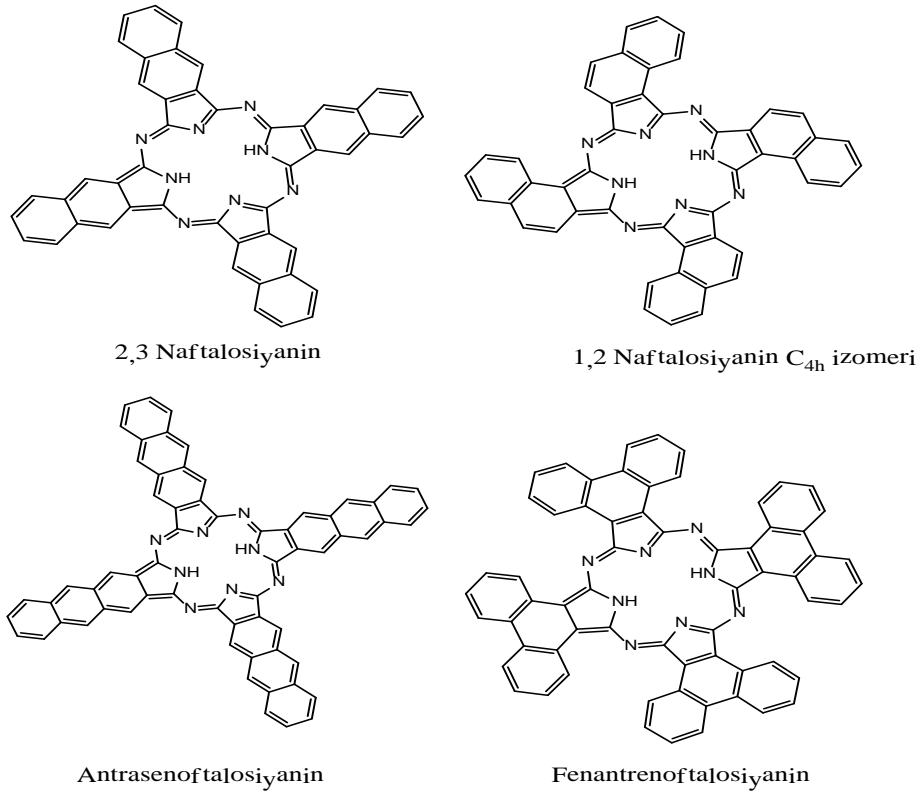


Şekil 12. Bir çinko ftalosiyanimin DMF çözücüsünde trifloroasedik asitle protonlanması

1.1.8. Ftalosiyenin Analogları

1.1.8.1. Benzoannule Ftalosiyeninler

1,2-nafttalosiyenin, 2,3-nafttalosiyenin veya antrasenosiyenin gibi benzoannule ftalosiyeninler ilgili benzoannule ftalonitrillerin, ftalosiyenin sentezine benzer koşullarda reaksiyonu ile elde edilir. Şekil 13’de bazı benzoannule ftalosiyeninler görülmektedir.



Şekil 13. Bazı benzoannule ftalosiyeninler

Bu bileşik sınıfının ftalosiyeninlere göre en karakteristik özelliği genişlemiş π -elektron sistemine sahip olmasıdır. Ftalosiyeninlerle karşılaştırıldıklarında elektronik absorpsiyon spektrumunda 2,3-nafttalosiyeninlerden başlayarak 2,3-antrasenosiyeninlere doğru Q bandında bathokromik kayma (kırmızıya kayma) gösterirler. Genel olarak ftalosiyenin analoglarında π -elektron sistemindeki genişleme HOMO-LUMO enerji farkının azalmasına sebep olur. Genişlemiş π -elektron sistemi moleküller arası π - π

etkileşimini arttırarak agregasyonu güçlendirirken bu tip moleküllerin çözünürlüğünü daha da zorlaştırır [11].

1,2-naftalosiyaninler Q bandında az miktarda bathokromik kayma dışında ftalosiyaninlere oldukça benzerler. Yapılan çalışmalar açısıl annule ftalosiyaninlerin doğrusal olanlarına göre daha fazla bathokromik etki gösterdiğini ortaya koymuştur.[11]

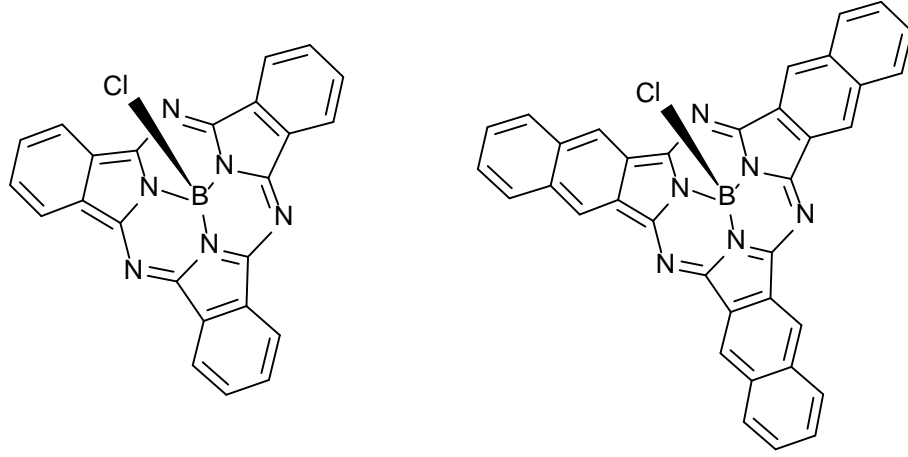
Bu tip yapılar klasik ftalosiyanin molekülünde bulunan izoindol birimine benzen halkasının iki karbonu üzerinden bağlanmasıyla oluşur. İki farklı naftalosiyanin molekülü sentezlemek mümkündür. Bunlardan biri 1,2-naftodinitril bileşiğinden çıkılarak elde edilen 1,2 naftalosiyanin ve 2,3-naftodinitril bileşiğinden çıkılarak elde edilen 2,3-naftalosiyanindir. 2,3-naftalosiyanin tek izomer halinde sentezlenirken 1,2-naftalosiyanin 4 izomer (C_{4h} , C_s , D_{2h} , C_{2v}) halinde elde edilir [12,13].

1.1.8.2. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk kez Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında merkezinde bor atomu bulunan ftalosiyanin sentezlemeye çalışırken tesadüfen elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bileşiğin kristal yapısı 1974 yılında aydınlatılmıştır [14].

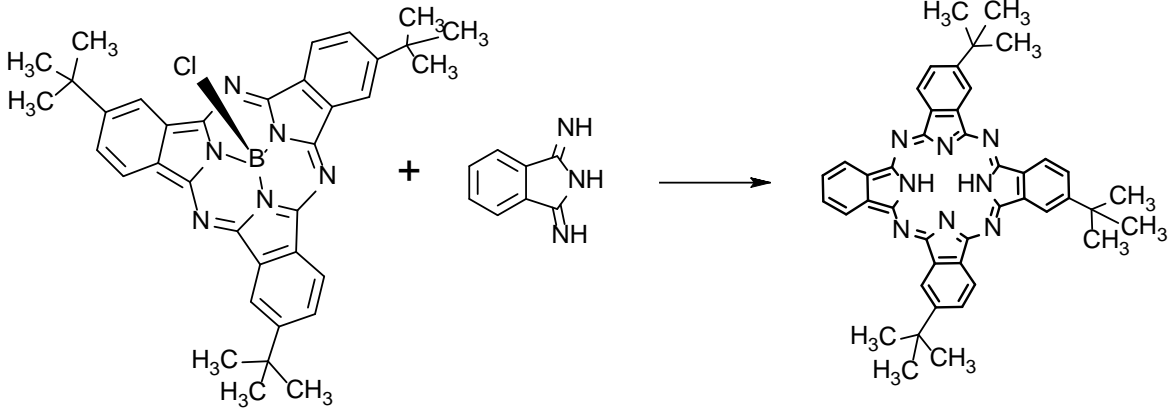
Subftalosiyaninler kırmızı renkli, $14-\pi$ elektron sistemine sahip görünür bölgede güçlü absorbsiyon bantları veren bileşiklerdir. Ftalosiyaninlere benzer biçimde 305 nm'de soret bandı ve 565 nm'de Q bandına ait güçlü absorbsiyon bantları verirler [14].

Subftalosiyaninler kase şeklinde bileşiklerdir. Bor atomuna aksiyel pozisyonundan bağlanan ligantlar kase şeklindeki bu yapının alt kısmına yerleşir. Şekil 14'te subftalosiyanin ve subnaftalosiyanin molekülleri görülmektedir [14].



Şekil 14. Subftalosiyanin ve subnaftaftalosiyanin molekülleri

Subftalosiyaninlerin süksinimitle reaksiyona sokulması ile ftalosiyaninler elde edilebilir. Ftalosiyaninler subftalosiyaninlere göre çok daha kararlı olduğundan subftalosiyaninin halkasının süksinimitle reaksiyonu sırasında açıldığı ve bir izoindol grubu daha alarak daha kararlı bir yapı olan ftalosiyanini oluşturduğu düşünülmektedir. Halka genişlemesi reaksiyonunda merkez atomu ve aksiyel ligant yapıdan ayrılır. Halka genişlemesine ait reaksiyon şekil 15’de görülmektedir [14].

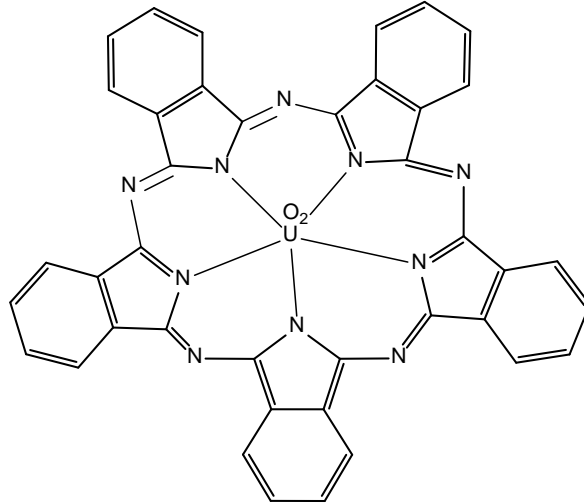


Şekil 15. Halka genişlemesi reaksiyonu ile ftalosiyanin sentezi

1.1.8.3. Süperftalosiyeninler

“Metal template” etkisi makrosiklik ligantların sentezinde oldukça önemli bir rol oynar ve birçok durumda gerçekleşmesi mümkün olmayan reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Ancak bu tip reaksiyonlarda geçiş metallerinin iyonik yarıçapları ve koordinasyon geometrileri daha büyük halkalı yapıların sentezini önemli ölçüde sınırlandırır. Bu sebeple pentagonal-bipiramidal veya hegzagonal-bipiramidal yapıların sentezlenmesinde daha büyük f bloğu elementlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Uranil katyonu U – N bağı ile (2,5 – 2,6 Å) pentagonal-bipiramidal veya hegzagonal-bipiramidal yapıların sentezinde başarıyla kullanılabilir [15].

Süper ftalosiyeninlerin en çok bilinen sentez yöntemi susuz uranil diklorür ile ftalonitrilin DMF içinde ısıtılmasıdır. Bileşiğin kristal yapısı aydınlatıldığında uranil katyonunun beş iminoizindol biriminin kenetlenmesi ile oluşan ve aksiyel pozisyonlarda oksijen atomlarının bulunduğu pentagonal-bipiramit yapısında olduğu görülmüştür. Halka içinde bulunan ve uranyum atomu etrafına yerleşmiş 20 atomdan kaynaklanan sterik etkiler sebebiyle U-süperftalosiyenin bükülmüş bir geometriye sahiptir. Şekil 16’da süperftalosiyenin molekül şekli görülmektedir [15].



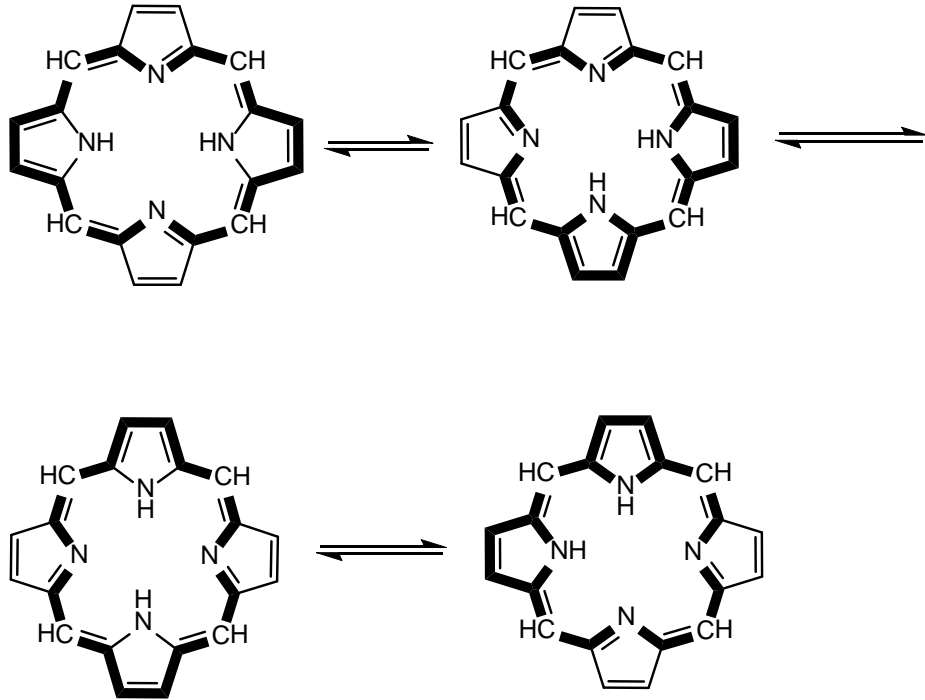
Şekil 16. Merkezinde uranil katyonu bulunan bir süperftalosiyenin molekülü

Metalli ftalosiyeninler halka merkezinden metallerin çıkarılarak metallsiz ftalosiyeninlerin eldesi süper ftalosiyeninler için söz konusu değildir. Bunun sebebi uranil kationunun yüksek gerginlikteki halkaya kararlılık kazandırmasıdır. Bu sebeple süperftalosiyeninler geçiş metalleri ile metal merkezinde yerdeğiştirme reaksiyonu verdiklerinde, açılan halkadan bir izoindol birimi ayrılır ve halka merkezine geçiş metali yerleşerek metalli ftalosiyenin oluşumuyla sonuçlanan bir reaksiyon gerçekleşir [15].

Süperftalosiyeninler UV-vis spektrumunda genellikle ftalosiyeninlerde Q bandına karşılık gelen 912 nm'de şiddetli bir bant ve 810 nm'de bir omuz verirler. Ayrıca ftalosiyeninlerde soret bandı olarak bilinen bant süper ftalosiyeninler için 420 nm'de gözlenir [15].

1.1.8.4. Porfirinler

Porfirinler 18'i delokalizasyona katılmış 22 π elektronuna sahip güçlü aromatik tetrapirel makrosiklik yapılarıdır. Şekil 17'de porfirin halkasının 18- π elektron sisteminin delokalizasyonu görülmektedir.



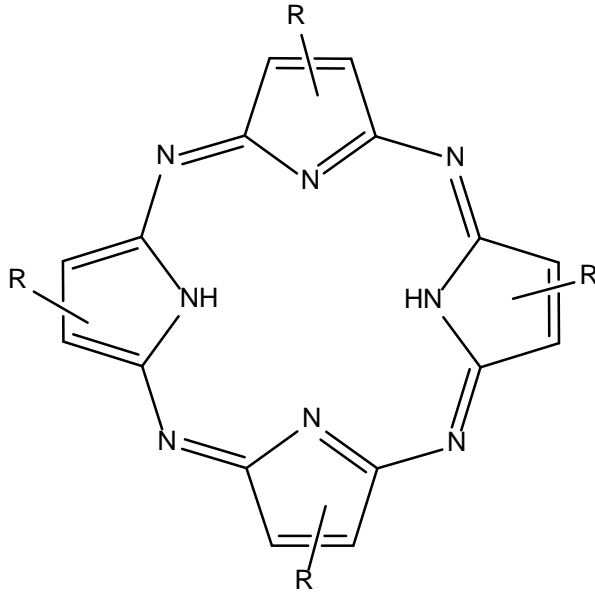
Şekil 17. Porfirin halkasının 18- π elektron sistemi ve rezonans sınır formülleri

Porfirinlerin en çok bilinen türevlerinden biri olan tetrafenilporfirin bir aromatik aldehitin pirol beraberinde propiyonik asitte 140°C’de 30 dak. ısıtılması ile elde edilir. Bunun yanında porfirinleri birçok yöntemle sentezlemek mümkündür [16].

Porfirinler UV-vis spektrumunda 400 nm civarında güçlü bir B bandı ve 550 nm civarında zayıf bir Q bandı verirler. Halkaya çeşitli substitüentlerin bağlanmasıyla veya halka merkezinde bulunan metal atomlarının etkisiyle B ve Q bantlarında kırmızıya ve maviye kaymalar gözlenebilir [17].

1.1.8.5. Porfirazinler

Porfirin halkasında bulunan mezo karbonların yerine azotların geçmesiyle oluşan yapılara tetraazaporfirin veya porfirazin denir. Yapı iskeleti üzerindeki bu değişim porfirazinlere karakteristik fizikokimyasal özelliklerini kazandırır. Porfirazin molekülü şekil 18’de görülmektedir.



Şekil 18. Substitüe bir porfirazin molekülü

Porfirazinler maleonitril türevlerinin template halka kapanması yoluyla sentezlenir ve maleonitrile bağlı gruplar porfirazin yapısının periferal çevresini oluşturur. Porfirazinlerin porfirinlere göre sentez kimyası açısından en önemli avantajı S, N, O gibi

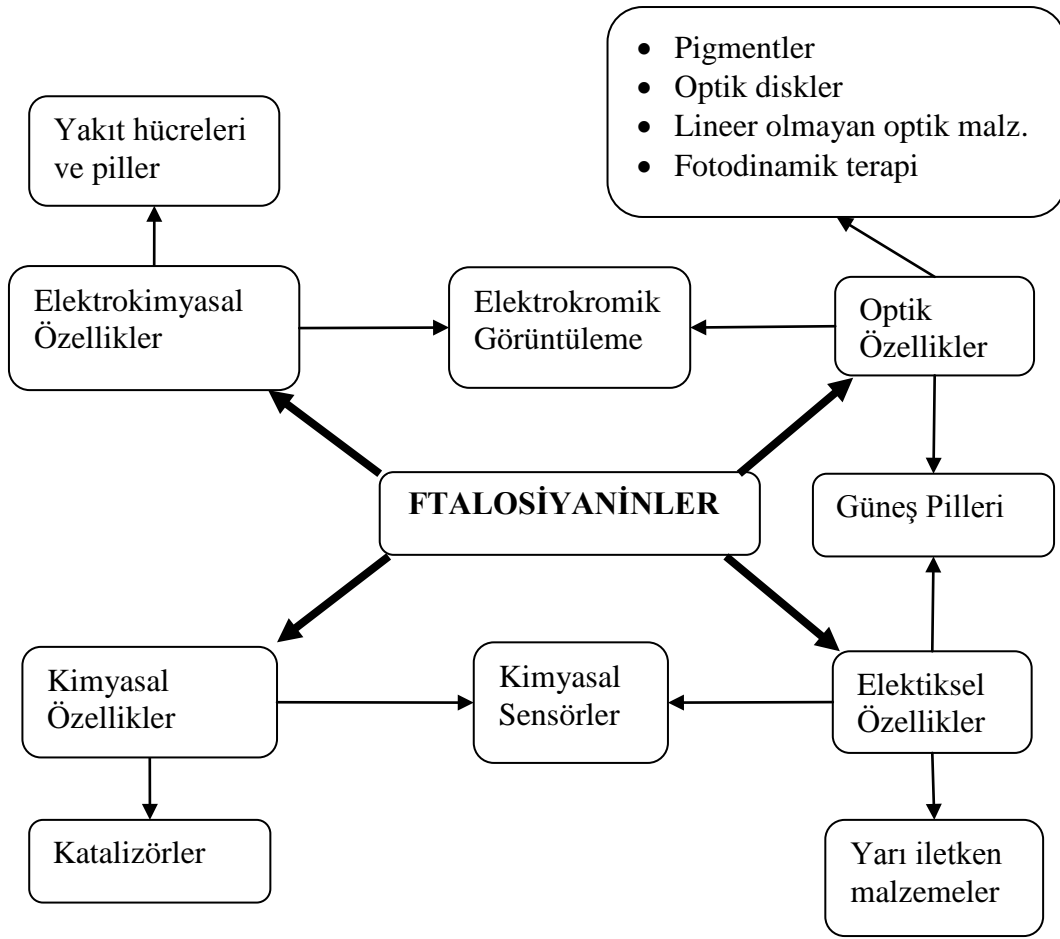
atomların porfirazinlerin periferel çevresinde kolaylıkla bağlanabilmesidir. Porfirinler için bu işlemin oldukça zor olduğu bilinmektedir. Ayrıca farklı substitüe maleonitril türevleri kullanılarak asimetrik porfirazin türevleri sentezlemekte mümkündür.

Porfirazinlerin elektronik geçişleri ve UV-vis spektrumları ftalosiyanin ile oldukça benzerlik göstermektedir. Hem ftalosiyanin hem de porfirazin 350 nm civarında B bandı verirken, ftalosiyaninlerin 670 nm civarında verdiği Q bandı porfirazinlerde 100 nm kadar maviye kaymıştır. Porfirazinlerde Q bandının yeri substitüe alkil grupları ile çok az değişirken kükürt, azot ve oksijen gibi hetero atomları taşıyan süstitüenler ile Q bandının yeri önemli ölçüde değiştirir [17].

1.1.9. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Uzun yıllardır birçok çalışmaya konu olan metalli ve metallsiz ftalosiyaninler bugün önemli teknolojik sistemlerde kullanılmakta ve gelecekte birçok problemin çözümünde önemli bir anahtar bileşik olarak düşünölmektedirler. Özellikle malzeme bilimi açısından gösterdikleri ilginç özellikleri sebebiyle çok uzun bir süredir bilinmesine ve üzerinde çalışılmasına rağmen ftalosiyanin kimyası günümüzde hala önemli bir çalışma alanı olarak literatürdeki yerini korumaktadır. Ftalosiyaninler ve analogları günümüzde; lineer olmayan optik malzemelerde, sıvı kristal malzemelerde, Langmuir-Blodgett filmlerde, optik veri depolayıcı olarak kaydedilebilir disklerde, elektrokromik malzemelerin üretiminde, yarı iletken malzemelerde, gaz sensörlerinde ve fotoduyarlı malzemelerin üretiminde önemli temel kimyasallardan biridir.

Ayrıca ftalosiyaninlerin süstitüe türevleri elektromanyetik spektrumda görünür bölgede yürütölen; fotoredoks reaksiyonları, çözeltide fotooksidasyon, foto dinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltaiik hücrelerde, elektrofotografik uygulamalarda kullanılölabilmektedir. Şekil 19'da ftalosiyaninlerin genel kullanım alanları verilmiştir [6].



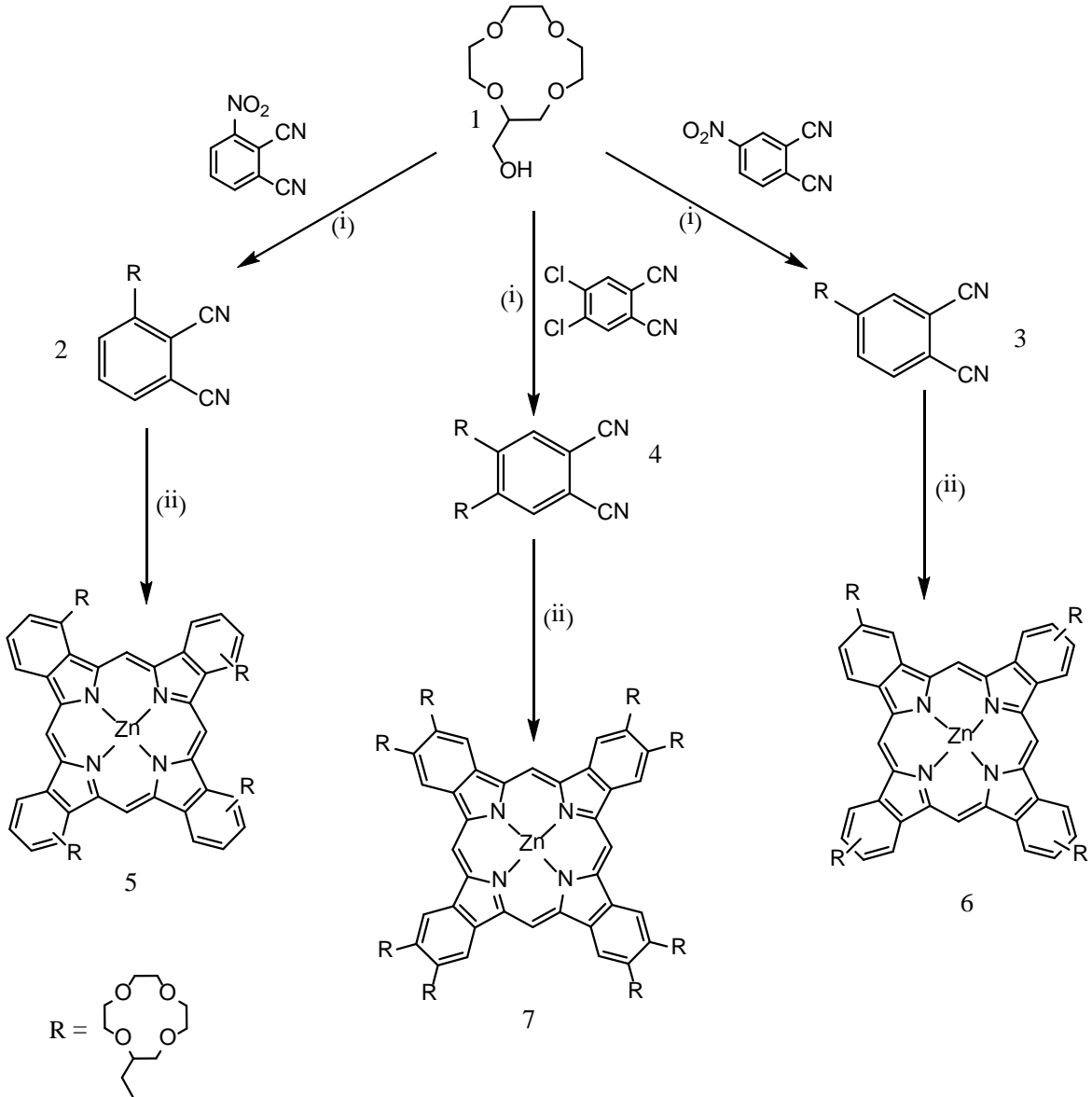
Şekil 19. Ftalosiyanın kullanım alanları [6].

1.1.10. Ftalosiyanın İlgili Bazı Çalışmalar

Ftalosiyanın gerek periferik çevrelerinde gerekse halka merkezinde bulunan metalin aksiyel pozisyonunda yapılabilecek değişikliklerle farklı amaçlar için uygun hale getirilebilir. Bu amaçla literatürde birçok farklı çalışma bulunmaktadır.

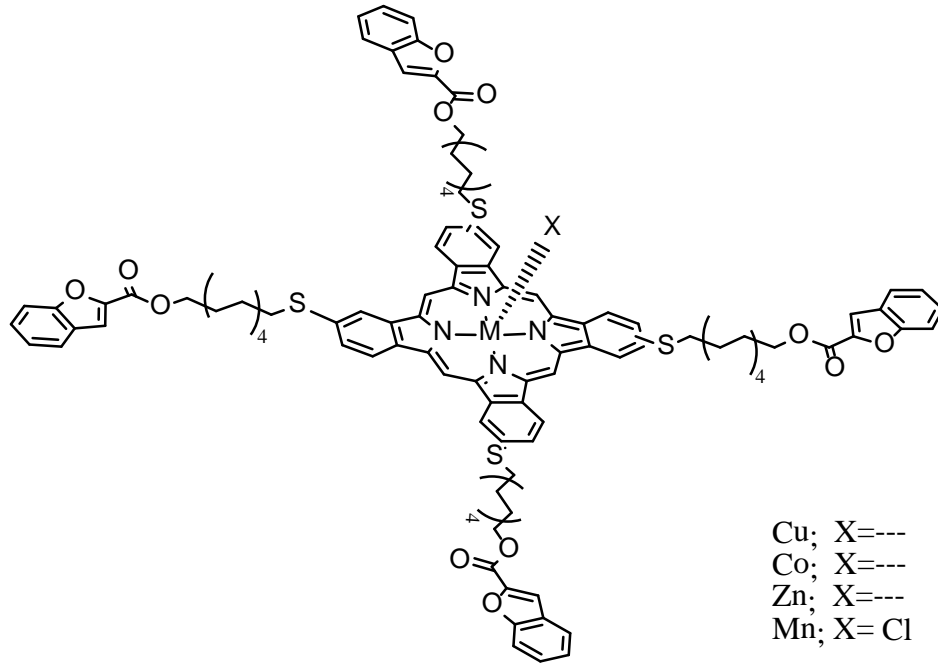
2009 yılında Halit Kantekin ve araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ftalosiyanın molekülünün periferik çevresine taç eter grupları yerleştirilerek elde edilen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. 3-nitroftalonitril ve 4,5-dikloro-ftalonitrilden çıkılarak sentezlenen ftalosiyanın çinko komplekslerinin (5,7) çözeltide monomer olarak davrandığı UV-vis spektrumunda gözlenen keskin Q bandı ile anlaşılmıştır. Diğer yandan 4-nitro-ftalonitril kullanılarak elde edilen çinko ftalosiyanın bileşiğinin (6) çözeltide agrahe olma eğiliminde olduğu UV-vis spektrumunda Q bandında

gözlenen yayvanlaşma ile anlaşılmıştır. Ayrıca elde edilen bileşiklerin floresans kuantum verimleri hesaplanmış ve 4,5-dikloro ftalonitril kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın (7) bileşiği için 0,78 gibi yüksek bir floresans kuantum verimi elde edilmiştir. Elde edilen yüksek kuantum verimi sebebiyle bu bileşik foto duyarlı malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Şekil 20’de yapılan çalışmaya ait reaksiyon şekli görülmektedir [18].



Şekil 20. Taç eter ftalosiyanınların sentez yolu (5-7) : (i): kuru K_2CO_3 , kuru DMF, $50^\circ C$
(ii) $175^\circ C$, 350 W, N,N-dimetilaminoetanol ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$

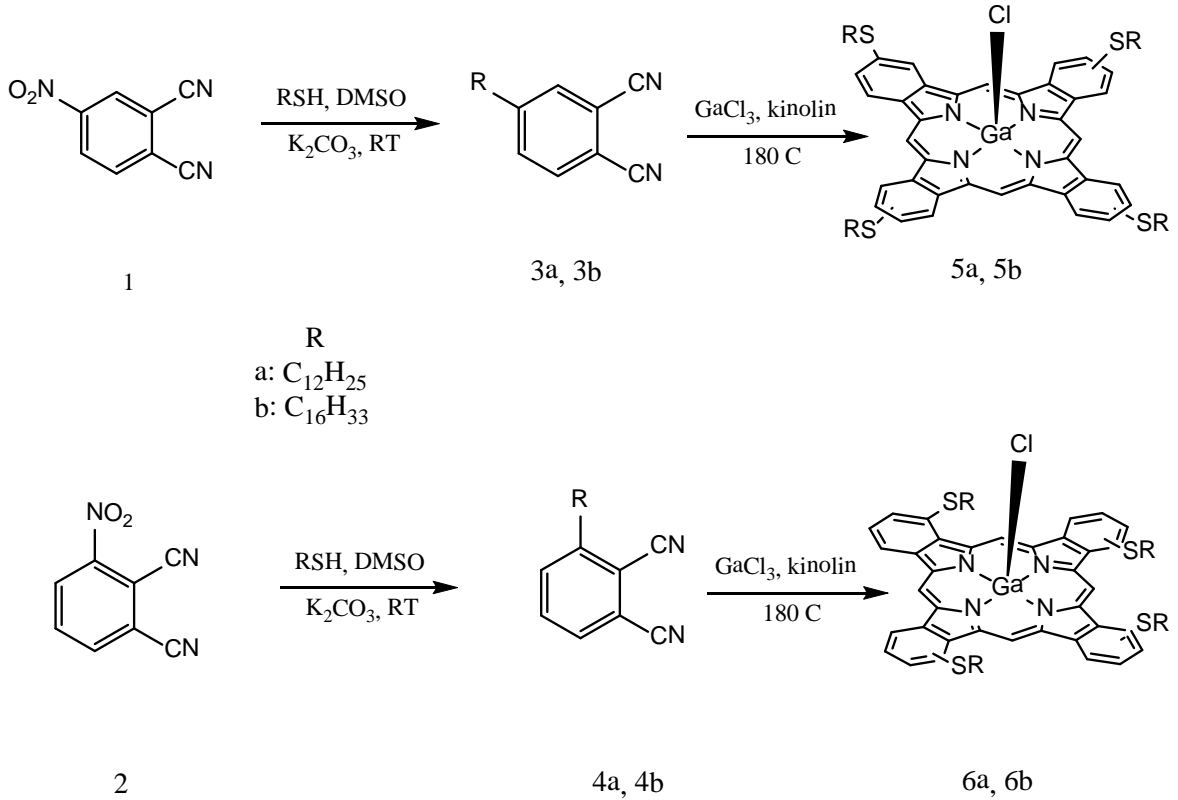
Kandaz ve çalışma grubu tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada benzofuran grubu içeren ftalosiyanın metal kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri hesaplanmış ve ftalosiyanın halka merkezinde bulunan metalin, kompleksin floresans kuantum verimine etkisi incelenmiştir. Çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum veriminin diğer metalli ftalosiyaninlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Sentezlenen ftalosiyanın metal kompleksleri şekil 21’de görülmektedir [19].



Şekil 21. Benzofuran periferel substitüe ftalosiyanın metal kompleksleri [19].

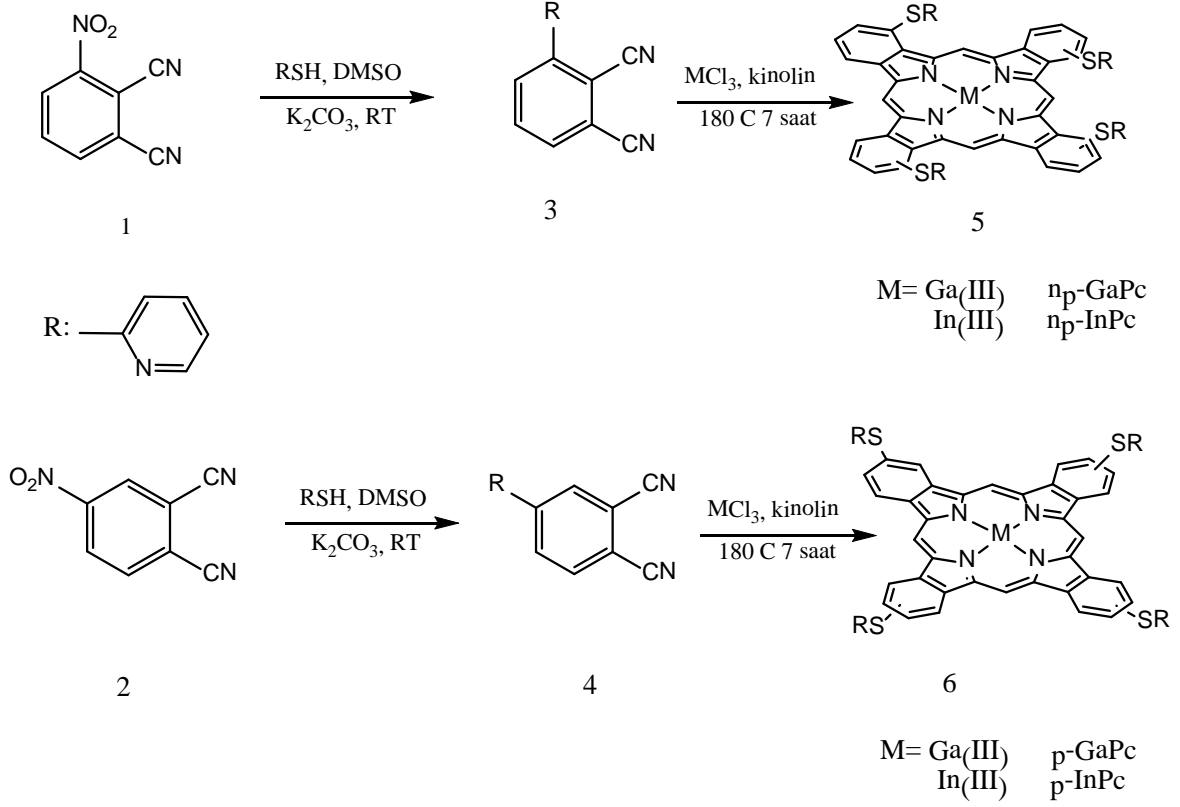
Fatma Yüksel ve çalışma grubu tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada periferel ve nonperiferel alkiltiyo süstitüe galyum (III) ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanınların karakterizasyonu yapılmış ve termal gravimetrik analiz yöntemiyle termal kararlılıkları ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde çalışılan bütün bileşiklerin 300-360°C aralığında bozunmaya uğradığı görülmüştür. Bileşikler üzerinde yapılan sıvı kristal incelemesinde sentezlenen galyum ftalosiyanın bileşiklerinin geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Floresans çalışmalarında sentezlenen galyum ftalosiyanın komplekslerinin benzer floresans özellikler gösterdiği ve singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen verilerden bir diğeri de periferal veya nonperiferal çevrede yerleşmiş alkil zincirinin ve galyum metali varlığının foto-bozunma kuantum verimini düşürürken kararlılığı arttırdığıdır. Bileşiğe ait sentez şeması şekil 22’de gösterilmiştir [20].

