

Yeni periferel tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi) substitüe metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of novel peripherally tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted metal-free and metallophthalocyanines

Volkan ÇAKIR*^{1,a}

¹Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksek Okulu

Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Acil Durum ve Afet Yönetimi Programı, 28200, Espiye/Giresun

• Geliş tarihi / Received: 09.04.2020

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 26.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 28.12.2020

Öz

Bu çalışma kapsamında, yeni hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, periferel tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi) substitüe metallsiz (H₂Pc **4**) ve metalli ftalosiyeninlerin (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. **3** Bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu yeni periferel tetra substitüe metallsiz ftalosiyenin (**4**) elde edilmiştir. Yeni periferel tetra substitüe metalli ftalosiyeninler (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) ise **3** bileşiğinin *n*-pentanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) karışımı içerisinde sırası ile susuz CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂ tuzları ile kaynatılması sonucu sentezlenmiştir. Elde edilen yeni ftalosiyenin kompleksleri kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit ve dimetilformamid gibi yaygın organik çözücüler içerisinde iyi çözünürlük göstermiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle, UV-Vis spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Karakterizasyon, Periferel, Sentez, Siklotetramerizasyon

Abstract

*In this study, a new hydroxyl derivate **1**, phthalonitrile derivate **3** and peripherally tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted new metal-free **4**, Co(II) **5**, Cu(II) **6**, Ni(II) **7** and Zn(II) **8** phthalocyanine derivatives were synthesized and characterized. Metal-free Pc **4** was prepared by cyclotetramerization of phthalonitrile derivate **3** and MPcs **5–8** were synthesized by heating **3** with CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂ and Zn(CH₃COO)₂ in *n*-pentanol in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), respectively. These phthalocyanines were good soluble in organic solvents such as chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide and dimethylformamide. The new compounds (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** and **8**) were characterized by a combination of IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, mass, UV-Vis spectroscopy and elemental analysis techniques.*

Keywords: Phthalocyanine, Characterization, Peripheral, Synthesis, Cyclotetramerization

*^a Volkan ÇAKIR; volkan.cakir@giresun.edu.tr, Tel: (0554) 348 83 14, orcid.org/0000-0002-5817-0817

1. Giriş

Ftalosiyanimler (Pc) 18- π elektron sistemine sahip sekiz karbon ve sekiz azot atomu içeren onaltı üyeli düzlemsel aromatik bir makro halkadan oluşur. Yapısal olarak porfirinlere benzemelerine karşın onlar gibi doğal olarak oluşmazlar ve tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyanimler siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edilebilir. Bu reaksiyon çap olarak ftalosiyanimin halka içi boşluğuna uygun metal iyonlarının varlığında daha yüksek verimle gerçekleşir (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{+2} ... gibi) (Mutlu vd; 2020).

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimler günümüzde oldukça fazla uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazılarına örnek vermek gerekirse; günümüzde bakır ftalosiyanimler boyar madde olarak kullanılabilir (Yongde vd; 2006). Özellikle kobalt, demir ve rutenyum ftalosiyanimler çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir (Dini vd; 2003). Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisinde kullanılmaya başlanan ve klasik yöntemlere göre çok daha zararsız olan bir alternatiftir. Seçici olarak, tümörlü dokuyu yok eden ve fotosensitizer olarak adlandırılan bir ilaç ile ışığın kombinasyonunu kullanır. Metalli ftalosiyanimler genellikle, 650-700 nm civarında maksimum absorpsiyon yapmakta ve Ga, Al ve Zn ftalosiyanimler PDT'de fotosensitizer olarak kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyanimlerden çinko ftalosiyanimler PDT için en uygun fotosensitizerlerden biridir (Kluson vd; 2008). Ftalosiyanimlerin UV spektrumları, elektron veren veya çeken gazlara maruz bırakıldıklarında değişkenlik gösterdiği için ftalosiyanimlerin kullanıldığı elektrokimyasal ve optik gaz sensörleri geliştirilmiştir (Sarkı vd; 2019). Yüksek kimyasal kararlılıklarından dolayı ftalosiyanimler, CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde de kullanım olanağı bulmuştur (Bekaroğlu; 1996).

Ftalosiyanimlerin yukarıda bahsedilen ve daha birçok uygulama alanında kullanımını kısıtlayan en büyük problem yaygın organik çözücülerdeki düşük çözünürlük veya çözünmeme problemidir (Ünlü vd; 2008). Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarında kullanımını kısıtlayan veya düşük etkinlik çıkmasına neden olan bir diğer önemli etkense çözücü içerisinde ftalosiyanimlerin agregasyona (istiflenme) uğramasıdır. Ftalosiyanimin halkasında ligandların bağlanabileceği iki farklı pozisyon bulunmaktadır, bunlar periferel ve non-periferel olmak üzere adlandırılır. Ligandın bağlanması periferel konumdan gerçekleştiğinde çözücüde ftalosiyanimin molekülleri arasındaki etkileşimler daha kuvvetli olur ve

bu durum onların istiflenmesine (agregasyona) neden olur. Bu durumu engellemek için periferel pozisyonlara molekül ağırlığı büyük olan hacimli ligandlar bağlanarak ftalosiyanimin moleküllerinin çözücü içerisinde birbirlerine fazla yaklaşması engellenerek agregasyon azaltılabilir ayrıca çözünürlüğe de pozitif yönde katkı yapılmış olur (Ao vd; 1995).

Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, metalsiz ve metalli ftalosiyanim kompleksleri **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikler olup literatürde bulunmamaktadır. Çalışma kapsamında metalsiz, diamanyetik nikel(II) ve çinko(II) aynı zamanda paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) merkez metal iyonları içeren periferel tetra substitue ftalosiyanim kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) Infrared, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen tüm kompleksler (**4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) kloroform (CHCl_3), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) gibi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmektedir. Bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemektedir. Bu özelliklerinden dolayı daha fazla uygulama alanı için daha farklı çalışmalarda kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

2. Materyal ve metod

2.1. Kullanılan kimyasal madde ve malzemeler

Tüm kimyasallar yüksek kalitededir ve çeşitli ticari firmalardan satın alınmıştır. Tüm çözücüler Merck firmasından satın alınmıştır ve kullanımdan önce destillenmiştir. Reaksiyonlar azot gazı atmosferinde nemsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanimlerin sentezinde Schlenk sistemi kullanılmıştır. Proton ve karbon nükleer manyetik rezonans spektrumları (^1H NMR, ^{13}C NMR), dötero-dimetilsülfoksit içerisinde Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrometresi ile alınmıştır. Kimyasal kayma (δ) değerleri ppm, bağlanma sabiti değerleri (J) ise Hz (Hertz) cinsinden verilmiştir. Infrared spektrumları (IR) ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer 1600 Fourier Transform-Infrared (FT-IR-ATR) cihazı ile alınmıştır. Elektronik absorpsiyon spektrumları (UV-Vis) dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde, oda sıcaklığında, 1 cm'lik yol uzunluğuna sahip küvetler kullanılarak Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometresi ile alınmıştır. Kütle

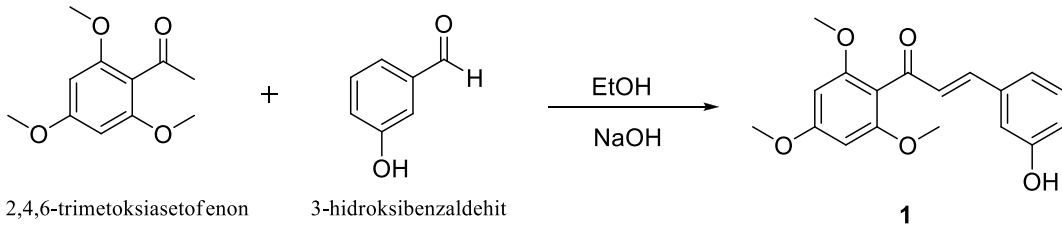
spektrumları (MS) için Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spektrometre cihazı kullanılmıştır. Elementel analiz Costech ESC 4010 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Erime noktaları Barnstead electro thermal 9200 cihazı ile tayin edilmiştir.

Bu çalışmada kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), metanol (MeOH), etanol (EtOH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum karbonat (K₂CO₃), hidroklorik asit (HCl), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kobalt(II) klorür (CoCl₂), bakır(II) klorür (CuCl₂), nikel(II) klorür (NiCl₂), çinko(II) asetat (Zn(CH₃COO)₂), azot gazı (N₂(g)) kimyasalları kullanılmıştır. Reaksiyonların kontrolü ince tabaka kromatografisi (TLC) ile yapılmıştır.

2.2. Orijinal bileşiklerin sentezi

2.2.1. (E)-3-(3-hidroksifenil)-1-(2,4,6-trimetoksifenil)prop-2-en-1-one (1) bileşiğinin sentezi

2,4,6-trimetoksiasetofenon (0.5 g, 0.0024 mol) ve 3-hidroksibenzaldehit (0.29 g, 0.0024 mol) 10 mL



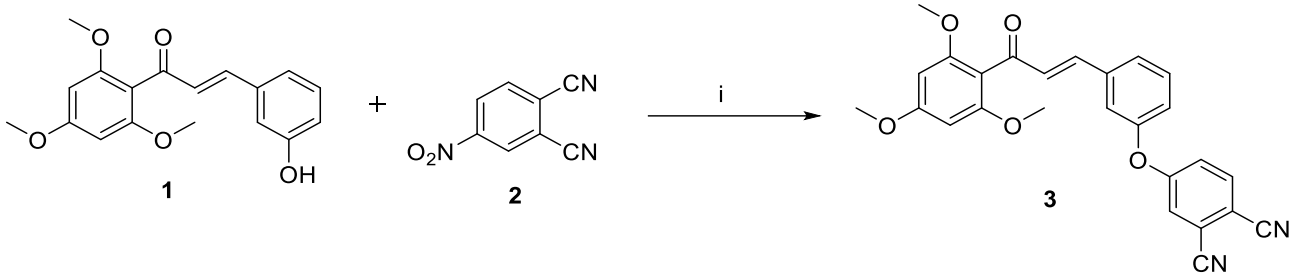
Şekil 1. 1 Numaralı bileşiğe ait sentez şeması

