



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

AB Tipi Nikel(II) Ftalosiyanın Türevinin Sentezi, Agregasyon Özelliği ve Floresan Kuantum Verimi

 Ömer GÜNGÖR ^{a,*}

^a Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksek Okulu, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: omer.gungor@kocaeli.edu.tr
DOI: 10.29130/dubited.958812

Öz

Bu çalışmada amino grupları içeren asimetrik ABAB tipi nikel ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu yeni nikelftalosiyanın bileşiğinin yapısı element analizi, IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve kütle spektral verilerine göre karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenen nikel ftalosiyanın bileşiği DMF, piridin, kloroform, diklorometangibi organik çözücülerde mükemmel çözünürlük göstermiştir. Nikel ftalosiyanın türevleri mükemmel elektrokatalitik özellik göstermektedirler. Bu tür çalışmalara temel oluşturmak amacıyla yeni ftalosiyanın agregasyon özelliği ve floresan kuantum verimi incelenmiştir. Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiği agregasyon göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: *Nikelphthalocyanine, Agregasyon, Floresan Kuantum Verimi*

Synthesis, Aggregation and Fluorescent Quantum Yield of AB Type Nickel(II) Phthalocyanine Derivative

ABSTRACT

In this study, asymmetric ABAB type nickel phthalocyanine containing amino groups was synthesized. The structure of this new nickel phthalocyanine compound was characterized by elemental analysis, IR, ¹H-NMR, UV-Vis and mass spectral data. The newly synthesized nickel phthalocyanine compound showed excellent solubility in organic solvents such as DMF, pyridine, chloroform, and dichloromethane. Nickel phthalocyanine derivatives show excellent electrocatalytic properties. In order to form a basis for such studies, the aggregation property and fluorescence quantum yield of the new phthalocyanine were investigated. The newly synthesized phthalocyanine compound did not show aggregation.

Keywords: *Nickel phthalocyanine, Aggregation, Fluorescent Quantum Yield*

I. GİRİŞ

Ftalosiyanın keşfinden beri kimyagerlerin ana odak noktası olmuştur. Yapılan çalışmalarda ana amaç hedeflenen tıbbi veya teknolojik uygulamalar için moleküler malzemeler üretmek olmuştur. Bu nedenle, olası moleküllerin aralığını artırmak için yapılan çalışmalar sentetik stratejilere yöneliktir. Ftalosiyanın yoğun mavi-yeşil rengi, 18 π elektronlarının elektronik yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, endüstriyel olarak çeşitli alanlarda ve pigmentler olarak kullanılmıştır. ftalosiyanın (Pcs)boya, pigment ve katalizör kullanımlarının dışında kimyasal sensörler [1], sıvı kristaller [2], Langmuir-Blodgett filmleri [3], doğrusal olmayan optikler[3], fotodinamik terapi alanlarında uygulama bulmaktadır [4].Ftalosiyanın (Pc) türevleri yeni malzemeler için ilginç yapı taşları olup çok iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Pc'nin bu özellikleri arasında yüksek düzeyde konjuge π elektron sistemlerinin varlığı, yakın IR bölgesinde yüksek absorpsiyon ve fotokatalitik etkiler üzerine değişen iletkenlik gösterme yeteneği sayılabilir[5]. İkame edilmiş türevler, kanserin fotodinamik tedavisi ve görünür ışık tarafından yönlendirilen diğer süreçler için araştırılmaktadır[5,6]. Ek olarak, esnek yan zincirlerle ikame edilen birçok Pc türevi, moleküllerin düzenli sütunlu yapılar halinde kendi kendine bir araya geldiği mezojenik özellikler sergilemektedir. Bu özelliklerden dolayı, Pc ünitesinin polimerik gruplar, biyomalzemeler veya organik yüzeyler gibi temel malzemelerle birleştirilmesi genellikle uygundur[7]. Bu amaçla, Pc birimleri ile bazı malzemeler arasında kovalent bağlar oluşturmak için seçici fonksiyonel gruplara ihtiyaç duyulurken, supramoleküler etkiler çoğu zaman yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, sülfanil sübstitüentli ftalosiyanınler, yarı iletken lazerlerin uygulamalarında kullanılmıştır[7].

