

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 021204 (469-478)
DOI: 10.5578/fmbd.59735

AKU J. Sci. Eng.17 (2017) 021204 (469-478)

Araştırma Makalesi / Research Article

Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Fotofizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Yusuf Yılmaz^{*1}, Anwar Youssef², Mehmet Sönmez²

¹Gaziantep Üniversitesi, Naci Topçuoğlu M.Y.O., 27310, Gaziantep

²Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep

e-posta: ysfyilmaz60@gmail.com

Geliş Tarihi: 24.01.2017 ; Kabul Tarihi: 12.08.2017

Özet

Bu çalışmada periferik olmayan konumlarında tetra süstitüe karboksilik asit uçları içeren, suda çözünür, dört yeni ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle 3-nitroftalonitril ile 4-merkaptobenzoik asit tepkimeye sokularak yeni bir ftalonitril türevi (1) elde edilmiştir. Bu yeni ftalonitril türevi FTIR, ¹H NMR ve MS gibi spektroskopik teknikler ile elementel analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. **1** bileşiğinden çıkılarak metallsiz (2a), çinko (2b), kobalt (2c) ve nikel (2d) metalli dört farklı ve suda çözünür ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Bu türevler arasındaki metallsiz ve çinko ftalosiyanın fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel özellik olarak bileşiklerin (2a ve 2b) floresans emisyon ve uyarılma spektrumları alınmış, floresans kuantum verimleri ile floresans ömürleri hesaplanmıştır. Fotokimyasal çalışma olarak ise bileşiklerin (2a ve 2b) singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında özellikle **2b** bileşiği, atık sulardaki organik kirleticilerin foto bozunmasında kullanılmak üzere önerilebilir.

Anahtar kelimeler

“Atık su”; “Organik kirletici”; “Ftalosiyanınlar”; “Singlet oksijen”; “Fotobozunma”

Synthesis of Water-Soluble New Phthalocyanines and Investigation of Their Photophysicochemical Properties

Abstract

In this work, four new phthalocyanine derivatives containing tetra-substituted carboxylic acid moieties at nonperipheral position and water soluble have been synthesized. First of all for this, a new phthalonitrile derivative (1) was obtained from the reaction of 3-nitrophthalonitrile and 4-mercapto benzoic acid. This phthalonitrile derivative (1) was characterized by spectroscopic techniques such as FTIR, ¹H NMR, MS and as well as elemental analysis. Four different (2a, 2b, 2c and 2d) and water-soluble phthalocyanine derivatives were synthesized by cyclotrimerization reaction of compound **1**. Among these phthalocyanines the photophysical and photochemical properties of metal-free (2a) and zinc (2b) derivatives have been examined. The fluorescence emission and excitation spectra of the compounds (2a and 2b) were examined, fluorescence quantum yields and fluorescence lifetimes were calculated as photophysical properties. Singlet oxygen quantum yields of the compounds (2a and 2b) were calculated as a photochemical study. The results obtained show that in particular the compound **2b** may be suggested to be used for photodegradation of organic pollutants in the waste water.

Keywords

“Waste water”; “Organic pollutant”; “Phthalocyanines”; “Singlet oxygen”; “Photodegradation”

1. Giriş

Makro halkalı bileşikler sınıfında yer alan ilk ftalosiyanın bileşiği 1907 yılında asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun and Tcherniac 1907). 20 yıl sonra ilk bakır metalli ftalosiyanın bileşiği, Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması ile mavi renkli ve çözünmeyen ürün olarak elde edilmiş ancak yapısı aydınlatılamamıştır (De Diesbach and Von der Weid 1927). 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken tepkime ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. Bu safsızlığın ftalimidin demirle yaptığı bir yan ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı görülmüştür (Linstead, 1934). Ftalosiyanınların yapısı 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır (Robertson, 1935). Metalli ftalosiyanın kompleksleri (MPc), özellikle bakır ftalosiyanın, endüstride büyük ölçüde üretilmektedir (yılda yaklaşık 50.000 ton). Son yıllarda, MPc komplekslerinin uygulamaları fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı, fotokopi makinelerinde foto iletken ajan ve elektrokatalizör gibi alanlara genişlemekle birlikte bu komplekslerin farklı uygulama alanları da mevcuttur (Tureket *al.* 1987, Kadishet *al.* 2003, McKeown, 1998, Giuntiniet *al.* 2005). Ftalosiyanınlar olağanüstü termal ve kimyasal kararlılık göstermektedir. MPc komplekslerine yalnızca kuvvetli asitler etki etmektedir. MPc komplekslerinin çözünürlüğü ana halkaya fonksiyonel gruplar bağlanarak artırılmaktadır. Özellikle suda çözünür Pc elde etmek için karboksilik asit veya sülfonik asit gibi gruplar taşıyan moleküller Pc halkasına bağlanmaktadır (Oluwoleet *al.* 2017, Milleret *al.* 2007, Ogunbayo and Nyokong 2010, Allenet *al.* 2001).