2.2.2. (E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin sentezi

25 mL'lik bir reaksiyon balonuna 1 nolu hidroksil bileşiği (3.00 g, 0.0095 mol), 4-nitro ftalonitril (2) (1.65 g, 0.0095 mol) ve 8 mL dimetilformamid (DMF) eklendi ve 60 °C'de yarım saat karıştırıldı. Süre sonunda çözeltiye susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) (3.93 g, 0.029 mol) 15 dakika aralıklarla eşit kısımlar halinde ilave edildi. Oluşan karışım azot gazı (N₂(g)) atmosferi altında 60 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca karışım su-buz karışımı içerisine döküldü ve karıştırıldı, çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı (3). Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 2'de gösterilmiştir. Verim: 3.37 g (% 80). Erime noktası = 90-92 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3078 (Ar-H), 2942-2841 (Alif. C-H), 2233

etanol (EtOH) içerisinde çözüldü. Bu karışıma oda sıcaklığında 5 mL % 40'lık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda TLC kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım, su-buz karışımı içerisine dökülerek sarı renkli katı ham ürün çökene kadar hidroklorik asit (HCl) ile asitlendirildi. Elde edilen katı ham ürün süzülerek ayrıldı, kurutuldu. Ham ürün 1:1 etanol/su karışımı kullanılarak kristallendirildi ve ürün saf halde elde edildi. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 1'de gösterilmiştir. Verim: 0.61 g (% 83). Erime noktası = 66-69 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3219 (-OH), 3051 (Ar-H), 2937-2837 (Alif. C-H), 1680, 1616, 1577, 1410, 1227, 1126, 974, 779 ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-DMSO-d₆) δ = 9.64 (-OH), 7.19 (m, 1H), 7.13 (d, J = 16 Hz., 1H), 7.04 (br, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.29 (br, 2H), 3.84 (s, -OCH₃, 3H), 3.72 (s, -OCH₃, 6H) ; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-DMSO-d₆) δ = (193.6), (162.4), (158.5), (158.2), (144.2), (136.0), (130.3), (129.2), (119.9), (118.1), (115.0), (111.4), (91.5), (56.2), (55.9) ; MS (ESI), (m/z): Teorik: 340.16 ; Deneysel: 341.18 [M+H]⁺ ; Kapalı Formül: C₁₈H₁₈O₅ ; (Elementel Analiz) Teorik: (C: 68.78) (H: 5.77) (O: 25.45) ; Deneysel: (C: 68.76) (H: 5.81) (O: 25.42).

(C≡N), 1649, 1585, 1413, 1227, 1123, 976, 810, 791; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.76 (d, J = 8 Hz. 1H), 7.49 (m, 2H), 7.38 (d, J=16 Hz. 1H, AB sisteminin B parçası), 7.30 (m, 3H), 7.09 (m, 1H), 6.98 (d, J=16 Hz. 1H, AB sisteminin A parçası), 6.17 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 2.12 (s, 6H) ; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ = (193.4), (162.7), (161.4), (159.0), (154.0), (141.5), (138.1), (135.5), (131.0), (130.5), (126.1), (121.9), (121.7), (121.6), (119.9), (117.7 (CN)), (115.2 (CN)), (114.9), (111.5), (109.2), (90.7), (56.0), (55.5) ; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 440.43; Deneysel: 441.14 [M+H]⁺ ; Kapalı Formül: C₂₆H₂₀N₂O₅ ; (Elementel Analiz) Teorik: (C: 70.90) (H: 4.58) (N: 6.36) (O: 18.16) ; Deneysel: (C: 70.93) (H: 4.57) (N: 6.39) (O: 18.12).



Şekil 2. 3 Numaralı bileşiğe ait sentez şeması (i: $N_2(g)$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, kuru DMF, kuru K_2CO_3)

2.2.3. Metalsiz ftalosiyanın (4) sentezi

(3) Nolu bileşik (250 mg, 0.57 mmol), DBU (4 damla) ve kuru *n*-pentanol (6 mL) karışımı Schlenk tüpü içerisine eklendi $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $N_2(g)$ atmosferinde 1 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım üzerine etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve düşük basınç altında desikatörde kurutuldu. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı [kloroform:metanol (100:4)]. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 3'de gösterilmiştir. Verim: 79 mg (% 31). Erime noktası = $>250\text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3287 (N-H), 3067, 2994, 2931, 2837, 1575, 1457, 1228, 1119, 1013, 977, 815, 751; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.80-7.48 (m, 8H, ArH), 7.40-6.81 (m, 28H, ArH), 6.31-5.97 (m, 8H, ArH), 3.71 (s, 12H, -OMe), 3.62 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max} , nm: 703, 666, 388; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 1763.81; Deneysel: 1917.99 [M+DHB] $^+$.

2.2.4. Periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanınların (5, 6, 7 ve 8) genel sentezi

(3) Nolu bileşik (250 mg, 0.57 mmol), ilgili susuz metal tuzları [(M= $CoCl_2$ (36.40 mg, 0.28 mmol); $CuCl_2$ (37.67 mg, 0.28 mmol); M= $NiCl_2$ (36.30 mg, 0.28 mmol); M= $Zn(CH_3COO)_2$ (51.35 mg, 0.28 mmol)], kuru *n*-pentanol (6 mL) ve DBU (4 damla), Schlenk tüpü içerisinde $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $N_2(g)$ atmosferinde 1 gün boyunca karıştırıldılar. Süre tamamlandıktan sonra karışımlara etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Çöken ham ürünler süzülerek ayrıldılar ve desikatörde kurutuldu. Daha sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı [kloroform:metanol (100:1.5)]. Gerçekleştirilen reaksiyonlar Şekil 3'de gösterilmiştir.