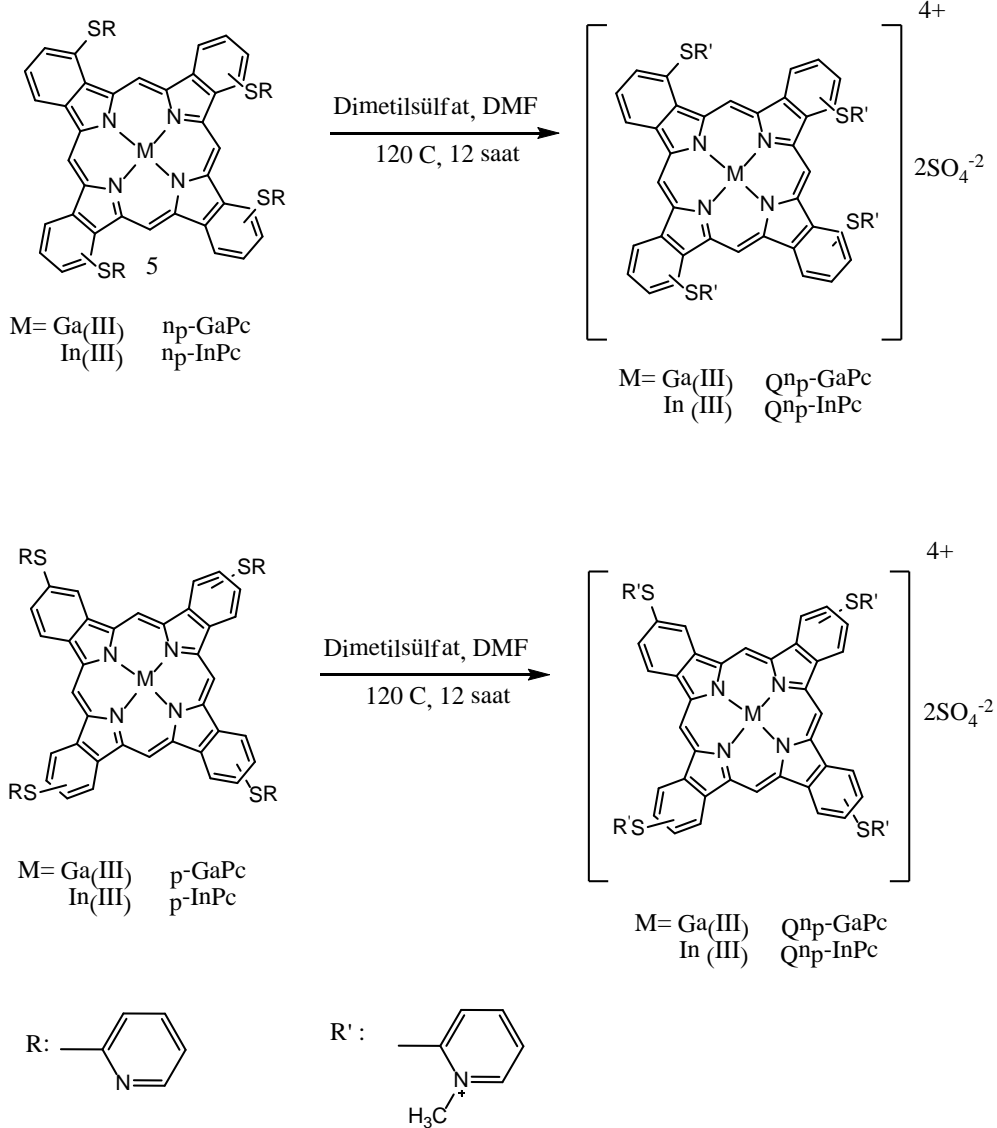


Şekil 22. Periferal ve nonperiferal bir Ga ftalosiyanın bileşiğinin sentezi [20].

Vefa Ahsen ve çalışma grubu tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada periferal ve nonperiferal 2-merkaptopiridin sübstitüenti içeren indiyum (III) ve galyum (III) ftalosiyaninler (p-GaPc, p-InPc, np-GaPc, np-InPc) sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin dimetilsülfat ile piridin grupları üzerinden katyonik türevleri hazırlanmış (Qp-GaPc, Qp-InPc, Qnp-GaPc, Qnp-InPc) ve suda çözüldükleri tespit edilmiştir. Elde edilen galyum (III) ve indiyum (III) katyonik ftalosiyaninlerin sulu çözeltideki fotofiziksel ve fotokimyasal davranışları incelenmiştir. Nonperiferal katyonik indiyum (III) ftalosiyaninin singlet oksijen kuantum verimi 0,8 bulunmuştur. Sentezlenen suda çözünür ftalosiyanin metal kompleksinin serum albüminine bağlanma özelliği incelenmiş ve kompleksin hayvan serumu albüminine kuvvetle bağlandığı görülmüştür. Sentezlenen bileşiklere ait reaksiyon yolu şekil 23 ve şekil 24’te görülmektedir [21].



Şekil 23. 2-merkaptopiridin substitüe galyum(III) ve indiyum (III) ftalosiyanınların sentez reaksiyonu [21].



Şekil 24. 2-merkaptopiridin süstitüe katyonik galyum(III) ve indiyum (III) ftalosiyanınların sentez reaksiyonu [21].

1.2. Heterosiklik Bileşikler

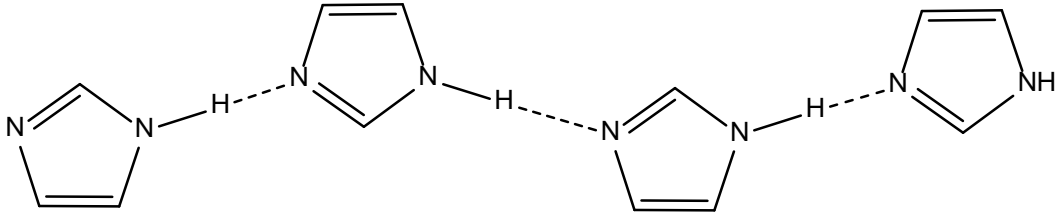
Halka sistemi içeren bir organik bileşikte, halkayı oluşturan atomlardan bir veya birkaçı karbon veya hidrojen dışında bir başka element içeriyorsa bu tip yapılara heterosiklik yapılar denir. Heterosiklik yapılarda karbon ve hidrojen dışındaki atomlara hetero atom denir. Bu atomlar çoğunlukla azot oksijen ve kükürttür. Heterosiklik bileşiklerde diğer halkalı bileşiklerde olduğu gibi aromatik veya alifatik yapıları olabilirler.

Doğada, DNA ve RNA'nın yapısında bulunan pürin ve pirimidin, bitkilerde fotosentezde görev alan klorofil, insan ve hayvanlarda hücrelere oksijen taşınmasından

sorumlu hemoglobin hayatın devamı için gerekli bazı heterosiklik bileşiklerdir. Ayrıca heterosiklik bileşikler günümüzde sentetik olarak üretilerek, ilaç kimyası, antioksidanlar, korozyon inhibitörleri, boya ve pigment kimyası gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [22, 23].

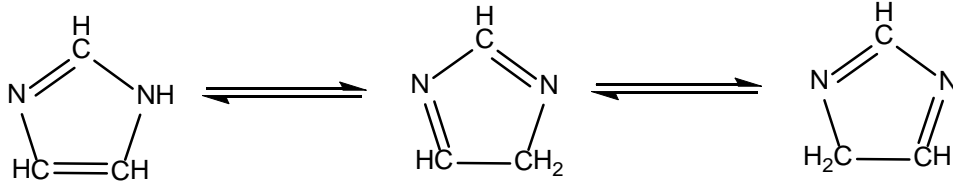
1.2.1. İmidazoller

İmidazol, 1 ve 3 pozisyonlarında azot içeren beşli diazol halka sisteminde bir bileşiktir. Renksiz ve kokusuzdur, su ve organik çözücülerde çözünür. Molekülleri arasında güçlü hidrojen bağları meydana getirir. İmidazol molekülleri arasındaki hidrojen bağları şekil 25’de görülmektedir.



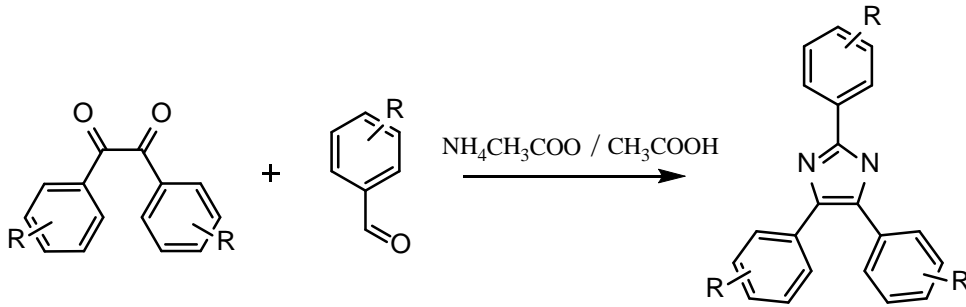
Şekil 25. İmidazol molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu

İmidazol amfoterik özellik gösteren bir bileşiktir. Kuvvetli asitlerle çift bağ içeren azotundan protonlanır, kuvvetli bazlar varlığında ise hidrojen bağı diğer azotundan proton kaybeder. Farklı sübstitüentlerin varlığında imidazollerin asit-baz karakterleri değişir. İmidazoller; halka azotlarının eşdeğer olması ve asidik ortamda bağlanan protonla molekülün simetrik hale gelerek kararlılık kazanması sayesinde benzer azollere göre daha yüksek bazlık gösterir. [23]. İmidazol molekülünün mümkün tautomerik formları şekil 26’da görülmektedir.



Şekil 26. İmidazol molekülünün tautomerik formları

İmidazoller ilk kez Heinrich Debus tarafından 1958 yılında glioksal ve formaldehitin amonyaktaki reaksiyonu ile oldukça düşük verimde elde edilmiştir. Daha sonra yöntem, 1882 yılında Rasziszewski ve 1935 yılında Weidenhagen tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde glioksal, piruvaldehit, porfirin-2,3-dion ve benzil gibi çeşitli α -dikarbonil bileşikleri, çeşitli aldehytler varlığında 2,4,5-trisubstitüe imidazol türevlerine dönüştürülebilirler. Trisubstitüe imidazol türevlerinin sentezi için çözücü olarak glasiyel asedik asit ve amonyak yerine amonyum asetat veya amonyum karbonat gibi amonyak kaynaklarının kullanılmasının reaksiyon verimini belirgin biçimde yükselttiği bilinmektedir [24]. Ayrıca 2,4,5-trisubstitüe imidazol türevlerini, mikrodalga etkisiyle [25,26] ve farklı katalizörler kullanılarak [27, 28, 29] sentezlemek mümkündür. 2,4,5-trisubstitüe imidazoller için genel reaksiyon şeması şekil 27’de verilmiştir.



Şekil 27. 2,4,5-tetrasubstitüe imidazol molekülüne ait genel sentez yöntemi

İmidazoller, P38 MAP kinaz antivasküler durdurma [30], antitümor etkisi [31], iyonik sıvılar [32], anyon sensörleri [33], elektrik ve optik malzemeler [34-36] gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Porfirin sübstitüe imidazollerin optik, elektriksel ve katalitik özellikleri araştırılmaktadır [37-39]. Ayrıca imidazol sübstitüe ftalosiyanınların

fotodinamik terapi [40], elektron transfer prosesleri [41] ve polimerik ftalosiyanınların sentezi [42] gibi bazı alanlarda kullanımı araştırılmaktadır.

1.3. Hesaplamalı Kimya ile Moleküler Özelliklerin Belirlenmesi

Teorik kimya terimi, kimyanın matematiksel tarifi olarak tanımlanabilir. Hesaplamalı kimya (computational chemistry) ise genel olarak teorik kimyasal bir hesaplamanın iyi tasarlanmış bir modelle bir bilgisayar üzerinden gerçekleştirilmesidir. Hesaplamalı bir kimyasal modelde kalitatif bir takım bulgular ve karşılaştırmalar yapılabileceği gibi gerçek değerlere yaklaşık kantitatif hesaplamalar yapmakta mümkündür. Bu sebeple hesaplamalı kimyada elde edilen sonuçlar için “mutlak” veya “kesin” ifadeleri gerçeği tam olarak yansıtmaz. Hesaplamalı kimyanın temelinde var olan bu belirsizliğe rağmen çeşitli hesaplamalı kimya modelleri kullanılarak oldukça faydalı ve yüksek yaklaşıklıkta sonuçlar elde etmekte mümkündür.

Enerji hesaplamaları kimyada en önemli kavramlardan biridir. Bütün hesaplamalı kimya teknikleri bir sistemin en kararlı hali olan en düşük enerjili halini belirleyerek bulmaya çalışır. Bu sebeple bir molekülün en kararlı haline çeşitli geometrik formlar arasındaki en düşük enerjili halinin bulunması ile ulaşılır [43,45].

1.3.1. Hesaplamalı Kimyada Kullanılan Bazı Metotlar

1.3.1.1. Moleküler Mekaniksel Metotlar

Moleküler mekanik metotlarda molekülün yapı ve özelliklerini tahmin etmek için Newton mekaniğinin temel prensipleri kullanılır. Bir molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül geometrisi bulunur. Bu metotlarda atomlar birbirine yaylarla bağlı yüklü küreler olarak kabul edilir ve elektronların varlığı ihmal edilir. Moleküler mekanik metotların temel aldığı atomlar arası etkileşimler ikiye ayrılır. Aralarında kimyasal bağ bulunan atomlar arası etkileşimlerdir. Bunlar; bağ gerilmesi, açılı bükümü, burulma düzlem dışı açılı bükülmesidir. Aralarında kimyasal bağ bulunmayan atomlar arası etkileşimler ise van der Waals ve elektrostatik etkileşimler olarak tanımlanır.

Bir molekülün toplam potansiyel enerjisi atomlar arası etkileşimlerle doğan potansiyel enerjilerin toplamına eşittir.

Moleküler mekanik metotlar DNA veya proteinler gibi çok büyük sistemlerle yapılan hesaplamalarda kullanılır. Ayrıca bu metotlarda elektronlar hesap dışı bırakıldığından bağ oluşumu ve kopması açıklanamaz [43,45].

1.3.1.2. Kuantum Mekaniksel Metotlar

Kuantum mekaniksel metotlar, moleküler mekanik metotlarının aksine hesaplamalarda elektronlarında dahil olduğu schrödinger dalga denklemlerini ve kuantum mekaniksel yaklaşımları kullanır. Tek elektronlu bir sistem için schrödinger dalga denkleminin çözümü mümkünken çok elektronlu sistemler için bu dalga denkleminin kesin çözümü bulunmamaktadır. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerin dalga denklemlerinin oluşturulması ve dalga fonksiyonlarının çözümü için karmaşık matematiksel yöntemler geliştirilmiştir [43,45].

Ab initio metotlar schrödinger dalga denklemlerinin çözümüne dayanan kuantum mekaniksel hesaplamalar üzerine kurulmuştur. Işık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi genel sabitler hariç hiçbir deneysel veri kullanmadan doğrudan matematiksel yaklaşımlarla hesaplama yapan bu yöntemin en önemli dezavantajı yapılan hesaplamaların kullanılan işlemci hızına doğrudan bağlı olmasıdır. Büyük moleküllerde ab initio metotların kullanılması oldukça uzun zaman ve işlemci gücü gerektirmektedir. Hartree-Fock (HF), Kuantum Monte Carlo, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ve Moller Plesset teorisi ab initio metotlarından bazılarıdır

Çok elektronlu atomlar için Schrödinger dalga denklemi tam olarak çözülemediğinden, denklemin çözümü için önerilen yaklaşımlardan biri merkezi alan (central field approximation) yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre atom çevresinde bulunan bir elektron çekirdek çekim alanı ve diğer tüm elektronların itme etkileşimlerinin etkisiyle oluşan bir küresel simetrik bir alan içinde hareket eder.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), benzeri metotlara göre daha hızlı ve daha hassas sonuçlar vermesi açısından son yıllarda oldukça popüler olan bir hesaplama metodudur. DFT moleküllerin yapısal, enerjetik ve titreşim özelliklerini iyi açıklamanın yanında katı fazların elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin tahmin edilmesini de mümkün kılar [43,45].

1.3.1.3. Yarı Deneysel (Semi-Emprical) Metotlar

Yarı deneysel metotlar görece olarak daha büyük moleküllerle çalışmak için tercih edilen metotlardır. Bu metotlar, yapılan hesaplamaların kısılmasını sağlayan bir çok deneysel veriyi içerdiğinden ab initio metotlara göre oldukça hızlıdır. Yarı deneysel metotlarda iç kabuk elektronları için yapılan hesaplamalarda deneysel veriler kullanılırken, sadece valens elektronları dikkate alınarak hesaplama yapılır. MNDO, AM, PM3 metotları özellikle organik yapıları aydınlatmada kullanılırken ZINDO/S metodu UV/vis spektral alanda elektronik geçişlerin tahmin edilebilmesi için kullanılabilir. Yarı deneysel metotlar genel olarak yapıların belirlenmesi ve benzer moleküllerin enerjilerinin görece olarak hesaplanmasında iyi sonuçlar verebilir [43,45].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Çalışmalar

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi :	Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
Elementel Analiz :	Leco 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
NMR Spektrometresi :	Varian Mercury 200 MHz Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
UV-Vis Spektrofotometresi :	Perkin Elmer - Lambda 25 (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
Kütle Spektrometresi :	Thermo Sci. – Quantum Access Mass (Rize Üniversitesi Merkez Araştırma Lab.)
X-Ray Kristallografi Cihazı :	Rigaku R-AXIS RAPID-S Difraktometresi (Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü – Erzurum)

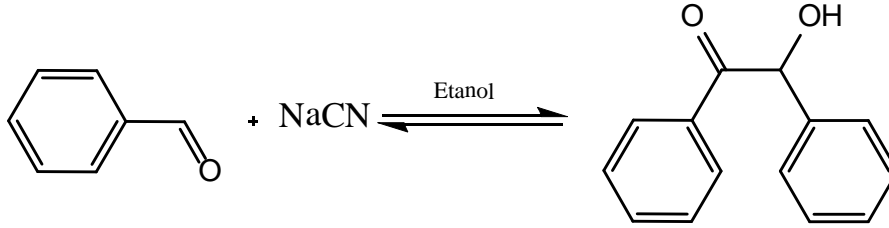
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Benzaldehit (Merck)	Glasiyel Asedik Asit (Merck)
Sodyum Siyanür (Merck)	Etanol %95'lik (Teknik)
4-Hidroksibenzaldehit (Meck)	Metanol %96'lık (Teknik)
4-Nitroftalonitril (ABCR)	Diklorometan (Merck)
N,N-dimetilaminoetanol (Merck)	Kloroform (Teknik)
1.8-diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (Merck)	Aseton (Teknik)
THF (Merck)	Dietileter (Teknik)
Nitrik Asit %65 (Merck)	Dimethyl Sülfoksit (Carlo Erba)
Sülfürik Asit %96 (Merck)	DMSO d6 with TMS (Merck)
Amonyum Asetat (Merck)	THF (Merck)

2.1.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.1.3.1. Benzoin Sentezi

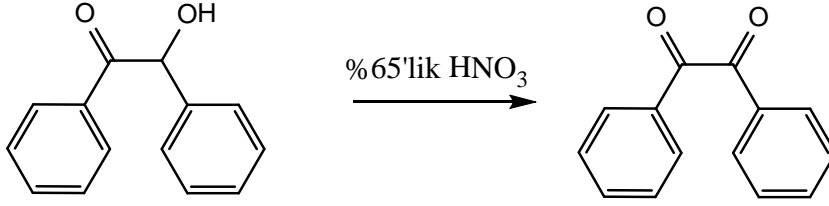
250 ml'lik tek boyunlu bir balona benzaldehit (37,5 g, 0,3525 mol) ve 50 ml etanol konuldu ve sodyum siyanürün (3,75 g) 40 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım buz banyosunda soğumaya bırakıldı. Oluşan katı, nuçe hunisinden süzülerek ayrıldı ve soğuk su ile yıkanarak sodyum siyanürün aşırısı uzaklaştırıldı. Ürün etanolden kristallendirildi. Benzoin, beyaz kristal yapısında elde edildi [24]. (32,5 g 80%) e.n=128-130°C



Şekil 28. Benzoin sentez reaksiyonu

2.1.3.2. Benzil Sentezi

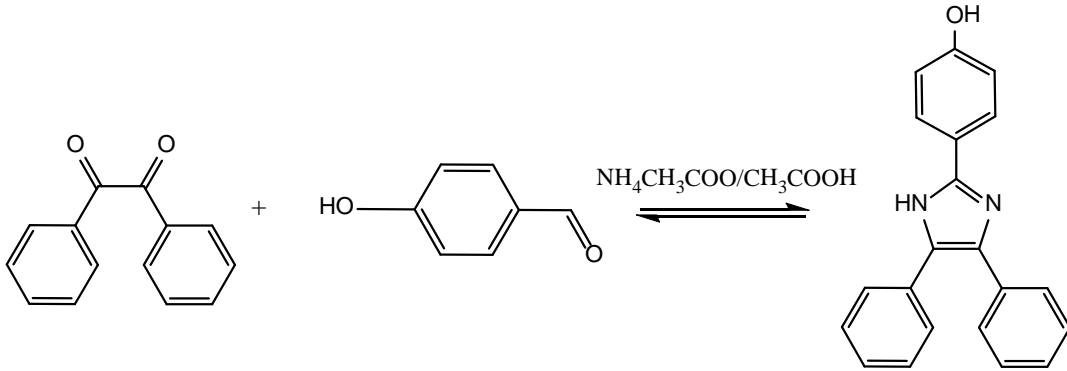
25 g benzoin (0,235 mol) 500 ml'lik bir balona alındı ve çeker ocakta üzerine 120 ml %65'lik nitrik asit ilave edildi. Karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde kırmızı renkli azot oksit buhar çıkışı bitinceye kadar (yaklaşık 2 saat) ısıtıldı. Reaksiyon karışımı 300 ml su içeren bir erlene döküldü ve oluşan yağimsı madde katılaşınca kadar şiddetlice karıştırıldı. Elde edilen katı nuçe hunisinden süzüldü ve ortamda bulunabilecek nitrik asidin uzaklaştırılması için soğuk su ile yıkandı. Katı ürün etanolden kristallendirildi. Sarı renkli iğne şeklinde kristaller elde edildi [24]. (Verim:20 g 86%) e.n=93°C



Şekil 29. Benzil sentez reaksiyonu

2.1.3.3. 4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenol

500 ml'lik iki boyunlu bir balona 4-hidroksibenzaldehit (12,21g 0,1 mol), benzil (21,02 g 0,1 mol), amonyum asetat (53,09g 0,7 mol) ve 300 ml glasiyel asedik asit konuldu. Karışım azot atmosferinde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde, geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve buz üzerine döküldü. Oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı ve etanolden kristallendirildi. Beyaz amorf katı elde edildi [24,25]. Verim: 27,42 %87 e.n=256-257°C



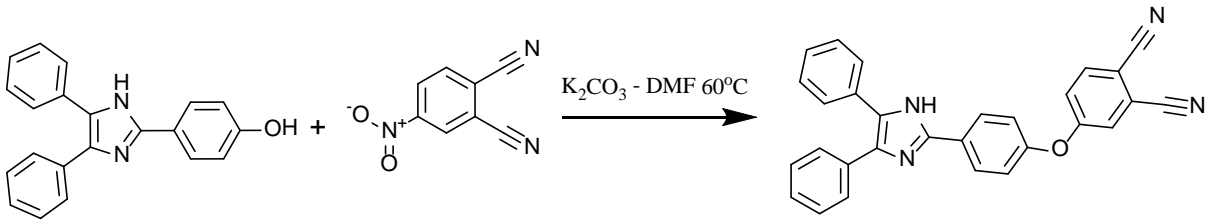
Şekil 30. 4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenol sentez reaksiyonu

2.1.4. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.1.4.1. 4-[4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi]-ftalonitril (3) Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 4-(4,5-difenil-1H-imidazo-2-il)fenol (1) (1 g, 3,2 mmol), 40 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (2) (0,55 g, 3,2 mmol)

konuldu. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K_2CO_3 (0,44 g, 3,2 mmol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edildi. Karışımın çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 60 °C de 5 gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çökelek süzüldü, ele geçen ham ürün etanolden kristallendirilerek açık krem rengi madde elde edildi. Verim: 0,84 g (%60), erime noktası: 274°C. Elde edilen ürün Aseton/Etanol çözücü sisteminde tekrar kristallendirilerek X-ray analizine uygun iğne şekilli renksiz kristaller elde edildi.



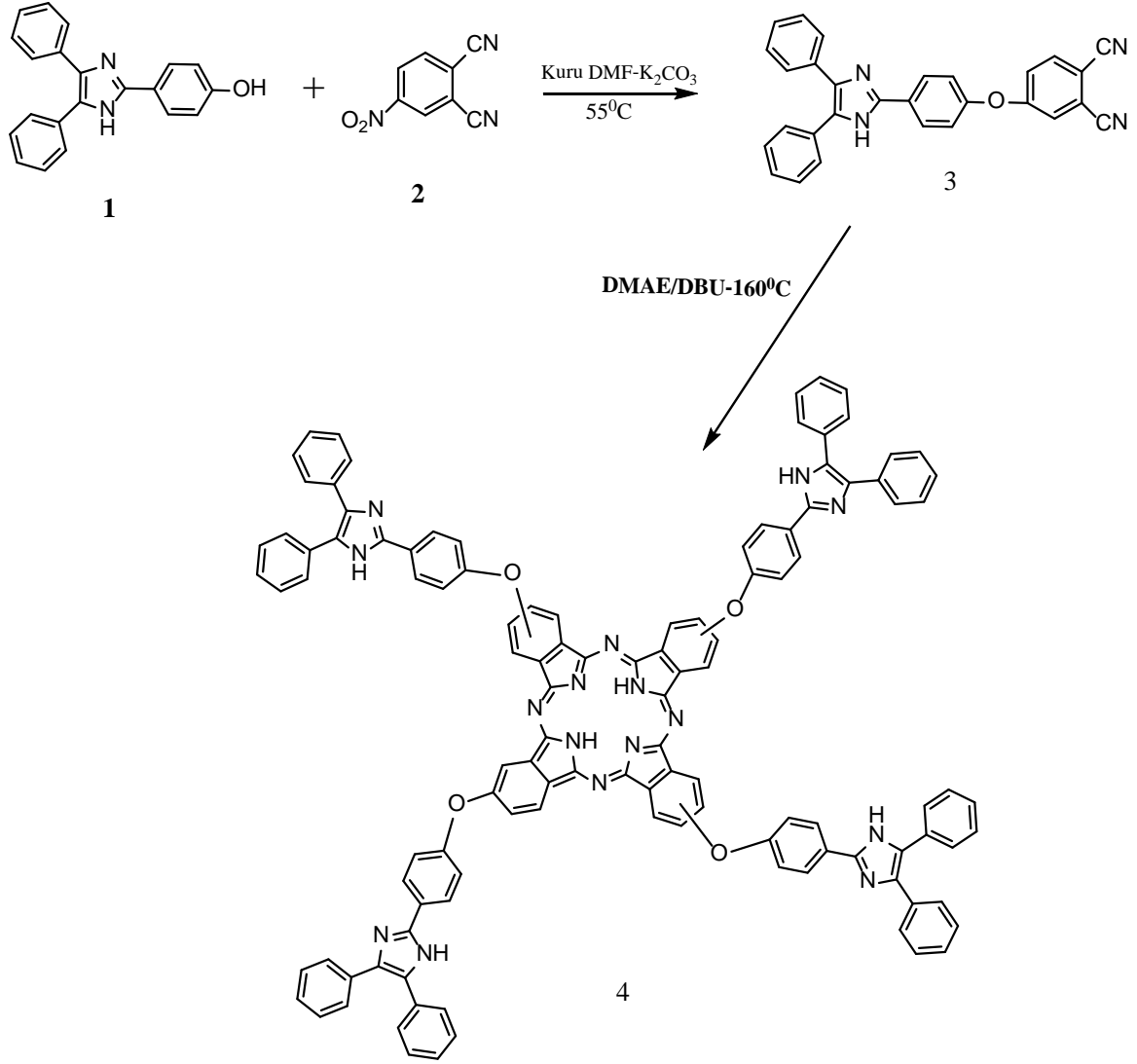
Şekil 31. (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Elementel Analiz	:	$C_{29}H_{18}N_4O$
Hesaplanan(%)	:	C 79,44; H 4,14; N 12,78
Ölçülen (%)	:	C 79,93; H 4,49; N 12,31
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3049 (Ar-H), 2231 ($C\equiv N$), 1595, 1563, 1542, 1482, 1453, 1423, 1288, 1250, 1213, 1173, 1017, 953, 857, 833, 767, 696.
1H -NMR ($CDCl_3$) , (δ :ppm)	:	12,75 (s, 1H, NH-im), 8,19-8,10 (t, 3H, Ar-H), 7,88 (s, 1H, Ar-H), 7,48-7,27 (m, 13H, Ar-H)
^{13}C -NMR ($CDCl_3$) , (δ :ppm)	:	161.48, 154.52, 145,43, 137.86, 137.05, 137,74, 131,67, 129,41, 129,10, 128,963, 128,53, 128,08, 127,76, 123,70, 123,04, 121,21, 117,45, 116,63, 116,11, 109,12
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 438,2; Bulunan: 439,2 $[M+H]^+$.

2.1.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (4)

(3) Nolu bileşik (0,2 g 0,45 mmol), 1.8-diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (DBU) (0.68 mmol, 0.1 ml) ve kuru N, N-dimetilaminoetanol schlenk sisteminde 160°C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına geldiğinde üzerine 30 ml metanol ilave edildi ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil katı ürün sıcak alkol, aseton ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil katı ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel kullanılarak saflaştırıldı. (kloroform:metanol 100:2) Verim :59 mg (%30), mp>300°C

Elementel Analiz	:	C ₁₁₉ H ₇₄ N ₁₆ O ₄
Hesaplanan(%)	:	C 79,34; H 4,25; N 12,76.
Ölçülen (%)	:	C 79,86; H 3,98; N 13,01.
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3285, 3049, 1603, 1486, 1469, 1421, 1231, 1161, 1091, 1067, 1010, 929, 873, 834, 763
¹ H-NMR(CDCl ₃), (δ :ppm)	:	11,19 (bs,4H, -NH), 8,20-7,85 (m, 20H, Ar-H), 7,68 (s, 12 H/Ar-H), 7,60-7,01 (m, 36 H/Ar-H).
¹³ C-NMR(DMSO),(δ :ppm)	:	167,774; 160,086; 159,618; 148,753; 140,083; 135,325; 133,568; 132,353; 129,366; 121,083; 110,784
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 1754,6 ; Bulunan: 1755,1 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [(10 ⁻⁵ ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	:	698 (4,72), 664 (4,68), 642 (4,26) 598 (4,01), 342 (4,47).



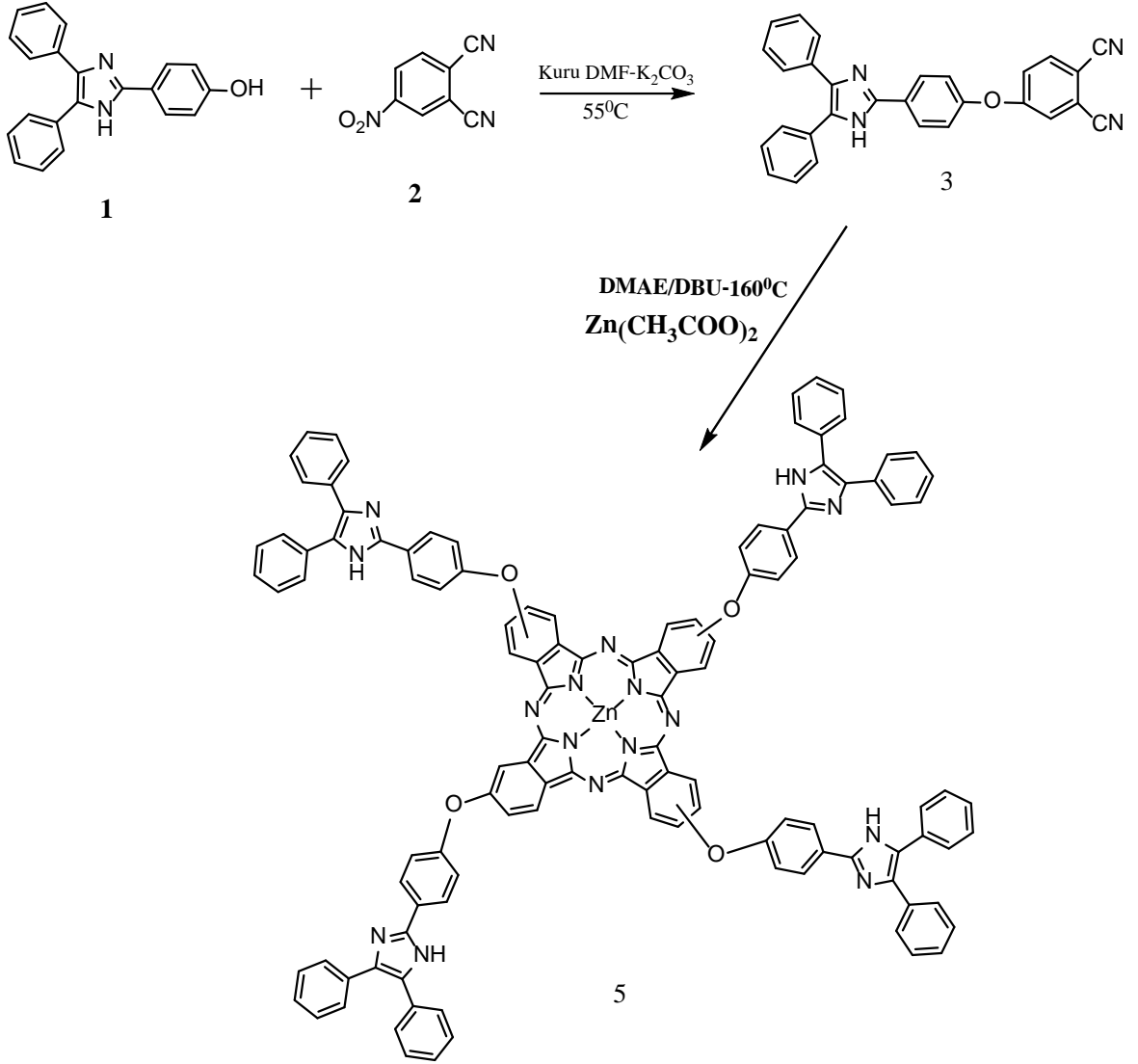
Şekil 32. (4) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.1.4.3. Metalli Ftalosiyenin Genel Sentezi (5-8)

Bileşik (3) (0,2 g 0,45 mmol), ilgili susuz metal tuzu ($M=NiCl_2$ (15.42 mg, 0.12 mmol); $CoCl_2$ (15.6 mg, 0.12 mmol); $CuCl_2$ (16.0 mg, 0.12 mmol)) and $Zn(CH_3COO)_2$ (22.29 mg, 0.12 mmol)), kuru DMAE (4 ml) ve 1.8-diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (DBU) (3 damla) schlenk sisteminde $160^\circ C$ 'de azot atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımın sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve üzerine 30 ml metanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Ürün süzülerek yeşil katı kısım sıcak alkol, aseton ve dietileterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ele geçen ham ürün kolon kromatografisiyle silikajel kullanılarak saflaştırıldı.