MPc komplekslerinin uygun dalga boyunda ışık varlığında moleküler oksijenden (3O_2), fotokatalitik işlemlerde kullanılan singlet oksijen (1O_2) üretme yetenekleri mevcuttur. Ftalosiyanın

komplekslerinin, alkanlar ile alkenlerin dönüşümleri, çevre kirliliğine yol açan organik kirleticilerin ve atık sulardaki aromatik yapıların fotobozunmasını içeren birçok tepkime için fotokatalizör olarak görev yaptıkları bilinmektedir. Fotokataliz, katalizör olarak kullanılabilir ftalosiyanınlar gibi fotoaktif metaryaller ve ışığın kombinasyonu kullanılarak moleküllerin dönüşüm veya parçalanma tepkimeleri olarak bilinmektedir (Ogunbayo and Nyokong 2010). Fotooksidatif katalizör olarak kullanılan ftalosiyanınların, yüksek kimyasal kararlılık göstermeleri, redoks aktif olmaları, güçlü koordinasyon özellikleri, görünür bölge ile yakın infrared (NIR) aralığında güçlü absorpsiyon yapımları ve singlet oksijen üretme yetenekleri gibi bir takım üstün karakteristik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Musluoğlu et al. 1992). Ftalosiyanınlar tarafından üretilen singlet oksijenin organik kirleticilerin fotooksidasyonunda önemli bir yere sahip olduğu rapor edilmiştir (Wöhrleet *al.* 2004). Bu yüzden yüksek singlet oksijen üretim kapasitesine sahip fotoalgılayıcıların geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir (Marais et al. 2007).

Bu çalışmada, yukarıda sayılan birçok kullanım ve uygulama alanına sahip ftalosiyanınların, periferik olmayan konumlarında karboksilik asit uçları bulunduran yeni türevleri sentezlenmiştir. Bu yeni ftalosiyanınlar tetra süstitüe olup metalsiz, çinko, kobalt ve nikel türevlerinden oluşmaktadırlar. Sentezlenen ftalosiyanın türevleri UV-vis., FTIR, 1H NMR ve MS gibi spektroskopik teknikler ve elementel analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu türevler arasındaki metalsiz ve çinko ftalosiyanınların (2a ve 2b) fotofiziksel (floresans emisyon ve uyarılma, floresans kuantum verimleri ve ömürleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimleri) özellikleri incelenmiştir. Fotofizikokimyasal özellikleri incelenen bu yeni Pc türevleri (2a ve 2b), suda çözünür özelliğe sahip olduklarından ve singlet oksijen üretme yeteneklerinden dolayı, atık sulardaki organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmak üzere önerilebilirler.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmadaki tüm tepkimeler azot atmosferinde ve kurutulmuş çözücüler kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler yüksek saflıkta olup ticari yollardan sağlanmıştır. Tüm tepkime aşamaları ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiş olup çözücüler moleküler elektrik varlığında saklanmıştır. 3-Nitroftalonitril, 4-merkaptobenzoik asit, potasyum karbonat, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU), Zn(AcO)₂, CoCl₂, NiCl₂ ve 1,3-difenilzobenzofuran (DPBF) Sigma-Aldrich'ten alınırken DMF, DMSO, HCl, metanol, hekzan, dietil eter, piridin, etanol, CHCl₃ ve aseton da Merck'ten tedarik edilmiştir.

FTIR analizleri Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrofotometresi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları Thermo Flash EA 2000 CHNS analiz cihazından, erime noktası tayinleri ise Stuart smp30 melting point apparatus'dan ölçülmüştür. ¹H NMR spektrumları VARIAN UNITY INOVA 500MHz spektrometresi ile alınmış olup kütle analizinde (MS) ise Bruker Autoflex mass spectrometer cihazı ile MALDI TOF tekniği ve matriks olarak DBH kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmada yeni sentezlenen ftalosiyanınların floresans spektrumları ve UV spektrumları sırasıyla PerkinElmer LS55 luminescence ve Thermo Scientific Evolution 201 UV spektrofotometreleri ile ölçülmüştür.

2.1. Fotofizikokimyasal Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında fotofiziksel çalışma olarak sentezlenen ftalosiyanınların floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri; fotokimyasal çalışma olarak ise singlet oksijen kuantum verimleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan foto algılayıcılar (2a ve 2b) ve standart (ZnPc), 2.5 x 10⁻⁵ M derişimde hazırlanmış ve bulunan tüm sonuçlar standart ile kıyaslanmıştır. Diğer taraftan hazırlanan bu çözeltiler floresans ölçümlerinde ~ 10⁻⁷ M'a kadar seyreltilmiştir.

2.1.1. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü

Ftalosiyanınların (2a ve 2b) floresans kuantum verimleri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır (Dinçer et al. 2015, Oğunsipe et al. 2004). Bu çalışmada standart

olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (ZnPc) kullanılmıştır (DMSO'da $\Phi_F(\text{Std}) = 0.20$) (Strickler and Berg 1962).

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

Burda F ve F_{Std} sırasıyla örneğin ve standardın floresans emisyon pikinin altındaki alandır. A ve A_{Std} ise sırasıyla örneğin ve standardın uyarılma dalga boyundaki absorpsanlarıdır (yaklaşık 0.05). n ve n_{Std} ise sırasıyla örnek ve standardın çözüldüğü çözücünün refraktif indeksleridir.

Doğal radyoaktif ömür (τ_0) StricklereBerg eşitliğini kullanan Photochem CAD programı ile hesaplanmıştır (Strickler and Berg 1962, Duet al. 1998, Köksoyet al. 2015). Floresans ömrü ise Eşitlik 2 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2)$$

2.1.2. Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Singlet oksijen kuantum verimleri oda şartlarında ZnPc standardı yardımıyla ve DPBF singlet oksijen söndürücüsü ile Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır (Kırbaç et al. 2014, Oğunsipe et al. 2003).

