



Geranioksi Sübstitüentli Mononükleer Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu

Ayşegül Yazıcı*, Ezgi Yılmaz

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ-TÜRKİYE

ayazici@firat.edu.tr

Özet

Yeni disüstitüe ftalonitril türevi **3**; geraniol ile 4,5-dikloro-1,2-disiyano benzenin kuru DMF çözücülü ve K₂CO₃ bazlı ortamda aromatik halkadaki aktif klor gruplarının nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuyla hazırlandı. Ftalonitrilin **3** tetramerizasyonu mononükleer metalli ftalosiyanınları **4** ve **5** (M = Co ve Cu) sentezlendi. Sentezlenen bileşikler FT-IR, ¹H-NMR ve UV/VIS spektrumları ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Simetrik ftalosiyanınlar, Sentezler, Kobalt ftalosiyanın, Bakır ftalosiyanın.

Synthesis and Characterization of Mononuclear Metallo Phthalocyanines with Geranioxy Substituents

Abstract

A new disubstituted phthalonitrile derivative **3** was prepared by the reaction of 4-5-dichloro-1,2-dicyanobenzene and geraniol in dry DMF as solvent, in the presence K₂CO₃ as base, by nucleophilic displacement reaction of activated chloride groups in an aromatic ring. The tetramerization of compound **3** gave a mononuclear metallophthalocyanines **4** and **5** (M=Co and Cu). The synthesized compounds were characterized by FT-IR, ¹H NMR and UV/VIS spectroscopic data.

Keywords: Symmetric phthalocyanines, Synthesis, Cobalt phthalocyanine, Copper phthalocyanine.

Giriş

Ftalosiyanimler birçok alandaki uygulamaları ile modern teknolojide büyük ilgi gören sentetik makrosiklik bileşiklerdir [1-4]. Teknolojik amaçlı bir malzemenin istenilen vasıfta olabilmesi (optik, elektrik, iletkenlik, manyetik özellikler vs), hedefin önceden tespit edilmesi ve başlangıç maddeleri seçiminin çok iyi belirlenmesine bağlıdır. Ftalosiyanimler periferel pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde gaz sensör, güneş pilleri, moleküler elektronik, sıvı kristal, non-lineer optik, kataliz ve fotodinamik terapi gibi daha birçok alanda geniş bir şekilde kullanılmaktadır [5-12]. Periferel pozisyonlara bağlanan süstitüentlerin değişimi; sadece kullanım alanlarında değil ftalosiyanimlerin çözünlüklerinde de etkilidir. Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünlükten organik çözücülerde de çözünlükleri azdır, yapılan çalışmaların önemli amaçlarından biri de çeşitli solventlerdeki çözünlüklerini artırmaktır [13]. Ftalosiyanim halkası 18- π elektronu içeren ve bu elektronların bütün halka üzerine delokalize olmaları sonucu kararlı bir yapıdadır [14-16]. Yani ftalosiyanim halkasının kararlılığı onun aromatik doğasının bir özelliğidir. Halkaya konjuge olmuş 18- π elektron bulutu sonucu yüksek kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı çözünlükten ftalosiyanim türevleri hem uygulamalı hem de temel bilimde yoğun çalışılmaktadır. Ftalosiyanimlerin 1907 yılında tesadüfen bulunuşlarından bugüne kadar sayısız metalli ve metallsiz türevi sentezlenmiştir [17-21]. Günümüzde de halen merkez atom veya periferel ve non-periferel süstitüentler değiştirilerek yeni sentezler devam ederken, bu yeni sentezlerle kullanım alanları da artırılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, geraniol süstitüe mononükleer metalli ftalosiyanimler sentezlemek ve yapılarını karakterize etmektir. Ayrıca sabun, deterjan ve kozmetiklerde parfüm kimyasalı olarak kullanılan gül kokulu geraniol ise antimikrobiale biyolojik aktiviteye sahip önemli bir monoterpenoidtir [22-23].

Materyal ve Metod

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Geraniol, potasyum karbonat (K_2CO_3), kobalt asetat, bakır asetat, fosfor pentaoksit, DBU, argon gazı. Çözücü olarak; asetik anhidrit, petrol eteri, dietil eter, dimetil formamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), formamid, % 25'lik amonyum hidroksit, % 33'lük amonyum hidroksit, tiyonil klorür, kloroform, Etil asetat, diklor metan, hegzan, aseton ve asetonitril ticari olarak temin edildi.