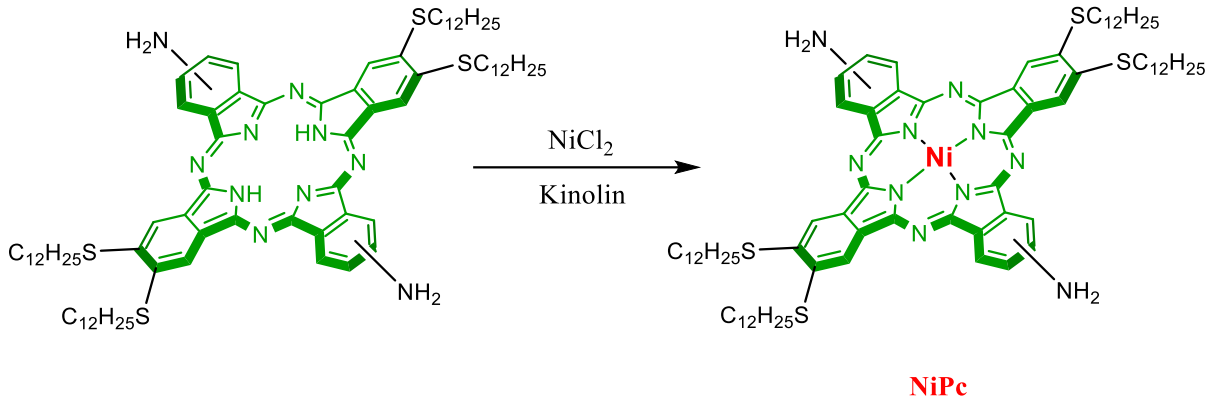
Metalloftalosiyanın kompleksleri, kimyasal kararlılıkları ve mükemmel elektrokatalitik aktiviteleri nedeniyle ince film olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle nikel ftalosiyanın türevleri supramoleküler düzenlemeleri sayesinde elektriksel özelliklerinin yanı sıra ince film algılama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar[8]. Ayrıca son zamanlarda nikel ftalosiyanın türevleri, güneş pillerinde transfer malzemeleri (solar cell) [9], kataliz [10], gaz sensörü [10] ve elektrokimyasal sensör [10] geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada yeni AB tipi nikel ftalosiyanın türevi sentezlenmiş ve yapısı standart spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Ayrıca yeni sentezlenen AB tipi nikel ftalosiyanınin (NiPc) bileşiğinin agregasyon ve floresans özellikleri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Metalsiz ftalosiyanın (2,3,16,17-tetra-(n-dodesilsulfonil)-9/10, 23/24-diaminoftalosiyanın) literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir [11]. Organik çözücüler (Kinolin, metanol, kloroform, DMF) merck firmasından satın alınmıştır.

2,3,16,17 – tetra - (n-dodesilsulfonil) – 9(10), 23(24)- diamino-ftalosiyanınato Nikel (II) Sentezi

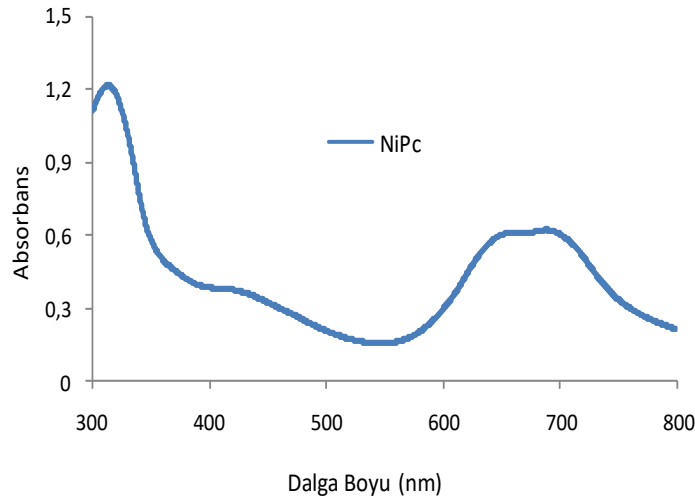
20 ml'lik reaksiyon balonu içine argon atmosferinde 178 mg (0,132mmol) 2,3,16,17-tetra-(n-dodesilsulfonil)-9(10), 23(24)-diaminoftalosiyanın alındı. Üzerine 5 ml kuru kinolin ve 300 mg susuz NiCl₂ eklendi. Karışım yağ banyosu içinde 180 °C ye ısıtıldı ve 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine bir miktar metanol eklendi. Çökme tamamlanması için biraz bekledikten sonra süzüldü. Katı madde sıcak metanol ile birkaç kez (3 x 20ml) yıkanarak temizlendi ve kurutuldu. Erişilen verim% 81. IR: 3372 (NH₂ gerilmesi), 2925, 2852 (CH₂, CH₃ gerilmesi), 1620 (NH₂ eğilmesi) 1528 (C=N gerilmesi). Hesaplanan: C₈₀H₁₁₄N₁₀S₄Ni: C, 68.54; H, 8.13%; N, 9.99% Bulunan: C, 68.31; H, 8.01 %; N, 9.21. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: C₈₀H₁₁₄N₁₀S₄Ni, 1403,1; Bulunan: 1403,7 [M+1]⁺. ¹H NMR (CDCl₃): δ =0,80 (t, CH₃, 12H), .17-1.65 (m, CH₂, 72H), 1,89-2,22 (m, S-C-CH₂, 8H), 3.57-3.98(m,S-CH₂, 8H), 5.00-5.27 (NH₂, 4H), 6.81-7.19 (Pc-H, 10H).



