

Hacimli esterik sübstütüentler içeren ftalosiyanınler

M. Kasım ŞENER*, **Makbule BURKUT KOÇAK**, **Ali CİHAN**

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Trikarbetoksietil ve naftil-malonik ester sübstütüe ftalosiyanınler, dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzu ile bromoasetikasit etil esteri ve 1-(klorometil)naftalin'in reaksiyonu sonucu hazırlanmış yeni iki farklı ftalonitril türevi ile ilgili metal tuzlarının reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato palladyum (II) (2) bileşiğinin hidrolizi sonucu süksinik asit sübstütüe ftalosiyanın türevi hazırlanmıştır. Bu bileşiğin su içerisinde farklı pH'larda alınan UV-Vis spektrumunda pH \approx 12' de monomerik ve dimerik türlerin her ikisinin de olduğu pH \approx 6' da ise bir tek dimerik türün bulunduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1 bileşiğinin DBU varlığında pentanol içerisinde siklotetramerizasyonu sonucu transesterifikasyona uğramış metallsiz ftalosiyanın türevi elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, EI-MS, FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, naftalen, ftalonitril, palladyum, kobalt, bakır.

Phthalocyanines with bulky ester substituents

Abstract

Pd(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines (2-5) with a tricarbethoxyethyl substituent on each benzo group was prepared from 4-(1,1,2-tricarbethoxyethyl)-phthalonitrile (1) and the corresponding divalent metal salt at 170 °C. Transesterification occurred when the reaction was carried out in pentanol as in 6. Treatment of 2 with sodium ethoxide at room temperature and further acidification resulted with tetra(1,2-dicarboxyethyl)phthalocyaninatopalladium (7). The UV-Vis spectrum of 7 in aqueous solution indicated that at pH \approx 12 dimeric and monomeric species, but at pH \approx 6 only dimeric form were present. Phthalocyanines with four naphthyl-malonic ester groups on the periphery (9-11) were synthesized by cyclotetramerization of 4-(1,1-dicarbethoxy-2-naphthyl-ethyl)-phthalonitrile(8). As a natural consequence of single substituent on each benzo group, the phthalocyanines (2-7) and (9-11) are all a mixture of four constitutional isomers. The new compounds were characterized by elemental analyses, FT-IR, NMR, UV-Vis and MASS spectral data. The electronic spectra of (9-11) exhibit an intense π - π^ transitions of naphthyl identity together with characteristic Q and B bands of the phthalocyanine core. NMR investigations of compound 2 and 5 provided the characteristic chemical shifts for the structures expected. At the first glance, the general appearance of these two spectra with sharp peaks clearly showed the effect of bulky substituents which hindered aggregation encountered at high concentrations used in NMR spectra.*

Keywords: Phthalocyanine, naphthalene, phthalonitrile, palladium, cobalt, copper.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: M. Kasım ŞENER. senermuh@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 03.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Hacimli esterik sübstütüentler içeren ftalosiyanınler' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 07.07.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.07.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Tetrapirel türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyanimler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotoğrafı, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal lazer teknolojisi için kızılötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Ftalosiyanimin ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyano benzamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Fakat metali ve metalsiz ftalosiyanimlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metali ftalosiyanimler hazırlanmıştır. Periferik süstitüent içermeyen ftalosiyanimler genellikle organik çözücülerde çözünür değildirler. Periferik pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır.

Bu çalışmada her bir benzo ünitesi üzerinde triester veya naftil-diester gruplarını içeren iki farklı ftalosiyanim sentezi amaçlanmıştır. Bunun için asidik CH protonlarına sahip moleküllerin nitroftalonitrildeki NO₂ grubu ile yer değiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve dietilmalonatın reaksiyonundan dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş, sonra buradaki CH grubunda bromoasetik asit etil esteri veya 1-(klorometil)naftalin ile reaksiyona sokulmasıyla iki farklı dinitril bileşiği sentezlenmiştir. Bu iki farklı dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu ilgili ftalosiyanimin türevleri hazırlanmıştır. Naftil-diester grupları içeren ftalosiyanimin türevleri floresans özellik gösterebilme potansiyeline sahiptir. Triester grubu içeren ftalosiyanimin türevleri birçok organik çözücüde çok iyi çözünmektedir. Ayrıca ester grupları hidroliz edilerek suda çözünür asit süstitüe ftalosiyanimin türevi ve transesterifi-

kasyon reaksiyonu sonucu uzun alkil zinciri ihtiva eden ftalosiyanimin türevi de sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, EI-MS, FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Deneysel çalışmalar

IR spektrumları Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresinde KBr pellet kullanılarak kaydedilmiş, elektronik spektrumlar için Unicam UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. ¹H NMR spektrumları Bruker 250 MHz spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle Spektrumları için VG Zabspec GC-MS ve HP GC-MS spektrometreleri kullanılmıştır.