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \cdot \frac{R_{\text{DPBF}} \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R_{\text{DPBF}}^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (3)$$

Burada Φ_{Δ} ve $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ sırasıyla örnek ve standardın (DMSO'da $\Phi_{\Delta} = 0.67$) singlet oksijen kuantum verimleridir (Atmaca et al. 2015). R_{DPBF} ve R_{DPBFStd} terimleri sırasıyla örnek ve standart varlığında DPBF'in parçalanma oranlarıdır. I_{abs} ve I_{absStd} ise sırasıyla örnek ve standardın ışığı absorpsama oranlarıdır. Deneyde kullanılan DPBF çözeltilerinin derişimi ~ 2.5 x 10⁻⁵ M civarındadır. Fotoalgılayıcıların (2a ve 2b) ve DPBF'in çözeltileri karanlıkta ve sırasıyla 1:3 oranında karıştırılarak

belirli sürelerde ışığa maruz bırakılarak UV-vis. spektrofotometresi ile ölçümler yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan ışık 300 W'lık bir halojen lambadan sağlanmış olup gelen ışık önce su filtresinden (UV ışığının süzülmesi için) daha sonra da 650-720 nm aralığında dalga boyunu geçiren optik bir filtreden geçirilerek örnek küvetine ulaştırılmıştır(Ogunsipe *et al.* 2004).

2.2. Sentez

3-(Karboksifenilsulfonyl)ftalonitril (1)'in Sentezi:

1 g (5.7 mmol) 3-nitroftalonitril ve 0.89 g (5.7 mmol) 4-merkaptobenzoik asit 15 mL dimetilformamid'de, azot atmosferinde (N₂) çözüldü. Daha sonra bu karışım üzerine 1.57 g (11.4 mmol) susuz potasyum karbonat iki saat boyunca porsiyonlar halinde eklenerek tepkime 75 °C'de 15 saat izlendi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı 100 mL buzlu suya dökülerek 1:1 (v / v) konsantre hidroklorik asit (HCl) yardımıyla pH 1'e düşürüldü ve 2 saat dinlenmeye bırakılan karışımdan oluşan çökelek filtre kağıdı yardımıyla süzüldü. Çökelek nötr olana kadar su ile yıkandı ve daha sonra metanol-su çözücü sisteminde kristallendirildi. Verim: 0.98 g (61%), e.n: 280 °C. FTIR (cm⁻¹): 3322 (asit OH), 3098–3000 (Ar-H), 2231 (C≡N), 1681 (C=O), 1593–1420 (Ar-C=C). ¹H-NMR (d-DMSO, ppm): 12.1 (s, 1H, karboksilik asit OH), 8.1-7.25 (m, 7H, Ar-H). MS (MALDI TOF): m/z: 302.17 [M+Na]⁺. C₁₅H₈N₂O₂S için hesaplanan elementel analiz: % C, 64.27; H, 2.88; N, 9.99; S, 11.44. Bulunan: % C, 64.42; H, 2.74; N, 10.31; S, 10.70.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(4-karboksifenilsulfonyl)ftalosiyanın (2a)'in Sentezi:

100 mg (0.35 mmol) **1**, 5 mL 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferinde çözülerek üzerine katalitik miktarda (10 µL) DBU eklendi. Oluşan karışım 140 °C'de 10 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı 10 mL etanole döküldü ve oluşan çökelek önce etanol ile daha sonra bol miktarda su ile yıkandı. Elde edilen çökelek konsantre HCl ile asitlendirildi ve önce su ile daha sonra da metanol, hekzan ve dietil eter ile yıkandı. Verim: 16 mg (%15), e.n > 300°C. FTIR (cm⁻¹): 3600

(NH), 3179 (karboksilik asitOH), 3059-3000 (Ar-H), 1713 (C=O), 1397-1270 (Ar-C=C). ¹H NMR (d-DMSO, ppm): 11,4 (s, 1H, karboksilik asitOH) 8.1–7.0 (m, 28, Ar-H). MS (MALDI TOF): m/z: 1124 [M+H]⁺. UV-vis. λ_{max} (nm) (DMSO'da): 660. C₆₀H₃₄N₈O₈S₄ için hesaplanan elementel analiz: % C, 64.16; H, 3.05; N, 9.98; S, 11.42. Bulunan: % C, 63.80; H, 3.15; N, 10.01; S, 11.21.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(4-karboksifenilsulfonyl)ftalosiyanınato çinko(II) (2b)'in Sentezi:

100 mg (0.35 mmol) **1** ve 19 mg (0.08 mmol) Zn(AcO)₂ 5 mL 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferinde çözülerek üzerine katalitik miktarda (10 µL) DBU eklendi. Oluşan karışım 140 °C'de 10 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı 10 mL etanole döküldü ve oluşan çökelek önce etanol ile daha sonra bol miktarda su ile yıkandı. Elde edilen çökelek konsantre HCl ile asitlendirildi ve önce su ile daha sonra da metanol, hekzan ve dietil eter ile yıkandı. Verim: 21 mg (%20), e.n > 300°C. FTIR (cm⁻¹): 3270 (karboksilik asit OH), 3099-3061 (Ar-H), 1715 (C=O), 1398-1103 (Ar-C=C). ¹H NMR (d-DMSO, ppm): 11.5 (s, 1H, karboksilik asitOH), 8.13–7.02 (m, 28H, Ar-H). MS (MALDI TOF): m/z: 1187 [M+H]⁺. UV-vis. λ_{max} (nm) (DMSO'da): 696. C₆₀H₃₂N₈O₈S₄Zn için hesaplanan elementel analiz: % C, 60.73; H, 2.72; N, 9.44; S, 10.81. Bulunan: % C, 60.10; H, 2.55; N, 9.31; S, 10.28.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(4-karboksifenilsulfonyl)ftalosiyanınato kobalt(II) (2c)'in Sentezi:

100 mg (0.35 mmol) **1** ve 11.3 mg (0.087 mmol) CoCl₂ 5 mL 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferinde çözülerek üzerine katalitik miktarda (10 µL) DBU eklendi. Oluşan karışım 140 °C'de 10 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı 10 mL etanole döküldü ve oluşan çökelek önce etanol ile daha sonra bol miktarda su ile yıkandı. Elde edilen çökelek konsantre HCl ile asitlendirildi ve önce su ile daha sonra da metanol, hekzan ve dietil eter ile yıkandı. Verim: 25 mg (%24), e.n > 300°C. FTIR (cm⁻¹): 3265 (karboksilik asit OH), 3059-3000 (Ar-H), 1710 (C=O), 1397-1101

(Ar-C=C). MS (MALDI TOF): m/z : 1180.9 $[M+H]^+$. UV-vis. λ_{max} (nm) (DMSO'da): 700. $C_{60}H_{32}N_8O_8S_4Co$ için hesaplanan elementel analiz: % C, 61.06; H, 2.73; N, 9.49; S, 10.87. Bulunan: % C, 60.87; H, 3.05; N, 9.38; S, 10.67.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(4-karboksifenilsulfonil) ftalosiyanimato nikel(II) (2d)'in Sentezi:

100 mg (0.35 mmol) **1** ve 11.34 mg (0.087 mmol) $NiCl_2$ 5 mL 1-pentanol içerisinde N_2 atmosferinde çözülerek üzerine katalitik miktarda (10 μ L) DBU eklendi. Oluşan karışım 140 $^{\circ}C$ 'de 10 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı 10 mL etanole döküldü ve oluşan çökelek önce etanol ile daha sonra bol miktarda su ile yıkandı. Elde edilen çökelek konsantre HCl ile asitlendirildi ve önce su ile daha sonra da metanol, hekzan ve dietil eter ile yıkandı. Verim: 18 mg (%17), e.n > 300 $^{\circ}C$. FTIR (cm^{-1}): 3182 (karboksilik asit OH), 3062-3000 (Ar-H), 1691 (C=O), 1397-1270 (Ar-C=C). MS (MALDI TOF): m/z : 1180 $[M+H]^+$. UV-vis. λ_{max} (nm) (DMSO'da): 660. $C_{60}H_{32}N_8O_8S_4Ni$ için hesaplanan elementel analiz: % C, 61.08; H, 2.73; N, 9.50; S, 10.87. Bulunan: % C, 61.10; H, 2.48; N, 9.69; S, 10.73.

3. Bulgular

3.1. Sentez ve Karakterizasyon

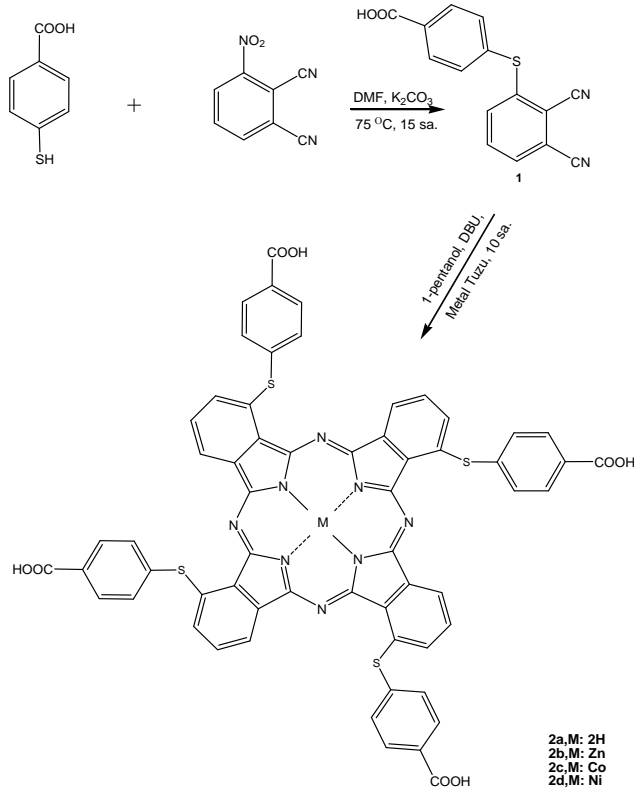
Bu çalışmada, 3-nitroftalonitril ve 4-merkaptobenzoik asitin nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi ile elde edilen ftalonitrilin (1)'in uygun şartlarda halka kapanması tepkimesinden oluşan ftalosiyanın türevlerinin sentez şeması Şekil 1.'de verilmiştir. Metalli ftalosiyanınların (2b, 2c ve 2d) sentezi, yeni ftalonitril türevi (1) ve uygun metal tuzları ile 1-pentanol içerisinde, azot atmosferinde, 140 $^{\circ}C$ 'de ve baz olarak DBU varlığında 10 saatte gerçekleştirilmiştir. Metalsiz ftalosiyanının (2a) sentezinde ise şartlar diğer ftalosiyanınlar ile aynı olmakla birlikte yalnızca metal tuzu

kullanılmamıştır ve buna bağlı olarak metalsiz ftalosiyanının verimi (%15), metallerin template etkisi olmadığından (Durmuş and Nyokong 2007), metallilerle (2b: %20, 2c: %24 ve 2d: %17) karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuştur.

Sentezlenen yeni karboksilik asit uçlu ftalonitril türevi (1) için çözünürlük testi yapılmış ve bu bileşiğin DMSO, DMF, piridin gibi yaygın polar organik çözücülerde ve ayrıca bazik pH'da suda çok iyi çözüldüğü tespit edilmiştir (Çizelge 1.). Ftalosiyanın türevlerinin (2a, 2b, 2c ve 2d) sentezi ve saflaştırılması işlemi sonunda bunlar için de çözünürlük testi yapılmış ve başlangıç bileşiğine (1) ek olarak etanolde de çözünürlük tespit edilmiştir. Böylece PDT ve bir çok fotokatalitik işlem için önemli olabilecek karboksilik asit uçlu ve suda çözünür yeni ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir.