2.1.4.3.1. Çinko (II) Ftalosiyinin Sentezi (5)

Kolon Kromatografisi	: Kloroform:metanol (100:3)
Verim / Erime Noktası °C	: 112 mg (55%), mp>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₁₆ H ₇₂ N ₁₆ O ₄ Zn
Hesaplanan	: C 76,58; H 3,99; N 12,32.
Ölçülen	: C 77,01; H 4,25; N 11,88.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3222, 3057, 2923 1602, 1474, 1449, 1405, 1235,1165, 1095, 1053, 950, 874, 834, 769
¹ H-NMR(DMSO),(δ :ppm)	: 12,71 (bs,4H, -NH), 8,86 (bs, 6H, Ar-H), 8,74-8,42 (m, 8H/Ar-H), 8,33 (bs, 7H/Ar-H), 7,68-7,67 (d 12 H/Ar-H), 7,53 (m 17 H/Ar-H), 7,38-7,34 (m, 18H/Ar-H).
¹³ C-NMR(DMSO),(δ :ppm)	: 170,468; 169,786; 167,686; 151,930; 151,549; 139,923; 138,781; 133,612; 133,290 - 132,294; 130,303; 129,380; 129,058; 128,121; 127,609; 126,188; 125,105; 124,651; 123,772; 120,111; 108,075
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1817,5 ; Bulunan: 1818,6 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 680 (4,92), 612 (4,12), 357 (4,49). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 33. ZnPc (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.1.4.3.2. Nikel (II) Ftalosiyenin Sentezi (6)

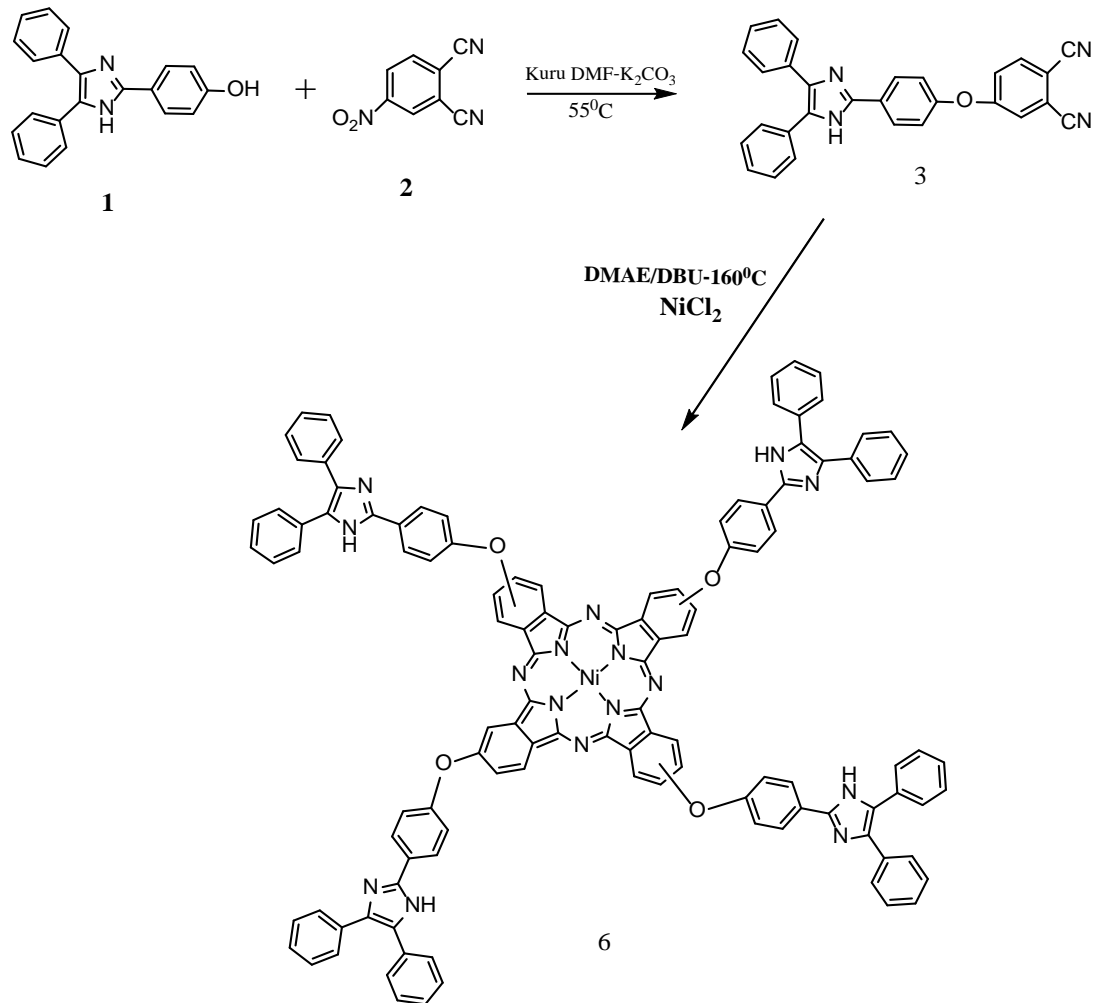
Kolon Kromatografisi	: Kloroform:metanol (100:4)
Verim / Erime Noktası °C	: Yield: 91 mg (44%), mp>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₁₆ H ₇₂ N ₁₆ O ₄ Ni
Hesaplanan	: C 76,86; H 4,00; N 12,36.
Ölçülen	: C 76.12; H 4.32; N 12.82.
IR (KBr tablet) ν_{max} / cm ⁻¹	: 3207, 3057, 2923, 1604, 1488, 1470, 1413 1236, 1164, 1093, 1061, 958, 876, 844, 765

$^1\text{H-NMR(DMSO)}$, (δ :ppm) : 8,55 (bs 6 H/ArH); 8,15 (bm 9 H/ArH); 8,0-7,7 (bm 11 H/ArH); 7,7-7,18 (bm 36 H/ArH); 6,95 (s 2 H/ArH); 6,55 (s 2 H/ArH); 6,5 (s 2 H/ArH)

$^{13}\text{C-NMR(DMSO)}$, (δ :ppm) : 168,481; 159,579; 149,212; 147,689; 135,536; 132,959; 132,784; 130,924; 129,665; 128,757; 120,027; 110,784

MS (ESI), (m/z) : Calculated: 1811,5 ; Found: 1812,6 [M+H] $^+$.

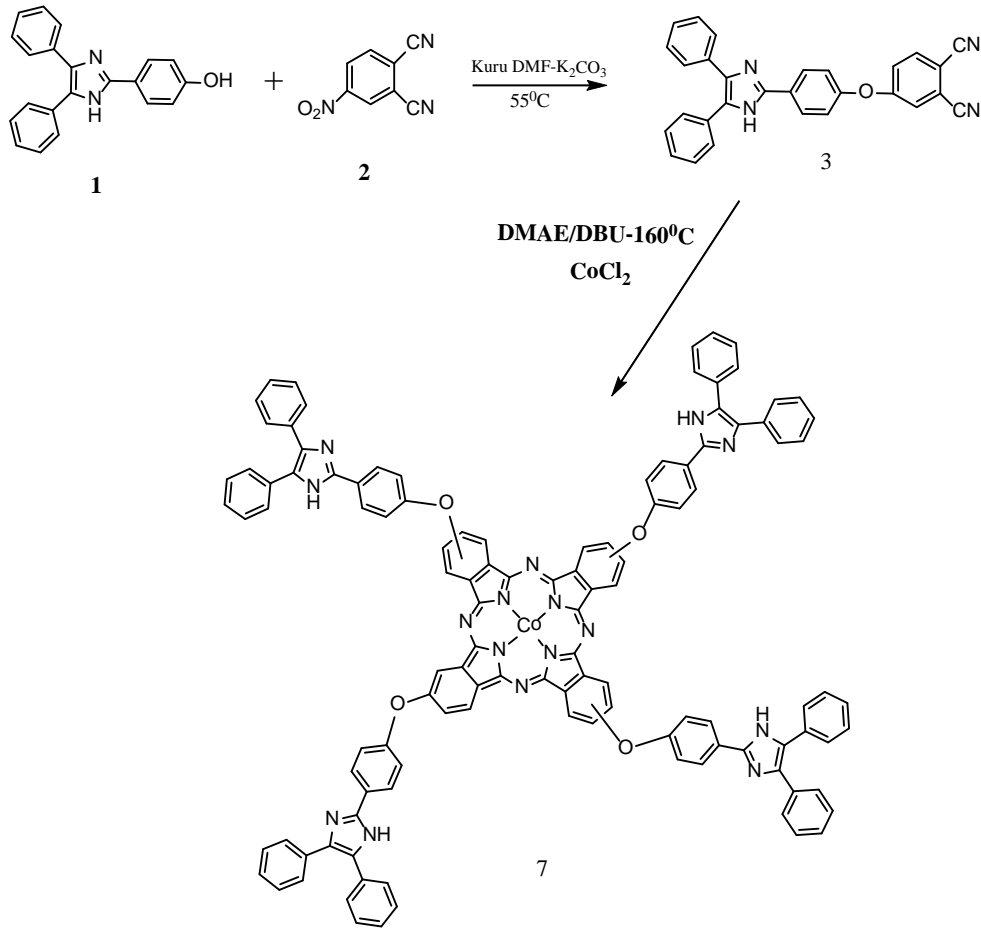
UV-vis (DMSO) λ_{max} /nm : 672 (4,73), 606 (4,02), 332 (4,28).
 [(10 $^{-5}$ ϵ , dm 3 mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)]



Şekil 34. NiPc (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.1.4.3.3. Kobalt (II) Ftalosiyaninin Sentezi (7)

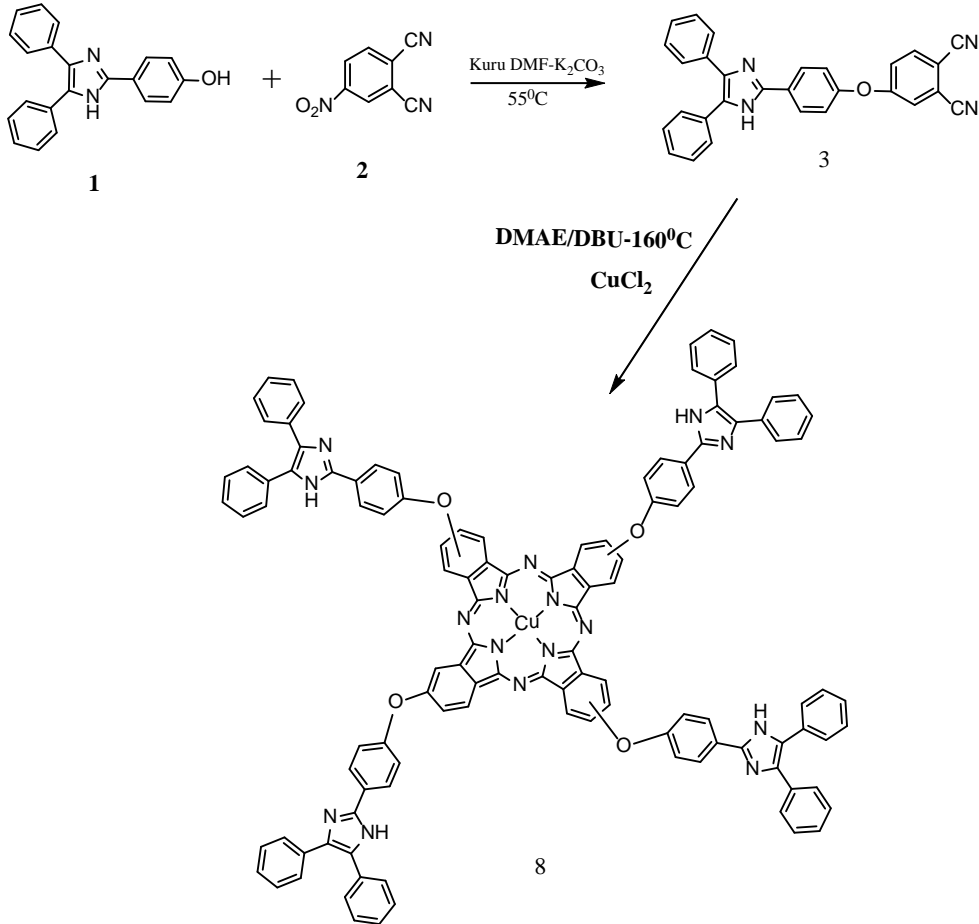
Kolon Kromatografisi	: Kloroform:metanol (100:5)
Verim / Erime Noktası °C	: Yield: 81 mg (40%), mp>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₁₆ H ₇₂ N ₁₆ O ₄ Co
Hesaplanan	: C 76,85; H 4,00; N 12,36.
Ölçülen	: C 77,01; H 3,87; N 12,01.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3202, 3048,2922, 1603, 1486, 1468,1403, 1233, 1163, 1091, 1051 950, 869, 832, 765
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1812,5 ; Bulunan: 1813,5 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm	: 676 (4,83); 608 (4,06); 352 (4,42).
[(10 ⁻⁵ ε, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 35. CoPc (7) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.1.4.3.4. Bakır (II) Ftalosiyaninin Sentezi (8)

Kolon Kromatografisi	: Kloroform:metanol (100:3)
Verim / Erime Noktası °C	: Yield: 90 mg (44%), mp>300
Elementel Analiz	: C ₁₁₆ H ₇₂ N ₁₆ O ₄ Cu
Hesaplanan	: C 76,36; H 4,05; N 11,57.
Ölçülen	: C 76,01; H 3,91; N 12,12.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3204, 3057,2923, 1602, 1474, 1449, 1405, 1235, 1165, 1095, 1053, 950, 874, 834, 769
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1815,5 ; Bulunan: 1816,5 [M+H] ⁺ .; 1880.3 [M+ACN+Na] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ε, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	: 676 (4,80); 608 (4,12); 342 (4,45).



Şekil 36. CuPc (8) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.2. Hesaplamalı Kimya Çalışmaları

Bütün hesaplamalı kimya çalışmaları (3) nolu bileşik üzerinde gaussian 03W [46] hesaplama programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçların görüntülenmesi için gaussview 3.0 arayüz programı kullanılmıştır [47]. (3) Nolu bileşik için başlangıç geometrisi yarı deneysel PM3 metodu kullanılarak oluşturulduktan sonra, DFT (Density Functional Theory) metodu kullanılarak, B3LYP hibrit fonksiyonu ve 6-31 G baz setinde geometrik optimizasyon yapıp, aynı hibrit fonksiyonda 6-311G (d,+) baz setinde optimizasyon tekrarlanmıştır [48, 49]. Elde edilen son geometride aynı baz setinde IR analizi yapılmış ve hiçbir hayali frekansın bulunmaması yapının global minimumda olduğunu göstermiştir. IR analizinde titreşim bantlarında gözlenen sistematik hata sebebiyle 0,9614 düzeltme faktörü [50] kullanılmıştır.

(3) Nolu bileşiğe ait optimize yapının bağ uzunluk ve açıları, bileşiğin X-ray analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarıyla karşılaştırılmıştır. Bileşiğin deneysel IR spektrumu ile teorik IR spektrumu karşılaştırılarak, titreşim bantlarına ait titreşim tipleri tanımlanmaya çalışılmıştır. Bileşiğin optimize geometrisine TD-DFT (Time Dependent Density Function Theory) metodu uygulanarak, B3LYP hibrit fonksiyonu ve aynı baz setinde temel düzeydeki, singlet uyarılmalar için elektronik absorpsiyon özellikleri hesaplanmıştır. Elde edilen teorik veriler (3) Nolu bileşiğe ait deneysel UV-Vis spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR

(3) Nolu bileşiğin sentezi baz olarak kuru K_2CO_3 ve çözücü olarak kuru DMF'nin kullanıldığı bir reaksiyonla gerçekleştirildi. Ürün aseton:etanol (3,5:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek X-ray tek Kristal analizine uygun renksiz iğne şekilli kristaller elde edildi. Yapılan teorik hesaplama ve tek kristal analizi sonucu elde edilen bazı geometrik parametrelerin karşılaştırması tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. (3) Nolu bileşiğe ait tek kristal ve teorik bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması

Bağ uzunluğu A	X-ray	Hesap.	Bağ Açısı (°)	X-ray	Hesap.
N3-H	0,859	1,008	H-N3-C8	125,4	124,0
N3-C8	1,371	1,383	N3-C8-C7	104,8	104,5
N3-C15	1,361	1,369	N3-C15-N4	110,4	110,2
N4-C7	1,393	1,375	N4-C7-C8	109,9	109,7
N4-C15	1,328	1,319	N4-C7-C6	118,8	120,1
O1-C22	1,360	1,363	O1-C22-C27	115,5	115,5
O1-C19	1,401	1,395	O1-C19-C18	119,9	118,9
C8-C7	1,383	1,393	C7-C8-C9	134,5	134,8
C8-C9	1,470	1,468	C8-C7-C6	131,3	130,2
C7-C6	1,471	1,473	C7-C6-C5	121,4	122,2
C29-C25	1,436	1,427	C8-C9-C14	119,7	120,4
C29-N2	1,143	1,155	N3-C15-C16	124,0	124,6
C14-C9	1,392	1,404	C15-C16-C21	119,7	118,8
C16-C15	1,452	1,462	C29-C25-C24	119,0	119,8
C16-C17	1,368	1,402	C27-C22-C23	120,0	120,2
C26-C27	1,373	1,393	C10-C11-C12	119,8	119,5
C26-C28	1,436	1,431	Dihedral Açısı (°)	X-ray	Teorik
C25-C24	1,389	1,399	C19-O1-C22-C27	-173,7	175,8
C17-C18	1,383	1,391	O1-C19-C20-C21	-176,5	-174,7
C10-C11	1,385	1,390	C10-C9-C8-N3	141,2	136,5
C22-C27	1,378	1,397	C21-C16-C15-N4	21,20	8,40
C18-C19	1,374	1,389	C9-C8-N3-C15	-177,7	-176,7
C13-C12	1,371	1,393	C14-C9-C8-C7	147,1	140,6
C28-N1	1,134	1,154	C9-C8-C7-C6	-6,10	-5,20

(3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik titreşim frekansları ve karşılık gelen titreşim modları tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik IR titreşim frekanslarının karşılaştırılması
(v: gerilme, β : düzlem içi eğilme, γ :düzlem dışı eğilme, ω : düzlem dışı sallanma)

Titreşim Modu	Deneysel cm ⁻¹	Teorik cm ⁻¹	Titreşim Şiddeti
v (N1-H2)		3506	36,7
v _{sym} C-H (C26-H) + (C47-H)		3090	0,8
v C-H (C24-H)		3089	1,0
v _{sym} C-H (C20-H)+ (C41-H)		3087	1,5
v C-H (C8-H), (C32-H), (C49-H), (C43-H), (C18-H)	3057	3064	39,9
v _{asym.} C-H (C20-H), (C41-H)		3063	12,5
v C-H (C34-H), (C45-H), (C37-H), (C39-H), (C30-H)	3049	3058	52,3
v C-H (C8-H), (C32-H), (C49-H), (C43-H), (C18-H)		3053	25,6
v C-H (C30-H), (C39-H), (C37-H), (C45-H), (C34-H)		3045	15,4
v C-H (C16-H), (C28-H)		3044	25,8
v C51≡N52 (meta)		2251	21,3
v C7≡N22 (para)	2231	2244	84,3
v C=C (C26-C47), (C11-C24) + v C13=N3 (imidazol)	1595	1574	374,2
C=C str. (C11-C12),(C23-C26),(C6-C5) + v C=N str. (imidazol) + β (N1-H2)	1563	1531	154,6
v C=C (C36-C41), (C16-C10), (C6-C5)	1542	1503	219,9
v C=C str. (C11-C12) + β C-H (C8-H9), (C32-H33), (C49-H50), (C43-H44), (C20-H21), (C41-H42), (C16-H17), (C28-H29), (C24-H25), (C26-H27), (C27-H48)	1482	1462	827,0
Ar v C=C (C24-C11) + β C-H (C26-H27)	1423	1393	190,0
v C-O (O4-C23) + β C-H (C24-H25) ,(C26-H27) , (C47-H48)	1288	1259	669,2
β C-H (C24-H25), (C47-H48) + v C-O (C23-O4)	1250	1224	1353,8
β C-H (C24-H25), (C47-H48) + v C-O. (C36-O4) + Fenil halkası esneme + v (C6-N3) + β C-H (C34-H35), (C45-H46), (C37-H38), (C39-H40), (C18-H19), (C43-H44), (C37-H38)	1213	1185	767,7
β C-H (C16-H17), (C28-H29), (C20-H21), (C41-H42),(C24-H25), (C26-H27), (C47-H48) +	1173	1149	161,6
β C-H (C16-H17), (C28-H29), (C20-H21), (C41-H42), (C30-H31), (C37-H38) (C45-H46) (C32-H33) + β (N1-H2)	1087	1070	60,0
β C-H (C8-H9), (C32-H33), (C49-H50), (C43-H44), (C18-H19), (C30-H31) (C37-H38) (C45-H46) + β (N1-H2)	1071	1058	11,6
Ar C-C-C düzlem içi eğilme	1017	992	51,8
γ C-H (C24-H25), (C26-H27), (C47-H48) + Halka esneme	953	934	195,4

Tablo 2'nin devamı

γ C-H (C20-H21), (C16-H17), (C41-H42), (C28-H29)	857	835	180,0
γ C-H (C24-H25), (C26-H27), (C47-H48)	833	814	138,6
γ C-H (C8-H9), (C33-H34), (C50-H51), (C43-H44), (C39-H40), (C37-H38), (C45-H46)	767	747	267,3
ω (C14-C8) fenil	696	681	255,3
ω (C13-C30) fenil		678	264,2

(3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik elektronik absorpsiyon özellikleri incelendi. Deneysel çalışmada çözücü olarak asetonitril kullanılırken, teorik çalışma vakum ortamında tek bir molekül için yapıldı. Sonuçlar tablo 3'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Ayrıca bileşiğin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ve kütle analizleri de yapılmış ve tablo 4'te listelenmiştir.

Tablo 3. (3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik elektronik geçişlerinin karşılaştırılması ve herbir geçiş için orbital katkıları

Deneysel Geçişler		Teorik Geçişler		
Dalgaboyu (nm)	$\log \epsilon$	Dalgaboyu (nm)	Osilatör gücü	Elektronik geçişler ve orbital katkıları
224 nm	4,25	220,2 (5,63 ev)	0,1867	H-3 \rightarrow L+3 (21%) H-5 \rightarrow L+3 (17%) H-8 \rightarrow L (10%) H-7 \rightarrow L+1 (7%)
		220,8 (5,62 ev)	0,1651	H-6 \rightarrow L+1 (17%) H-6 \rightarrow L+2 (12%) H-3 \rightarrow L+4 (12%) H-5 \rightarrow L+1 (10%) H-7 \rightarrow L+2 (9%) H-8 \rightarrow L (8%)
264 nm	3,83	232,0 (5,35 ev)	0,1190	H-6 \rightarrow L (39%) H-8 \rightarrow L (14%) H-3 \rightarrow L+2 (14%) H-3 \rightarrow L+1 (11%)
		247,2 (5,02 ev)	0,1341	H-2 \rightarrow L+2 (42%) H-2 \rightarrow L+1 (19%) H \rightarrow L+8 (13%) H-1 \rightarrow L+2 (8%)
		253,4 (4,90 ev)	0,2469	H-1 \rightarrow L+2 (62%) H-1 \rightarrow L+1 (14%)
309 nm	4,08	303,8 (4,08 ev)	0,36	H \rightarrow L+3 (90%)
		326,7 (3,80 ev)	0,48	H \rightarrow L+2 (86%)
		332,3 (3,74 ev)	0,43	H \rightarrow L+1 (93%)
		407,5 (3,05ev)	0,0252	H \rightarrow L (99%)

Tablo 4. (3) Nolu bileşiğin ^1H NMR ^{13}C NMR ve MS - MS/MS spektral değerleri

Analiz	Veriler
^1H NMR (DMSO d6)	12,75 (s, 1H, NH-im), 8,19-8,10 (t, 3H, Ar-H), 7,88 (s, 1H, Ar-H), 7,48-7,27 (m, 13H, Ar-H)
^{13}C NMR (DMSO d6)	161,48; 154,52; 145,43; 137,86; 137,05; 137,74; 131,67; 129,41; 129,10; 128,963; 128,53; 128,08; 127,76; 123,70; 123,04; 121,21; 117,45; 116,63; 116,11; 109,12
MS; MS/MS (Metanol/1 ppm)	439 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 295, 284,2; 194; 167; 152; 134,1; 116

(4-8) Nolu ftalosiyenin türevlerinin sentezi, ilgili ftalonitril türevinden çıkılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin sentezinde çözücü olarak N,N-dimetil aminoetanol, katalizör olarak 1.8-diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (DBU) kullanıldı. Reaksiyon süresi 24 saat ve reaksiyon sıcaklığı 160°C olarak ayarlandı. Bütün reaksiyonlar schlenk sisteminde azot atmosferinde gerçekleştirildi. Ürünler kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elde edilen maddeleri yapıları IR, UV, NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. İlgili bileşiklerin IR, UV, NMR ve kütle spektroskopisi değerleri tablo 5-8'de verilmiştir.

Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin IR titreşim frekansları (ν :Gerilme titreşimi, β :düzlem içi eğilme titreşimi, γ : düzlem dışı eğilme titreşimi)

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C}),\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O})$	$\beta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	$\gamma_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$
(4)	3285	3049	1603, 1486, 1469, 1448	1231 1166	1091, 1010	929, 873, 853, 763
(5)	3222	3057	1603, 1488, 1469, 1450	1234, 1169	1092, 1045	945, 888, 841, 765
(6)	3207	3057	1604, 1488, 1470, 1413	1236, 1164	1093, 1061	958, 876, 844, 765
(7)	3202	3048	1603, 1486 1468,1403	1233, 1163	1091, 1051	950, 869, 832, 765
(8)	3204	3057	1602, 1474, 1449, 1405	1235, 1165	1095, 1053	950, 874, 834, 769

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin DMSO içindeki UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{\max} (log ϵ)				
(4)	698 (4,72)	664 (4,68)	642 (4,26)	598 (4,01)	342 (4,47)
(5)	---	680 (4,92)	612 (4,12)	---	357 (4,49)
(6)	---	672 (4,73)	606 (4,02)	---	332 (4,28)
(7)	---	676 (4,83)	608 (4,06)	---	352 (4,42)
(8)	---	676 (4,80)	608 (4,12)	---	342 (4,45)

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δ (ppm) kimyasal kayma değerleri
(4)	11,19 (bs,4H, -NH), 8,20-7,85 (m, 20H, Ar-H), 7,68 (s, 12 H/Ar-H), 7,60-7,01 (m, 36 H/Ar-H).
(5)	12,71 (bs,4H, -NH), 8,86 (bs, 6H, Ar-H), 8,74-8,42 (m, 8H/Ar-H), 8,33 (bs, 7H/Ar-H), 7,68-7,67 (d 12 H/Ar-H), 7,53 (m 17 H/Ar-H), 7,38-7,34 (m, 18H/Ar-H).
(6)	8,55 (bs 6 H/ArH); 8,15 (bm 9 H/ArH); 8,0-7,7 (bm 11 H/ArH); 7,7-7,18 (bm 36 H/ArH); 6,95 (s 2 H/ArH); 6,55 (s 2 H/ArH); 6,5 (s 2 H/ArH)

Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δ (ppm) kimyasal kayma değerleri
(4)	167,774; 160,086; 159,618; 148,753; 140,083; 135,325; 133,568; 132,353; 129,366; 121,083; 110,784
(5)	170,468; 169,786; 167,686; 151,930; 151,549; 139,923; 138,781; 133,612; 133,290 - 132,294; 130,303; 129,380; 129,058; 128,121; 127,609; 126,188; 125,105; 124,651; 123,772; 120,111; 108,075
(6)	168,481; 159,579; 149,212; 147,689; 135,536; 132,959; 132,784; 130,924; 129,665; 128,757; 120,027; 110,784

Tablo 9. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
(4)	1754,61	1755,1 [M+H] ⁺	%30
(5)	1817,53	1818,6 [M+H] ⁺	%55
(6)	1811,54	1812,6 [M+H] ⁺	%44
(7)	1812,54	1813,5 [M+H] ⁺ .	%40
(8)	1815,53	1816,5 [M+H] ⁺ . 1880,3 [M+ACN+Na] ⁺ .	%44

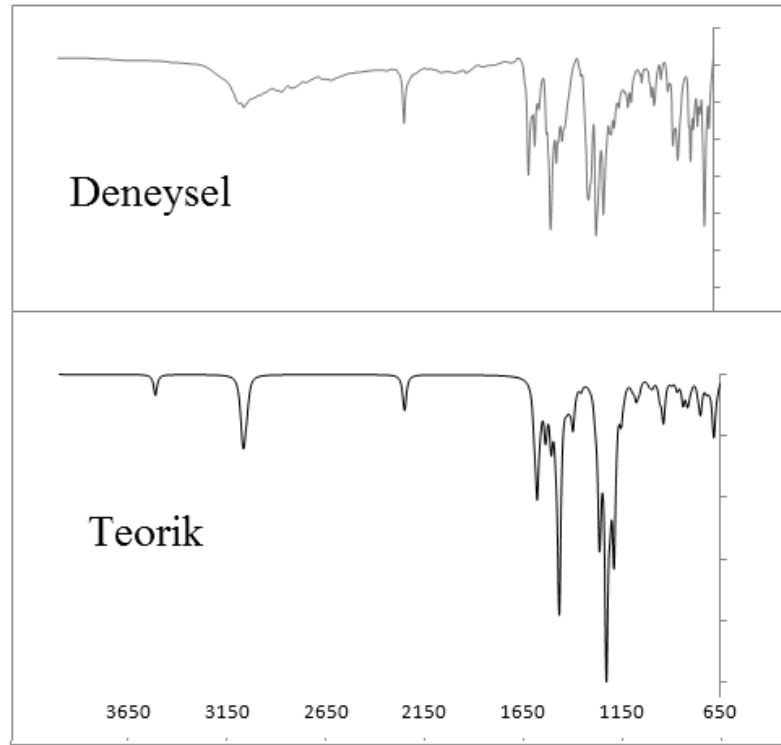
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

(3) Nolu orijinal başlangıç bileşiği, kuru DMF ortamında baz olarak potasyum karbonatın kullanıldığı bir reaksiyonla 55°C’de 5 günlük reaksiyon sonunda sentezlendi. Bileşiğin yapısı aydınlatılırken hesaplamalı kimya kullanılarak elde edilen deneysel veriler yorumlandı. Bileşiğinin tek kristal analizinden elde edilen geometrik parametreler, teorik hesaplamalar ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında özellikle bağ uzunlukları ve bağ açıları bakımından oldukça tutarlı sonuçlar elde edildiği görüldü. Bileşiğin tek kristaline ait ORTEB diagramı ve kristal istiflenmesi Ek Şekil 1 ve Ek Şekil 2’de görülmektedir. İmidazol halkasının 1-pozisyonunda bulunan N1-H2 bağ uzunluğundaki deneysel ve teorik değer arasında göze çarpan sapmanın muhtemel sebebi geometrik optimizasyon hesaplamalarının tek bir molekül için vakum ortamında tasarlanıyor olmasıdır. Öte yandan kristalin istiflenme biçimi, moleküller arası etkileşimler ve özellikle de imidazol molekülleri arası olduğu bilinen hidrojen bağları, teorik ve deneysel verilerin belli noktalarda farklılaşmasına sebep olmaktadır. Teorik ve deneysel dihedral açılar arasındaki farklılıklar da bu bağlamda değerlendirildi.

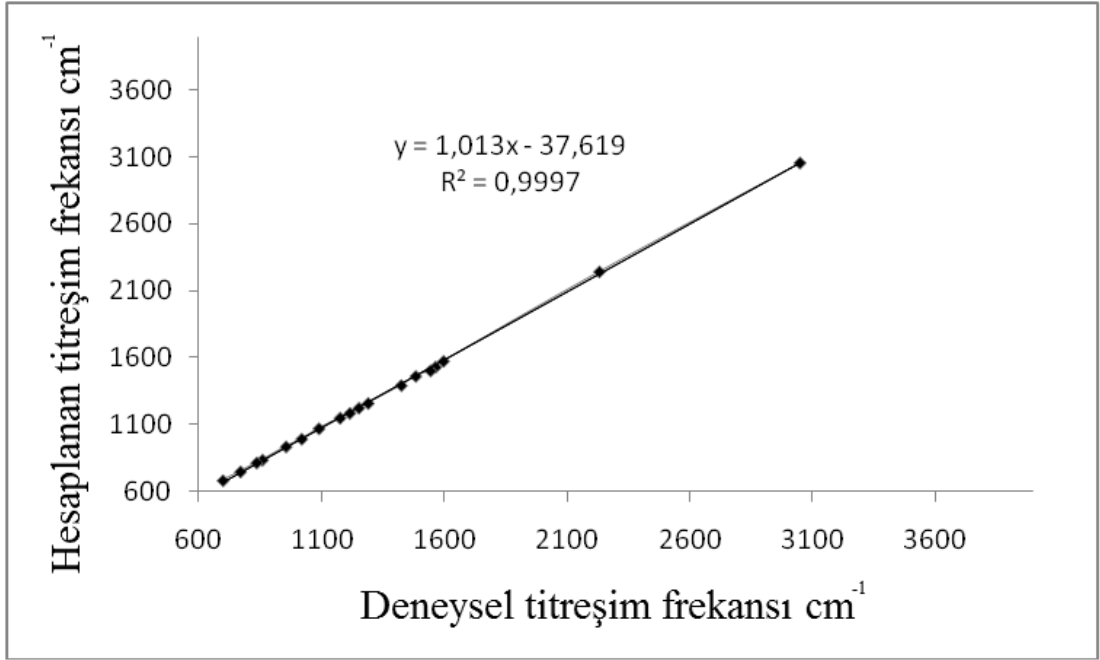
(3) Nolu bileşiğin deneysel IR spektrumunda (Ek Şekil 3) elde edilen veriler imidazol halkası üzerinde bulunan N1-H2 azot gerilme titreşimindeki belirgin sapma dışında teorik IR spektrumu ile oldukça uyumludur. Deneysel ve teorik IR spektrumları ve titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafiği şekil 37 ve şekil 38’de gösterilmiştir. Deneysel ve teorik IR spektrumlarına ait korelasyon grafiği hazırlanırken imidazol grubuna ait N – H gerilme titreşim frekansı ihmal edildi. Teorik hesaplamalarda 3506 cm⁻¹’de gözlenen imidazol N-H gerilme titreşimi deneysel olarak bu bölgede gözlenemedi. N-H gerilme titreşimleri genel olarak 3400-3200 cm⁻¹’de beklenmesine rağmen deneysel IR spektrumunda söz konusu bölgede pik gözlemlenemedi. Bu farklılığın sebebinin imidazol halkaları boyunca polimerik bir yapıyı andıran moleküller arası güçlü hidrojen bağı olduğu düşünülebilir. İmidazol halkaları arasında oluşan hidrojen bağları imidazol N-H gerilme titreşimini 3050 civarındaki aromatik C-H gerilme titreşimi bölgesine kaydırmaktadır [51, 52].

Hem deneysel hem de teorik IR spektrumlarında sırasıyla 2231 ve 2244 cm⁻¹’de orta şiddette keskin bir titreşim bandı olarak C≡N gerilme titreşimi gözlemlendi [53]. Aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri özellikle aromatik halka sayısının ve konjugasyonun

yüksek olduğu sistemlerde birbirinden ayrılması oldukça zor titreşim bantlarıdır. Bu tip C=C ve C=N gerilme titreşimleri çoğu zaman aynı bölgede birlikte gözlenirler [52-55]. Yapılan teorik çalışmada da bu titreşim bantları bir arada tek bir bant üzerinde gözlemlendi. Teorik olarak $1462 - 1058 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen C-H düzlem içi eğilme titreşimlerinin ve C-O gerilme titreşimlerinin deneysel olarak $1482-1062 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunabileceği önerildi. Özellikle keskin ve uzun bir pik olarak deneysel 1224 cm^{-1} ve teorik 1250 cm^{-1} de gözlenen C-O gerilme titreşiminin genel olarak beklendiği bölgede gözlemlenmesi teorik ve deneysel verilerin uyumunu göstermektedir. 900 cm^{-1} 'in altında ilgili konunun kapsamı dışında olduğundan ayrıca irdelenmeyen birçok titreşim modu bulunmaktadır. Yapıdaki yoğun aromatik halka nedeniyle $953 - 767 \text{ cm}^{-1}$ 'de deneysel ve $934 - 734 \text{ cm}^{-1}$ 'de teorik, aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşim bantları gözlemlendi [52-56].