Şekil 1. AB Tipi Nikel(II) Ftalosiyanın Sentezi

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

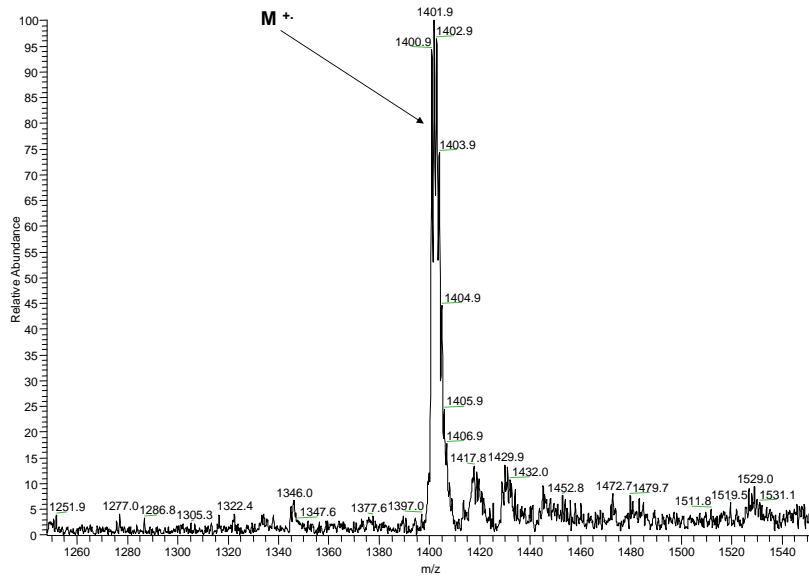
Sentezlenen nikel Ftalosiyanın (NiPc) Bileşiği standart spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Ftalosiyanın en karakteristik özelliği maviden yeşile giden bir renge sahip olmalarıdır. Ayrıca UV-Vis spektrumunda B bandı (300-360 nm civarında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen) ve Q bandı (650-750 nm civarlarında ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen) olmak üzere iki adet karakteristik band vermektedirler. Yeni sentezlenen NiPc'e ait UV-Vis spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bantları 686nm'de, B bandı ise 310nmde gözlenmektedir.



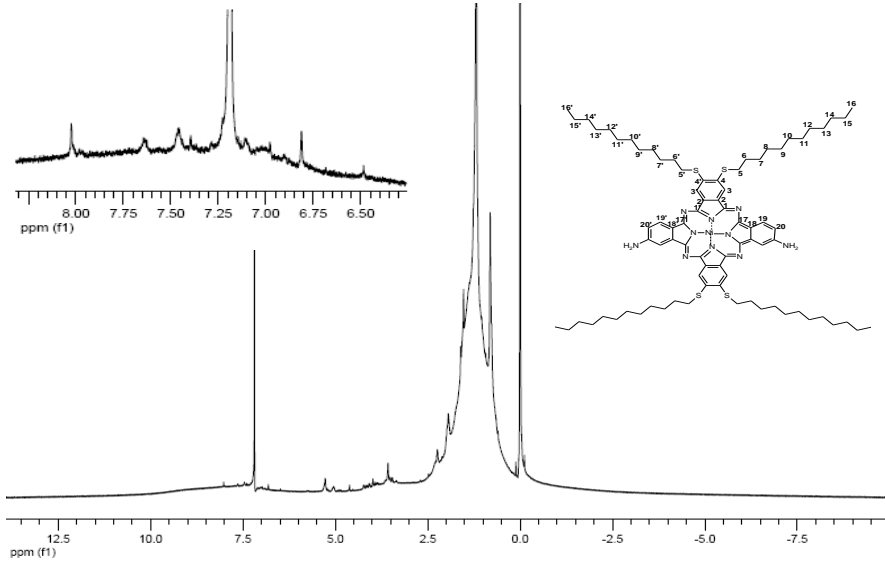
Şekil 2. NiPcBileşiğinin UV-Vis Spektrumu. ($1.0 \times 10^{-5}M$, DMSO)