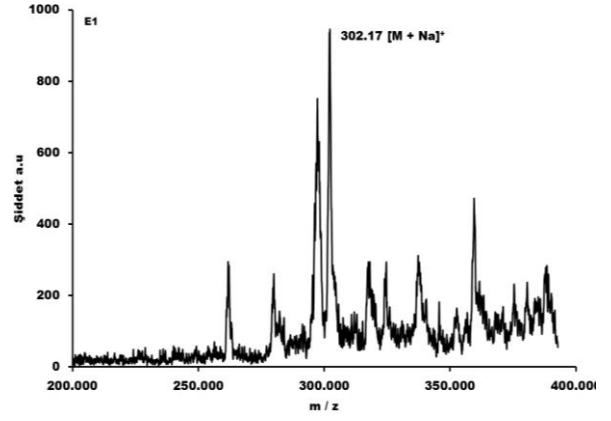
Çizelge 1. Bileşik **1** için çözünürlük testi sonuçları

Çözücü	Soğukta	Sıcakta
DMSO	+	+
DMF	+	+
Piridin	+	+
$CHCl_3$	-	-
Aseton	-	-
Etanol	-	-
THF	-	+
Su (pH > 7)	+	+



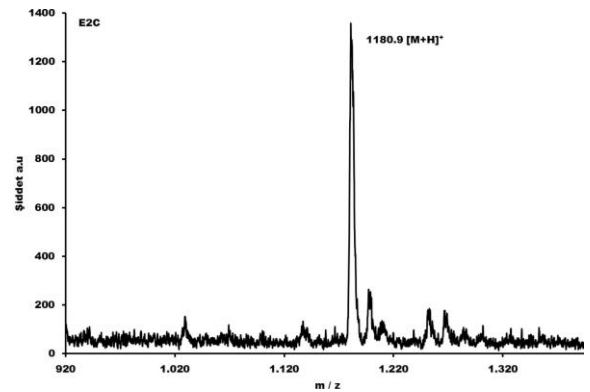
Şekil 1. Yeni ftalosiyanınların sentez şeması

Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin (1, 2a, 2b, 2c ve 2d) yapıları FTIR, ^1H NMR, UV-vis. ve MS gibi spektroskopik tekniklere ilave olarak elemental analiz yardımı ile aydınlatılmıştır. **1** bileşiğinin FTIR spektrumunda, karboksilik asidin OH grubu 3322 cm^{-1} 'de, aromatik hidrojenler $3098\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ grubu 2231 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{O}$ grubu 1681 cm^{-1} 'de ve $\text{Ar-C}=\text{C}$ grupları ise $1593\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 'de titreşim bantları vermiştir. Bileşiğin (**1**) ^1H NMR spektrumunda 12.1 ppm 'de karboksilik asit protonuna ait pik singlet olarak ve $8.1\text{--}7.25\text{ ppm}$ aralığında aromatik protonlara ait pikler ise multipl olarak görülmüştür. **1** bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 302.17 [M+Na]^+ olarak tespit edilmiş (Şekil 2.) ve elemental analiz sonuçları ise teorik hesaplananlar ile uyum içerisindedir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde **1** bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 2.1 bileşiğine ait MS spektrumu

Ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c ve 2d) oluşması ile **1** bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen siyanür ($\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarına ait, 2231 cm^{-1} 'deki keskin pik kaybolmuştur. Ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c ve 2d) FTIR spektrumlarındaki diğer pikler ise ufak kaymalar dışında başlangıç bileşiği (**1**) ile benzerlik göstermektedir. **2a** ve **2b** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarında karboksilik asit protonuna ait pikler singlet olarak sırasıyla 11.4 ve 11.5 ppm 'de, aromatik protonlara ait pikler ise multipl olarak $8.1\text{--}7.0$ ve $8.13\text{--}7.02\text{ ppm}$ aralığında görülmüştür. **2c** ve **2d** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları paramanyetik metaller içerdiğinden alınamamıştır^(a) Yılmaz et al. 2014). Ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c ve 2d) kütle analiz sonuçları görülen moleküler iyon pikleri ile yapıyı desteklemektedir. Bileşiklerin moleküler iyon piki değerleri sırasıyla **2a** için m/z : 1124 [M+H]^+ , **2b** için m/z : 1187 [M+H]^+ , **2c** için m/z : 1180.9 [M+H]^+ ve **2d** için m/z : 1180 [M+H]^+ olarak bulunmuş ve **2c** bileşiğinin spektrumu örnek olarak Şekil 3.'de verilmiştir.



Şekil 3.2c bileşiğine ait MS spektrumu

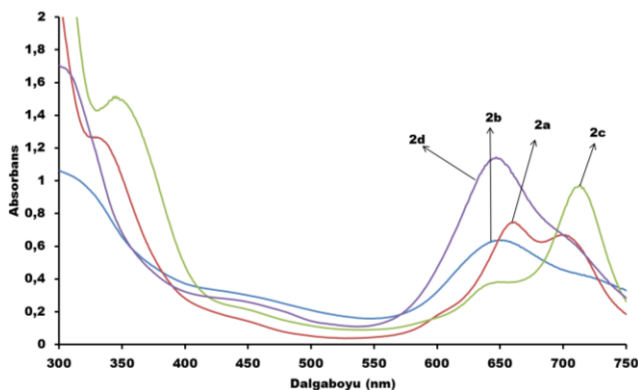
Ayrıca ftalosiyanınların elementel analiz sonuçları da teorik hesaplamalar ile uyum içerisinde. Tüm bu karakterizasyon verileri göz önünde bulundurulduğunda hedeflenen bileşiklerin (2a, 2b, 2c ve 2d) başarılı bir şekilde sentezlendikleri görülmektedir.