2.2.4.1. Kobalt(II) ftalosiyanın (5)

Verim: 87 mg (% 33). Erime noktası = $>250\text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3064, 2996, 2936, 2841, 1577, 1457, 1224, 1123, 1018, 975, 810, 754; UV-Vis

(DMSO): λ_{max} , nm: 673, 621, 382; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 1819.74; Deneysel: 1969.23 [M+DHB-4H] $^+$.

2.2.4.2. Bakır(II) ftalosiyanın (6)

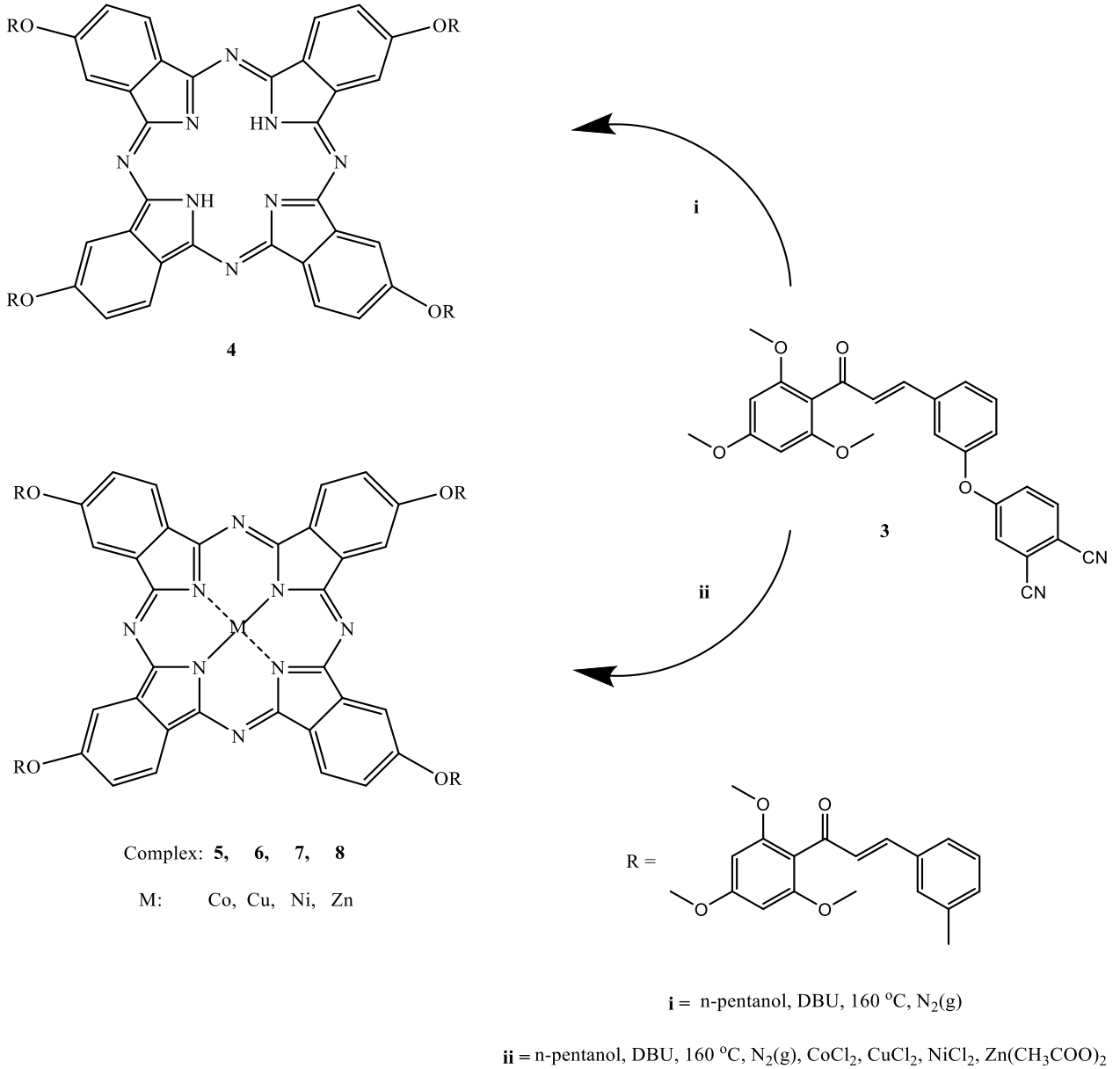
Verim: 92 mg (% 35). Erime noktası = $>250\text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3061, 2996, 2936, 2837, 1579, 1455, 1224, 1016, 972, 810, 746; UV-Vis (DMSO): λ_{max} , nm: 679, 619, 380; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 1825.31; Deneysel: 1979.82 [M+DHB] $^+$.