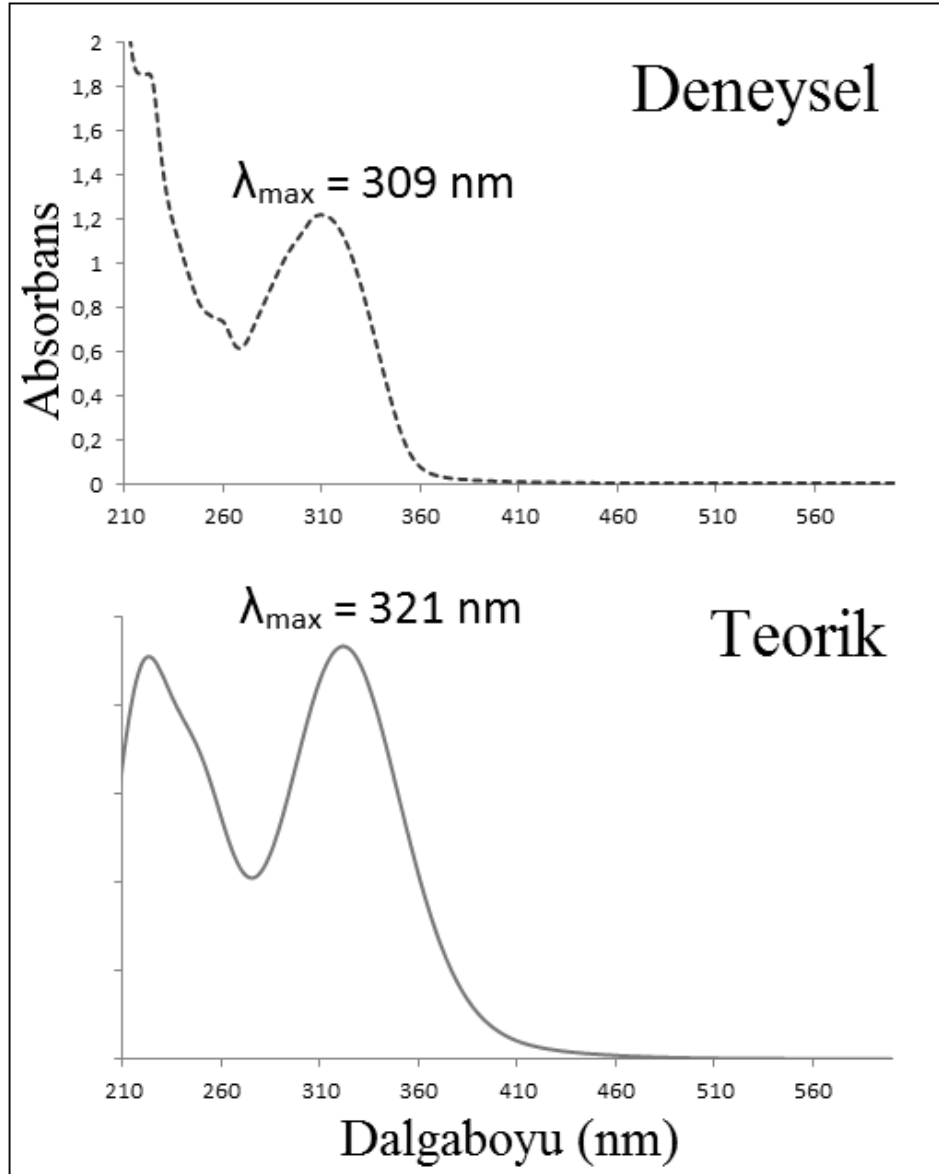


Şekil 37. (3) Nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik IR spektrumları



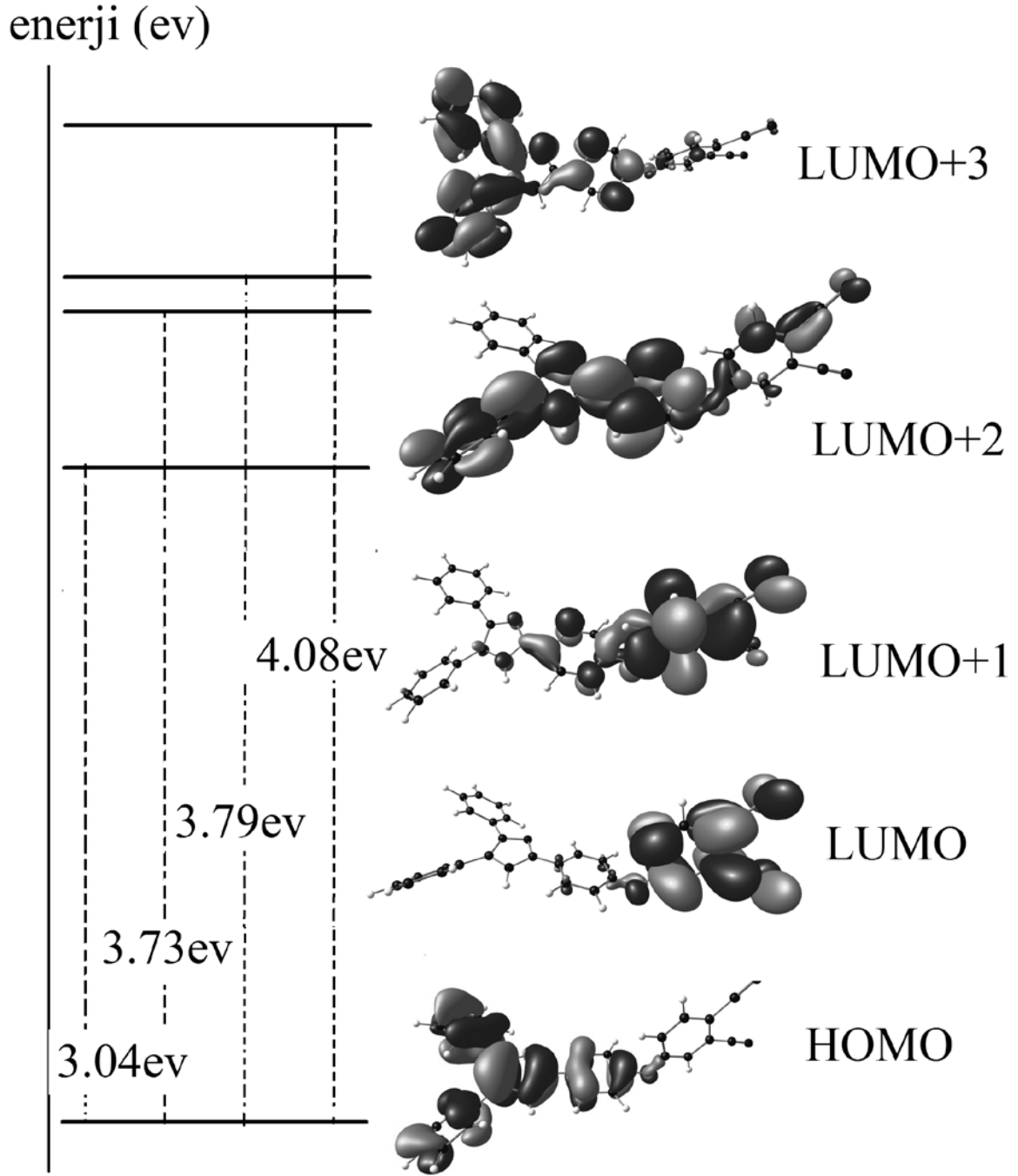
Şekil 38. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki ilişki

(3) Nolu bileşiğin elektronik absorpsiyon özellikleri deneysel olarak DMSO’da UV-Vis. spektrofotometresinde, teorik olarak ise TD-DFT metodu B3LYP hibrit fonksiyonu ile 6-311G(d,+) baz setinde hesaplandı. Teorik çalışmada çözücü olarak DMSO seçilmiş ve çözücü etkisi için PCM (Polarized Continuum Model) kullanıldı. Deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları birbirine oldukça benzemektedir. Bu spektrumlar karşılaştırmalı olarak şekil 39’da gösterilmiştir [54].



Şekil 39. (3) Nolu bileşiğin deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları

Deneysel olarak 309 nm’de geniş bir bant şeklinde gözlenen geçiş, teorik olarak 310,6 – 342,8 – 346,0 – 400,2 nm’de hesaplanan çeşitli geçişlerden. ($H \rightarrow L+1$, $H \rightarrow L+2$, $H \rightarrow L+3$) oluşan yayvan bir bant olarak ortaya çıkar ve bu bantın maksimum absorbansı 321 nm’de gözlenir. Deneysel UV-Vis spektrumu ile teorik hesaplamalardan elde edilen UV-Vis spektrumu arasındaki farklılığın en önde gelen sebebi, teorik hesaplamada tek bir molekül için hesaplama yapılırken, deneysel şartlarda moleküller arası etkileşimlerin de söz konusu olmasıdır. (3) Nolu bileşiğe ait bazı orbital geçişleri şekil 40’da gösterilmiştir.



Şekil 40. (3) Nolu bileşiğe ait bazı önemli elektronik geçişler ve moleküler orbital gösterimleri

Ek Şekil 4’de görüldüğü gibi imidazol N1-H2 protonu haricinde yapının tamamının aromatik protonlardan oluşmuş olması $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun yorumlanmasında mukayese yapılmasını önlemektedir. Yapının karakteristik özelliklerinden olan imidazol halkası üzerinde bulunan NH protonu beklendiği gibi 12,75’de keskin ve kısa bir singlet vermiştir. Bileşiğe ait aromatik protonlar 8,19-8,10 (t, 3H, Ar-H), 7,88 (s, 1H, Ar-H), 7,48-

7,27 (m, 13H, Ar-H) ppm'de gözlemlendi. (3) Nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR (Ek Şekil 5) ve APT (Ek Şekil 6,7) spektrumları da sentezlenen bileşiğin önerilen yapıda olduğunu göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda 161,48; 154,52; 145,43; 137,86; 137,05; 137,74; 131,67; 129,41; 129,10; 128,963; 128,53; 128,08; 127,76; 123,70; 123,04; 121,21; 117,45; 116,63; 116,11; 109,12 ppm'de gözlemlendi. APT spektrumunda yapıya ait kuarterner karbonlar 161,48; 154,52; 145,43; 137,86; 137,74; 131,67; 128,08; 117,45; 116,63; 116,11; 109,12 ppm'de görüldü. Gaussian 03W hesaplamalı kimya programı kullanılarak yapının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Hartree Fock metodu ve 631-G++(2d,p) baz setinde hesaplandı. Elde edilen teorik veriler deneysel verilerle karşılaştırılarak değerlendirildiğinde 109,115'te gözlenen pikin 25 numaralı karbona (Ek Şekil 1), 116,11 ve 116,63 ppm'de gözlenen piklerin sırasıyla ftalonitril grubu üzerinde bulunan 28 ve 29 numaralı karbonlara ait olduğu görüldü. Yapının kütle spektrumunda $m/z = 439$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki gözlenmiştir. Bileşiğin MS-MS spektrumu Ek Şekil 8'de gösterilmiştir.

(5-8) Nolu ftalosiyanın türevleri ilgili ftalonitril türevinden çıkılarak sentezlendi. Bileşiklerin sentezinde çözücü olarak N,N-dimetil aminoetanol, katalizör olarak 1,8-diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (DBU) kullanıldı. Reaksiyon süresi 24 saat ve reaksiyon sıcaklığı 160°C olarak ayarlandı. Bütün reaksiyonlar şilenk sisteminde azot atmosferinde gerçekleştirildi. Ürünler kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elde edilen maddelerin yapıları IR, UV, NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları Ek Şekil 9-13'te görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (3) IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait titreşim bandı sentezlenen ftalosiyanınların IR spektrumlarında kaybolduğu görüldü. Metalsiz ftalosiyanınin IR spektrumunda (Ek Şekil 9) 3285 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandı ftalosiyanınin molekülünün halka içi protonlara ait N-H gerilme titreşimleri (ν) olarak yorumlanabilir. Sentezi gerçekleştirilen metalli ftalosiyanınin bileşiklerinin IR spektrumlarında imidazol gruplarına ait N – H gerilme titreşimleri $3222 - 3202\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Metalsiz ftalosiyanınin IR spektrumunda 3258 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, halka merkezinde bulunan azot atomlarına ait N – H gerilme titreşimi (ν) olarak yorumlandı. Öte yandan imidazol halkasına ait N-H gerilme titreşim (ν) bandı da aynı bölgede gözlenebileceğinden söz konusu titreşim bantlarının karakterizasyonu hakkında kesin bir yoruma gidilemedi. (4) bileşiğinin IR spektrumunda 3049 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandı aromatik halkalar üzerinde bulunan C – H gerilme titreşimlerine aittir. $1603, 1486, 1469, 1421\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bantları C=C ve C=N gerilme

titreşimlerine (ν) aittir. 1231 ve 1166 cm^{-1} 'de gözlenen keskin titreşim bantları C – O gerilme titreşimlerine aittir. Aromatik C-H düzlem içi (β) ve düzlem dışı (γ) eğilme titreşimleri sırasıyla 1091, 1010 ve 929, 873, 853, 763 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Sentezi gerçekleştirilen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (5-8) IR spektrumlarında (Ek Şekil 10-13) sırasıyla 3222, 3207, 3202 ve 3204 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları ftalosiyanın molekülünün periferik pozisyonda bulunan imidazol gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri olarak yorumlandı. Sırasıyla 3053, 3057, 3057, 3048 ve 3057 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları aromatik halkaya ait C-H gerilme (ν) titreşimleridir. (5) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 9) 1603, 1488, 1469 ve 1450 cm^{-1} 'de gözlenen keskin titreşim bantları C=C ve C=N gerilme titreşimlerine (ν), 1234 ve 1169 cm^{-1} gözlenen titreşim bantları da C-O gerilme titreşimlerine (ν) aittir. Aromatik C-H düzlem içi (β) ve düzlem dışı (γ) eğilme titreşimleri sırasıyla 1092, 1045 ve 945, 888, 841, 765 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (6) numaralı nikel ftalosiyanın bileşiğinin (Ek Şekil 11) IR spektrumunda 1604, 1488, 1470 ve 1413 cm^{-1} 'de gözlenen keskin titreşim bantlarının C=C ve C=N gerilme titreşimlerine (ν) ait olduğu 1236 ve 1164 cm^{-1} gözlenen titreşim bantlarının da C-O gerilme titreşimlerine (ν) aittir. Aromatik C-H düzlem içi (β) ve düzlem dışı (γ) eğilme titreşimleri sırasıyla 1093, 1061 ve 958, 876, 844, 765 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (7) numaralı kobalt ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 12) 1603, 1486, 1468 ve 1403 cm^{-1} 'de gözlenen keskin titreşim bantları C=C ve C=N gerilme titreşimlerine (ν), 1233 ve 1163 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları da C-O gerilme titreşimlerine (ν) aittir. Aromatik C-H düzlem içi (β) ve düzlem dışı (γ) eğilme titreşimleri sırasıyla 1091, 1051 ve 950, 869, 832, 765 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (8) Numaralı nikel ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 13) 1602, 1474, 1449 ve 1405 cm^{-1} 'de gözlenen keskin titreşim bantları C=C ve C=N gerilme titreşimlerine (ν) aittir. 1235 ve 1165 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları da C-O gerilme titreşimlerine (ν) aittir. Aromatik C-H düzlem içi (β) ve düzlem dışı (γ) eğilme titreşimleri sırasıyla 1095, 1053 ve 950, 874, 834, 769 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinden metallsiz, çinko ve nikelli ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınırken, (Ek Şekil 14-17), bakır ve kobalt ftalosiyanınların paramanyetik olmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamadı [57]. Metallsiz ftalosiyanınlerde halka içinde bulunan protonlara ait pikler agregasyon sebebiyle gözlenemedi [58]. Bileşiklerin alifatik yapı içermemesi sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapının aydınlatılmasında faydalı olabilecek alifatik-aromatik integrasyon oranı

kullanılmadı. Bu sebeple $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının daha iyi anlaşılabilmesi için ACD LAB 10 programı kullanıldı. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları simüle edilerek deneysel spektrumla karşılaştırıldı (Ek Şekil 16).

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanınin (4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 14) yapının tamamının aromatik protonlar içermesi sebebiyle alifatik proton gözlenmedi. İmidazol grubuna ait N –H piki 11,19 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlemlendi. Yapıya ait aromatik protonlar ise 8,20-7,85 (m, 20H, Ar-H), 7,68 (s, 12 H/Ar-H), 7,60-7,01 (m, 36 H/Ar-H) ppm'de gözlemlendi. Çinko ftalosiyanınin bileşiğinin (5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 15, Ek Şekil 16) imidazol grubuna ait N-H protonunun kimyasal kayma değeri 12,71 (bs,4H, -NH) ppm'dir. Yapıda bulunan aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8,86 (bs, 6H, Ar-H), 8,74-8,42 (m, 8H/Ar-H), 8,33 (bs, 7H/Ar-H), 7,68-7,67 (d 12 H/Ar-H), 7,53 (m 17 H/Ar-H), 7,38-7,34 (m, 18H/Ar-H) ppm'de gözlemlendi. Nikel ftalosiyanınin bileşiğinin (6) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 17) imidazol grubuna ait N-H protonunun kimyasal kayma değeri bileşiğin DMSO içindeki çözünürlüğünün düşük olması ve agregasyon sebebiyle gözlemlenemedi. Yapıda bulunan aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8,55 (bs 6 H/ArH); 8,15 (bm 9 H/ArH); 8,0-7,7 (bm 11 H/ArH); 7,7-7,18 (bm 36 H/ArH); 6,95 (s 2 H/ArH); 6,55 (s 2 H/ArH); 6,5 (s 2 H/ArH) ppm'de gözlemlendi.

Sentezlenen ftalosiyanınin bileşiklerinden metallsiz, çinko ve nikelli ftalosiyanıninlerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alındı (Ek Şekil 18-21), bakır ve kobalt ftalosiyanıninlerin paramanyetik olmaları sebebiyle $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamadı [57]. (4) numaralı metallsiz ftalosiyanınin bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 18) kimyasal kayma değerleri; 167,774 – 160,086 – 159,618 – 148,753 – 140,083 – 135,325 – 133,568 – 132,353 – 129,366 – 121,083 – 110,784 ppm olan pikler gözlemlendi. (3) Nolu ftalonitril türevinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 116,114 ve 116,620 ppm'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait rezonansın kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. (5) numaralı çinko ftalosiyanınin bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 19,20) kimyasal kayma değerleri; 170,468; 169,786 – 167,686 – 151,930 – 151,549 – 139,923 – 138,781 – 133,612 – 133,290 - 132,29 – 130,303 – 129,380 – 129,058 – 128,121 – 127,609 – 126,188 – 125,105 – 124,651 – 123,772 – 120,111 – 108,075 ppm olan pikler gözlemlendi. (3) Nolu ftalonitril türevinin ^{13}C NMR spektrumunda 116,114 ve 116,620 ppm'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait rezonansın kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. (6) Numaralı nikel ftalosiyanınin bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 21) kimyasal kayma değerleri; 168,481 –

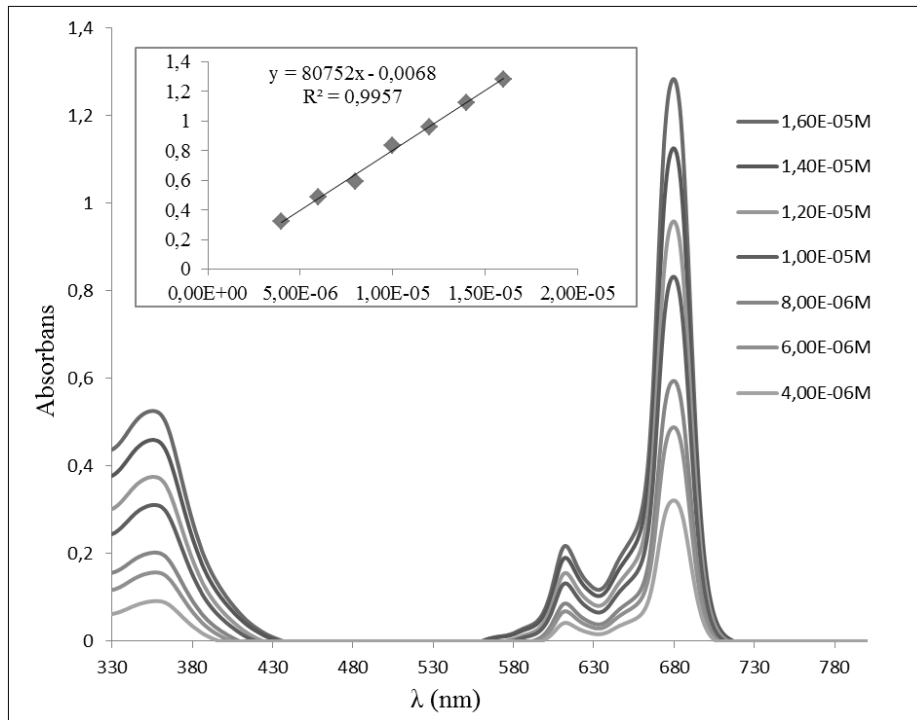
159,579 – 149,212 – 147,689 – 135,536 – 132,959 – 132,784 – 130,924 – 129,665 – 128,757 – 120,027 – 110,784 ppm olan pikler gözlemlendi. (3) Nolu ftalonitril türevinin ^{13}C NMR spektrumunda 116,114 ve 116,620 ppm'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait rezonansın kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir.

Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek yüksek molekül ağırlıkları gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanır. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle fragment analizi yapılarak sonuca gidilmesi de oldukça zordur. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinden Zn, Ni, Co ve metalsiz ftalosiyanınin (4-7) kütle spektrumlarında sırasıyla 1818,6, 1812,6, 1813,5 ve 1755,1'te gözlenen $[\text{M}+\text{H}]^+$ pikleri kapalı molekül formülünden üretilen kütle-izotop simülasyonuna yaklaşık olarak uygundur (Ek Şekil 22-29). Bakır ftalosiyaninde (8) ise hem $[\text{M}+\text{H}]^+$ hem de $[\text{M}+\text{ACN}+\text{Na}]^+$ olarak 1816,5 ve 1880,3'te gözlenen kütle pikleri bileşiğin kapalı formülünden elde edilen simülasyonla uyumludur (Ek Şekil 30,31).

Sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin (3-8) UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında DMSO'da kaydedilmiştir. (4) Nolu metalsiz ftalosiyanınin UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 32) 698 ve 664 nm'de keskin bir şekilde yarılmış bir bant ve bu bantın yanında omuz şeklinde 642 ve 598 nm'de gözlenen bantlar metalsiz ftalosiyanınlerin karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. Q bandı olarak tanımlanan ve 698 ve 664 nm'de gözlenen absorpsiyon bantları, HOMO \rightarrow LUMO ve HOMO \rightarrow LUMO+1 geçişlerine aittir. Bu durum molekülümüzün D_{2h} simetrisinde olduğunu gösterir. Q bandı yanında 642 ve 598 nm'de gözlenen düşük şiddetli ve omuz şeklindeki absorpsiyon bantları dimerik ftalosiyanın moleküllerine ait agregasyon bantlarıdır. Bileşiğe ait UV-vis spektrumunda 342 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı, B bandı olarak adlandırılır ve daha düşük enerjili dolu molekül orbitallerinden LUMO orbitallerine geçişlerle ortaya çıkmaktadır [59, 60]. (5) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 33) 680 nm'de keskin bir bant, 612 nm'de bir omuz ve 357 nm'de yayvan bir bant gözlemlendi. 680 nm'de gözlenen keskin ve şiddetli bant, bileşiğin HOMO \rightarrow LUMO geçişine ait Q bandı, 357 nm gözlenen bant ise daha düşük enerjili dolu orbitallerden LUMO orbitaline geçişle meydana gelen ve B bandı olarak tanımlandı. Çinko ftalosiyanınin UV-Vis spektrumunda dimerik yapıya ait agregasyon bandı, Q bandı yanında bir omuz şeklinde gözlemlendi. absorpsiyon bandı,. Ni, Cu ve Co ftalosiyanınlerin (6-8) UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 34-36) sırasıyla 672, 676, 676 da gözlenen pikler Q bandına ait iken 606, 608 ve 608 nm de Q

bandı yanında gözlenen omuzlar ftalosiyanın dimerik formlarının agregasyonu dolayısı ile ortaya çıkan piklerdir. Sentezlenen metali ftalosiyanın dimerik agregasyon bantlarının Q bandına göre daha mavi bölgeye kayması bütün ftalosiyaninlerde çözeltilerde H tipi agregasyon olduğunu göstermektedir [61].

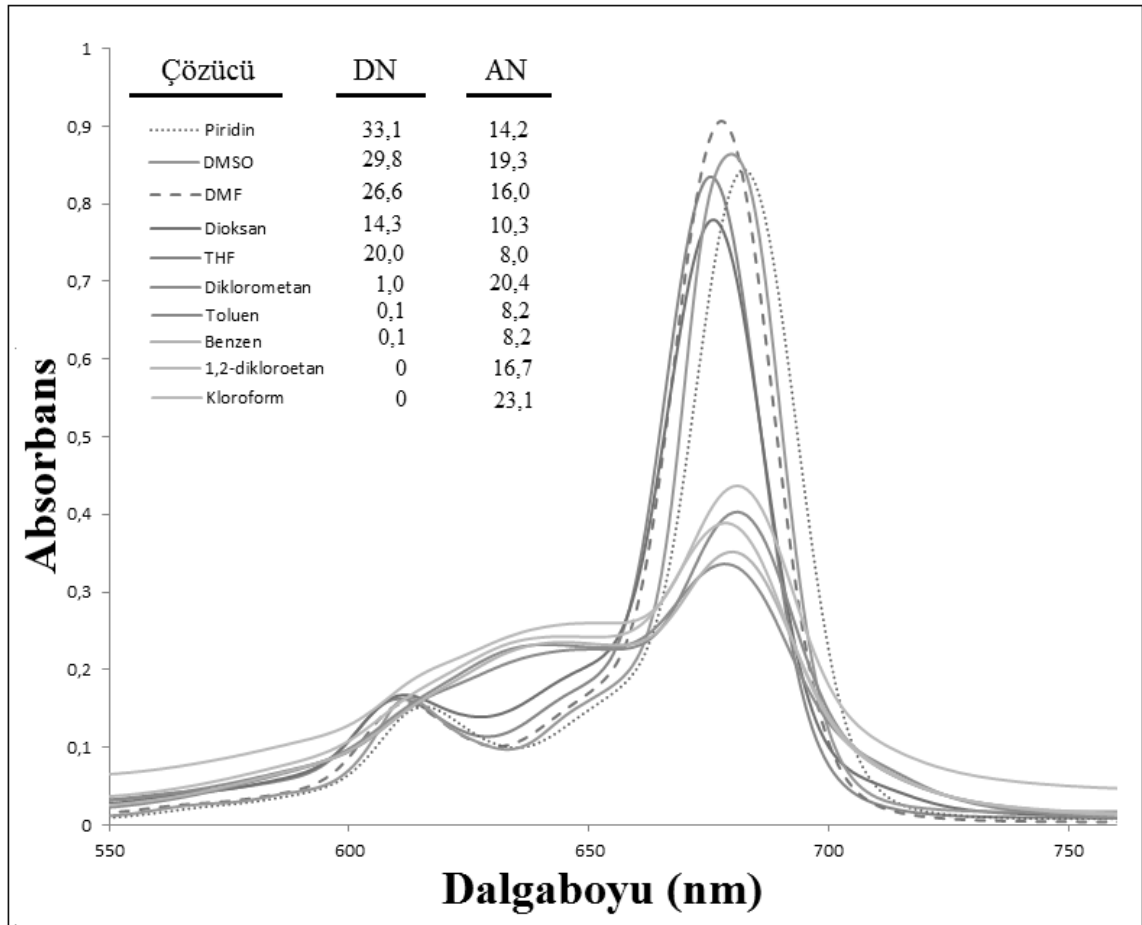
Sentezlenen çinko ftalosiyanınin (5) çözeltilerde ki agregasyon özellikleri DMSO'da farklı konsantrasyonlarda ve sabit konsantrasyonda farklı çözücülerde UV-Vis spektroskopik yöntemle incelendi. Yapılan çalışmada belirlenen aralıkta konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyonunda orantılı bir artış gözlemlendi. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüleceği gibi 1.6×10^{-5} ile 4×10^{-6} mol/dm³ aralığında agregasyon ve Beer-Lambert kanunundan sapma olmadığı görüldü (Şekil 41).



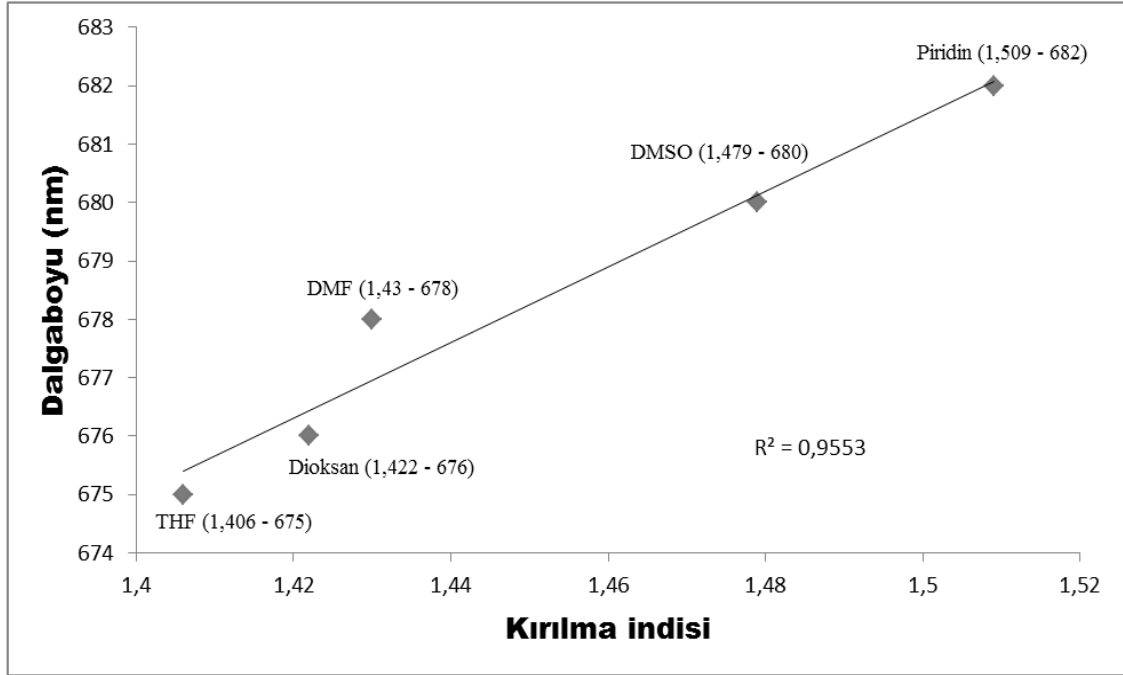
Şekil 41. (5) Nolu bileşiğin DMSO içinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları

Sentezlenen çinko ftalosiyanınin bileşiğinin (5) farklı çözücülerde 10^{-5} mol/dm³'lük çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometrik yöntemle çözücüler karşısındaki agregasyon davranışı incelendi. Yapılan çalışmada DMF, DMSO, THF, piridin ve dioksan gibi nispeten bazik çözücülerin agregasyonu azalttığı, kloroform, diklorometan, 1,2-

dikloroetan, benzen ve toluen gibi elektron donör grubu bulunmaya asidik çözücülerinde agregasyonu arttırdığı görüldü. (Şekil 42). Agregasyonun olmadığı çözücülere ait spektroskopik veriler incelendiğinde THF, dioksan, DMF, DMSO, piridin sırasıyla Q bandındaki maksimum absorbansın kırmızıya kaydığı görüldü. Farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumunda gözlenen dalgaboylarının kullanılan çözücülerin kırılma indisleriyle bağıntılı olduğu görüldü, bu çözücülerdeki kırılma indisi artışı ile Q bandındaki kırmızıya kayma (Şekil 43) arasında doğrusal bir ilişki vardır [62].

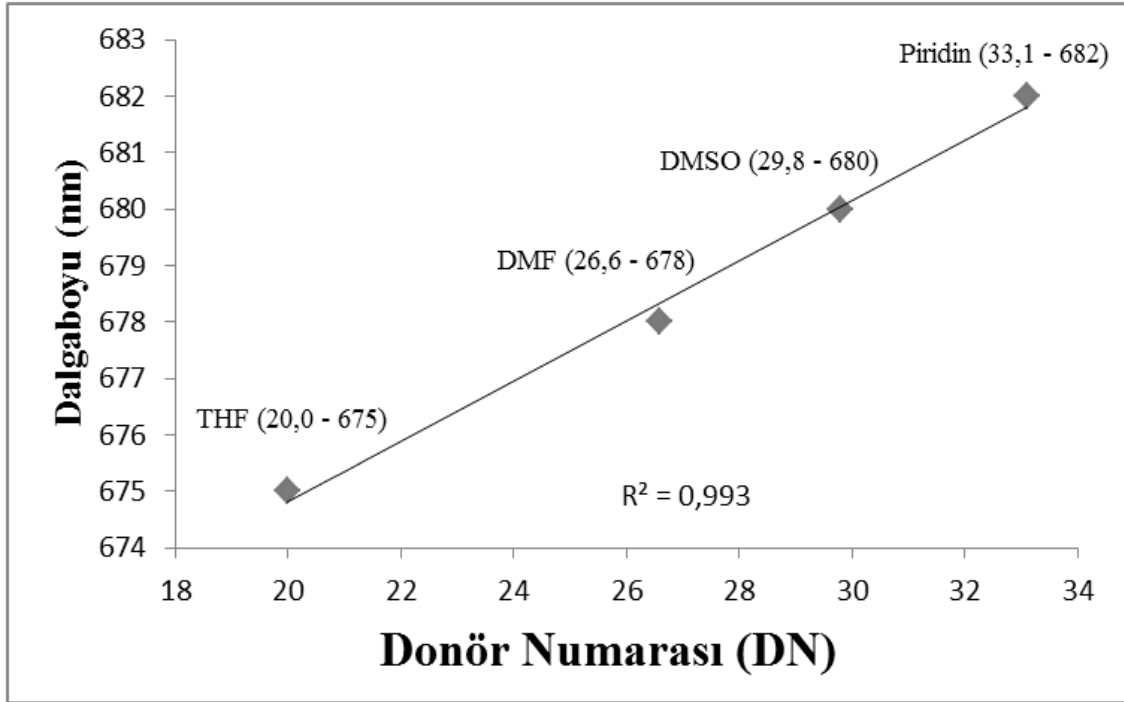


Şekil 42. (5) Nolu bileşiğin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları (DN:Donör numarası, AN: Akseptör numarası)



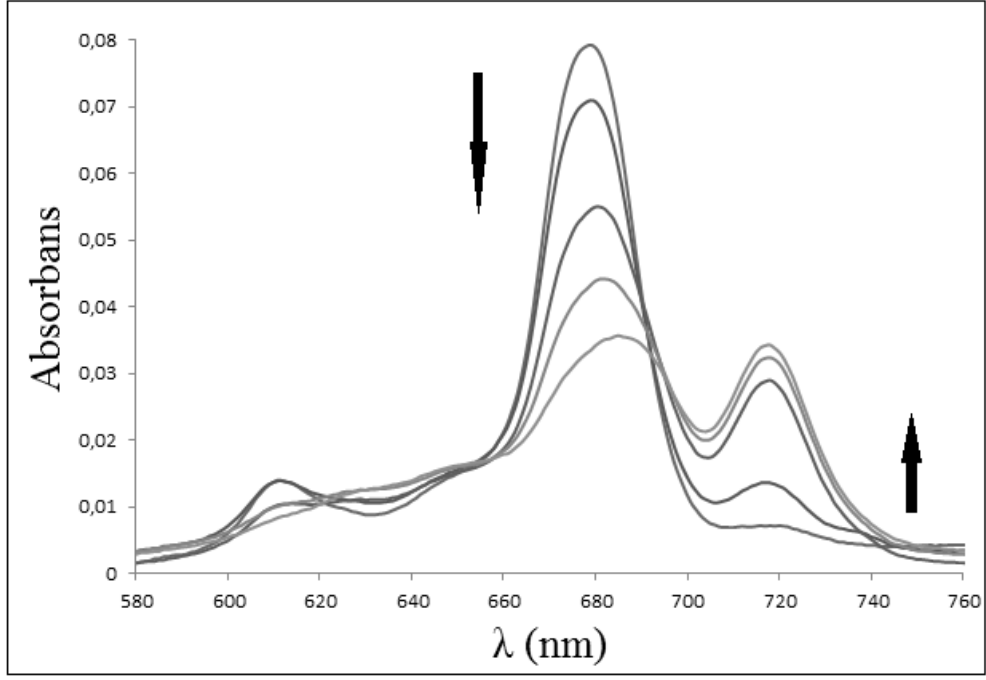
Şekil 43. (5) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde dalgaboyu ile kırılma indisi arasındaki ilişki

Guttman donör (DN) ve akseptör numaraları (AN) bir çözücünün lewis asitlik veya bazlık gücünü ölçmede kullanılır. Bir çözücünün akseptör numarası trifenilfosfin oksidin ^{31}P -NMR'da çözücü içindeki kimyasal kaymasından faydalanılarak hesaplanırken, çözücünün donör numarası, çözücü ile SbCl_5 'in 1,2-dikloroetan içindeki ısıl reaksiyonunda entalpinin ölçülmesi ile elde edilir [63]. (5) Nolu ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözeltilerdeki agregasyon davranışının kullanılan çözücünün donör ve akseptör numarası ile yakından ilgili olduğu görüldü. Donör numarası (DN) büyük çözücüler diğerlerine göre daha güçlü lewis bazı iken akseptör numarası (AN) büyük olan çözücülerin lewis asitliği daha fazladır. Yapılan çalışmada (5) nolu çinko ftalosiyenin bileşiği için donör numarası akseptör numarasından daha büyük çözücülerle alınan UV-Vis spektrumunda agregasyon görülmezken, akseptör numarası donör numarasından daha yüksek çözücülerle alınan UV-Vis spektrumlarında agregasyon gözlemlendi. Bunun muhtemel sebebi güçlü elektron donör özelliğe sahip çözücülerin, bileşiğin merkez metali olan çinko ile daha kuvvetli etkileşim yaparak agregasyonu önlemesidir. Ayrıca, yapılan çalışmada agregasyonun olmadığı çözücülerde, dioksan hariç tutulduğunda, çözücünün donör numarası ile Q bandındaki kırmızıya kayma arasında doğrusal bir ilişki olduğu görüldü (Şekil 44).



Şekil 44. (5) Nolu Zn ftalosiyenin için çözücünün donör numarası ile Q bandındaki kırmızıya kayma arasındaki ilişki

Çinko ftalosiyenin bileşiğinin (5) asidik çözeltideki davranışını incelemek amacıyla farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Artan asit konsantrasyonunda, Q bandının sağında, kırmızı bölgede yeni bir bant oluştuğu ve artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak bu yeni bantın absorbansının arttığı gözlemlendi (şekil 45). Q bandının sağında ortaya çıkan bu yeni bantın, ftalosiyenin mezo azotlarından birinin protonlanması ile oluştuğu bilinmektedir [44]. İlk, ikinci ve üçüncü protonlanmada ftalosiyenin molekülünün simetrisi D_{4h} 'tan sırasıyla C_{2v} ve D_{2h} ve C_{2v} 'ye düşer. Bu simetride LUMO orbitali ikiye yarılr. Yarılan orbitallerden biri daha düşük enerjili ve kararlı bir hale gelirken, mezo azotu üzerinde bulunan diğer orbital değişmeden kalır, böylece ilk protonlanmada Q bandının sağında yeni bir bant meydana gelir. Dördüncü protonlanmada ise ftalosiyenin simetrisi tekrar D_{4h} olur ve spektrumda kırmızıya kaymış tek bir Q bandı gözlenir. Yapılan çalışmada (5) nolu çinko ftalosiyenin bileşiği artan sülfürik asit konsantrasyonunda ($0,47 - 0,94 - 1,88 - 2,35 - 2,82 \text{ mol/dm}^3$) protonlandığı, UV-Vis spektrumunda görüldü. Artan asit konsantrasyonunda maddenin bozunduğu gözlemlenmiştir [44].