3.2. Temel Hal Absorpsiyon Spektroskopisi

Ftalosiyanınların UV spektrumlarında iki adet karakteristik pik vermektedir. Bunlardan ilki 670 nm civarında Q bandı olarak, diğeri ise 300-400 nm arasında B bandı olarak bilinen piklerdir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların bu karakteristik bantları $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanınlarda Q bandı tek bir pik olarak görülmesine rağmen metallsiz ftalosiyanınlarda bu Q bandı, simetrisinin değişmesinden dolayı, ikiye ayrılmaktadır (Gouterman, 1961, Mack and Stillman 2001). Bu özellik sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiğinin metalli mi yoksa metallsiz mi olduğunu belirlemede kullanılan en basit ve en yaygın yöntem olarak bilinmektedir. **2a** bileşiğinin UV spektrumları su ($\text{pH}>7$), etanol, DMSO ve DMF çözücülerinde alınmıştır. Bu çözeltilerden elde edilen Q bantları için λ_{max} değerleri Çizelge 2.'de verilmiştir. Diğer ftalosiyanınların ile beraber **2a** bileşiğinin sudaki spektrumu örnek olarak Şekil 4.'de görülmektedir.

Çizelge 2. Ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c ve 2d) ait Q bandı absorpsiyon değerleri

Çözücü	2a (λ_{max} nm)	2b (λ_{max} nm)	2c (λ_{max} nm)	2d (λ_{max} nm)
Su	661	646	713	632
Etanol	655	698	701	652
DMSO	660	696	700	660
DMF	707	702	699	710



Şekil 4. Ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c ve 2d) suda alınan UV spektrumları. Her bir bileşik için derişim yaklaşık 2.5×10^{-5} M civarındadır.

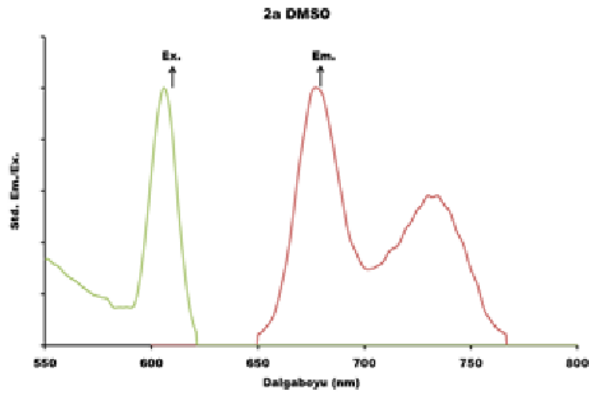
3.3. Fotofizikokimyasal Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında sentezlenen ftalosiyanınlardan **2a** ve **2b** bileşiklerinin floresans emisyon ve uyarılma ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sırasında **2a** ve **2b** bileşiklerinin DMSO çözücüsünde oldukça seyreltik ($\text{Abs} \sim 0.05$ ve derişim $\sim 1.5 \times 10^{-7}$) çözeltileri hazırlanarak moleküllerin derişimden dolayı kendi floresanslarını söndürmeleri engellenmiştir (Maree and Nyokong 2001). **2a** bileşiğinin DMSO çözücüsünde ölçülen standartlaştırılmış emisyon ve uyarılma spektrumları örnek olarak Şekil 5.'de görülmektedir. **2a** ve **2b** bileşiklerinin DMSO'da ölçülen spektrumlarından emisyon ve uyarılma maksimumları Çizelge 3.'de verilmiştir.

Çizelge 3. Ftalosiyanınların fotofiziksel parametreleri

	Uyarılma, λ_{ex}	Emisyon, λ_{em}
2a	606	678
2b	609	689

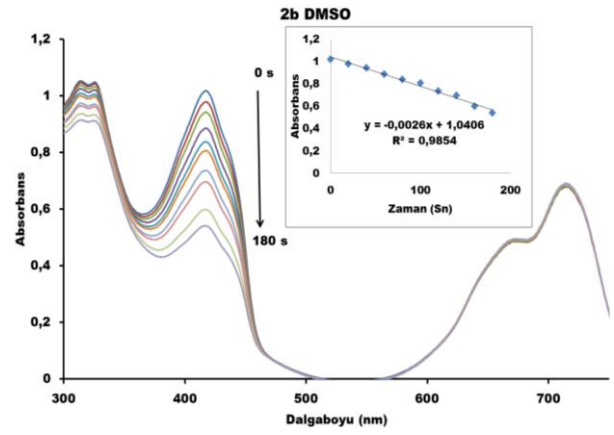
2a ve **2b** bileşiklerinin floresans kuantum verimleri DMSO çözücüsünde alınan emisyon spektrumu ve standart olarak ZnPc referansı kullanılarak yukarıda verilen eşitlik (Eşitlik 1) yardımıyla belirlenmiştir. **2a** bileşiğinin floresans kuantum verimi **2b** bileşiği ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. **2a** bileşiğinde sistemler arası geçişi teşvik edecek, ağır atom gibi, herhangi bir etki bulunmadığından molekül daha çok floresans ile durulmaya uğramıştır (Khoza and Nyokong 2015) ve bu yüzden de floresans kuantum verimi **2b** bileşiğine kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.).