2.2.4.3. Nikel(II) ftalosiyanın (7)

Verim: 89 mg (% 34). Erime noktası = $>250\text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3065, 3000, 2937, 2838, 1578, 1457, 1225, 1018, 974, 810, 751; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.85-7.46 (m, 8H, ArH), 7.38-7.03 (m, 28H, ArH), 6.21-6.05 (m, 8H, ArH), 3.76 (s, 12H, -OMe), 3.53 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max} , nm: 671, 622, 379; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 1818.41; Deneysel: 1972.01 [M+DHB] $^+$.

2.2.4.4. Çinko(II) ftalosiyanın (8)

Verim: 98 mg (% 38). Erime noktası = $>250\text{ }^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3007, 2938, 2839, 1579, 1455, 1226, 1019, 975, 809, 761; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.72-7.40 (m, 8H, ArH), 7.35-6.84 (m, 28H, ArH), 6.39-6.15 (m, 8H, ArH), 3.70 (s, 12H, -OMe), 3.35 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max} , nm: 672, 618, 380; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 1828.21; Deneysel: 1982.21 [M+H+DHB] $^+$.



Şekil 3. 4, 5, 6, 7 ve 8 Numaralı bileşiklere ait sentez şeması

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Sentez

Sentez çalışması özetle üç basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikleri için Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3’de sentez şeması olarak gösterilmiştir.

(-) Sentez çalışmasının ilk basamağında 2,4,6-trimetoksiasetofenon ile 3-hidroksibenzaldehit arasındaki reaksiyon sonucu hidroksil bileşiği (**1**) % 83 verimle saf olarak elde edilmiştir.

(--) İkinci basamakta hidroksil bileşiği (**1**) ile 4-nitroftalonitril (**2**) arasındaki reaksiyon sonucu (*E*)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akrilolil)fenoksi)ftalonitril (**3**)

bileşiği sentezlenmiştir. **3** Bileşiği kristalizasyon yöntemi ile saflaştırılmıştır ve % 80 verimle elde edilmiştir.

(---) Sentez çalışmasının son basamağında ise **3** bileşiğinin, *n*-pentanol, DBU ve çeşitli metal tuzları (CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂, Zn(CH₃COO)₂) ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu periferik tetra-substitue metallsiz (H₂Pc **4**) ve metalli ftalosiyanimler (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin saflaştırılması kolon kromatografisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ftalosiyanim komplekslerinin hepsi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmüştür ve bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemiştir.

3.2. Karakterizasyon

Çalışmanın karakterizasyon basamağında öncelikle elde edilen orijinal bileşiklerin (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) infrared (IR), proton nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), karbon nükleer manyetik rezonans (^{13}C NMR), kütle (MS) ve elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumları alınmıştır. Elementel analiz orijinal bileşiklerin yapısal karakterizasyonunu desteklemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** Bileşikleri için spektral karakterizasyon sonuçları aşağıda sırası ile yorumlanmıştır.

(-) **1** Bileşiğinin infrared spektrumunda 3219 cm^{-1} de -OH grubuna ait gerilim titreşimi gözlemlenmiştir. **1** Bileşiği için infrared spektrumu yönünden en karakteristik pik -OH (hidroksil) gerilim titreşimi olduğundan bu gözlem bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. **1** Bileşiğinin proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda $\delta = 9.64$ (-OH), 7.19 (m, 1H), 7.13 (d, $J = 16\text{ Hz.}$, 1H), 7.04 (br, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.29 (br, 2H), 3.84 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 3.72 (s, $-\text{OCH}_3$, 6H) protonları gözlemlenmiştir, bileşiğin toplam hidrojen atomu sayısı ile spektrumunun uyum içerisinde olması yapısını doğrulamaktadır. Bileşiğin karbon sayısı ile karbon nükleer manyetik rezonans spektrumu da uyum içerisinde ve bu uyum bileşiğin doğru şekilde elde edildiğini göstermektedir. **1** Nolu bileşik için alınan kütle spektrumunda $m/z = 341.18$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de gözlemlenen moleküler iyon piki sentezlenen yeni bileşiğin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyumludur ayrıca elde edilen ürünün elementel analiz sonuçları kütle spektrumu ile birlikte bileşiğin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ olan kapalı formülünü doğrulamaktadır.

(--) Sentezi gerçekleştirilen **3** nolu ftalonitril bileşiğinin infrared spektrumunda 2233 cm^{-1} 'de nitril grubuna ait pik gözlemlenmiştir. **3** Bileşiği için infrared spektrumu yönünden en karakteristik pik -CN (nitril) gerilim titreşimi olduğundan bu gözlem bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. **3** Nolu bileşiğin proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda $\delta = 7.76$ - 6.17 ppm aralığında aromatik protonlara ait ve 3.87 - 2.12 ppm aralığında ise alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri gözlemlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin proton nükleer manyetik rezonans spektrumu bileşiğin yapısı ile uyum içerisinde. **3** Nolu bileşiğin karbon nükleer manyetik rezonans spektrumunda sırası ile 115.2 ve 117.7 ppm'de -CN (nitril) grubunun karbon atomlarına ait piklerinin gözlemlenmesi önerilen yeni dinitril bileşiğinin başarılı şekilde

sentezlendiğini göstermektedir. Son olarak **3** nolu bileşik için alınan kütle spektrumunda $m/z = 441.14$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de gözlemlenen moleküler iyon piki sentezlenen yeni bileşiğin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyumludur. Kütle spektrumu sonucu ile **3** bileşiğinin elementel analiz sonuçları uyum içerisinde ve her ikisi birden bileşiğin başarılı şekilde elde edildiğinin kanıtıdır.