4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği literatüre göre dört basamakta sentezlendi [24].

Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda IR ölçümleri için Perkin Elmer precisely spectrum one FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen maddelerin IR spektrumları KBr ile disk haline getirildikten sonra 4000-400 cm^{-1} aralığında alındı. $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri için Bruker 400 NMR spektrometresi ve çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. UV/VIS spektrumları Shimadzu UV-1700 spektrometresi ile DMF’de alındı.

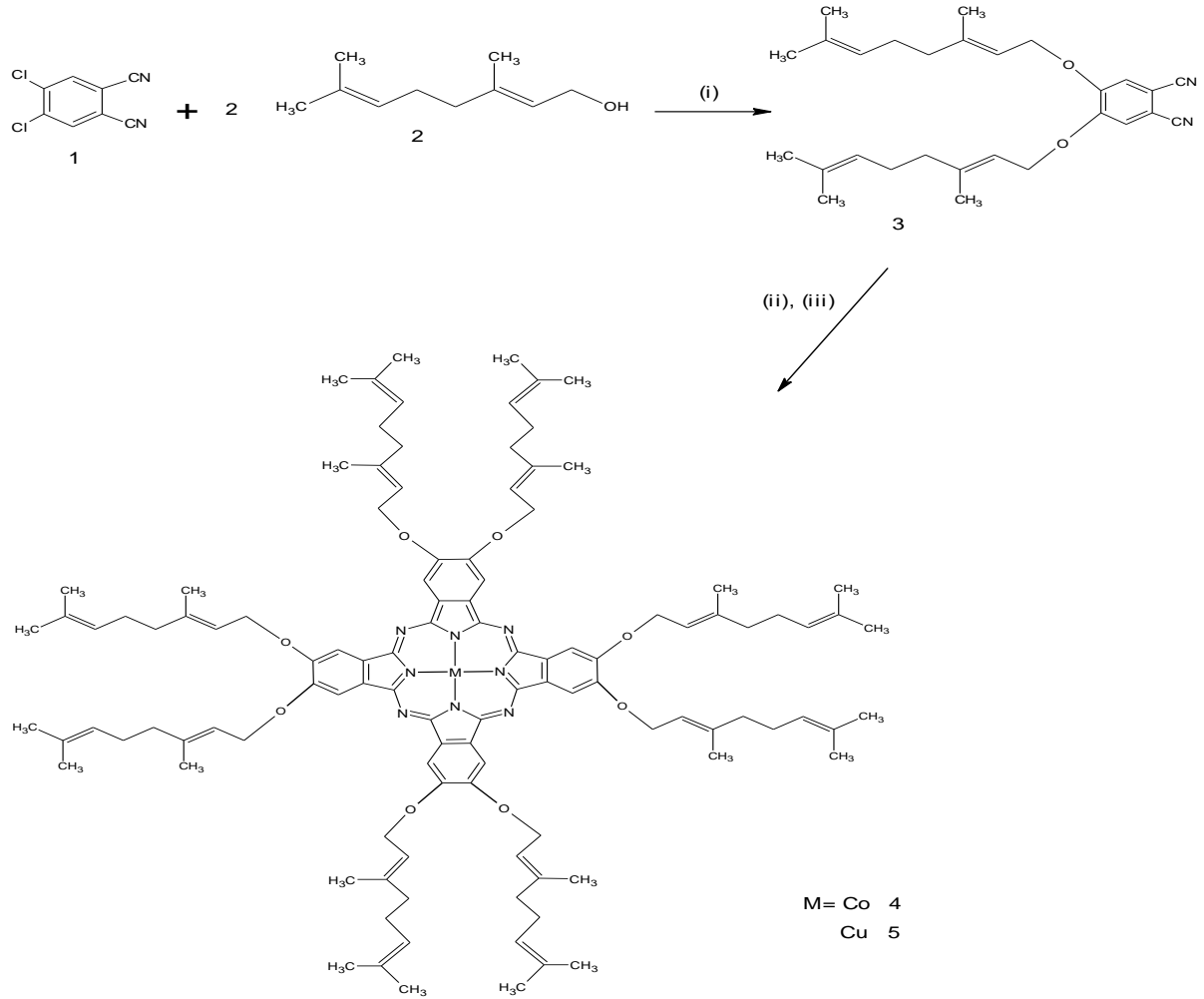
Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

Başlangıç Maddesinin Sentezi

Bu çalışmada 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion; 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion ve 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid bileşikleri üç basamakta sentezlendikten sonra dördüncü basamakta başlangıç maddesi; 4,5-dikloro-1,2-disiyano-benzen ($\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$) **1** bileşiği sentezlendi. Başlangıç maddesinin sentezine kadar olan ana basamaklar literatüre göre yapılmıştır [24].