Şekil 5.2a bileşiğinin standartlaştırılmış emisyon ve uyarılma grafikleri, derişim $\sim 1.5 \times 10^{-7}$ M.

Ftalosiyanınların floresans ömürleri molekülün emisyon ve absorbans spektrumu yardımı ile Strickler-Berg eşitliğini kullanan PhotochemCAD programı ile de hesaplanabilmektedir. **2a** bileşiğinin floresans ömrü bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumları kullanılarak PhotochemCAD programı yardımıyla hesaplanmıştır. **2a** ve **2b** bileşiklerinin floresans ömürleri sırasıyla 4.68 ns ve 3.45 ns olarak bulunmuştur (Çizelge 4.).

Yapılan fotokimyasal çalışmalarda **2a** ve **2b** ftalosiyanın türevlerinin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanmıştır. Singlet oksijen kuantum verimleri (Φ_{Δ}) çinko ftalosiyanın (ZnPc) standardı kullanılarak Eşitlik 3.yardımlarıyla hesaplanmıştır. **2a** ve **2b** bileşikleri için DMSO içerisinde alınan spektrum yardımıyla bulunan singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) değerleri Çizelge 4.'de görülmektedir. Ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijen miktarı çözeltiliye ışık gönderilmesi ile DPBF pikindeki kaybolmanın spektroskopik olarak izlenmesi ile bulunmuş ve deney sırasında Q bandının şiddetinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Bu durum singlet oksijen ölçümü esnasında ftalosiyanınların bozunmadığını göstermiştir (Durmuş and Nyokong 2008, ^bYılmaz et al. 2014).



Şekil 6.2b bileşiği varlığında DPBF molekülünün absorbans değişim grafiği. Spektrum 20 sn aralıklarla ölçülmüştür

Singlet oksijen kuantum verimi değerinin fotoalgılayıcının triplet kuantum verimine bağlı olduğu bilinmektedir ve yüksek triplet kuantum verimine sahip komplekslerin yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olmaları beklenmektedir. Pc'lerin ışıkla etkileşmesi sonucu oluşan singlet oksijen oldukça reaktif bir tür olup, özellikle organik kirleticilerin fotoparçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Khoza and Nyokong 2015, Nombona et al. 2012). Şekil 6.'da **2b** bileşiği için deney sırasında DMSO içerisinde DPBF varlığında gözlenen spektral değişim örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 4. Ftalosiyanınlara ait DMSO'da elde edilen fotofizikokimyasal parametreler

	Φ_F	τ_T (ns)	Φ_{Δ}
2a	0.38	4.68	0.22
2b	0.24	3.45	0.31

Deney sırasında DPBF'in parçalanması UV-vis. spektroskopisi kullanılarak izlenmiştir. **2b** bileşiğinin, yüksek triplet basamağı kuantum verimine bağlanan, singlet oksijen kuantum verimi değerinin **2a** bileşiğinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.). **2b** bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ($\Phi_{\Delta}=0.31$) referans olarak kullanılan süstitüe olmamış ZnPc'den ($\Phi_{\Delta}=0.67$) daha düşük olmasına rağmen **2a** bileşiğinden daha yüksek bulunmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada periferik olmayan konumlarında tetra sübtitüe karboksilik asit grupları taşıyan yeni metalsiz (2a), çinko (2b), kobalt (2c) ve nikel (2d) ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Öncelikle 3-nitroftalonitril ve 4-merkaptobenzoik asidin bazik ortamda, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesinden yeni bir ftalonitril türevi (1) sentezlenmiştir. Metanol-su çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırılan bileşik (1) % 61 verimle elde edilmiştir. **1** bileşiği FTIR, ¹HNMR ve MS gibi spektroskopik tekniklere ilave olarak elemental analiz ile de karakterize edilmiştir. **1** bileşiğinin uygun metal tuzlarının varlığında (metalsiz ftalosiyanın sentezinde metal kullanılmamıştır), 1-pentanol içerisinde, azot atmosferinde, 140 °C'de ve baz olarak DBU varlığında 10 saatte gerçekleşen halka kapanması tepkimesi ile tetra sübtitüe karboksilik asit grupları taşıyan yeni ftalosiyanın türevleri (2a, 2b, 2c ve 2d) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni ftalosiyanın türevleri FTIR, UV-vis., ¹HNMR ve MS gibi spektroskopik tekniklere ilave olarak elemental analiz ile de karakterize edilmiştir. Uygulanan tüm karakterizasyon tekniklerinden elde edilen veriler önerilen yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiklerini göstermektedirler.

Hazırlanan ftalosiyanınlardan **2a** ve **2b** türevlerinin fotofiziksel (florekans emisyon ve uyarılma, floresans kuantum verimleri ve ömürleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimleri) özellikleri incelenmiştir. Floresans kuantum verimlerinde **2a** bileşiğinin floresans kuantum verimi **2b** bileşiği ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. **2a** bileşiğinde sistemler arası geçişi teşvik edecek, ağır atom gibi, herhangi bir etki bulunmadığından molekül daha çok floresans ile durulmaya uğramıştır ve bu yüzden de floresans kuantum verimi **2b** bileşiğine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Fotokimyasal çalışma olarak incelenen bu bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerinde ise floresansla durulmayı tercih eden **2a** bileşiğinin kuantum verimi **2b** ile kıyaslandığında daha düşük olarak bulunmuştur. **2b**

bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi standart olarak kullanılan ZnPc'den daha düşük olmasına rağmen, suda çözünür bir türev olması nedeni ile bu bileşik, özellikle atık sulardaki organik kirleticilerin foto bozunmasında kullanılmak üzere önerilebilir.