(---) Değerlendirmede bütünlük oluşturmak adına aşağıdaki her bir paragrafta **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** komplekslerinin sırası ile infrared (IR), kütle (MS), elektronik absorpsiyon (UV-Vis), proton ve karbon nükleer manyetik rezonans (^1H NMR ve ^{13}C NMR) spektrumları birlikte yorumlanmıştır.

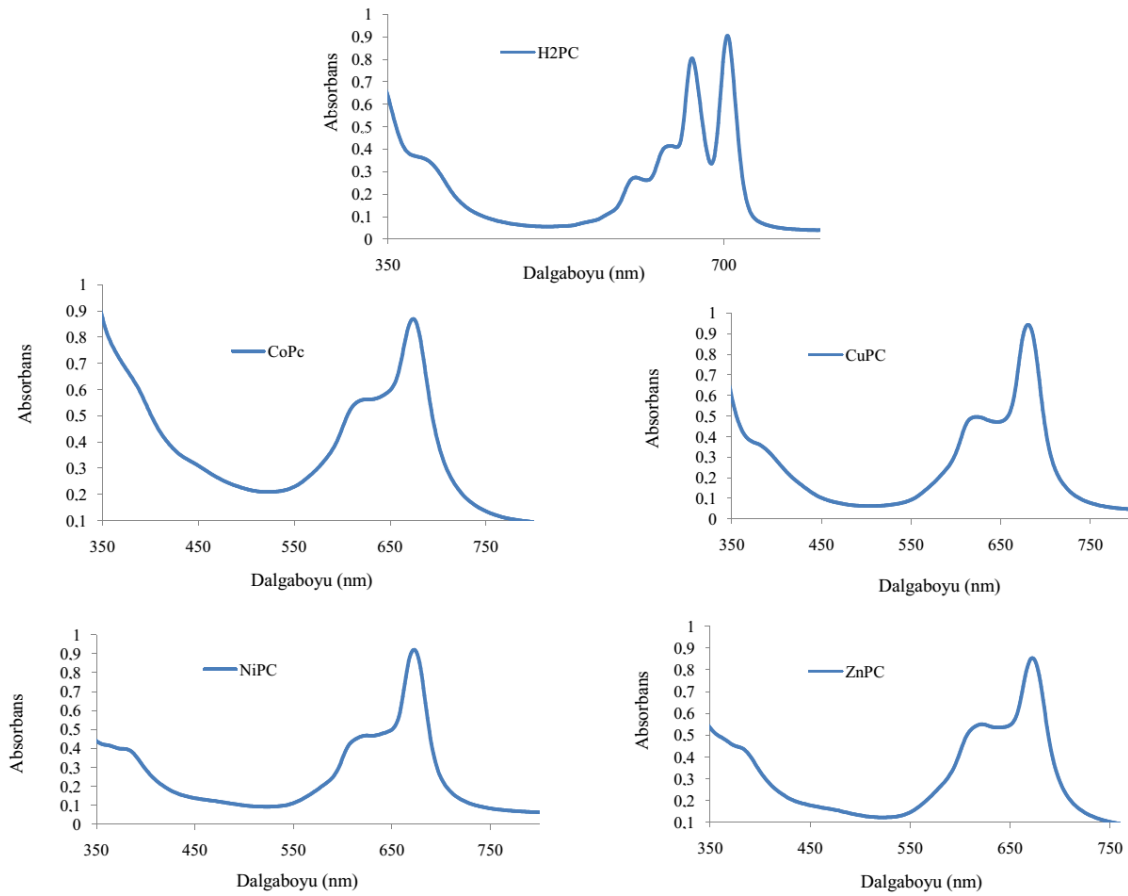
H_2Pc (**4**) Bileşiğinin infrared spektrumunda, (*E*)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin 2233 cm^{-1} 'de görülen nitril grubuna ait pik kaybolmuştur. Ayrıca H_2Pc (**4**) bileşiğinin infrared spektrumunda 3287 cm^{-1} 'de halka içi N-H grubuna ait pik ortaya çıkmıştır. Gözlemlenen bu farklılıklar (**3**) bileşiği üzerinden metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin sentezlendiğini desteklemektedir. Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) ftalosiyanın (**5**), bakır(II) ftalosiyanın (**6**), nikel(II) ftalosiyanın (**7**) ve çinko(II) ftalosiyanın (**8**) bileşiklerinin infrared spektrumları birbirine çok benzerdir. Her dört ftalosiyanın bileşiğinin infrared spektrumunda **3** bileşiğinin nitril grubuna ait 2233 cm^{-1} de görülen pikin kaybolması **3** bileşiği üzerinden bahsedilen metalli ftalosiyanın komplekslerinin elde edildiğini göstermektedir.