4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzen Sentezi 3

20 ml kuru DMF içine argon örtüsü altında (1.20 g, 6 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyano-benzen **1** bileşiği ve (2.48 g, 12 mmol) geraniol karıştırılarak ilave edildi. Bu karışım çözüldükten sonra . (2.48 g, 18 mmol) ince öğütülmüş kuru K_2CO_3 porsiyon porsiyon ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde ve 70 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 350 ml buzlu su üzerine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelti süzüldü ve saf suyla yıkandı. Çökelek kurutularak, saflaştırma işlemi çözünürlük farkından faydalanarak yapıldı. Bu amaçla önce çökelek kloroformda çözüldü, n-hegzanda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Ürün rengi açık yeşil, verim: 1.95 g, % 74, kapalı formülü: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_A = 432.64 \text{ g/mol}$), e.n:178 °C.



Şekil 1. (i) K_2CO_3 , DMF, Ar; (ii) $Co(AcO_2)_2 \cdot 4H_2O$, DBU, Ar, 300 °C; (iii) $Cu(AcO_2)_2 \cdot H_2O$, DBU, Ar, 300 °C.

Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi

Sentezlenen 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiğinden çıkılarak elde edilen 4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzen **3** bileşiği ikinci adımda ısı tabancası ile kuru kuruya ısıtılarak, yüksek sıcaklıkta halka kapanması reaksiyonu sonucu metalli Co^{II} ve Cu^{II} ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir.

Oktakis-(geranioksi) Ftalosiyaninato Kobalt (II) Sentezi, 4

(0.1 g, 0.2 mmol) 4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzen **3** ve (0.01 g, 0.05 mmol) kobalt (II) asetat birlikte iyice öğütülerek karıştırıldı. 1-2 damla DBU damlatılarak argon gazı atmosferinde bu karışım ısı tabancasıyla önce 250 °C de 10 dak. daha sonra 300 °C de 15 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve koyu yeşil çökeleğe hemen sıcak DMF ilave

edilerek, buz-su karışımında çöktürme yapıldı. Çöken koyu yeşil çökelek süzildükten sonra su, metanol, kloroform ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ürün rengi koyu yeşil, ürün dietileter, DMF ve DMSO da çözünür, verim: 0.018 g, % 34, Kapalı formülü: $C_{112}H_{144}N_8O_8Co$ ($M_A = 1789.49$ g/mol), e.n:>350 °C.

Oktakis-(geranioksi) Ftalosiyanimato Bakır(II) Sentezi, 5

Oktakis-(geranioksi) ftalosiyanimato bakır(II) **5**'in sentezi; (0.1 g, 0.2 mmol) 4,5-Bis(geranioksil)-1,2-disiyanobenzen **3**; (0.01 g, 0.05 mmol) bakır (II) asetatdan çıkılarak, yukarıda bileşik **4** için verilen aynı prosedüre göre yapıldı. Çöken koyu yeşil çökelek süzildükten sonra su, metanol, kloroform ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ürün dietileter, DMF ve DMSO da çözünür. Ürün rengi koyu yeşil, verim: 0.02 g, % 38, kapalı formülü: $C_{112}H_{144}N_{38}O_8Cu$ ($M_A = 1794.10$ g/mol), e.n:>350 °C.

Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada önce dört basamakta 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği **1** ve bundan çıkılarak da **3** bileşiği sentezlenmiş; daha sonra bu başlanğıç maddesi **3** ayrı ayrı kobalt(II) asetat ve bakır (II) asetat ile reaksiyona sokularak (4:1 oranında) metalli ftalosiyanimler (CoPc ve CuPc) elde edilmiştir. Karakterizasyonda FT-IR, UV/VIS ve 1H -NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılmış olup elde edilen veriler ışığında sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzenin Karakterizasyonu, 3

4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin **1** sentezine kadar olan ara basamak ürünlerinin karakterizasyonu literatürde verilmiştir [24].