Kaynaklar

- Allen, C.M., Sharman, W.M. and Van Lier, J.E., 2001. Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **5**, 161–169.
- Atmaca, G.Y., Dizman, C., Eren, T. and Erdoğan, A., 2015. Novel axially carborane-cage substituted silicon phthalocyanine photosensitizer; synthesis, characterization and photophysical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **137**, 244–249.
- Braun, A. and Tcherniac, J., 1907. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709–2714.
- De Diesbach, H. and Von der Weid, E., 1927. Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine. *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 886–887.
- Dinçer, H., Mert, H., Çalış, E., Yaşa, G. and Erdoğan, A., 2015. Synthesis and photophysical studies of poly(ethylene glycol) conjugated symmetrical and asymmetrical zinc phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, **1102**, 190–196.
- Du, H., Fuh, R.A., Li, J., Corkan, A. and Lindsey J.S., 1998. PhotochemCAD†: A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry. *Photochem. Photobiol.*, **68**, 141–142.
- Durmuş, M. and Nyokong, T., 2008. Photophysical and Fluorescence Quenching Studies of Benzyloxyphenoxy Substituted Zinc Phthalocyanines. *Spectrochim. Acta A*, **69**, 1170–1177.
- Durmuş, M. and Nyokong, T., 2007. Synthesis and solvent effects on the aggregation and fluorescence properties of substituted zinc phthalocyanines. *Polyhedron*, **26**, 2767–2776.
- Giuntini, F., Raoul Y., Dei, D., et al., 2005. Synthesis of tetrasubstituted Zn(II)-phthalocyanines carrying four carboranyl-units as potential BNCT and PDT agents. *Tetrahedron Let.*, **46**, 2979–2982.
- Gouterman, M., 1961. Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spec.*, **6**, 138–163.
- Kadish, K., Smith, K. and Guillard, R., 2003. The Porphyrin Handbook. Tokyo, Academic Press.

- Khoza, P., Nyokong, T., 2015. Photocatalytic behaviour of zinc tetraamino phthalocyanine-silver nanoparticles immobilized on chitosan beads. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **399**, 25–32.
- Kırbaç, E. Atmaca, G. Y. and Erdoğan, A., 2014. Novel highly soluble fluoro, chloro, bromo-phenoxy-phenoxy substituted zinc phthalocyanines; synthesis, characterization and photophysical properties. *J. Organomet. Chem.*, **752**, 115–122.
- Köksoy, B., Durmuş, M. and Bulut, M., 2015. Tetra- and octa-[4-(2-hydroxyethyl)phenoxy bearing novel metal-free and zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysical properties. *Journal of Luminescence*, **161**, 95–102.
- Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters. *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016–1017.
- Mack, J. and Stillman, M.J., 2001. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coordin. Chem. Rev.*, **219**, 993–1032.
- Marais, E., Klein, R., Antunes, E. and Nyokong, T., 2007. Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **261**, 36–42.
- Maree, S.E. and Nyokong, T., 2001. Syntheses and photochemical properties of octasubstituted phthalocyaninato zinc complexes. *J. Porphyrin. Phthalocyanines.*, **5**, 782–792.
- McKeown, N.B., 1998. Phthalocyanine Materials—Synthesis, Structure and Function. Cambridge, Cambridge University Press.
- Miller, J.D., Baron, E.D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J.C., McCormick, T., Colussi, V., Kenney, M.E., Copper, K.D. and Oleinick, N.L., 2007. Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: the case experience with preclinical mechanistic and early clinical–translational studies. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **224**, 290–299.
- Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocylic Substituent. *Chem. Ber.*, **125**, 2337–2339.
- Nombona, N., Chidawanyika, W. and Nyokong, T., 2012. Spectroscopic and physicochemical behavior of magnesium phthalocyanine derivatives mono-substituted with a carboxylic acid group. *J. Molec. Structure*, **1012**, 31–36.
- Ogunbayo, T.B. and Nyokong, T., 2010. Photophysical and photochemical properties of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) aryloxo and alkylthio derivatised phthalocyanine. *J. Mol. Struct.*, **973**, 96–103.
- Ogunsipe, A., Chen, J.Y., Nyokong, T., 2004. Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents. *New J. Chem.*, **7**, 822–827.
- Ogunsipe, A., Maree, D., Nyokong, T., 2003. Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *J. Mol. Struct.*, **650**, 131–140.
- Oluwole, D.O., Prinsloo, E. and Nyokong, T., 2017. Photophysical behavior and photodynamic therapy activity of conjugates of zinc monocarboxyphenoxy phthalocyanine with human serum albumin and chitosan. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spect.*, **173**, 292–300.
- Robertson, J. M., 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds. *Journal of the Chemical Soc.*, **29**, 615–621.
- Strickler, S. J. and Berg, R.A., 1962. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.*, **37**, 814–822.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. and Maitrot, M., 1987. A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5119–5122.
- Wöhrle, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., Makarov, S. and Slodek, A., 2004. Efficient Oxidations and Photooxidations with Molecular Oxygen using Metal Phthalocyanines as Catalysts and Photocatalysts. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1020–1041.
- ^aYılmaz, Y., Erdoğan, A. and Şener, M.K., 2014. Diphenylethoxy-substituted metal-free and metallophthalocyanines as potential photosensitizer for photodynamic therapy: synthesis and photophysical and photochemical properties. *Turk J Chem.*, **38**, 1083–1093.
- ^bYılmaz, Y., Mack, J., Şener, M. K., Sönmez, M. and Nyokong, T. 2014. Photophysical and Photochemical Properties and TD-DFT Calculations of Novel Highly Soluble Zinc and Platinum Phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **277**, 102–110.