Şekil 45. (5) Nolu bileşiğin DMSO içinde protonlanması

5. ÖNERİLER

Günümüzde sıvı kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmler, kaydedilebilir diskler, elektrokromik malzemelerin üretimi, yarı iletken malzemeler, gaz sensörleri ve fotoduyarlı malzemelerin üretimi, fotoredoks reaksiyonları, çözeltide fotooksidasyon, foto dinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltajik hücreler, elektrofotografik uygulamalar gibi bir çok alanda kullanılan ftalosiyanın türevleri ilgili oldukları bir çok endüstriyel alanda kullanım imkanı bulmuştur. Sentezlenen yeni çinko ftalosiyanın bileşiğinin 600-700 nm aralığında maksimum absorpsiyon göstermesi bu bileşiğin floresans ve PDT özelliklerinin incelenmesi imkanını beraberinde getirmektedir. Bunun yanında bakır ve kobalt ftalosiyanınların genel olarak elektrik ve fotoelektrik malzemelerin üretiminde kullanımı sentezlenen yeni bakır ve kobalt ftalosiyanınlarında bu özelliklerinin incelenmesi girişimini destekleyen bir durumdur. Başlangıç bileşiği olan ve imidazol halkası içeren ftalonitril türevinin N1 azotuna alkil veya aromatik grupların bağlanabilmesi halinde N2 azotunun metil iyodür veya benzer alkil halojenürlerle katyonik bir form meydana getirmesi mümkündür. Bu işlem elde edilen ftalosiyanın bileşiğinin suda çözünmesini sağlayabilir. Böylelikle ftalosiyanınların özellikle biyokimyasal uygulamalarında ortaya çıkan çözünürlük probleminin üstesinden gelinebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, University of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
2. Lapok, L., Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, Doctoral Thesis, Der Universität Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen, 2006.
3. Darwish, M., A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universität Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
4. Singh, S., P., Emin, S. ve Loukanov A., Synthesis of Highly Soluble Phthalocyanine from a New Phthalonitrile Under Mild Conditions, Advanced Materials Letters, 1,2 (2010) 148-150.
5. Agboola, B., O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
6. Moustafa, T., E., Y., Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Application, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
7. Ziminov, A., V., Ramsh, S., M., Terukov, E., I., Trapeznikova, I., N., Shamanin V., V. ve Yurre T., A., Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines, Semiconductors, 40,10 (2006) 1161-1166.
8. Chidawanyika, W., J., U., Photophysicochemical Studies of d^{10} Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
9. Idowu, M., A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallophthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
10. Modibane, K., D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
11. Mario, C., Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.

12. Iqbal, Z., Synthesis of New Glycosylated Zinc Phthalocyanines and Naphthalocyanines, Doctoral Thesis, Universitat Tübingen, Fakultat für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2010.
13. Acar, İ., Yeni Tip Periferel Süstitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
14. Jones, J., A., An Investigation into The Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subphthalocyanine, Master of Science, Eastern Michigan University, Department of Chemistry, Michigan, 2005.
15. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267-2340.
16. Hollingsworth, J., A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana, 2009.
17. Baum, S., M., The Design and Synthesis of Heterosubstituted Porphyrizine Ligands, Doctoral Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Department of Chemistry, South Kensington, London, 2001.
18. Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Crown Ether Substituted Zinc Phthalocyanines, Synthetic Metals, 159 (2009) 1563-1571.
19. Yarasır, M., N., Kandaz, M., Güney, O. ve Salih B., Synthesis and photophysical properties of metallophthalocyanines substituted with a benzofuran based fluoroprobe, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 93 (2012) 379-383
20. Yüksel, F., Durmuş, M. ve Ahsen V., Photophysical, Photochemical and Liquid-Crystalline Properties of Novel Gallium(III) Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 90,2 (2011) 191-200.
21. Durmuş, M. ve Ahsen, V., Water-Soluble Cationic Gallium (III) and Indium (III) Phthalocyanines for Photodynamic Therapy, Journal of Inorganic Biochemistry, 104 (2010) 297-309.
22. Hür, D., Sentetik ve Kuantum Kimyasal Yöntemleri Kullanarak Heterosiklik Bileşikler Üzerinde Çalışmalar, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
23. Durak, A., Bazı İmidazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
24. Wang, Z., Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, 3, 2293-2297, John Wiley & Sons, Inc., Newyork, 2009.

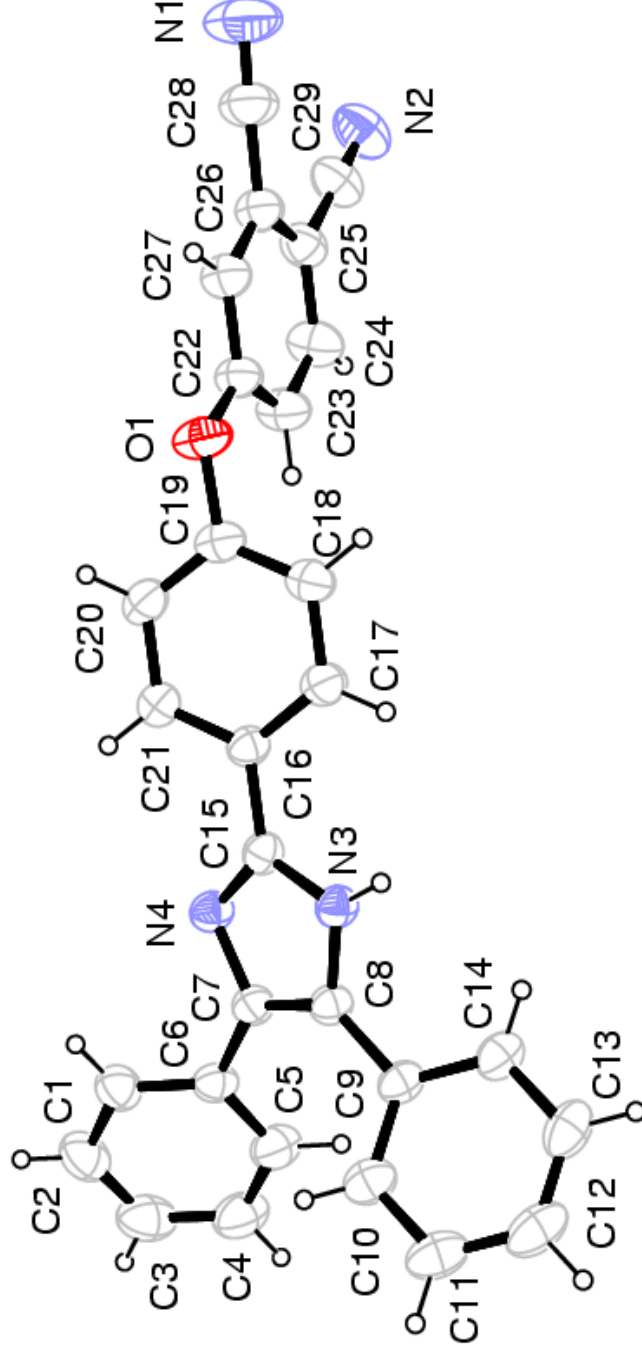
25. Kidwai, M., Saxena, S., Rastogi, S. ve Rastogi, R., An Efficient Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted and 1,2,4,5-Tetrasubstituted-1H-imidazoles, Bull. Korean Chem. Soc., 26,12 (2005) 2051-2053.
26. Ya, A., Khmelnitsky, Y., L. ve Khmelnitsky U., Microwave-assisted Synthesis of Substituted Imidazoles on a Solid Support Under Solvent-Free conditions, Tetrahedron Letters, 41 (2000) 5031-5034.
27. Parven, A., Ahmed, R., Shaikh, K., A., Deshmukh, S., P. ve Pawar, P., R., Efficient Synthesis of 2,4,5-triaryl Substituted Imidazoles Under Solvent Free Conditions at Room Temperature, Arkivoc, 16 (2007) 12-18.
28. Mohammed, A., F., Kokare, N., D., Sangshetti, J., N. ve Shinde, D., B., Sulphanilic Acid Catalyzed Facile One-pot Synthesis of 2,4,5-Triarylimidazoles from Benzil/Benzoin and Aromatic Aldehydes, Journal of Korean Chemical Society, 51, 5 (2007) 418-422.
29. Shitole, N.,V., Shelke, K., F., Sonar, S., Sadaphal, S., Shingate, B. ve Shingare, M., L-Proline as an Efficient Catalyst for the Synthesis of 2,4,5-Triaryl-1H-Imidazoles, Bull. Korean Chem. Soc., 30, 9 (2009) 1963-1966.
30. Pesquet, A., Daiech, A. ve Van, K., L., General and versatile entry to 4,5-fused polycyclic imidazolones systems. Use of the tandem transposition/ π -cyclization of N-acyliminium species, Journal of Organic Chemistry, 71 (2006) 5303-5311.
31. Bellina, F., Cauteruccio, S., Montib, S. ve Rossi, R., Novel imidazole-based combretastatin A-4 analogues: Evaluation of their in vitro antitumor activity and molecular modeling study of their binding to the colchicine site of tubulin Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters, 16 (2006) 5757-5762.
32. Peter, W. ve Wilhelm, K., Ionic liquids-New solutions for transition metal catalysis Angewandte Chemie, International Edition 39, 21 (2000) 3772-3789.
33. Zhao, Q., Liu, S., Z., Shi, M., Li, F., Y., Jing, H. ve Yi, T., Tuning photophysical and electrochemical properties of cationic Iridium complex salts with imidazolyl substituents by proton and anions, Organometallics, 26 (2007) 5922-5930.
34. Bellina, F., Cauteruccio, S. ve Rossi, R., Synthesis and biological activity of vicinal diaryl-substituted 1H-imidazoles, Tetrahedron, 63 (2007) 4571-624.
35. Park, S., Kwon, O., H., Kim, S., Park, S., Choi, M.,G., Cha, M., Park, S., Y. ve Jang D.,J., Imidazole-based excited-state intramolecular proton-transfer materials:Synthesis and amplified spontaneous emission from a large single crystal, Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 10070-10074.
36. Sun, Y., F. ve Cui, Y., P., The synthesis, structure and spectroscopic properties of novel oxazolone-,pyrazolone-and pyrazoline-containing heterocycle chromophores, Dyes and Pigments, 81 (2009) 27-34.

37. Nagata, N., Kugimiya, S. ve Kobuke, Y., Antenna functions of 5,15-bis(imidazol-4yl)-10,20-bis(4-dodecyloxyphenyl)-porphyrine supramolecular assembly through imidazole-imidazole hydrogen bonding, Chem. Commun., 15 (2000) 1389-1390.
38. Morisue, M., Ogawa, K., Kamada, K., Ohtab K. ve Kobuke Y., Strong two-proton and three-proton absorptions in the antiparallel dimer of a porphyrine-phthalocyanine tandem, Chem. Commun., 46 (2010) 2121-2123.
39. Kameyama, K., Satake, A. ve Kobuke Y., Light harvesting composites of directly connected porphyrine-phthalocyanine dyads and their coordination dimers Tetrahedron Lett., 45 (2004) 7617-7620.
40. Mroz, P., Bhaumik, J., Dogutan, D., K., Aly, Z., Kamal, Z., Khalid, L., Kee, H., L., Bocian, D., F., Holten, D., Lindsey, J., S. ve Hamblin, M., R., Imidazole metalloporphyrines as photosensitizers for photodynamic therapy: Role of molecular charge, central metal and hydroxyl radical production, Cancer Lett., 282 (2009) 63-76.
41. El-Khouly, M., E., Rogers, L.,M., Zandler, M., E., Suresh, G., Fujitsuka, M., Ito, O., ve D'Souza F., Studies on Intra-supramolecular and intermolecular electron transfer process between zinc naphthalocyanine and imidazole-appended fullerene, Chemphyschem, 4 (2003) 474-481.
42. Youngblood, W., J., Synthesis of a new trans-A₂B₂ phthalocyanine motif as a building block for rodlike phthalocyanine polymers, J. Org. Chem., 71 (2006) 3345-3356.
43. Young, D., Computational Chemistry – A Practical Guide or Applying Techniques to Real-World Problems, John Waley and Sons Inc. Publication, Newyork, 2001.
44. Bernstein, A. ve Lever, A., Protonation of Cobalt Tetraneopentoxypthalocyanine as a Function of Oxidation State, Inorganica Chimica Acta, 198 (1992), 543-555.
45. Dadakdeniz, F., Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
46. Frisch, M., J., Trucks, G., W., Schlegel, H., B., Scuseria, G., E., Robb, M., A., Cheeseman, J., R., Montgomery, J., A., Vreven, T., Jr., Kudin, K., N., Burant, J., C., Millam, J., M., Iyengar, S., S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, GA., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J., E., Hratchian, H., P., Cross, J., B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Startmann, R., E., Yazyev, O., Austin, A., J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., W., Ayala, P., Y., Morokuma, K., Voth, G., A., Salvador, P., Dannenberg, J., J., Zakrzewski, V., G., Dapprich, S., Daniels, A., D., Strain, M., C., Farkas, O., Malick, D., K., Rabuck, A., D., Raghavachari, K., Foresman, J., B., Ortiz, J., V., Cui, Q., Baboul A., G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanow, B., B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R., L., Fox, D., J., Keith,

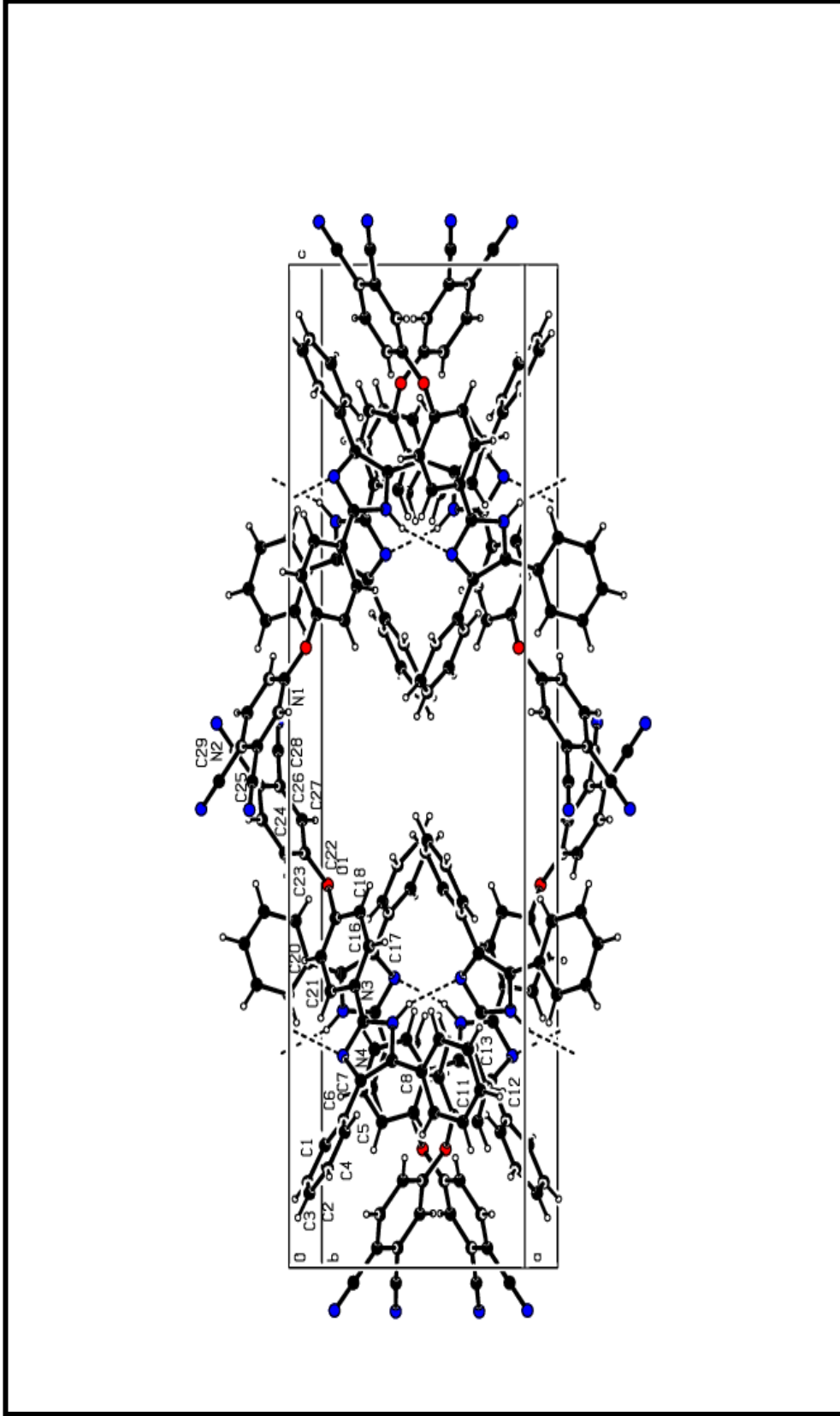
- T., Al-Laham, M., A., Peng, C., Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P., M., W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M., W., Gonzalez, C. ve Pople, J., A., Gaussian Inc Wallingfird, CT, 2004.
47. Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J., GaussView Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.
 48. Schlegel, H., B., Optimization of equilibrium geometries and transition structures, Journal of Computational Chemistry, 3 (1982) 214-218.
 49. Peng, C., Ayala, P., Y., Schlegel, H., B. ve Frisch, M., J., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, Journal of Computational chemistry, 17 (1996) 49-56.
 50. Tanak, H., Köysal, Y., Işık Ş., Yaman H. ve Ahsen V., Experimental and computational approaches to the molecular structure of 3-(2-mercaptopyridine)phthalonitrile, Bulletin of The Korean Chemical Society, 32 (2001) 673-680.
 51. Yabaş, E., Sülü, M., Saydam, S., Dumludağ, F., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö. Synthesis, characterization and investigation of electrical and electrochemical properties of imidazole substituted phthalocyanines, Inorganica Chimica Acta, 365 (2011) 340-348.
 52. Arslan H. ve Algül Ö., Vibrational spectrum and assignments of 2-(4-methoxyphenyl)-1 H-benzo[d]imidazole by ab initio Hartree-Fock and density functional methods, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 70 (2008) 109-116.
 53. Karabıyık H., Açar A., A. ve İskeleli N., O., Mesomeric effect on the structural and electric properties of 4-(2-tert-butyl-4-methylphenoxy)phthalonitrile, Structural Chemistry, 21 (2010) 1273-1281.
 54. Güllüoğlu, M., T., Erdoğan, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N. ve Yurdakul, Ş., DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole, Journal of Molecular Structure, 990 (2011) 14-20.
 55. Zhao, P., Gao, X., Song, J., Sun, X. ve Zeng, W., Synthesis, characterization, crystal structure and DFT studies on 3-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-oxo-1-tolylpropan-2-yl-nicotinate, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy, 79, 1 (2011) 219-225.
 56. Arjunan, V., Rani, T., Mythili, C., V. ve Mohan S., Synthesis, FTIR, FT-Raman, UV-vis, ab initio and DFT studies on benzohydrazide, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 79, 3 (2011) 486-496.

57. Kulac, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya A., R., Salih, B. ve Bekaroğlu Ö. Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 5432–5440.
58. Değirmencioglu, İ., Atalay, E., Er, M., Köysal, Y., Işık, Ş. ve Serbest K., Novel phthalocyanines containing substituted salicylic hydrazone-1,3-thiazole moieties: Microwave-assisted synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and thermal characterization, Dyes and Pigments, 84 (2010) 69-78.
59. Whalley, J., M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., (1961) 866-869.
60. Choi, M., T., M., Li, P., P., S. ve Ng, D., K., P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, Tetrahedron, 56 (2000) 3881-3887
61. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octabutylthio phthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta, 232 (1995) 69.
62. Ogunsipe, A., Maree D. ve Nyokong T., Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives, Journal of Molecular Structure, 650 (2003) 131-140
63. Gutmann, V., The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, Springer., Newyork, 1978.

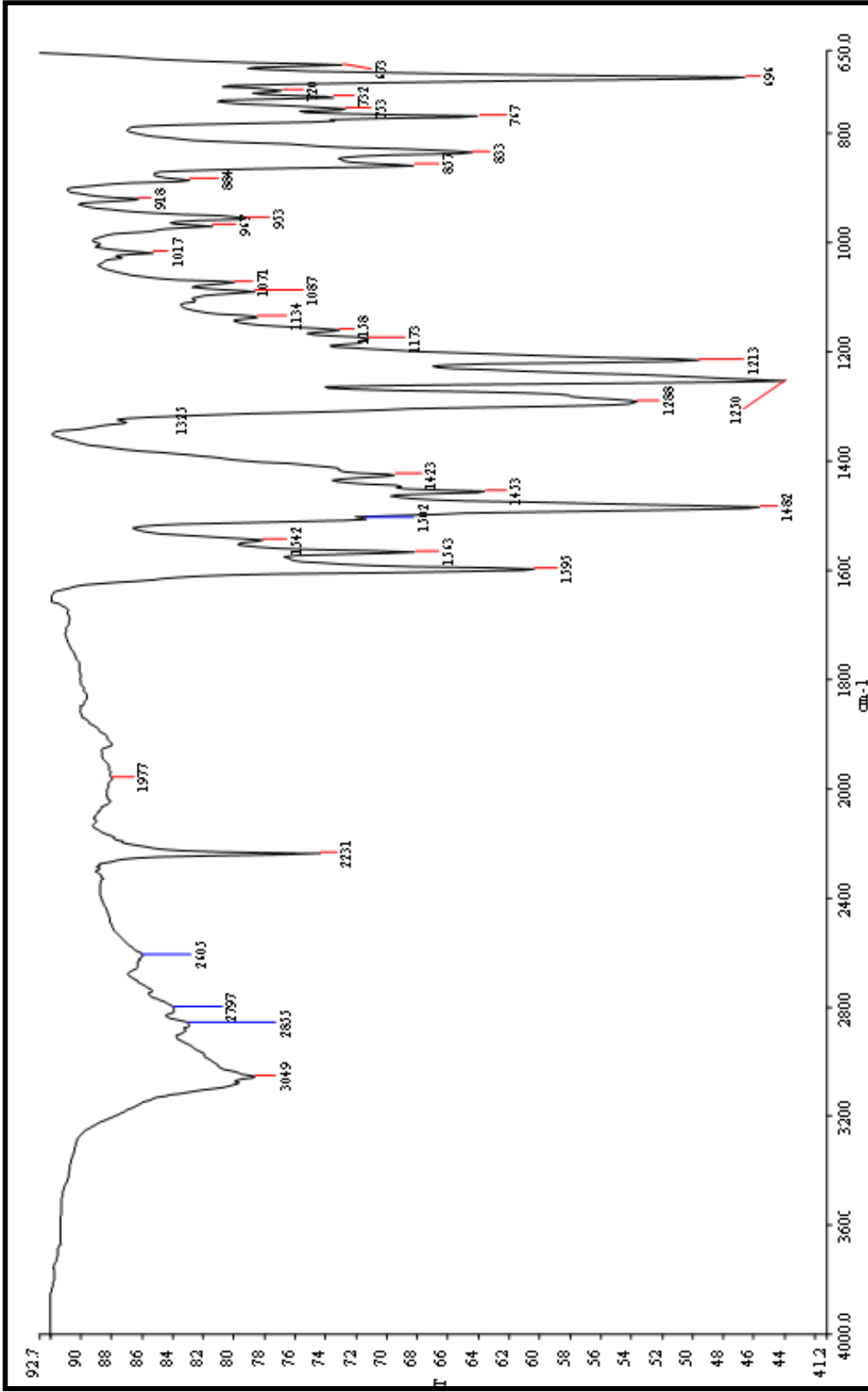
7. EKLER



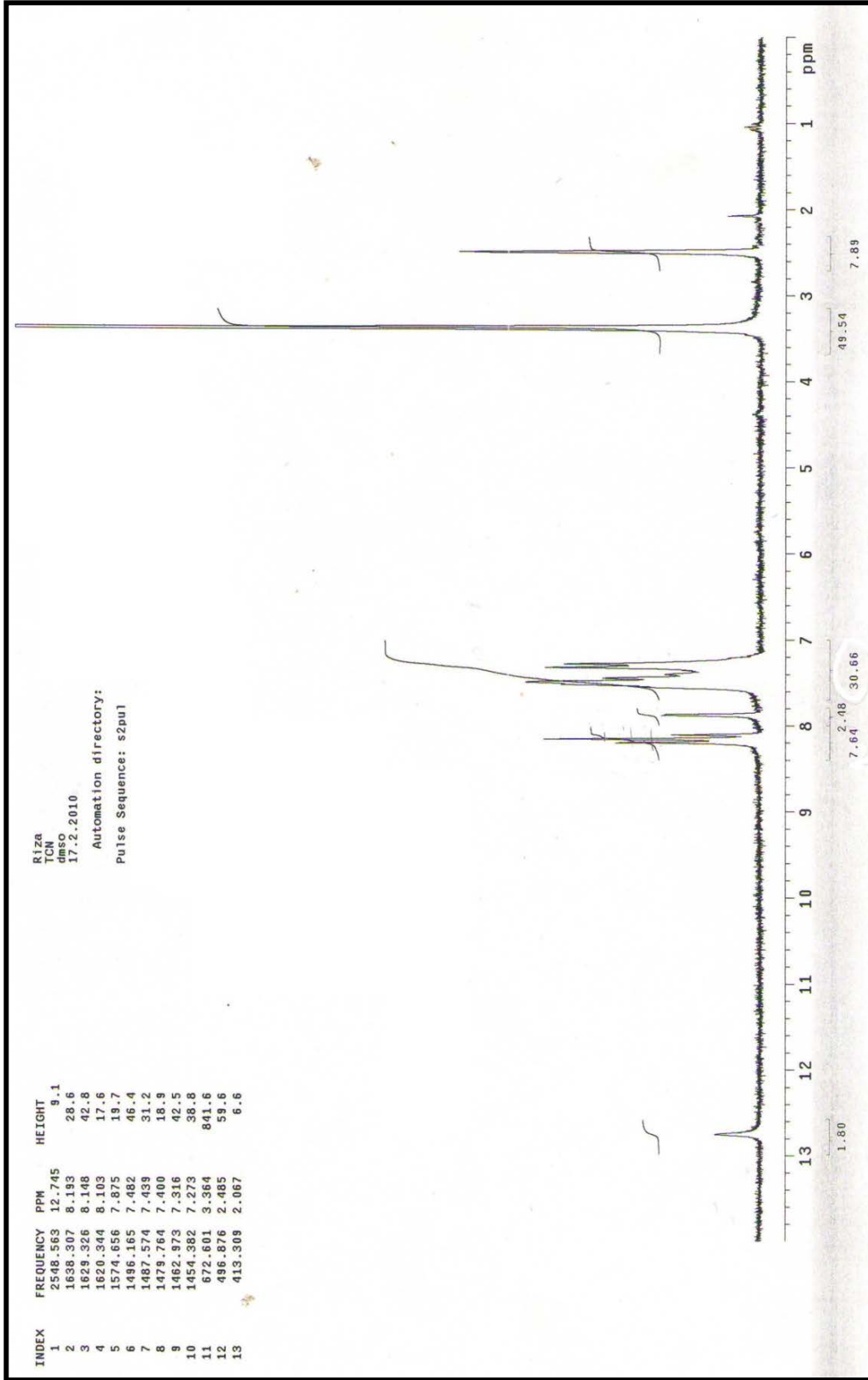
Ek Şekil 1. (3) Nolu bileşiğe ait ORTEP gösterimi

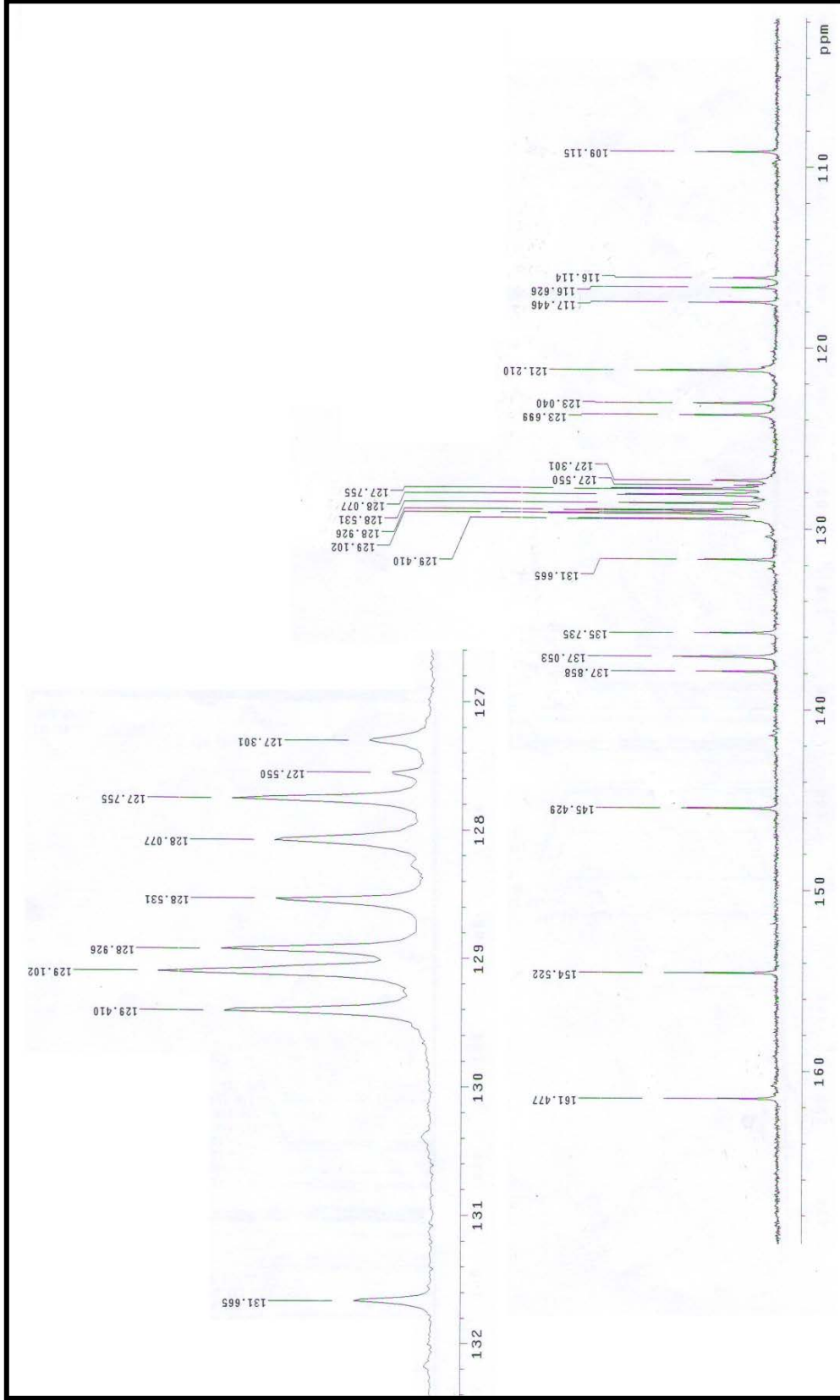


Ek Şekil 2. (3) Nolu bileşiğin kristal birim hücre örgüsü

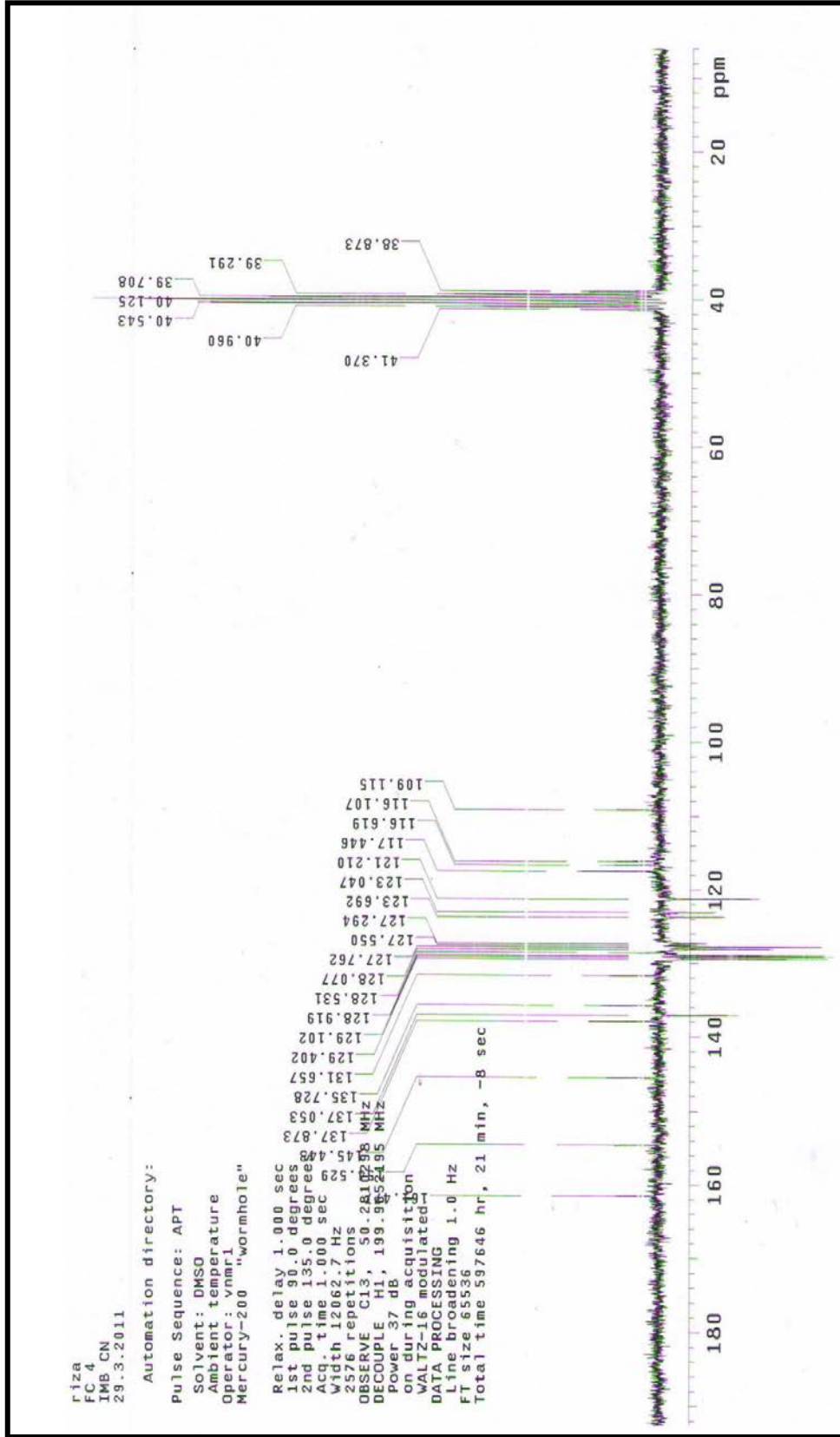


Ek Şekil 3. (3) Nolu bileşiğe ait IR spektrumu

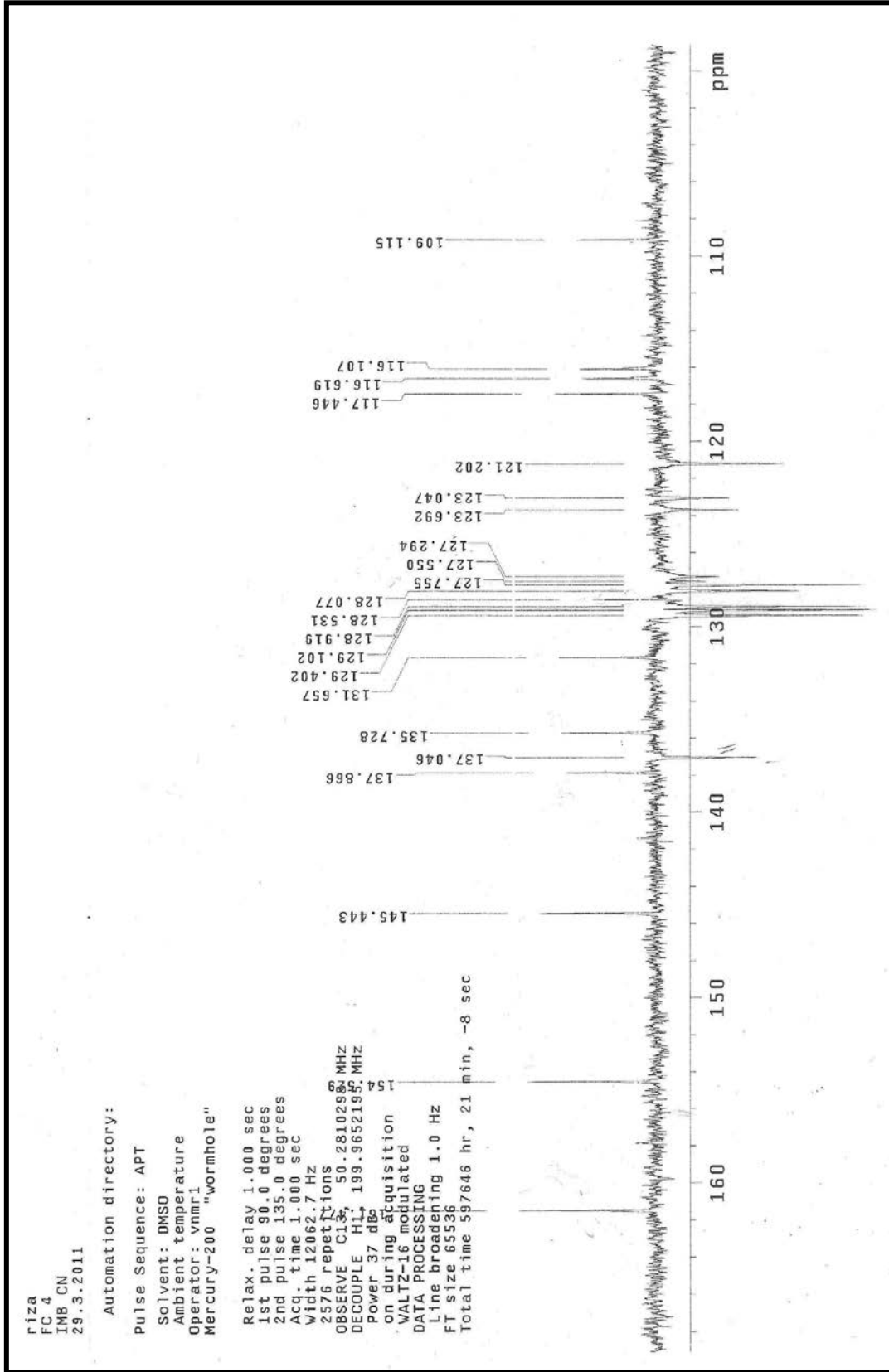

 Ek Şekil 4. (3) Nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu



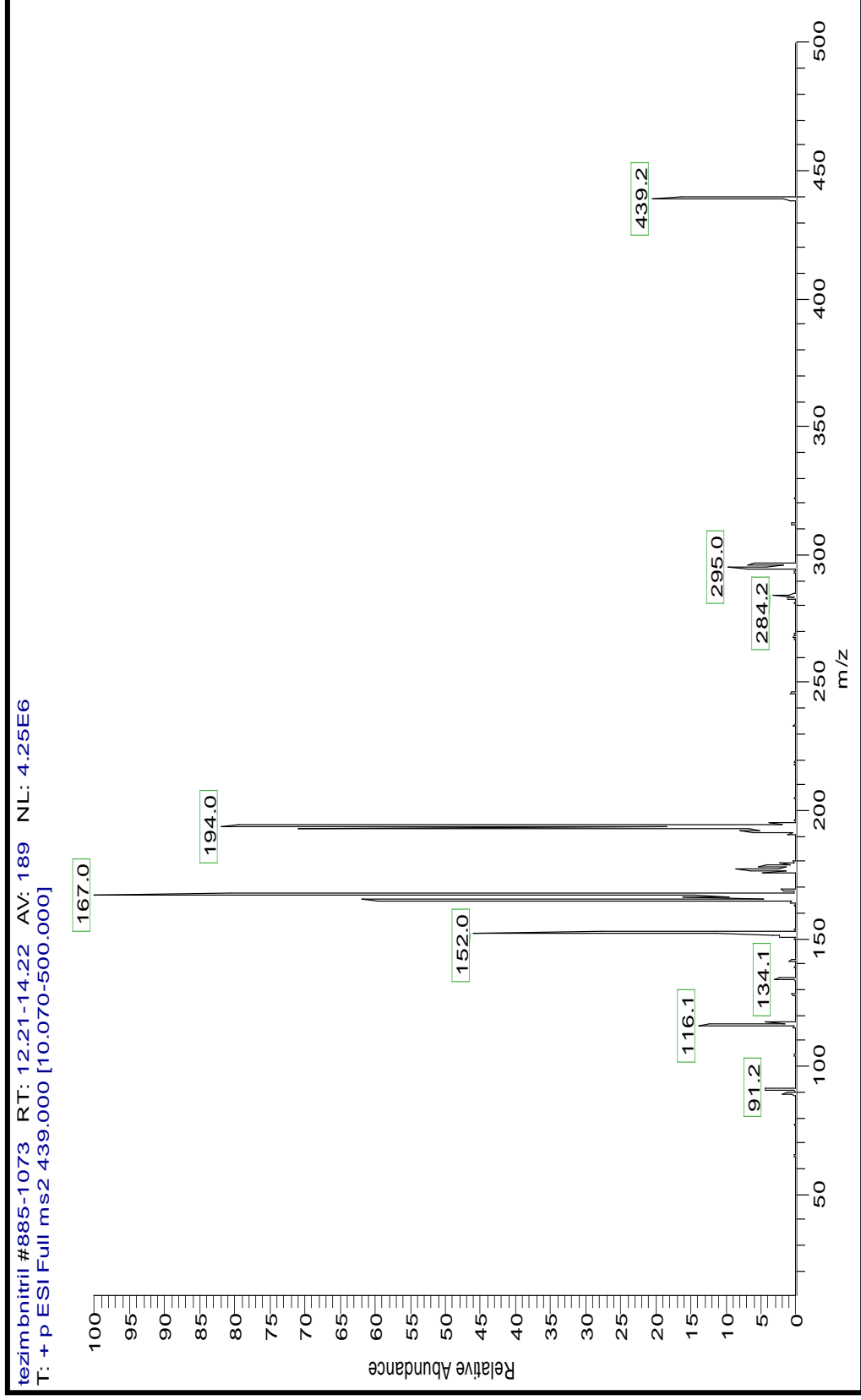
Ek Şekil 5. (3) Nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu



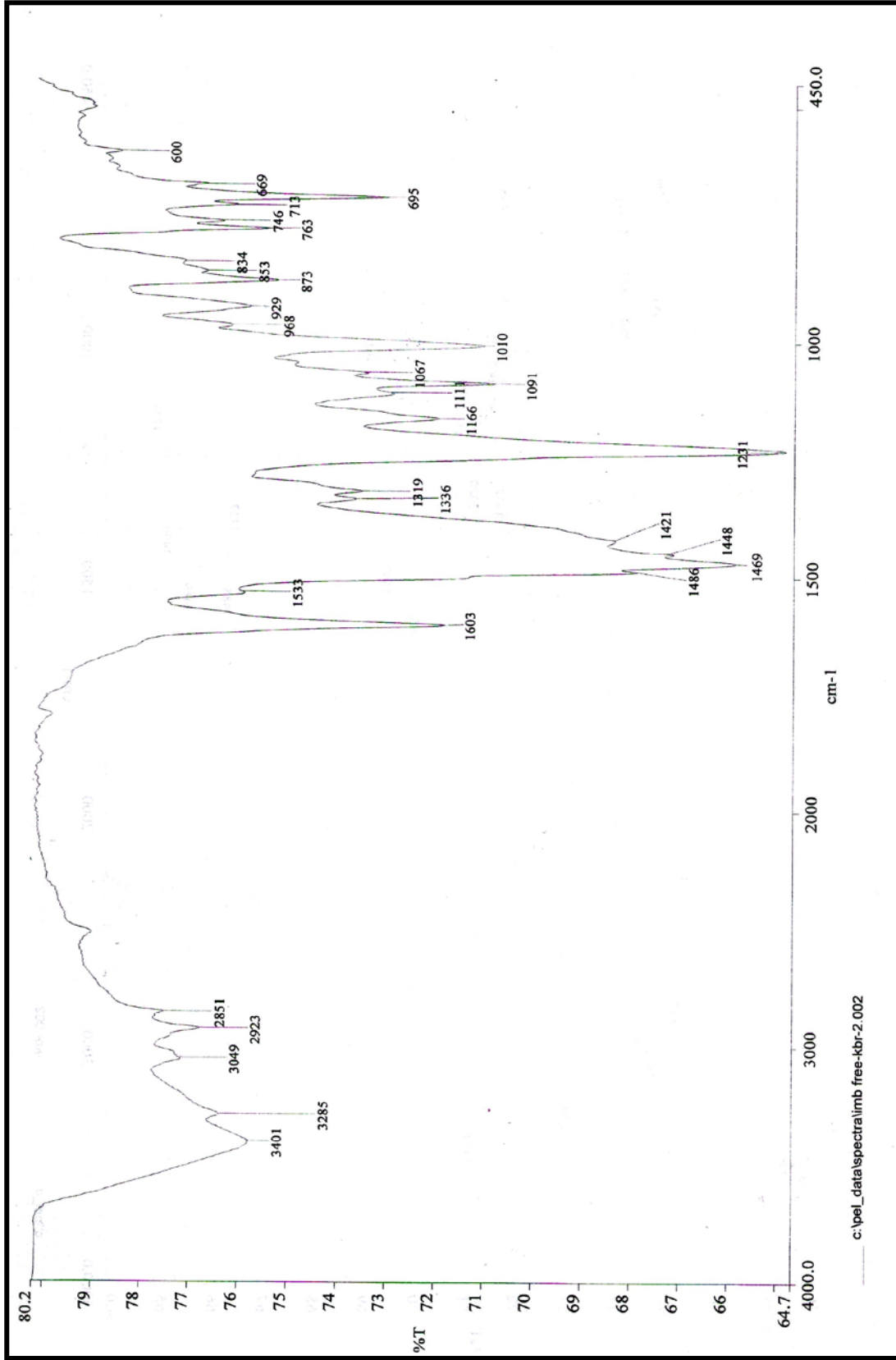
Ek Şekil 6. (3) Nolu bileşiğier ait APT spektrumu



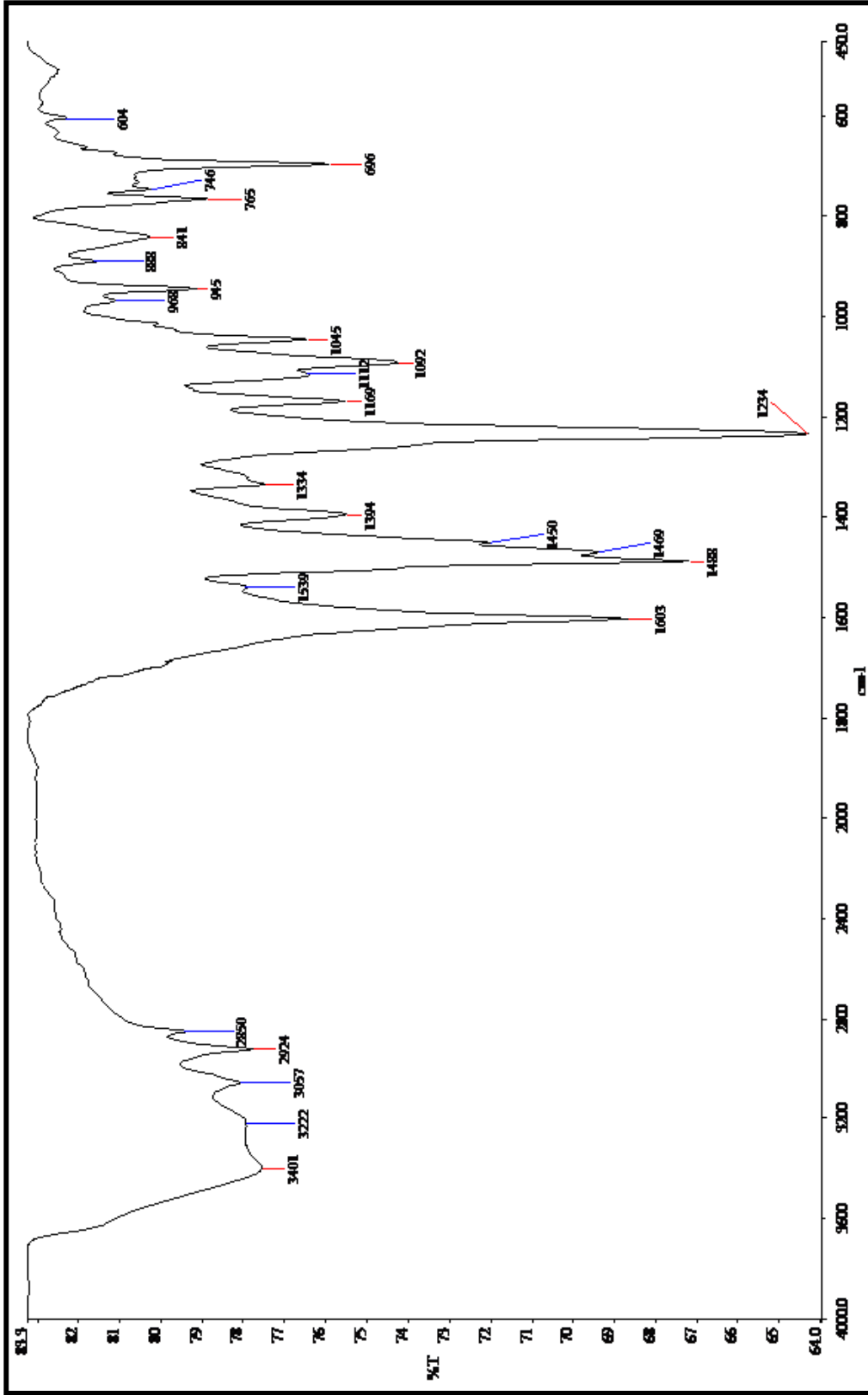
Ek Şekil 7. (3) Nolu bileşiğe ait APT spektrumu (100-170 ppm)



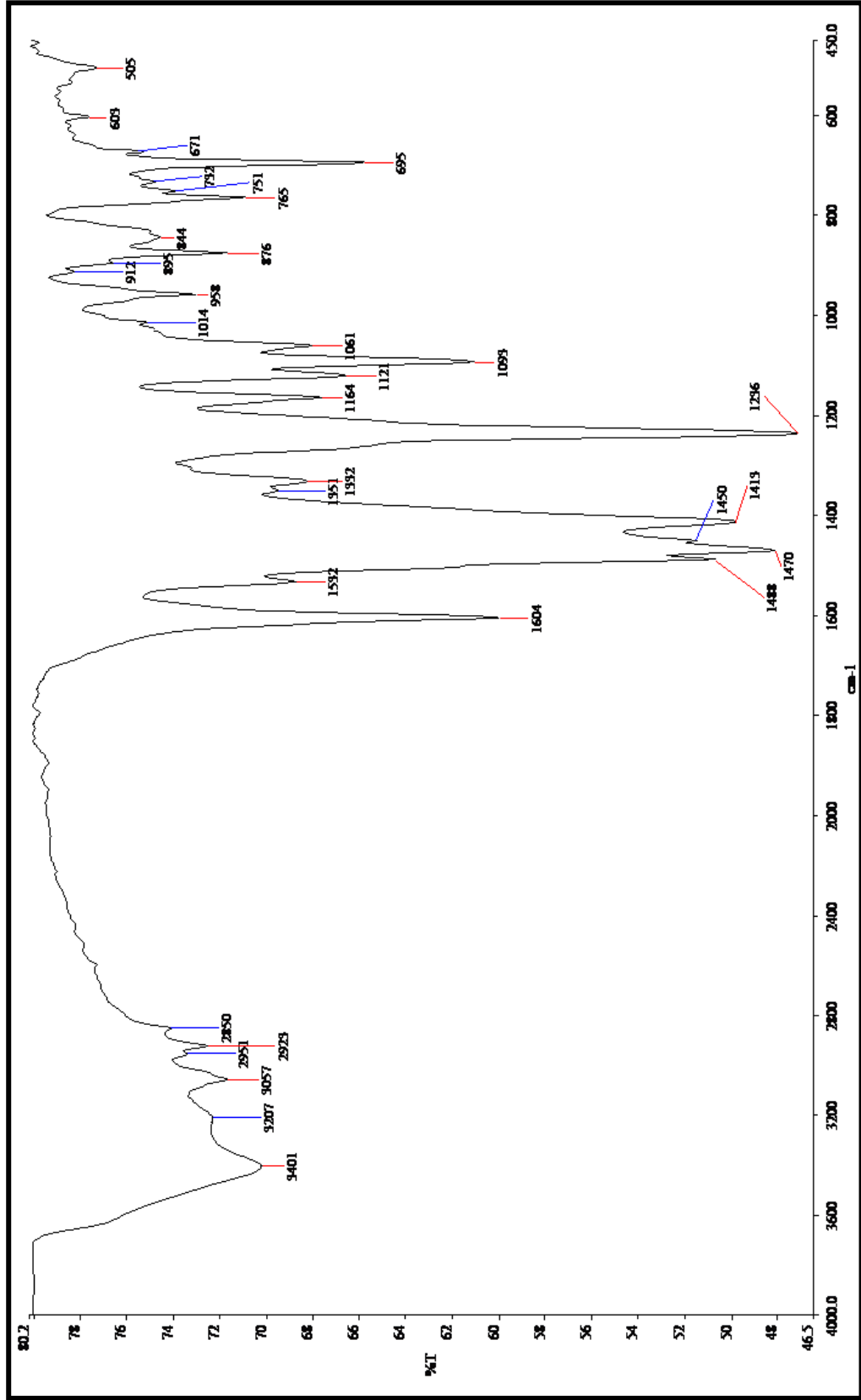
Ek Şekil 8. (3) Nolu bileşiğe ait MS/MS spektrumu



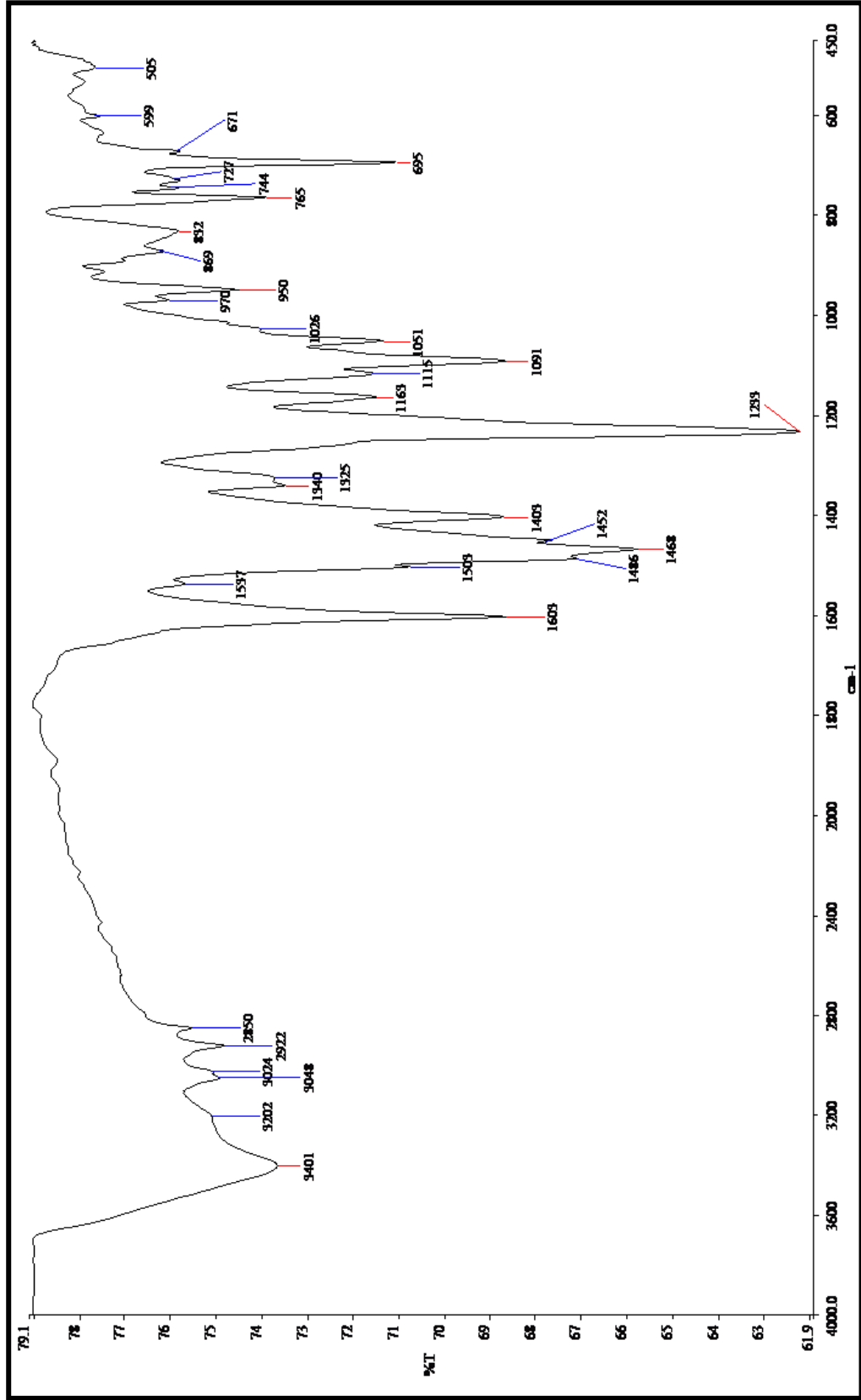
Ek Şekil 9. (4) Nolu metallsiz ftalosiyanimin IR spektrumu



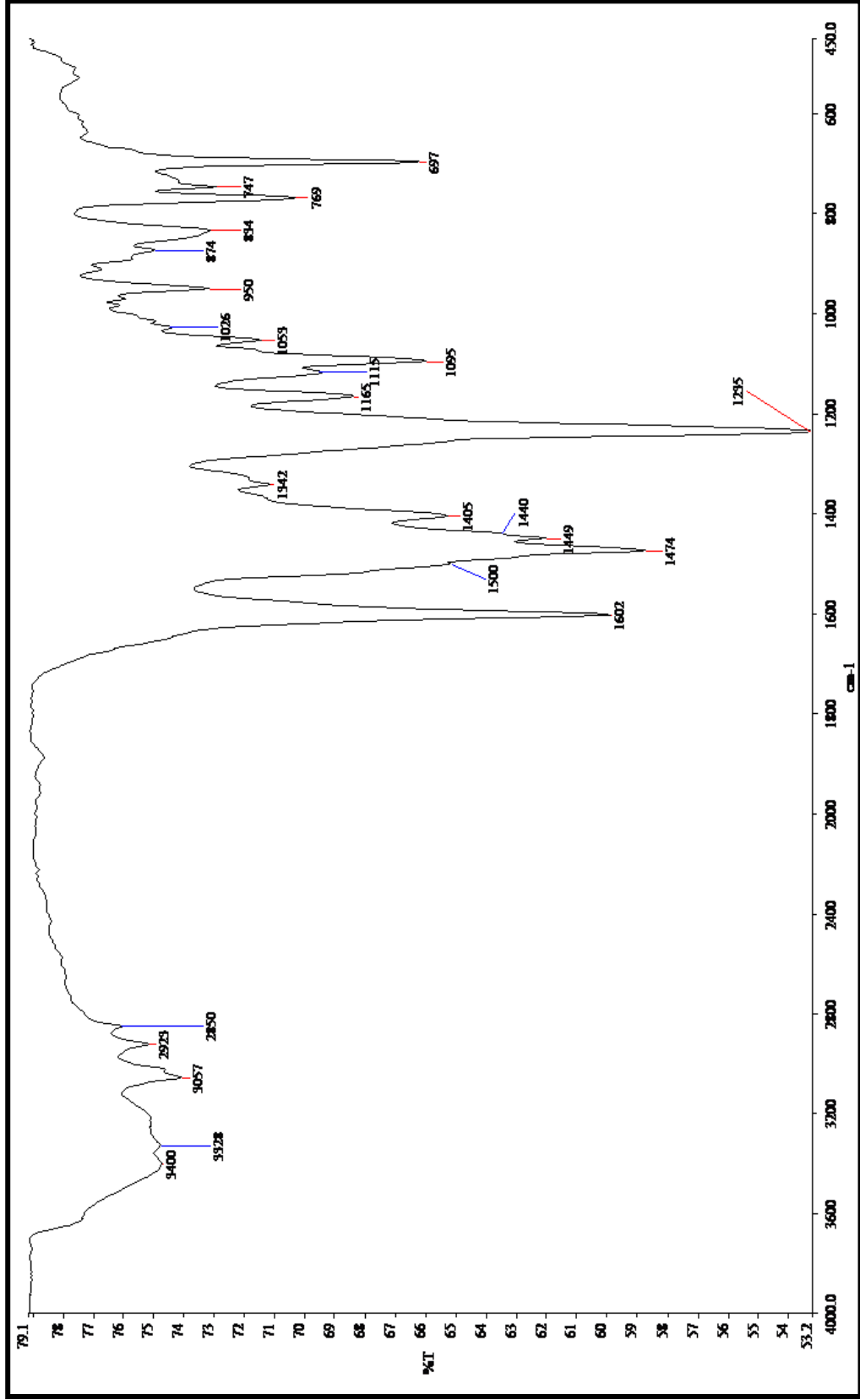
Ek Şekil 10. (5) Nolu ZnPc bileşiğine ait IR spektrumu



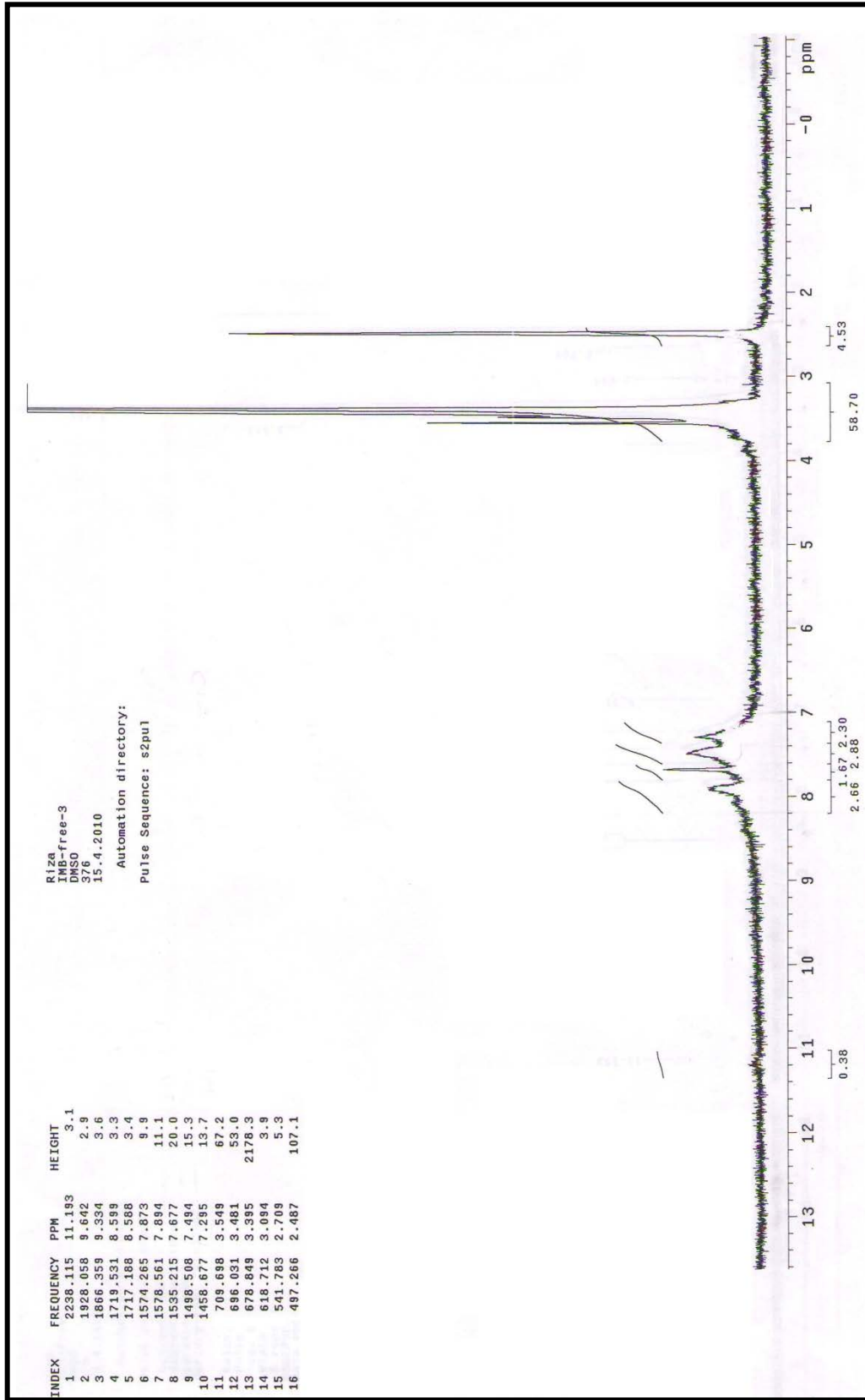
Ek Şekil 11. (6) Nolu NiPc bileşiğinin IR spektrumu



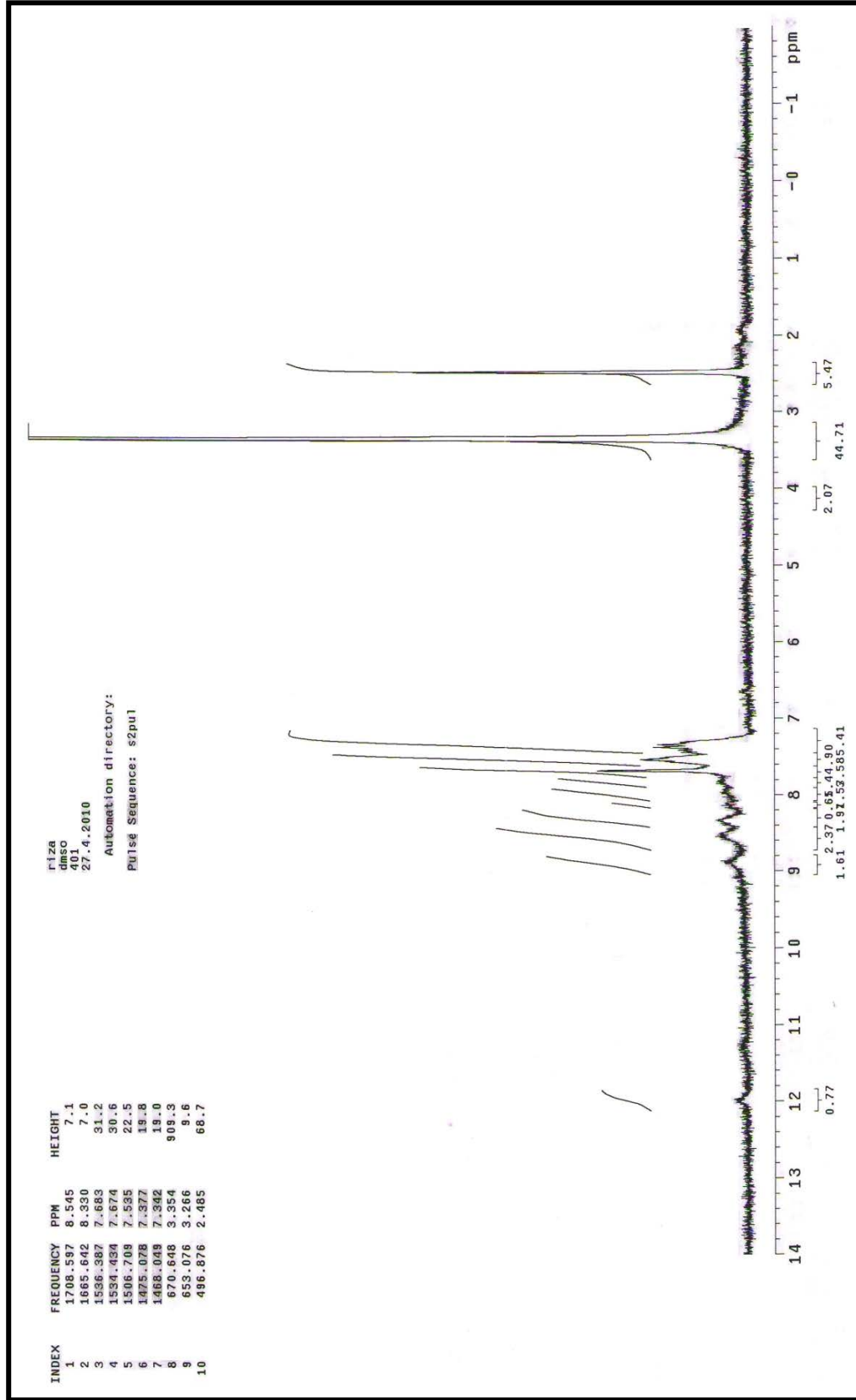
Ek Şekil 12. (7) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu

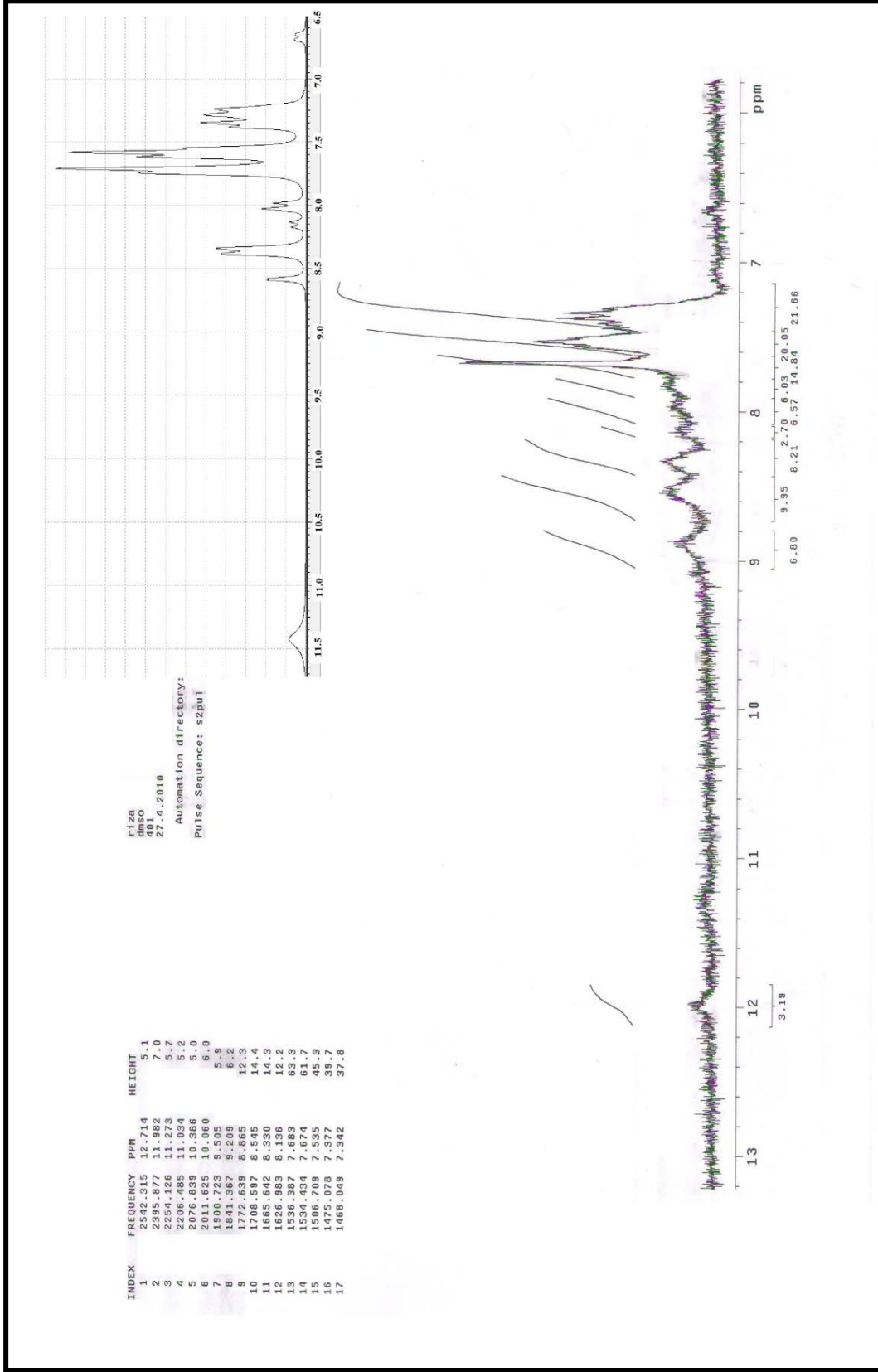


Ek Şekil 13. (8) Nolu CuPc bileşiğinin IR spektrumu

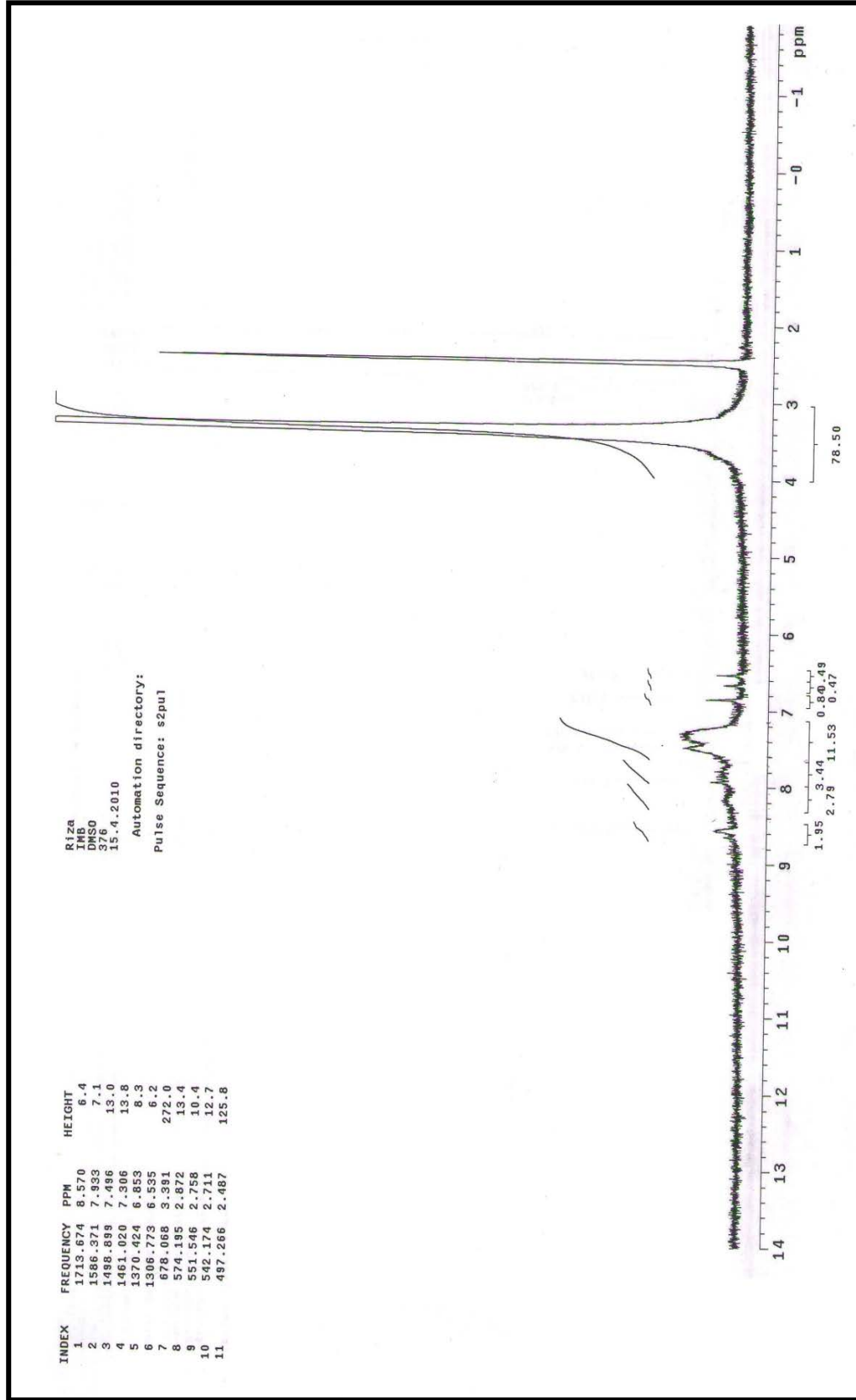


Ek Şekil 14. (4) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiminin ^1H NMR spektrumu