4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzenin FT-IR Spektrumu

2922-2849 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimi
2212 cm^{-1}	$C\equiv N$ gerilme titreşimi (keskin)
1612 cm^{-1}	$C=N$ gerilme titreşimi
1547 cm^{-1}	Aromatik $C=C$ gerilme titreşimi
1192 cm^{-1}	C-O-C gerilme titreşimi
750 cm^{-1}	Düzlem dışı C-H eğilme titreşimi

Spektrumdaki 2212 cm^{-1} deki $\text{C}\equiv\text{N}$ ve 1192 cm^{-1} deki C-O-C pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir.

Metalli Ftalosiyanın Karakterizasyonu

Oktakis-[geranioksi] Ftalosiyanın Kobalt(II) FT-IR Spektrumu

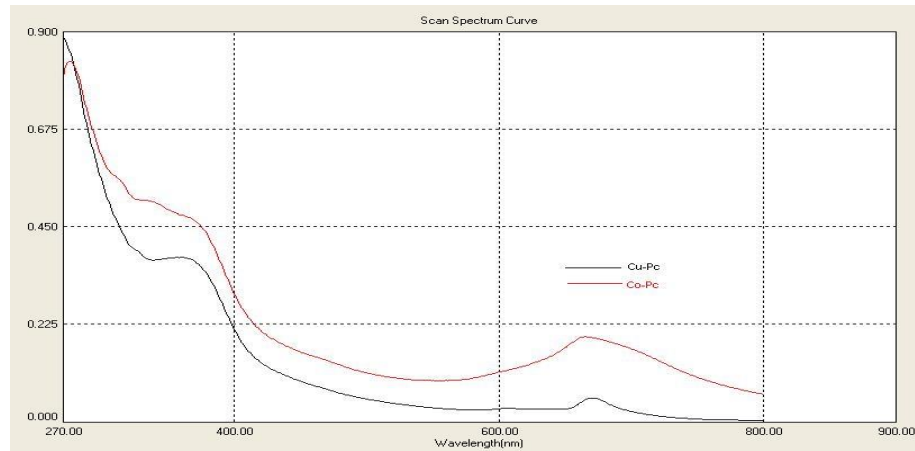
2925-2849 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1543,1492 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1610 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1198 cm^{-1}	C-O-C gerilme titreşimi
750 cm^{-1}	Düzlem dışı C-H eğilme titreşimi

4,5-Bis(geranioksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin IR spektrumunda 2212 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşim frekansı metalli ftalosiyanınlarda kaybolmuştur.

Oktakis-(geranioksi) Ftalosiyanınato Bakır(II) FT-IR Spektrumu

2925-2849 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1795 cm^{-1}	Aldehit protonuna ait gerilme titreşimi
1547,1503 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1612 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1196 cm^{-1}	C-O-C gerilme titreşimi
750 cm^{-1}	

Sentezlenen ftalosiyanınların UV/VIS Spektrumları



Şekil 2. CoPc ve CuPc nin UV-vis Spektrumları (8.64×10^{-5} M ve 3.89×10^{-5} M, DMF).

Oktakis-(geranioksi) ftalosiyanimato kobalt (II) **4** bileşiğinin DMF de oda sıcaklığında alınan UV sektrumu incelendiğinde 666 nm ($\log\epsilon = 3.36$) de Q-bandı ve 367 nm ($\log\epsilon = 3.74$) de ise B-bandı görülmüştür. Yine oktakis-(geranioksi) ftalosiyanimato bakır (II) **5** bileşiğinin DMF de alınan UV sektrumu incelendiğinde 671 nm ($\log\epsilon = 3.15$) de Q-bandı, 363 nm ($\log\epsilon = 3.99$) de B-bandı görülmüştür.

Ftalosiyanimlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem ftalonitril türevlerinin tetramerleşmesidir. Bu çalışmada da yine bir disüstitüe ftalonitril **3** bileşiğinin metal tuzları beraberinde tetramerleşmesi ile mononükleer Co^{II} ve Cu^{II} ftalosiyanimler sentezlendi. Ftalosiyanimlerin sentezleri literatürdeki şekilde doğrudan katı faz ısıtma yöntemi kullanılarak çözücüsüz yapıldı [25]. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları; başlangıç nitril bileşiği **3** için 178 °C iken, ftalosiyanimler **4**, **5** için 350 °C nin üzeri olarak ölçülmüştür. Verimleri başlangıç nitril bileşiği **3** için %74, ftalosiyanimler **4**, **5** için sırasıyla %34 ve %38 olarak hesaplanan bu yeşil renkli ürünler çözünürlük farkından faydalanarak çöz-çöktür tekniği ile saflaştırıldı. Saflaştırma işlemleri başlangıç maddelerini çözen ancak ftalosiyanimleri çözmeyen çözücülerle yapıldı. Bu amaçla bazı çözücülerle çözünürlük testi yapıldıktan sonra uygun bulunan kloroform, aseton ve hegzan kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin potasyum bromür tabletiyle alınan IR spektrumlarında disüstitüe ftalonitril **3** bileşiğinin yapısında 2212 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşim piki ftalosiyanimlerin **4**, **5** spektrumlarında gözlenmedi. Ayrıca her üç bileşiğin spektrumlarında 1200 cm^{-1} civarında C-O-C gerilme titreşimi görüldü.