NiPc bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3372 (NH_2 gerilmesi), 2925, 2852 (CH_2 , CH_3 gerilmesi), 1620 (NH_2 eğilmesi) ve 1528 ($C=N$ gerilmesi) görülmektedir. Ayrıca ftalosiyanın halkasının içindeki NH piklerinin kaybolması beklenen yapı spektrumu ile uyumludur. NiPc bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde 1403,7'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmektedir (Şekil 3).

NiPc bileşiğinin H-NMR spektrumu incelendiğinde CH_3 protonuna ait olan pikler 0.80 ppm'de, CH_2 protonlarına ait pik çoklu pik olarak 1.17-1.65 ppm'de, S-C- CH_2 protonlarına ait pikler 1,89-2,22 ppm'de, S- CH_2 protonlarına ait üçlü pik 3.57-3.98 ppm'de, NH_2 protonlarına ait pik 5.00-5.27 ppm'de brod pik olarak ve aromatik protonlara ait pikler ise 6.81-7.19 ppm'de görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 3. NiPcBileşiğinin Bileşiğinin Kütle Spektrumu



Şekil 4. NiPcBileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

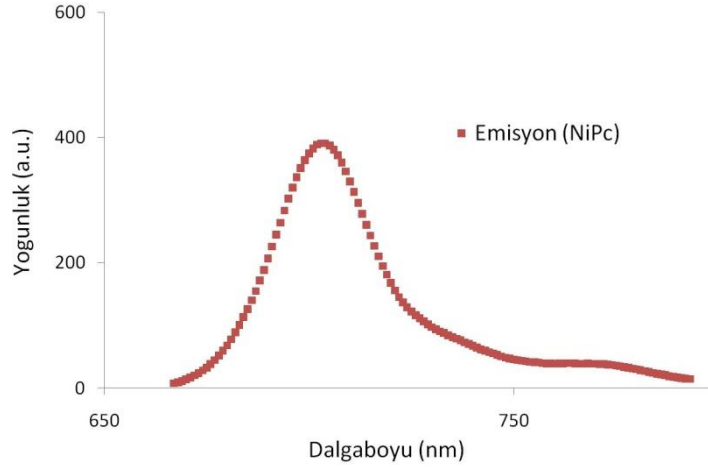
A. NiPc BİLEŞİĞİNİN AGREGASYON DAVRANIŞI

Ftalosiyanın bileşiklerinde agregasyon varlığında UV-Vis spektrum şiddetinde azalma ve hipokromizm (düşük dalga boyuna kayma) gözlenmektedir. Agregasyon metal atomuna, süstitüent türüne ve pozisyonuna, çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Agregasyon varlığında ftalosiyanın bileşiklerinin Floresans özelliği ve singlet oksijen üretmek için gerekli olan elektron transferini söndürür. Bu nedenle agregasyon varlığı fotofiziksel ve foto kimyasal özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

Sentezlenen yeni nikel ftalosiyanın bileşiği, Beer-Lambert kanununa göre oda sıcaklığında $1,2 \times 10^{-5}$ M ile $2,0 \times 10^{-6}$ M arasında farklı konsantrasyonlarda, DMF içerisinde UV-Vis spektrumu alınmıştır. Spektrumlarda Q bandında değişim olmadığı görülmüştür. Bu bize yeni nikel ftalosiyanın bileşiğinde agregasyonun olmadığı göstermektedir.

B. FLORESANS QUANTUM VERİMİ (Φ_F)

Moleküllerin ışığı soğurması elektronlarının çekirdek etrafındaki dağılımına bağlıdır. Molekül fotonu soğurduğunda son enerji düzeyindeki elektron daha yüksek enerjili diğer orbitale geçer. Molekül böylece uyarılmış olur ve kararsız duruma geçer. Molekül tekrar kararlı hale dönmek için yüksek enerjili orbitalde bulunan elektron aldığı enerjiyi vererek düşük enerjili orbitale döner. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın nasıl sonlandığı Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanmaktadır. Foton soğurulması sonucunda uyarılma süresi çok hızlıdır (10^{-14} – 10^{-15} s). Uyarılmış elektron farklı geçişler ile temel hale dönebilir. Bu geçişler floresans, fosforesans gibi foton yayımı ve iç dönüşüm, dış dönüşüm, titreşim geçişleri sistemler arası geçiş veya ön ayrışma gibi kinetik veya ışımsız ısı geçişler olabilir.