Ftalosiyanınlar oldukça büyük molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir ayrıca metanol gibi çözücülerde düşük çözünürlük göstermektedirler. Bu sebeplerden dolayı kütle spektrumları küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Fragment analizi ile sonuç alınması büyük molekül ağırlıkları sebebiyle çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** bileşiklerinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında matriks olarak dihidroksibenzoikasit (DHB) kullanılmıştır (Göksoy vd; 2016). DHB bileşiğinin mol kütlesi 154.12 g/mol dür. Metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği için kütle spektrumunda $m/z: 1917.99$ $[\text{M}+\text{DHB}]^+$ iyon piki gözlemlenmiştir ve bu değer (**4**) bileşiğinin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyum içerisinde. Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metaloftalosiyanınların (**5**, **6**, **7** ve **8**) teorik olarak hesaplanan mol kütleleri sırası ile 1819.74 ,

1979.82, 1818.41 ve 1982.21 g/mol dür. Bu bileşiklerin kütle spektrumları incelendiğinde kobalt(II) ftalosiyanın için m/z : 1969.23 $[M+DHB-4H]^+$, bakır(II) ftalosiyanın için m/z : 1979.82 $[M+DHB]^+$, nikel(II) ftalosiyanın için m/z : 1972.01 $[M+DHB]^+$ ve çinko(II) ftalosiyanın için m/z : 1982.21 $[M+H+DHB]^+$ moleküler iyon pikleri gözlemlenmiştir. Bu değerler sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin önerilen yapısını desteklemektedir.

Ftalosiyanın elektronik absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 630-780 nm aralığında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 320-380 nm aralığında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır. Her iki absorpsiyon

bandı $\pi-\pi^*$ geçişlerinden oluşur. Q bandı ftalosiyanın metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. Metalli ftalosiyaninlerde ftalosiyanın halkasında bulunan metal iyonu halka ile dört adet eşdeğer bağ yapar ve simetri D_{4h} olarak belirlenir ve bu simetriden dolayı Q bandı keskin bir pik olarak gözlemlenir (Mack vd; 2001). Metalsiz ftalosiyaninlerde simetri D_{2h} olarak belirlenir ve simetrisinin düşmesi, Q bandının yarılarak iki eşit pik olarak gözlemlenmesine neden olur (Kobayashi vd; 2000). 4, 5, 6, 7 ve 8 Bileşiklerinin 25 °C’de DMSO içinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda kaydedilen elektronik absorpsiyon spektrumları Şekil 4’te görülmektedir.



Şekil 4. H2Pc (4), Co(II)Pc (5), Cu(II)Pc (6), Ni(II)Pc (7) ve Zn(II)Pc (8) Bileşiklerinin oda sıcaklığında DMSO içinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda kaydedilen UV-Vis spektrumları

Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin elektronik absorpsiyon spektrumunda Q band absorpsiyonları λ_{max} : 703 ve 666 nm’de ve B bandabsorpsiyonu ise λ_{max} : 388nm’de gözlemlenmiştir. Bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumunda 703 ve 666 nm civarında görülen yarılmış Q bandına sahip olması kavitesine herhangi bir metal iyonu bağlamadığını göstermektedir. Kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II)

metaloftalosiyanın (5, 6, 7 ve 8) elektronik absorpsiyon spektrumlarında sırasıyla 673, 679, 671 ve 672 nm’de gözlenen pikler ikiye yarılmamış keskin Q bandına aittir. B bandları kobalt(II) ftalosiyanın (5) için 382 nm’de, bakır(II) ftalosiyanın (6) için 380 nm’de, nikel(II) ftalosiyanın (7) için 379 nm’de ve çinko(II) ftalosiyanın (8) için 380 nm’de gözlemlenmiştir. 5, 6, 7 ve 8 Komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında tek ve keskin bir Q bandına sahip olması, metalli

ftalosyaninlerin D_{4h} simetrisi ve genel UV-Vis spektrumları ile uyumludur.

Paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) iyonlarını bulundurmaları sebebiyle **5** ve **6** numaralı ftalosyanin komplekslerinin proton ve karbon nükleer manyetik rezonans spektrumları alınamamaktadır (Değirmencioğlu vd; 2012). **(3)** Nolu bileşik üzerinden sentezlenen H_2Pc bileşiğinin **(4)** proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda metallsiz ftalosyanininin **(4)** halka içinde bulunan protonlarına ait sinyal, ölçümler esnasında hazırlanan çözeltilerin yüksek konsantrasyonlu olması ve bu konsantrasyonda molekülün muhtemel agregasyonu sebebiyle gözlenmemiştir (Değirmencioğlu vd; 2011). Bileşiğin 1H NMR spektrumunda beklediği gibi başlangıç **(3)** bileşiğinin 1H NMR spektrumundan çok farklı olmamakla birlikte aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.80-5.97 ppm aralığında, alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 3.71 ve 3.62 ppm'de gözlemlenmiştir. Nikel(II) ftalosyanin **(7)** bileşiğinin dötoro DMSO'da alınan proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda kimyasal kayma değerleri aromatik protonlar için 7.85-6.05 ppm aralığı olarak, alifatik protonlar içinse 3.76 ppm ve 3.53 ppm olarak belirlenmiştir. Bu değerler aynı proton sayısına sahip çinko(II) ftalosyanin **(8)** için 7.72-6.15 ppm aralığı (ArH), 3.70 ppm (-OMe) ve 3.35 ppm (-OMe) olarak değişiklik göstermiştir. Proton nükleer manyetik rezonans spektrum sonuçları **4**, **7** ve **8** bileşiklerinin belirlenen yapıları ile uyum içerisinde dir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, metallsiz ve metalli ftalosyanin kompleksleri **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikler olup literatürde bulunmamaktadır. Ftalonitril bileşiği **3** üzerinden metallsiz, diamanyetik nikel(II) ve çinko(II) aynı zamanda paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) merkez metal iyonları içeren periferik tetra substitüe ftalosyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) Infrared, 1H NMR, ^{13}C NMR, MS, elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen tüm kompleksler (**4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofur (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) gibi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmektedir ve bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO)

çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemektedir. Bu durum sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen ftalosyanin komplekslerini farklı uygulama alanları için çalışılabilir kılmaktadır. Bu çalışma alanları için bir değerlendirme yapıldığında; hem kobalt(II) ftalosyanin **(5)** hem de bakır(II) ftalosyanin **(6)** bileşikleri için daha ileriki aşamalarda katalizör özellikleri incelenebilir ve ayrı bir çalışma olarak literatüre kazandırılabilir. Substitüe metalli ftalosyaninlerden çinko ftalosyaninler PDT için en uygun fotosensitizerlerden biridir. Ayrıca literatür incelendiğinde tetra substitüe metallsiz ftalosyaninlerin de fotodinamik terapi için fotosensitizer özelliklerinin incelendiği görülmektedir. Dolayısıyla metallsizftalosyanin **(4)** ve çinko(II) ftalosyanin **(8)** bileşikleri için daha ileriki aşamalarda fotosensitizer özelliklerinin incelenmesi üzerine farklı bir çalışma gerçekleştirilebilir ve sonuçların olumlu olması durumunda bu çalışma da literatüre kazandırılabilir.

Kaynaklar

- Ao, R., Kümmerl, L. and Haarer, D. (1995). Present limits of data storage using dye molecules in solid matrices. *Advanced Materials*, 7, 495-499, <https://doi.org/10.1002/adma.19950070522>
- Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines containing macrocycles applied. *Organometallic Chemistry*, 10, 605-622, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199610\)10:8<605::AID-AOC527>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199610)10:8<605::AID-AOC527>3.0.CO;2-U)
- Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Akcay, H. T., Pişkin, M. and Durmuş, M. (2012). Azine-bridged binuclear metallophthalocyanines functioning photophysical and photochemical-responsive. *Dyes and Pigments*, 95, 330-337, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.010>
- Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Er, M. and Serbest, K. (2011). New olefinic centred binuclear clamshell type phthalocyanines: design, synthesis, structural characterization, the stability and the change in the electron cloud at olefine-based symmetrical diphthalonitrile fragment by the combined application of UV-Vis electronic structure and theoretical methods. *Polyhedron*, 30, 1628-1636, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.03.039>
- Dini, D., Barthel, M., Schneider, T., Ottmar, M., Verma, S. and Hanack, M. (2003). Phthalocyanines and related compounds as switchable materials upon strong irradiation: the molecular engineering behind the optical limiting effect. *Solid State*

- Ionics*, 165, 289–303, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.046>
- Göksoy, B., Orman, E. B., Kuruca, H., Bulut, M., Durmuş, M. and Özkaya A. R. (2016). Mono and double decker lutetium phthalocyanines bearing iodine groups electrochemical and electrochromic properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 163, 927-936, <https://doi.org/10.1149/2.0421610jes>
- Kluson, P., Drobek, M., Kalaji, A., Zarubova, S., Krysa, J. and Rakusan, J. (2008). Singlet oxygen photogeneration efficiencies of a series of phthalocyanines in well-define d spectral regions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 267–273, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.06.003>
- Kobayashi, N., Muranaka, A. and Ishii, K. (2000). Symmetry-lowering of the phthalocyanine chromophore by a C₂ type axial ligand. *Inorganic Chemistry*, 39, 2256-2257, <https://doi.org/10.1021/ic9914950>
- Mack, J. and Stillman, M. J. (2001). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 993-1032, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00394-0)
- Mutlu, F., Pişkin, M., Canpolat, E. and Öztürk, Ö. F. (2020). The new zinc(II) phthalocyanine directly conjugated with 4-butylmorpholine units: synthesis, characterization, thermal, spectroscopic and photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 127169, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127169>
- Sarkı, G., Kantekin, H., Yalazan, H., Kahrıman, N., Bıyıklıoğlu, Z. and Serdarođlu, V. (2019). Synthesis, characterization and electrochemical studies of metal-free and metallophthalocyanines containing two different chalcone units substituted on peripherally positions. *Journal of Molecular Structure*, 1196, 592-603. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.123>
- Ünlü, S., Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Koca, A. and Salih, B. (2008). Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties of highly soluble fluoro containing phthalocyanines. *Polyhedron*, 27, 2805-2810, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.05.036>
- Yongde, Y. and Zhenguo, J. (2006). Improved photoreceptor decay characteristics of vanadyl-phthalocyanine films annealed under magnetic field. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179, 348–350, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.09.005>