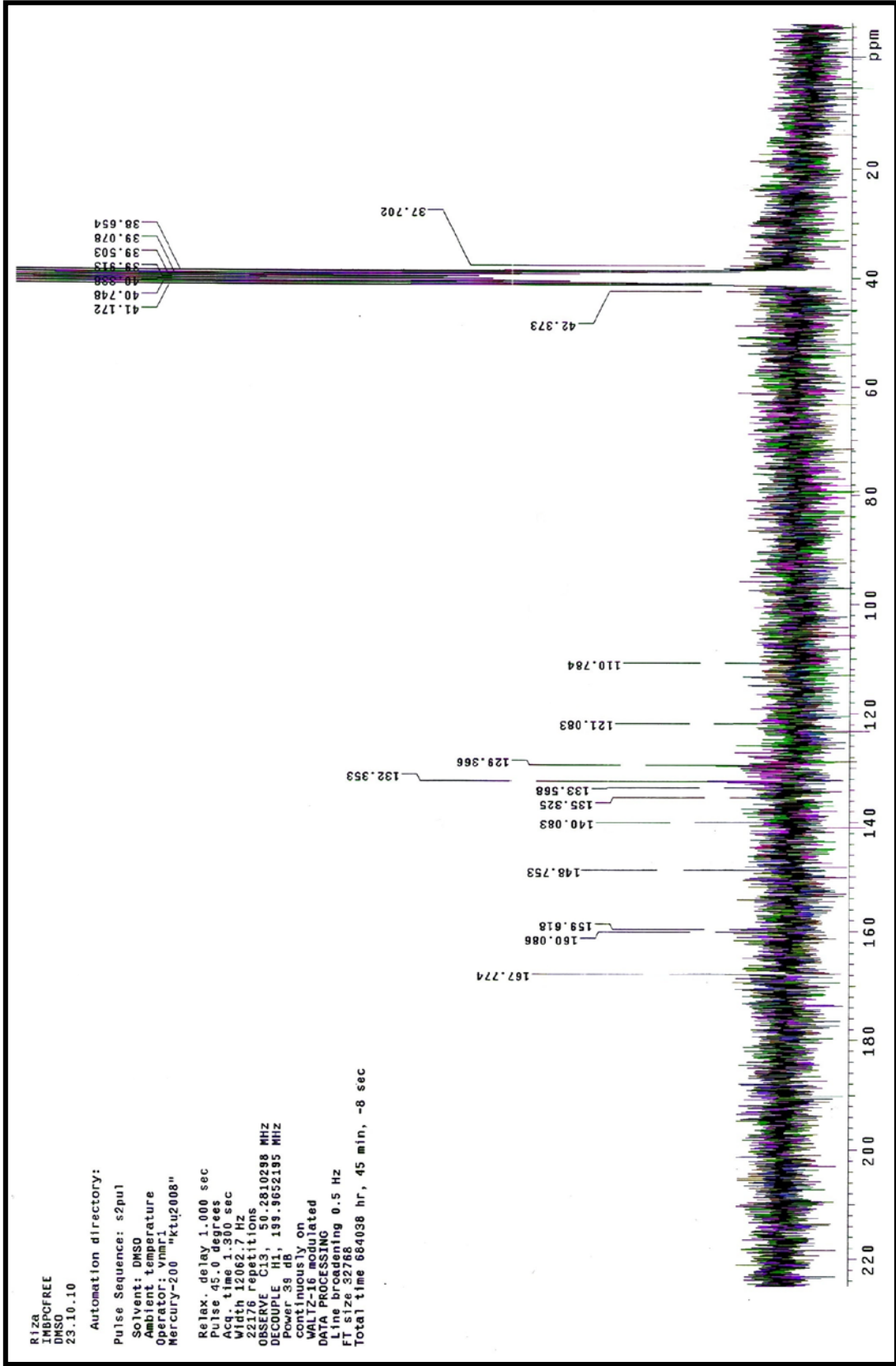

 Ek Şekil 15. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

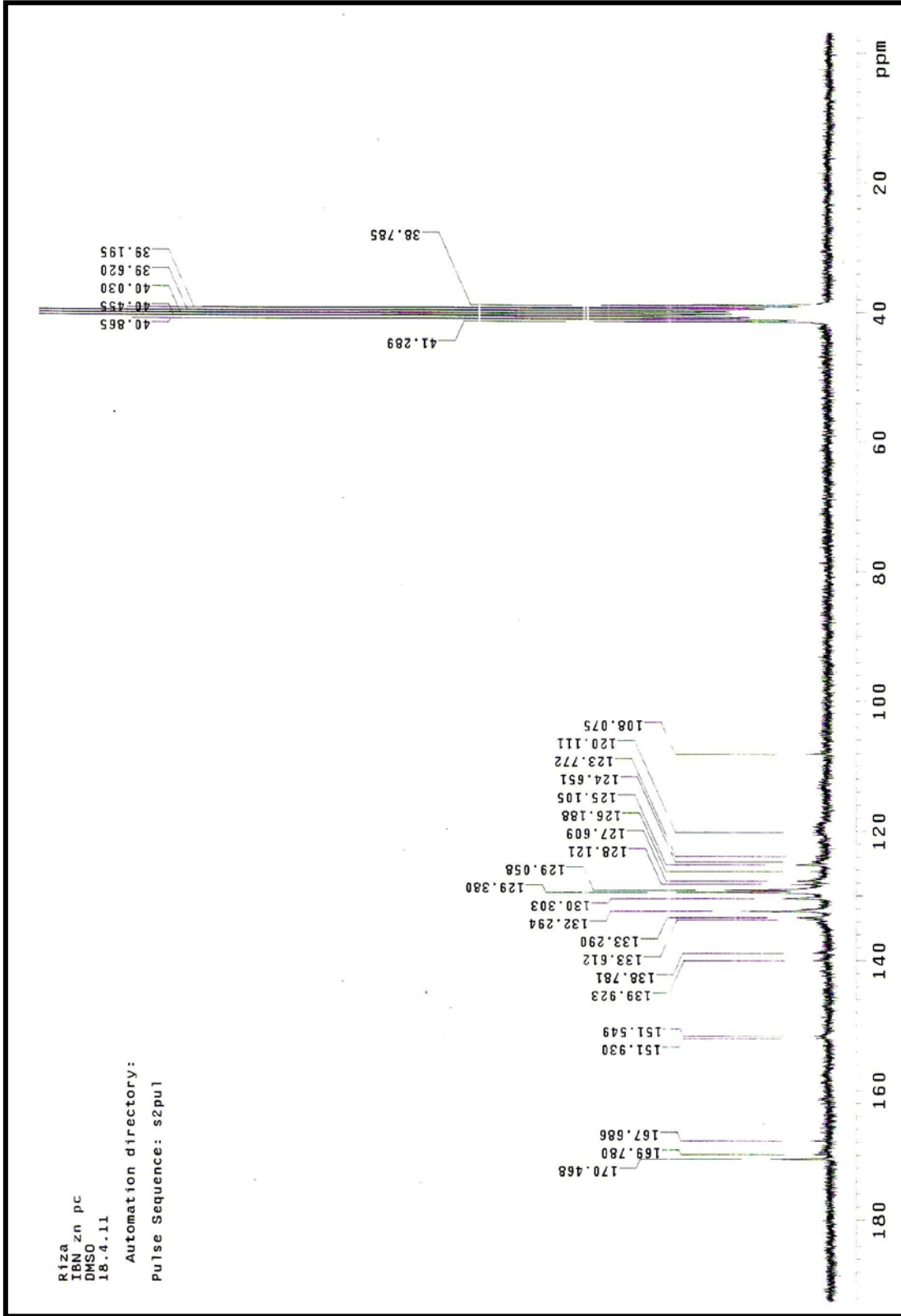


Ek Şekil 16. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin ^1H NMR spektrumu ve simülasyonu

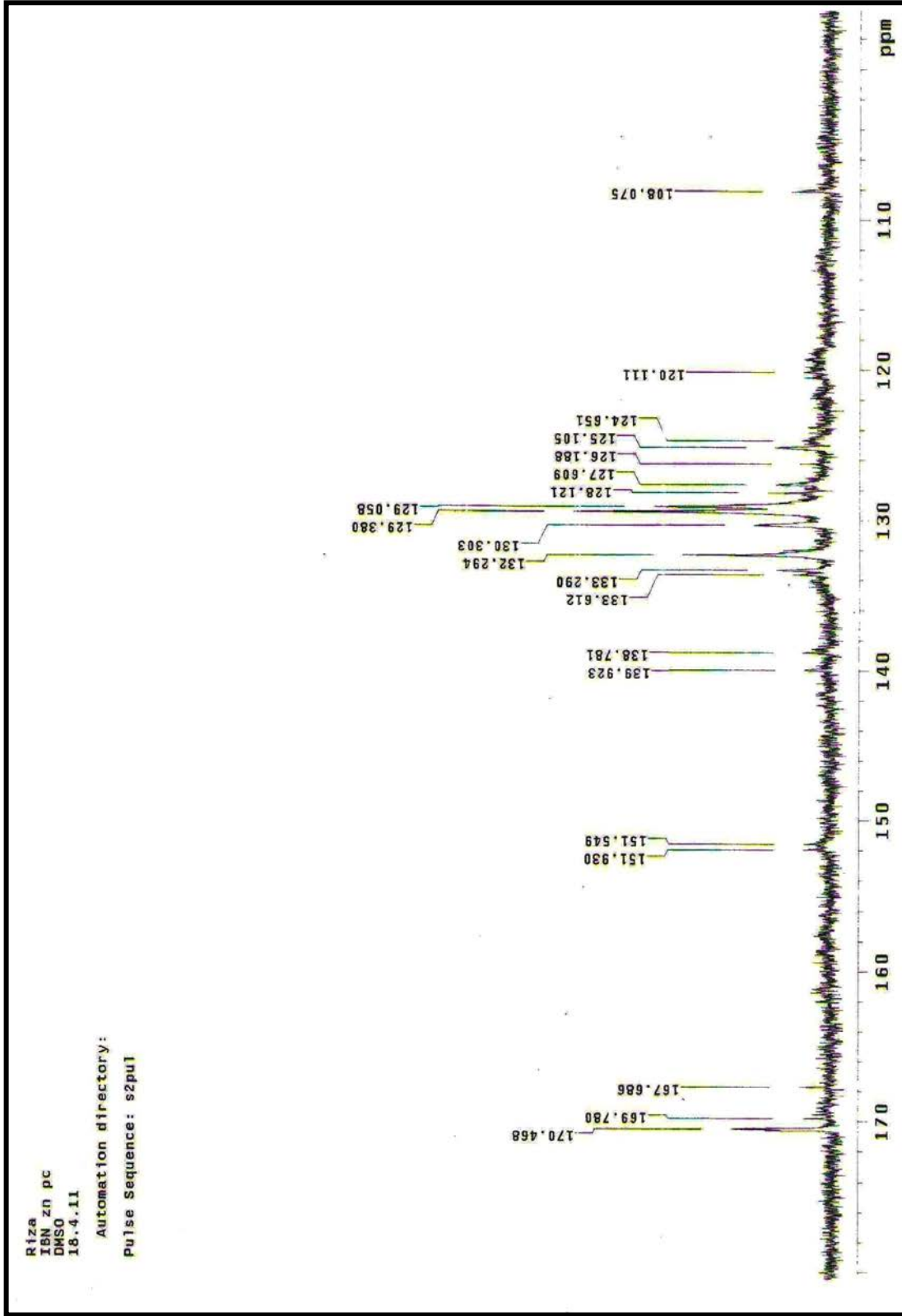


Ek Şekil 17. (6) Nolu NiPc bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

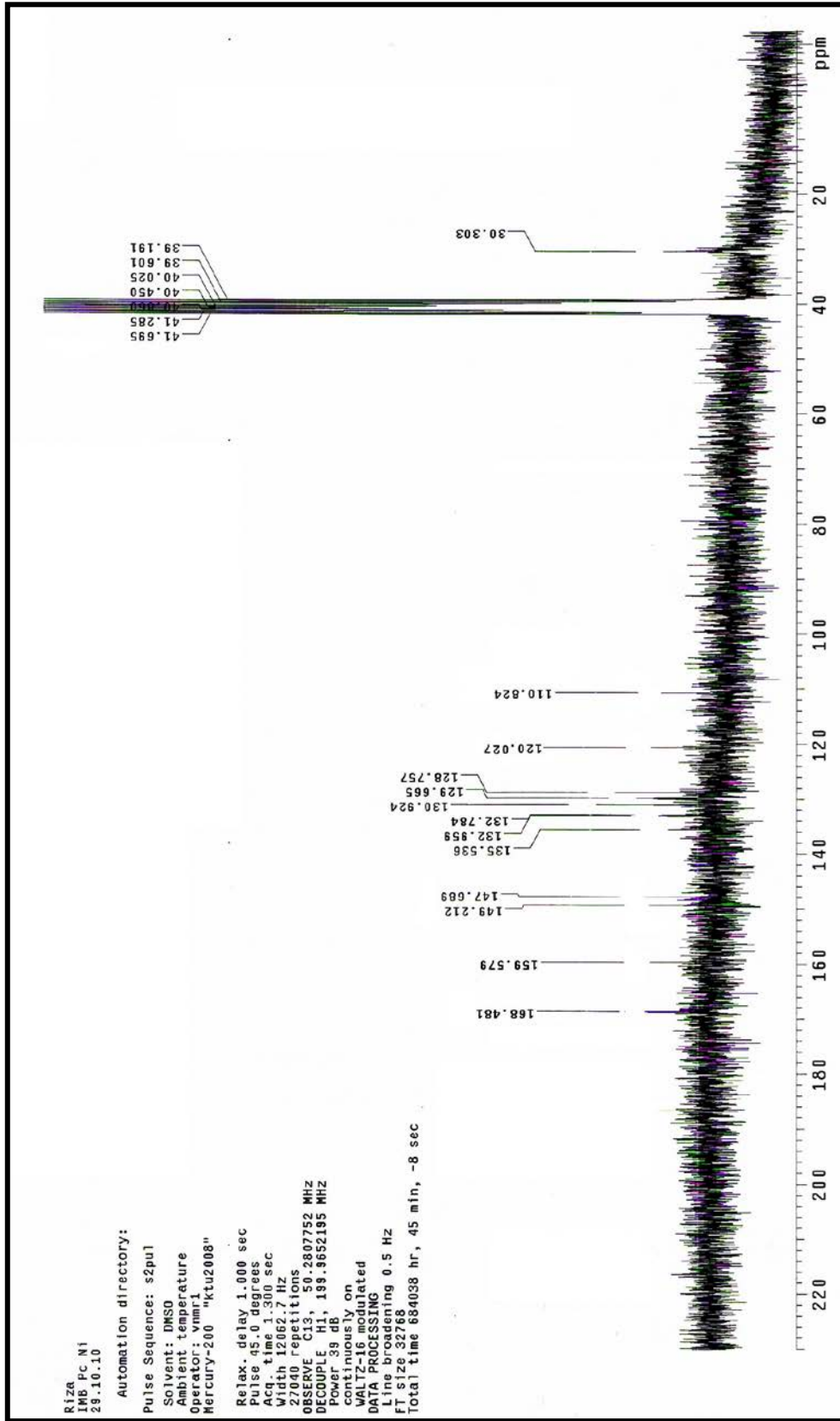

 Ek Şekil 18. (4) Nolu metallsiz ftalosiyaniin bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu

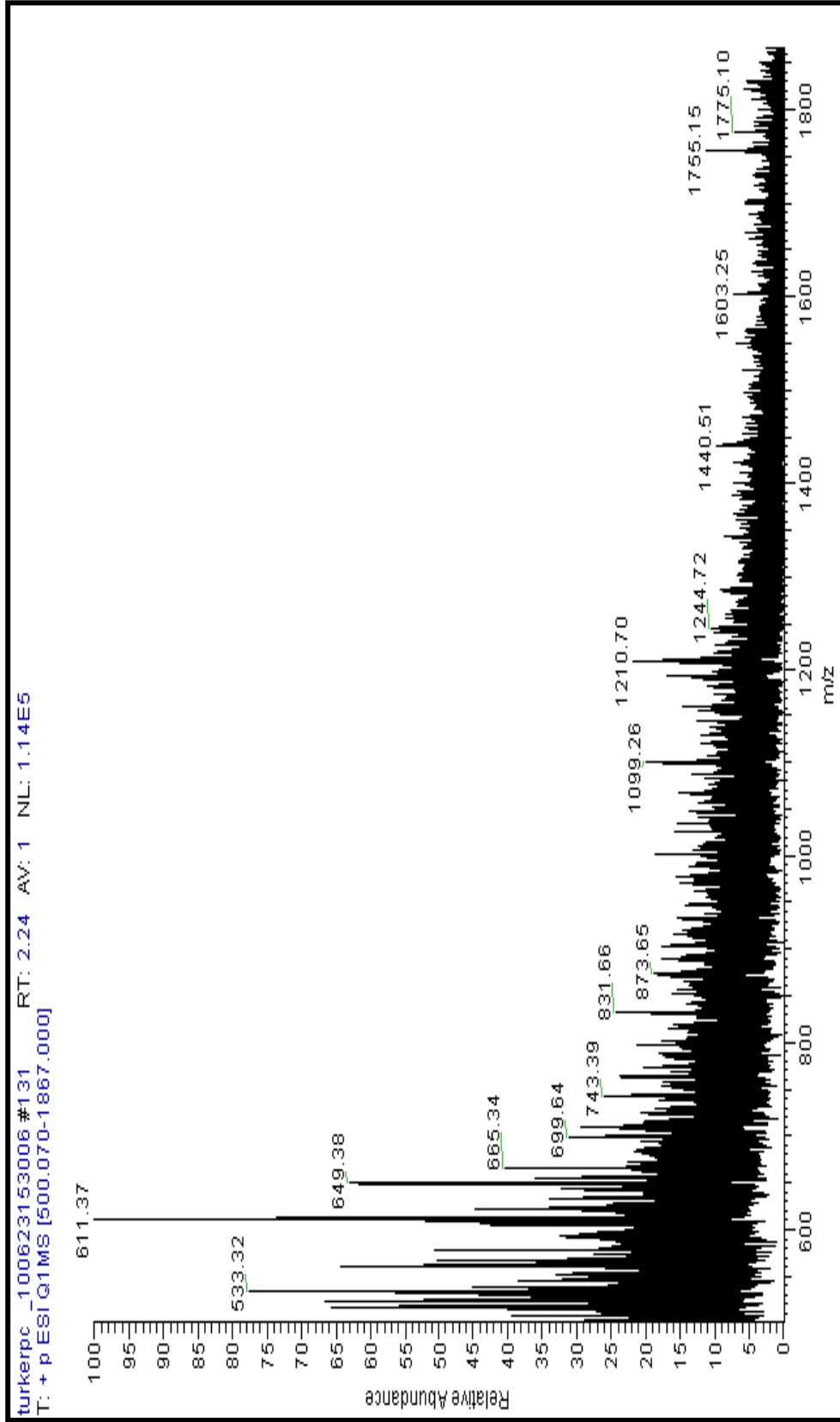


Ek Şekil 19. (5) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu

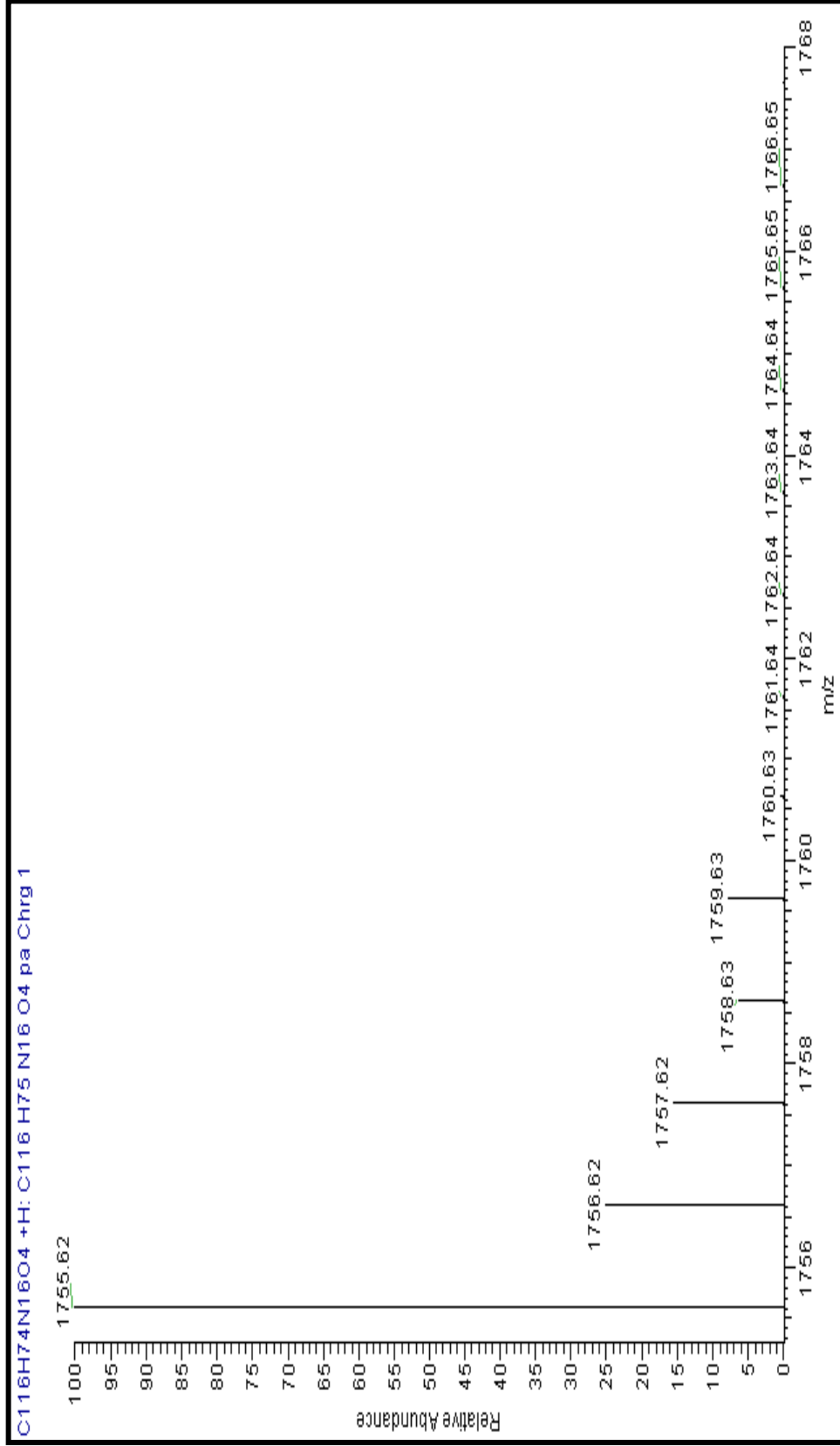


Ek Şekil 20. (5) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu (100 – 170 ppm aralığı)

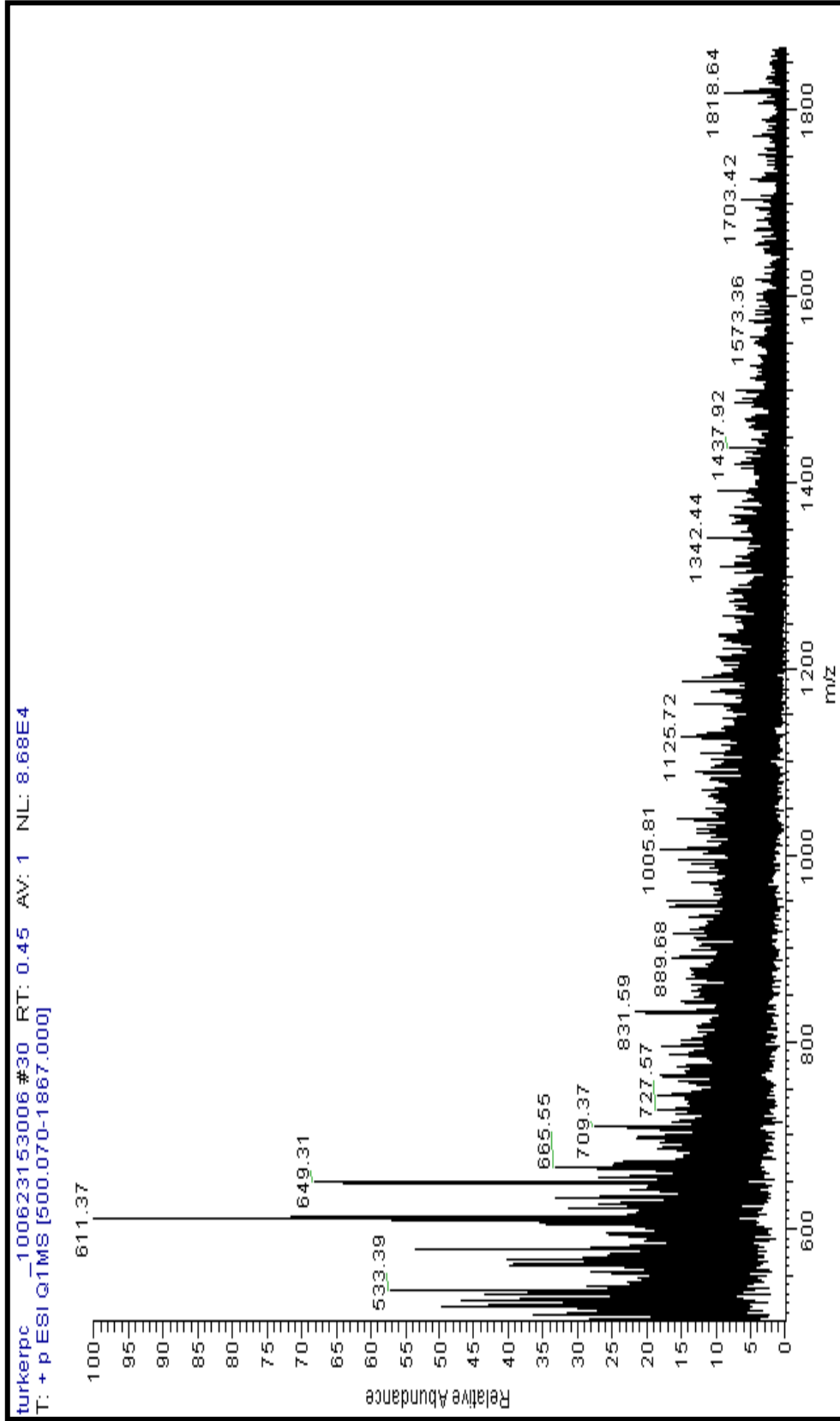

 Ek Şekil 21. (6) Nolu NiPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



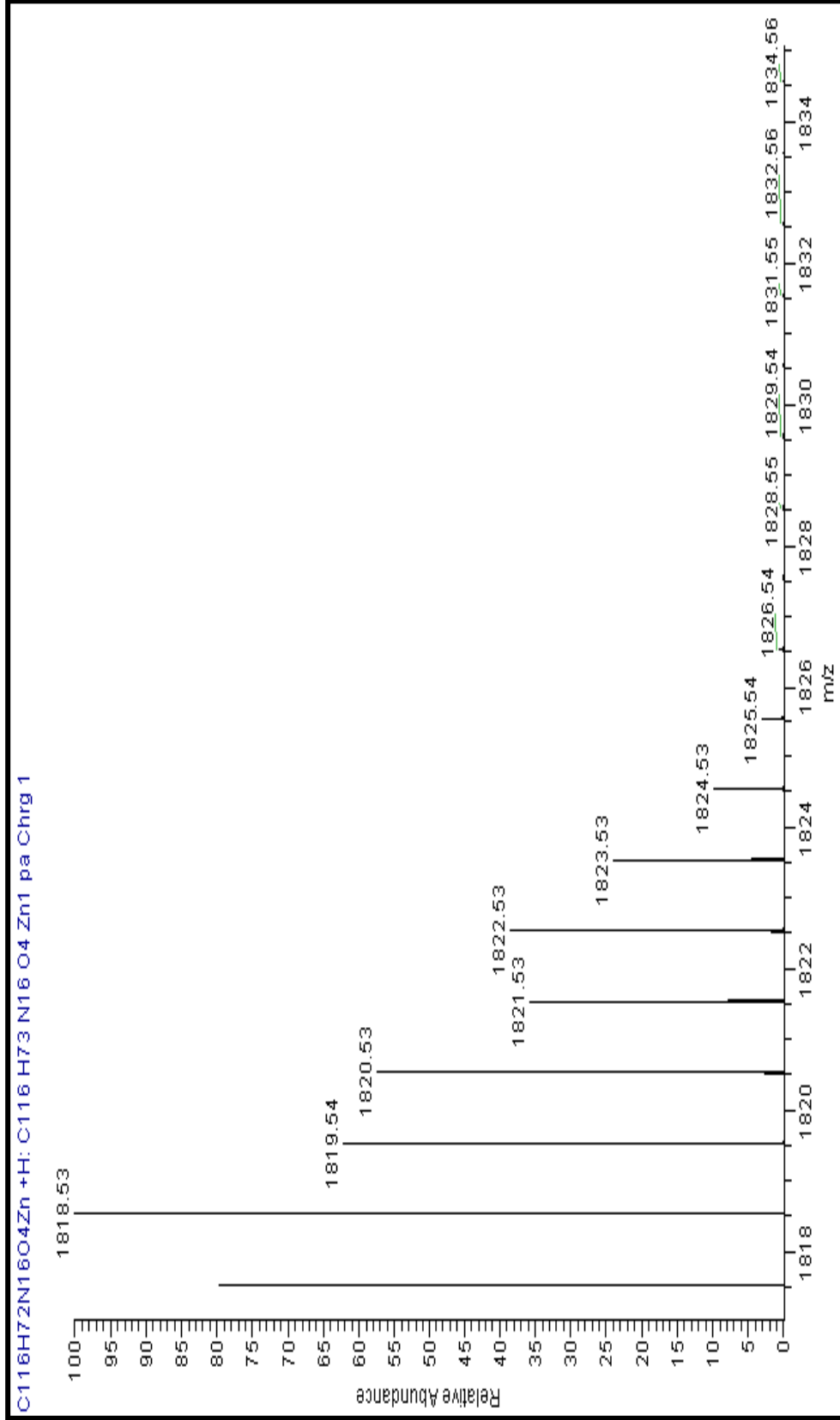
Ek Şekil 22. (4) Nolu metallsız Pc'nin kütle spektrumu $[M+H]^+$



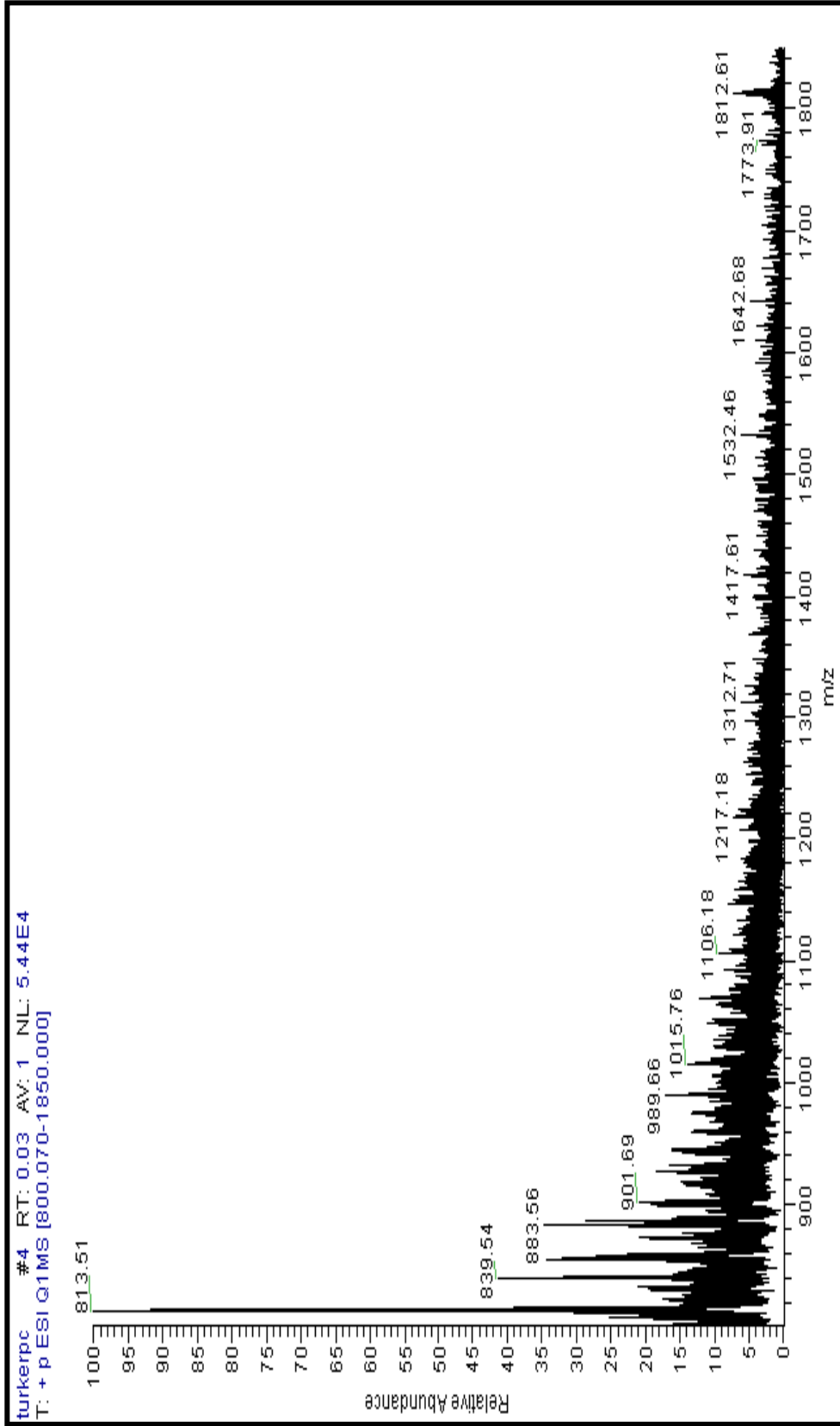
Ek Şekil 23. (4) Nolu metallsız Pc'nin kütle simülasyonu $[M+H]^+$



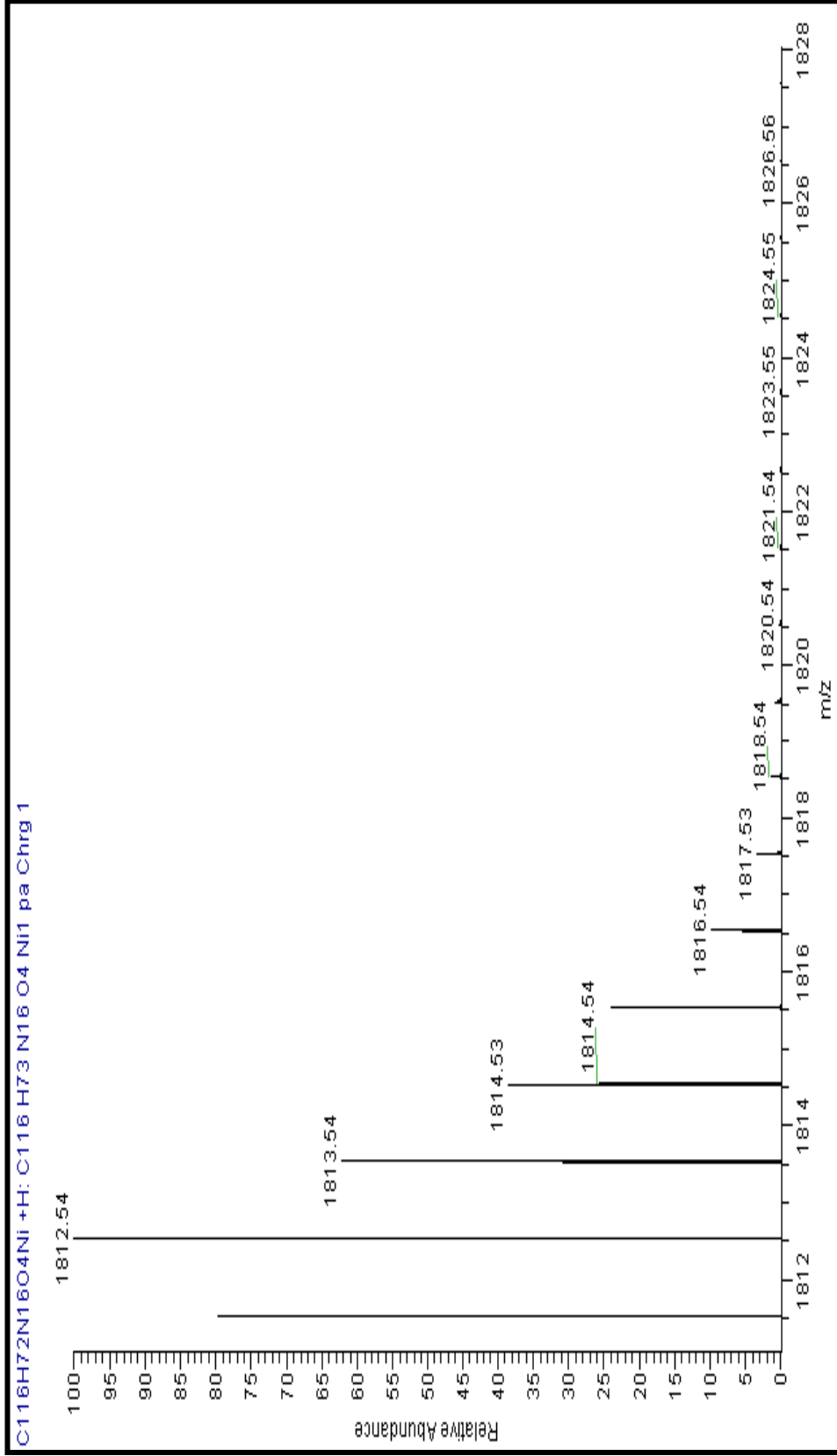
Ek Şekil 24. (5) Nolu ZnPc'nin kütle spektrumu $[M+H]^+$