Şekil 5. NiPc Bileşiğinin DMF içerisindeki emisyon spektrumu. ($1.0 \times 10^{-5} M$)

Ftalosiyanın bileşiklerinin büyük bir kısmı floresan özellik göstermektedir. Sentezlenen NiPc bileşiğinin floresans ölçümleri Dimetilformamid (DMF) içerisinde yapılmıştır. Standart olarak unsubstitüe çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Floresans kuantum verimi (Φ_F) literatürdeki metoda göre hesaplanmıştır[12]. NiPc'nin floresans kuantum (Φ_F) değeri ($\Phi_F = 0,13$) olarak hesaplanmıştır. Standart ZnPc'nin değerinden ($\Phi_F = 0,20$) daha düşüktür.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, AB tipi yeni nikel(II) ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı standart spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen nikel(II) ftalosiyanın bileşiği polimer sentezi için bir yapı taşı olarak kullanılabilir. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu bileşiği monomer olarak kullanarak çeşitli polimerler sentezlenip özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Nikel ftalosiyanın türevleri mükemmel elektrokatalitik özellik göstermektedirler. İleride bu tür çalışmalara temel oluşturması amacıyla sentezlenen nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin agregasyon ve floresan kuantum verimi incelenmiştir. Bileşik agregasyon özelliği göstermemiştir. Bu sonuç bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal yönden olumsuz etkilenmeyeceğini göstermektedir. Ayrıca bileşiğin floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0,13$ olarak hesaplanmıştır.

V. KAYNAKLAR

- [1] C. C. Leznof and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 1, USA: VCH Publishers, 1989, pp. 341-392.

- [2] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 2, USA: VCH Publishers, 1993, pp. 223-297.
- [3] L. Valli, "Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 116, pp. 13-44, 2005.
- [4] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 4, USA: VCH Publishers, 1996, pp. 79-181.
- [5] Ö. Güngör, H. Uluşan ve Z. Yazıcıgil, "Fotodinamik terapi için OktadodesiloksiSilicon(IV) Ftalosiyanın bileşiminin sentezi ve fotofizikokimyasal özellikleri," *Journal of the Institute of Science and Technology*, c. 9,s.3, ss. 1513-1519, 2019.
- [6] Güngör, Ö. "Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanın Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Agregasyon ve Fotobozunma özelliklerinin incelenmesi," *Journal of the Institute of Science and Technology*, c. 11, s. 1, ss.345-352, 2021.
- [7] A.B.P. Lever, M.R. Hempstead, C.C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W.A. Nevin, and P. Seymour, "Recent studies in phthalocyanine chemistry," *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, pp. 1467-1476, 1986.
- [8] H. Kliesch, A. Weitemeyer, S. Müller and D. Wöhrle, "Synthesis of phthalocyanines with one sulfonicacid, carboxylicacid, or amino group," *Liebigs Ann. Chem.*, vol. 38, pp. 1269-1273, 1995.
- [9] L. N. Furini, C. S. Martin, S. A. Camacho, R. J. G. Rubira, J. D. Fernandes, E. A. Silva, T. C. Gomes, G. M. Stunges, Ca. J. L. Constantino and P. Alessio, "Electrochemical properties of nickel phthalocyanine: The effect of thin film morphologytuned by deposition techniques," *Thin Solid Films*, vol. 699 pp.137897, 2020.
- [10] K. C. Hoand Y.H. Tsou, "Chemiresistor-typenogas sensor based on nickel phthalocyanine thin films," *SensorsActuators, B Chem. C*, vol. 77, pp. 253-259, 2001.
- [11] S.B. Ekren, F. Dumoulin, E. Musluoğlu, V. Ahsen and Ö. Güngör. "A3B and ABAB aminophthalocyanines: Building blocks for dimeri can polymeric constructs," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 23, pp. 1448-1454, 2019.
- [12] Durmus M, Yaman H, Göl C, Ahsen V and Nyokong. T. "Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties," *Dyes and Pigments*, vol. 91, no. 2, pp. 153-163, 2011.