Ftalosiyanimlerin **4**, **5** DMF'de oda şartlarında alınan UV/VIS spektrumlarında karakteristik iki band gözlemlendi. Bunlar sırasıyla 666 nm, 671 nm de $\pi\text{-}\pi^*$ geçişyle oluşan Q-bandları tek pik ve 367 nm, 363 nm de $n\text{-}\pi^*$ geçişleri sonucu ortaya çıkan B-bandları (ya da Soret bandları) gözlemlendi(Şekil 2).

Sentezlenen **3** bileşiğinin DMSO- d_6 da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ; 1.73 de CH_3 protonları, 2.53 ppm'de CH_2 protonları, 5.50 ppm'de OCH_2 protonları ve 8.62-8.00 ppm arasında ise aromatik protonlara ait sinyaller gözlemlendi. Ftalosiyanimlerin **4**, **5** paramanyetik yapıları nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmadı.

Maddelerin önerilen yapıları FT-IR, UV/VIS ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlerinin kombinasyonu ile aydınlatılmıştır. Elde edilen spektrum sonuçları sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarını desteklemektedir.

Kaynaklar

- [1] Ö. Bekaroğlu, *Struct. Bonding*, 2010, **135**, 105.
- [2] Z. Odabaş, İ. Koç, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synth. Met.*, 2010, **160**, 967.
- [3] A. Zhong, Y. Zhang, Y. Bian, *Jour. of Molecular Graphics and Modelling*, 2010, **29**, 470.
- [4] B. Karmakar, A. Nayak, J. Banerji, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 4343.
- [5] Ö. Bekaroğlu, *Appl. Organometlic Chem.*, 1996, **10**, 605-622.
- [6] W. Orellana, *Chemical Physics Letters*, 2012, **81**, 541.
- [7] A. Koca, A. Kalkan, Z. Altuntaş Bayır, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 5513.
- [8] R. Baker, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6906.
- [9] L. Jin, D. Chen, *Electrochimica Acta*, 2012, **72**, 40.
- [10] M. Çamur, M. Durmuş, M. Bulut, *Polyhedron*, 2012, **41**, 92.
- [11] N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **99**, 219.
- [12] Z. Odabaş, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, **145**, 355.
- [13] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [14] A. A. M. Farag, I. S. Yahia, F. Yakuphanoglu, M. Kandaz, W. A. Farooq, *Optics Communications*, 2012, **285**, 3122.
- [15] M. Özçeşmeci, İ. Sorar, E. Hamuryudan, *Synthetic Metals*, 2012, **162**, 154-161.
- [16] M. N. Yaraşır, M. Kandaz, O. Güney, B. Salih, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **93**, 379-383.
- [17] A. Şengül, H. Z. Doğan, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7559.
- [18] A. Yazıcı, N. Ünüş, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Dalton Trans.*, 2011, **41**, 3775.
- [19] N. Ozan, Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, 2003, **22**, 819.
- [20] Y-T. Chen, F-S. Wang, L. Z. Li, Y-C. Li, Ling, *Analytica Chimica Acta*, 2012, **736**, 69.
- [21] A. Yazıcı, D. Ateş, Ö. Bekaroğlu, N. Kobayashi, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 2006, **10**, 1140.
- [22] M. Arputha Bibiana, P. Selvamani, S. Latha, *International Journal of Environmental Sciences*, 2012, **3**, 1.
- [23] M. S. Seeme Farhath, P. P. Vijaga and M. Vimal, *Research in Pharmacy*, 2013, **3**, 1.
- [24] N. Ozan, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1999.
- [25] A. Yazıcı, C. Özkan, M. B. Gezer, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Inorganica Chimica Acta*, 2013, **404**, 40-48.