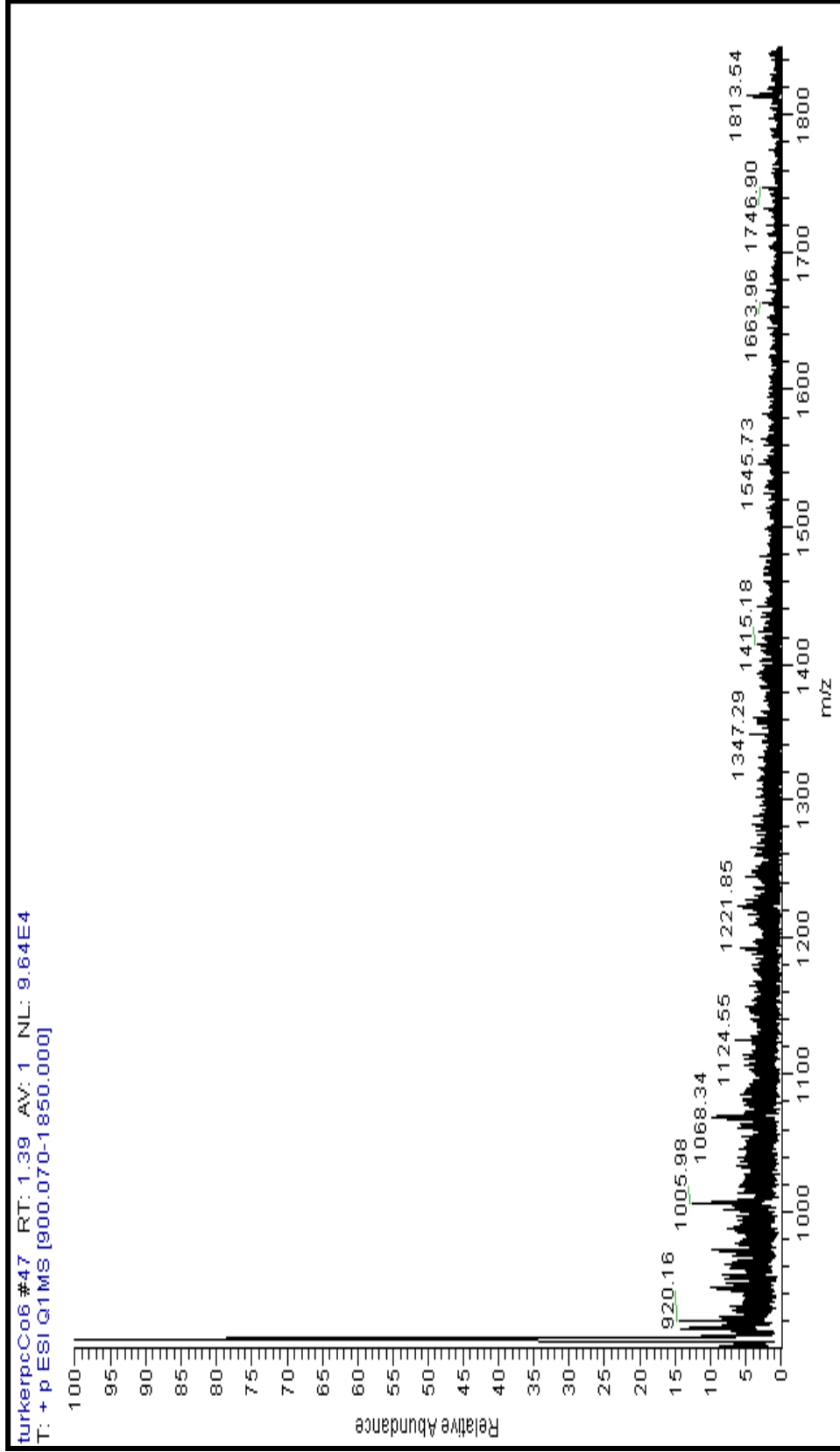
Ek Şekil 25. (5) Nolu ZnPc'ye ait kütle simülasyonu $[M+H]^+$

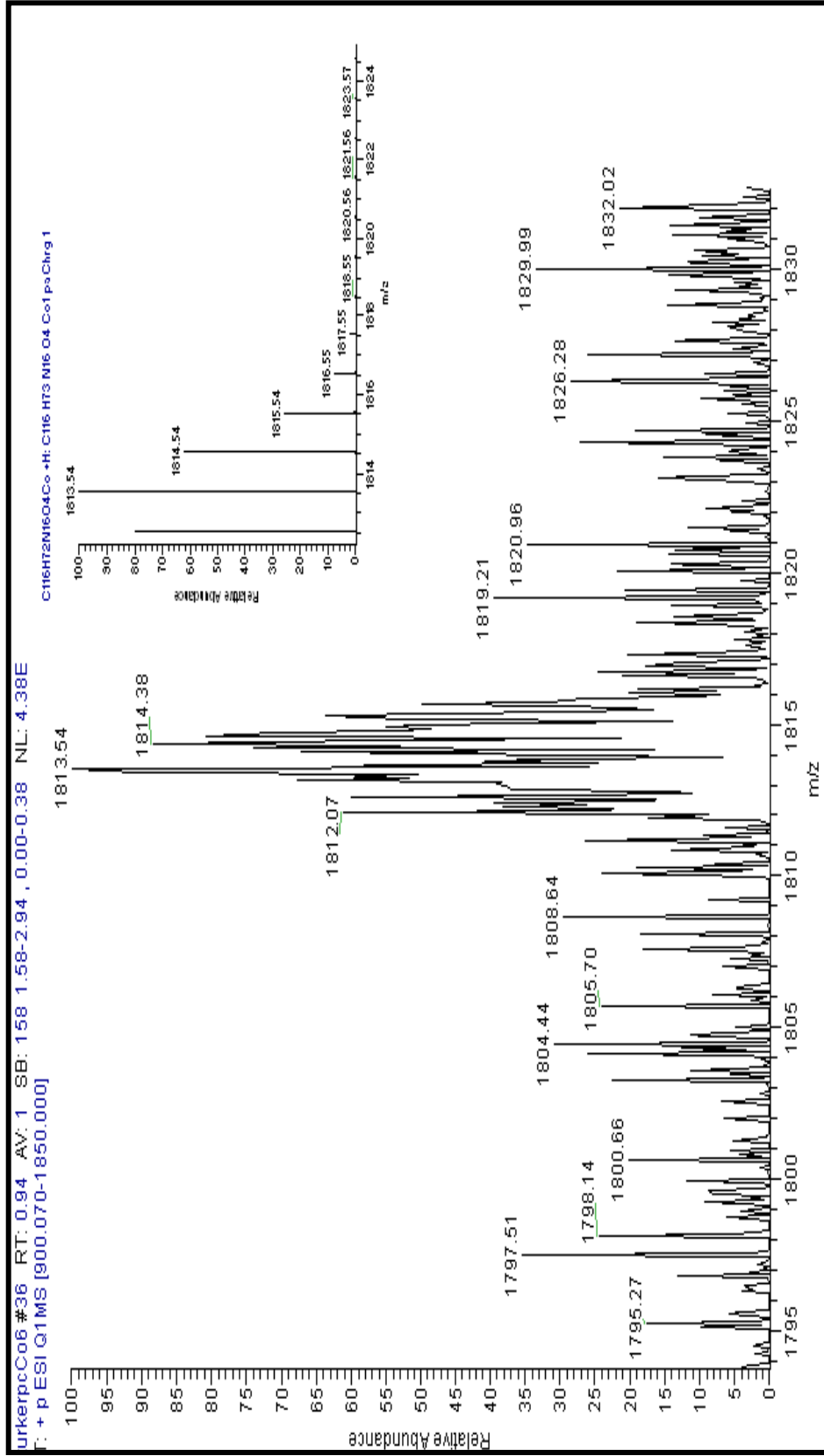


Ek Şekil 26. (6) Nolu NiPc bileşiğine ait kütle spektrumu $[M+H]^+$

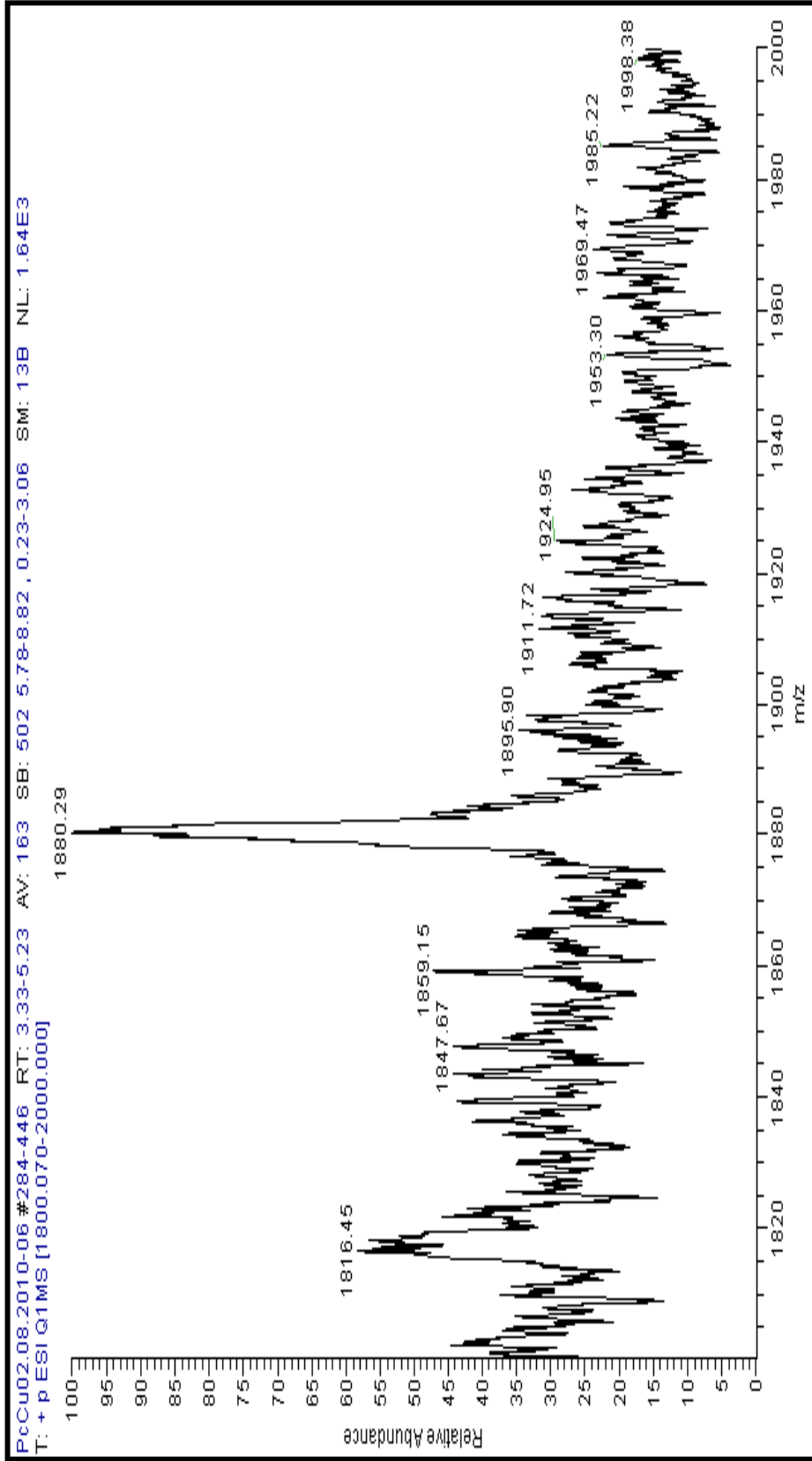


Ek Şekil 27. (6) Nolu NiPc bileşiğinin kütle simülasyonu [M+H]⁺

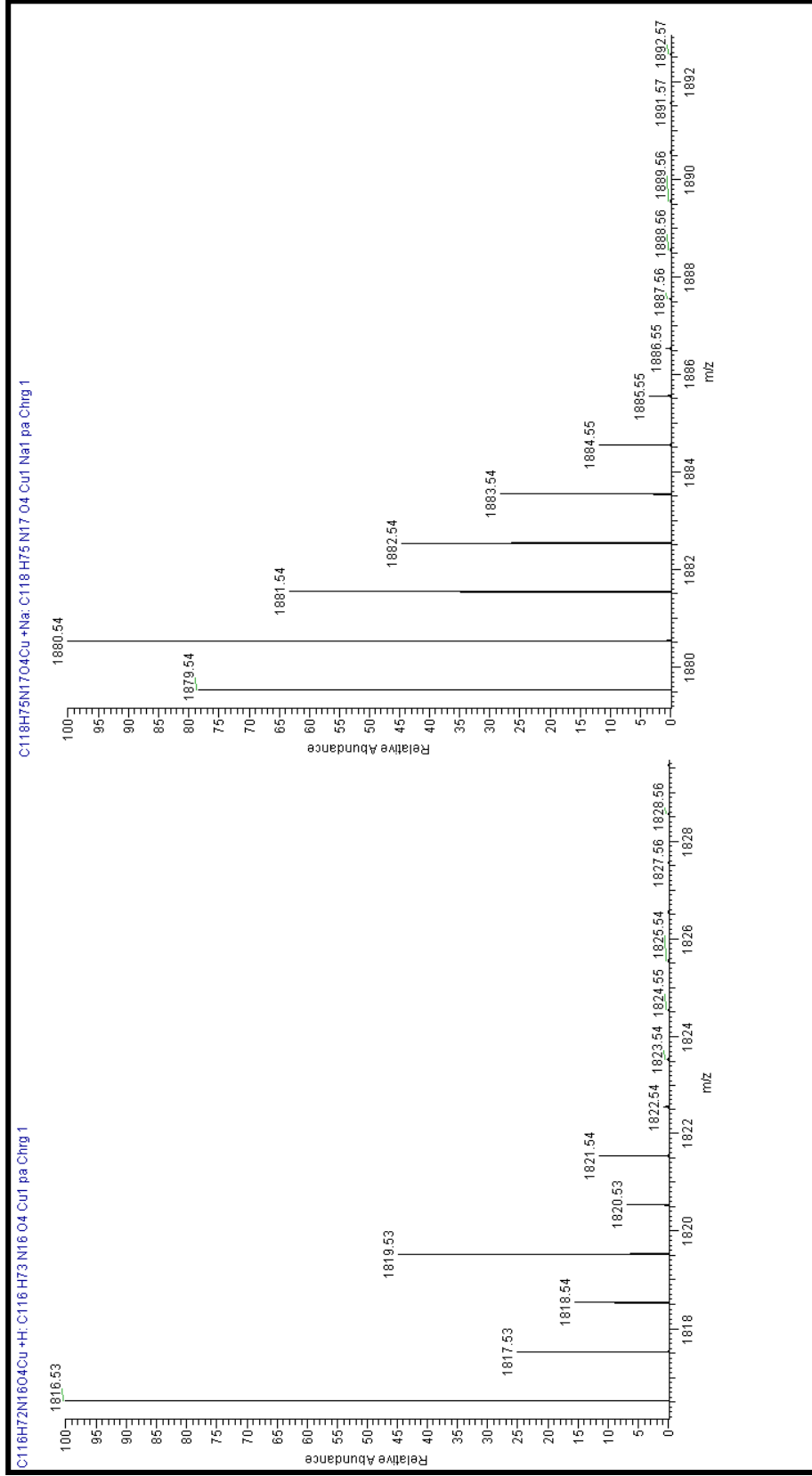
Ek Şekil 28. (7) Nolu CoPc bileşiğinin kütle spektrumu [M+H]⁺



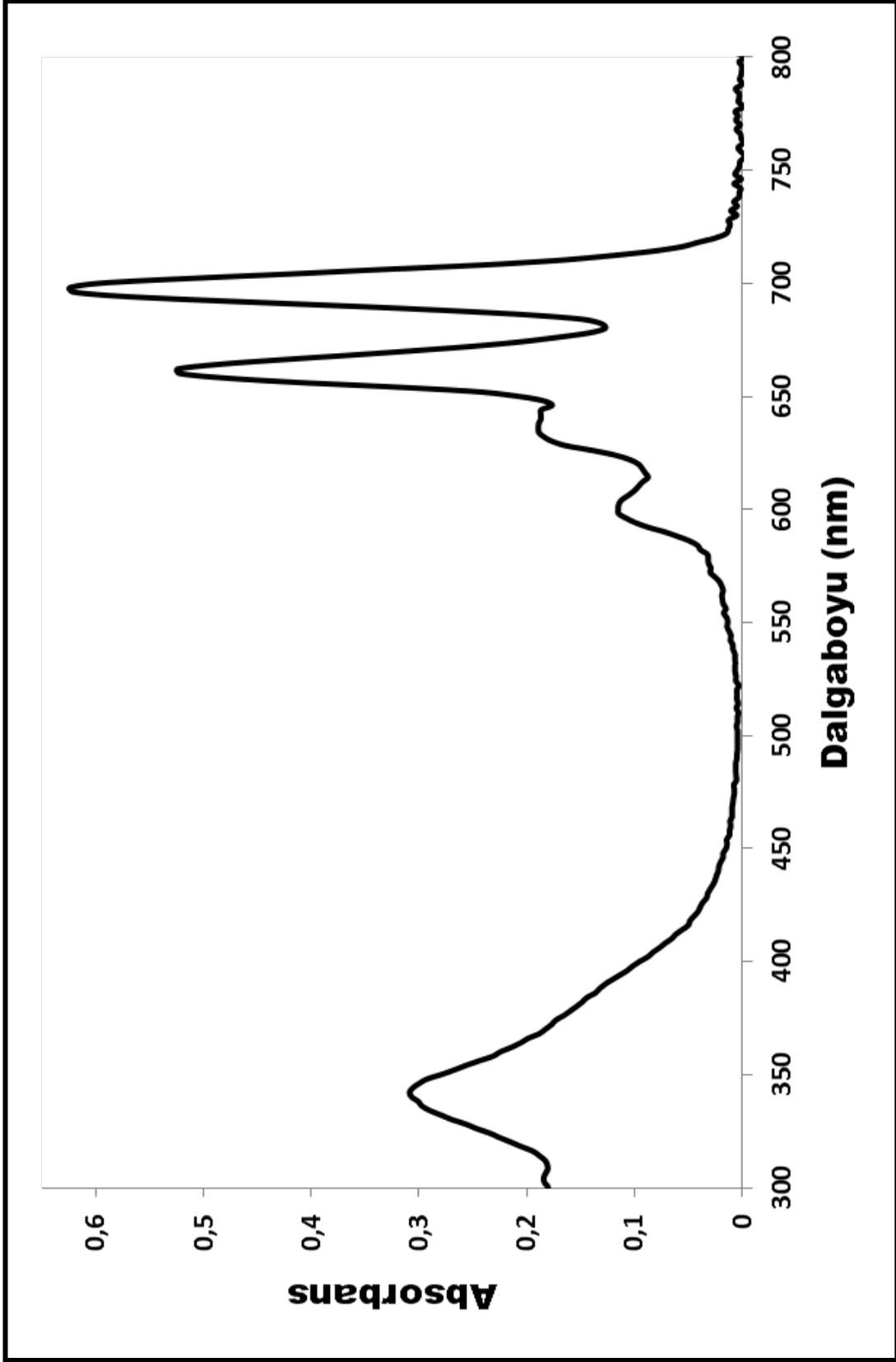
Ek Şekil 29. (7) Nolu CoPc bileşiminin kütle spektrumu ve simülasyonu $[M+H]^+$



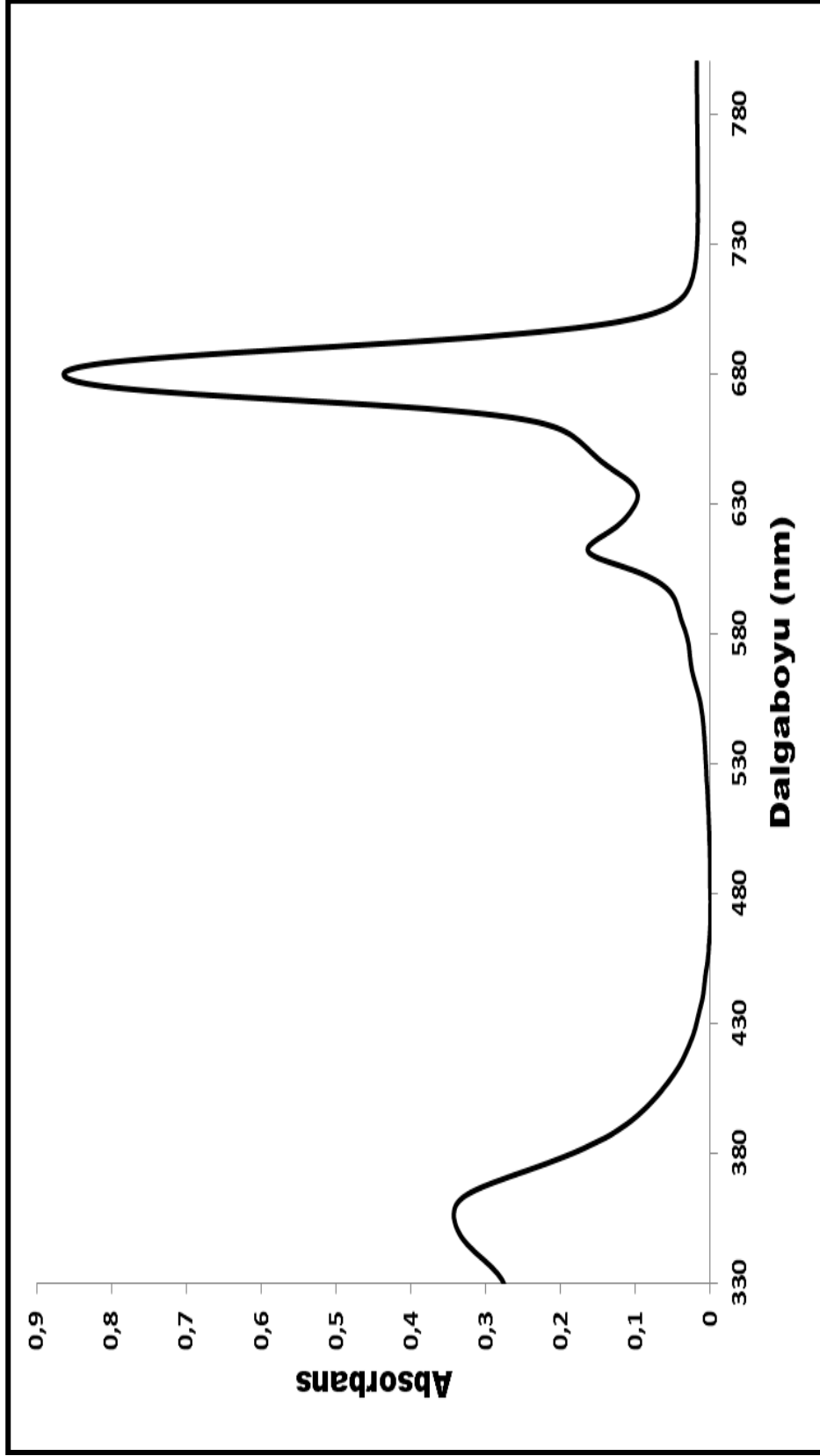
Ek Şekil 30. (8) Nolu CuPc bileşiğinin kütle spektrumu $[M+H]^+$ ve $[M+Na+ACN]^+$



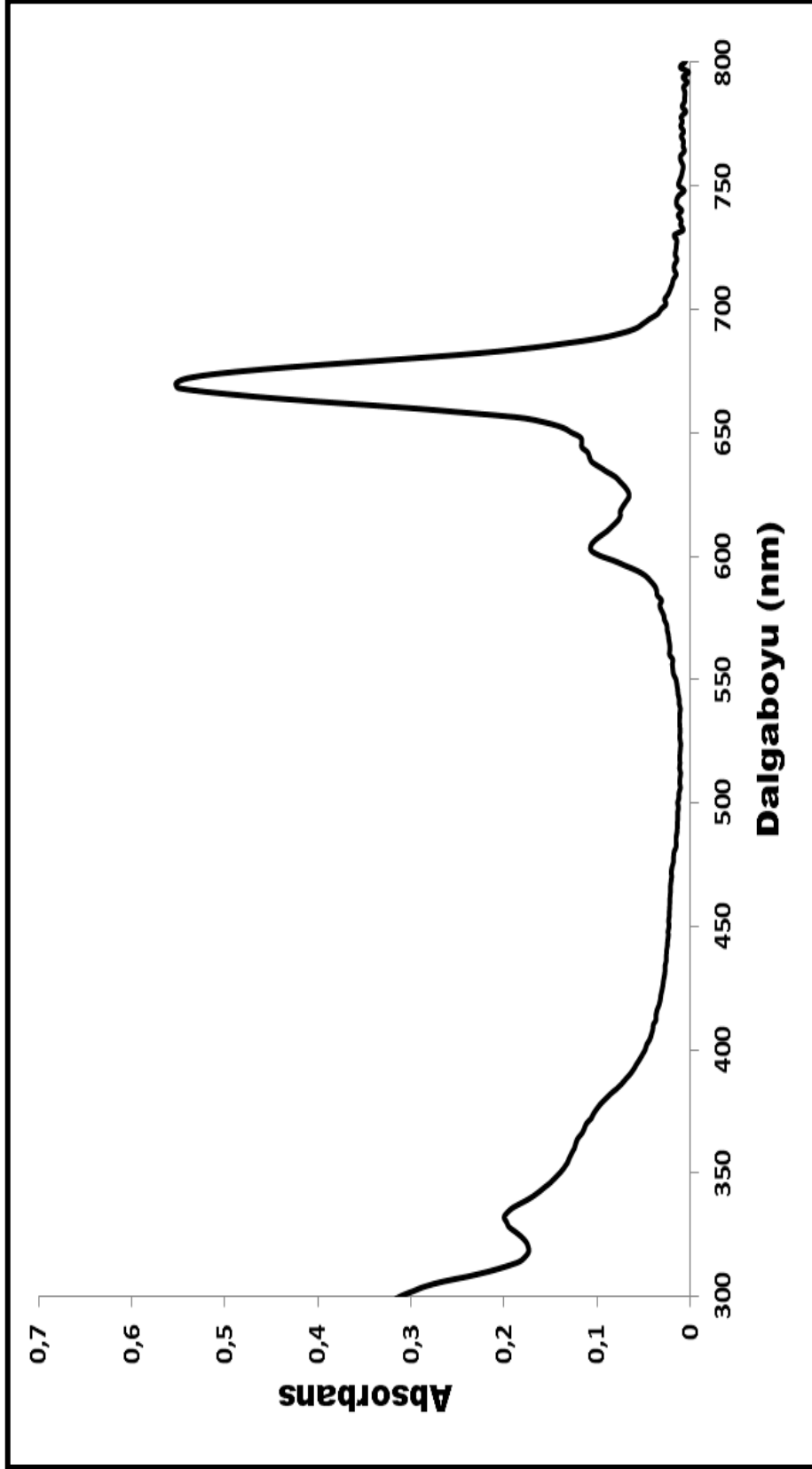
Ek Şekil 31. (8) Nolu CuPc bileşiğinin kütle simülasyonu $[M+H]^+$ ve $[M+Na+ACN]^+$



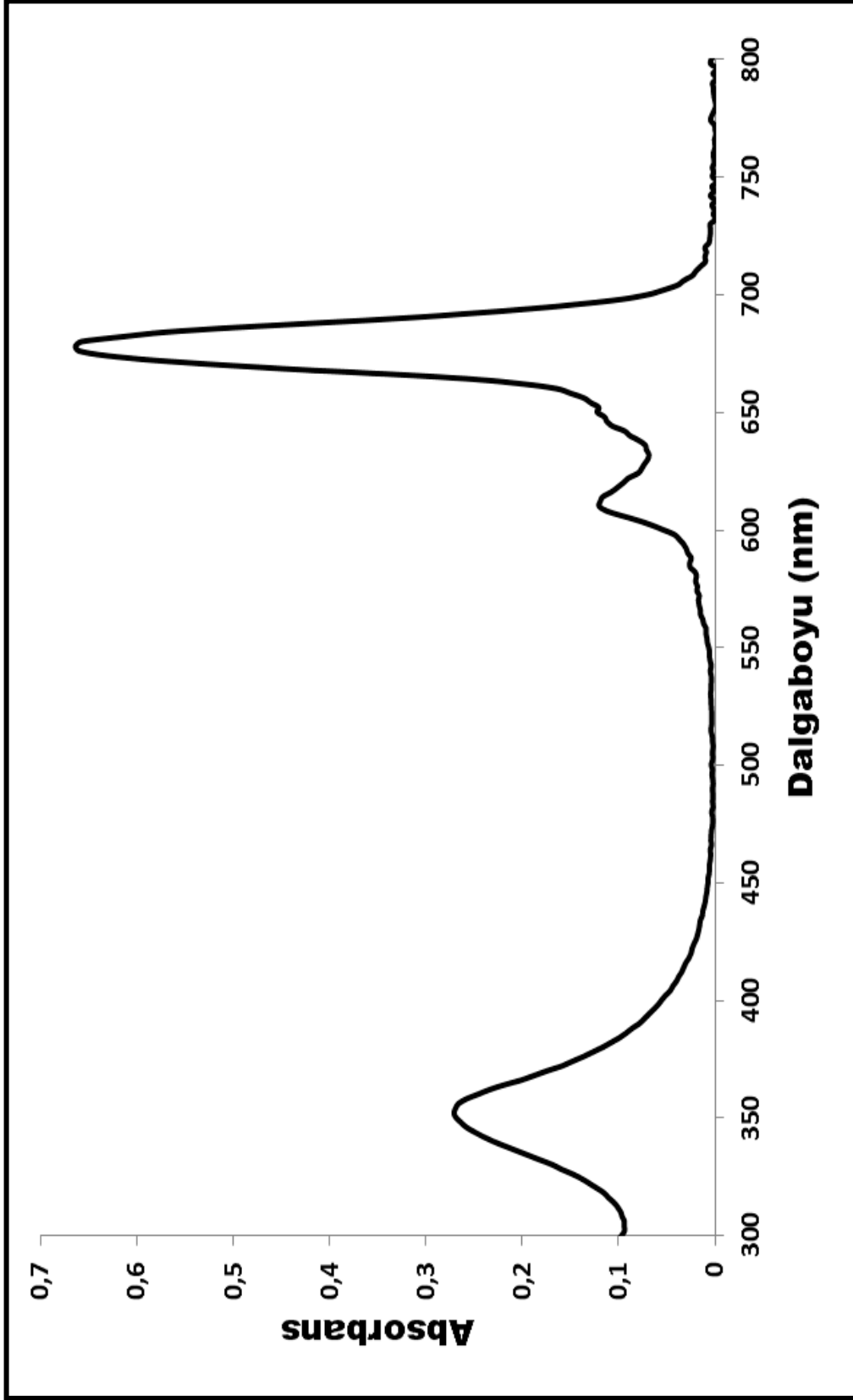
Ek Şekil 32. (4) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin UV-Vis spektrumu



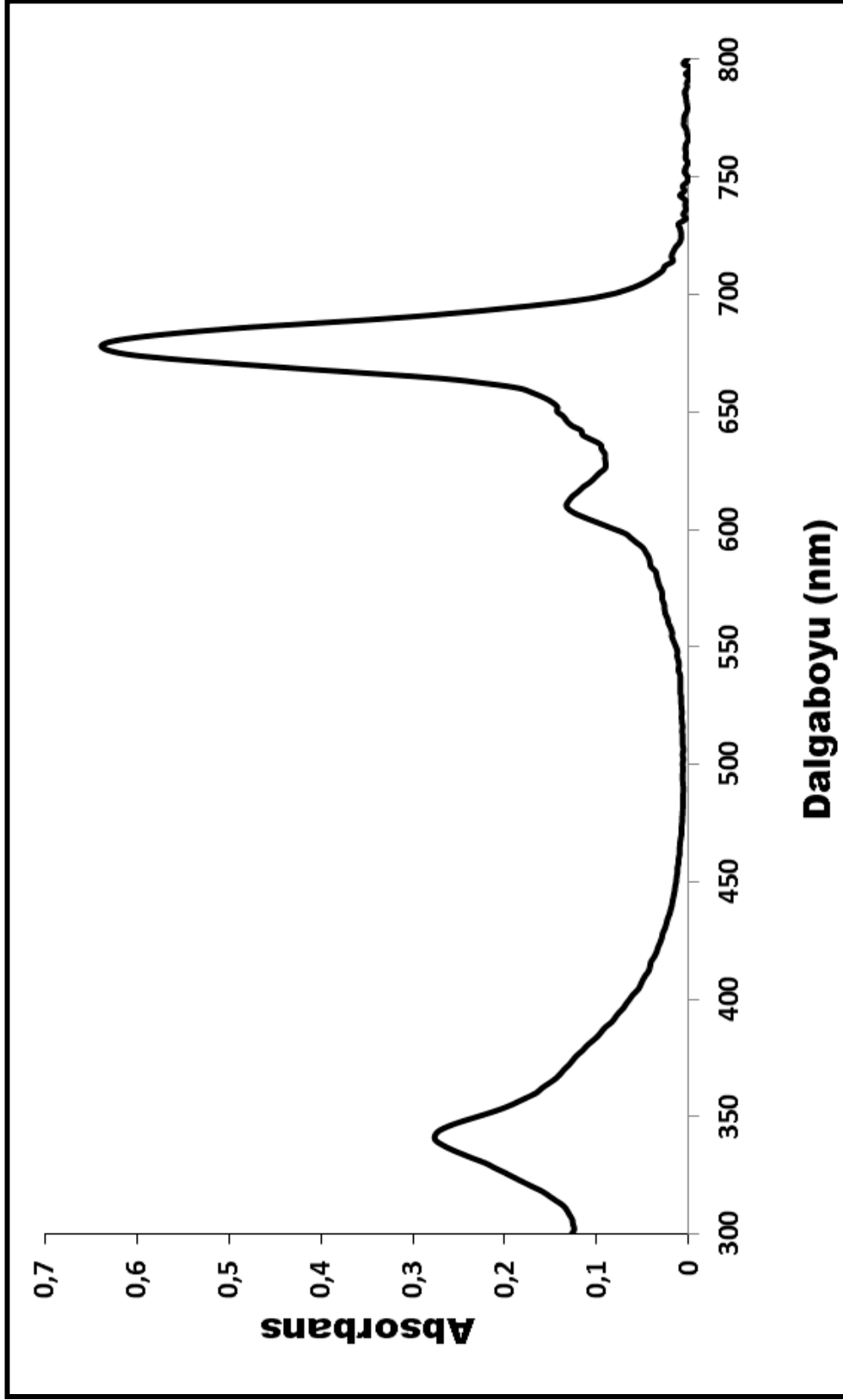
Ek Şekil 33. (5) Nolu ZnPc bileşiminin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 34. (6) Nolu NiPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 35.(7) Nolu CoPc bileşiğinin UV - Vis spektrumu



Ek Şekil 36. (8) Nolu CuPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

03.12.1980 tarihinde Antalya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladıktan sonra 1997 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne öğrenim görmeye hak kazandı. 2001 bahar döneminde öğrenim gördüğü üniversiteden mezun oldu. 2002-2003 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında Lisans çalışmasını başarıyla tamamlayarak aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında doktora programına başladı. 2009 yılında Rize Üniversitesi Kimya Bölümüne Uzman Kadrosuyla atandı. Halen görevini sürdürmektedir. Yabancı dili İngilizce'dir.

Bu tez çalışması kapsamında SCI sınıfındaki Journal of Organometallic Chemistry süreli yayınında aşağıda künyesi belirtilen bir adet makale yayına kabul edilmiştir.

Akçay, H.T, Bayrak, R., Karslıoğlu, S. ve Şahin, E., Synthesis, characterization and spectroscopic studies of novel peripherally tetra-imidazole substituted phthalocyanine and its metal complexes, the computational and experimental studies of the novel phthalonitrile derivative, J. Organometallic Chem., In Press, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.03.016