4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril (1)

Sentezi

1.26g (3.8 mmol) dietil-(3,4-disiyanofenil) malonat'ın potasyum tuzu (2:1) aseton:asetonitril (180 ml) karışımında çözülür. Üzerine 0.5 ml (4.5 mmol) etilbromoasetat ilave edilir. Kaynama sıcaklığında reaksiyona 20 saat devam edildikten sonra süzülür ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan ham ürün buzlu suya dökülür. Elde edilen açık sarı renkli ürün önce suyla sonra hekzan ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Ürün kloroform, etil alkol, aseton, diklorometan, THF, DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. C₁₉H₂₀N₂O₆ Verim: 0.98g (%68) E.N. 58-60°C. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3080 (CH, aromatik), 2920-2880 (CH, alifatik), 2238 (C≡N), 1753, 1740 (C=O), 1190-1115 (C-O-C) cm^{-1} ; ¹H NMR (d-kloroform 250 MHz): 7.95 (s, H, aromatik H), 7.84-7.74 (q, 2H, aromatik H), 4.31-4.05 (m, 6H, CH₂), 3.35 (s, 2H, CH₂), 1.31-1.18 (m, 9H, CH₃); EI-MS: (m/z) 372 [M]⁺, 327 [M-OC₂H₅]⁺, 254 [M-(OC₂H₅+COOC₂H₅)]⁺, 227 [M-2(COOC₂H₅)]⁺, 153 [M-3(COOC₂H₅)]⁺; C₁₉H₂₀N₂O₆ için hesaplanan: C, 61.28; H, 5.41; N, 7.52. bulunan: C, 60.95; H, 5.65; N, 7.57.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalosiyanimato palladyum (II) (2) sentezi

0.1g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.012 g (0.06 mmol) PdCl₂ bir tüp

içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Pd$ (1595) Verim: 0.04g (%37). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 2900-2880 (CH, alifatik), 1748 (C=O), 1140-1089 (C-O-C) cm^{-1} ; 1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 9.4 (d, aromatik H), 8.2 (d, aromatik H), 4.5-4.2 (q, CH_2), 3.8 (s, CH_2), 1.5-1.2 (q, CH_3); FAB MS: (m/z) 1596 $[M+1]^+$; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 332, 659; $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Pd$ için hesaplanan: C, 57.19; H, 5.05; N, 7.02. bulunan: C, 57.52; H, 5.32; N, 6.67.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato kobalt (II) (3) sentezi

0.1g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.008g (0,06 mmol) $CoCl_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietil-eter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Co$ (1548) Verim: 0.025g (%26). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 2900-2880 (CH, alifatik), 1748 (C=O), 1165-1114 (C-O-C) cm^{-1} ; FAB MS: (m/z) 1548 $[M]^+$; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 329, 667; $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Co$ için hesaplanan: C, 58.95; H, 5.20; N, 7.23. bulunan: C, 59.21; H, 5.45; N, 7.05.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato bakır (II) (4) sentezi

0.1g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.009g (0.06 mmol) $CuCl_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:4 kloroform:THF karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Cu$ (1553) Verim: 0.078 g (%75). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 2900-2880 (CH, alifatic), 1748 (C=O), 1165-1114 (C-O-C) cm^{-1} ; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 345, 677; $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Cu$ için hesaplanan: C, 58.77; H, 5.19; N, 7.21. bulunan: C, 59.05; H, 5.51; N, 7.48.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato çinko (II) (5) sentezi

0.1g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.012g (0.06 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Zn$ (1554) Verim: 0.008g (%8). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 2900-2880 (CH, aliphatic), 1748 (C=O), 1160-1115 (C-O-C) cm^{-1} ; 1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 9.2 (br, aromatik H), 8.2-7.5 (m, aromatik H), 4.5-3.8 (m, CH_2), 3.3(s, CH_2), 1.6-1.1 (m, CH_3); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 348, 675; $C_{76}H_{80}N_8O_{24}Zn$ için hesaplanan: C, 58.70; H, 5.18; N, 7.20. bulunan: C, 58.85; H, 5.34; N, 7.55.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbentoksi-etil))-ftalosiyanim (6) sentezi

0.1g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve katalitik miktarda DBU 1 ml pentanol içerisinde 140°C'de azot altında 24 saat karıştırılır. Daha sonra çözücü evapore edilir ve oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromo-tografisi ile saflaştırılır. Ürün THF, kloroform gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. $C_{112}H_{154}N_8O_{24}$ (1996) Verim: 0.04 g (% 30). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3280 (N-H), 2950-2880 (CH, aliphatic), 1740 (C=O), 1160-1115 (C-O-C) cm^{-1} ; 1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 9.2 (s, aromatik H), 8.0-7.2 (br, aromatik H) 4.7-3.6 (m, CH_2), 3.3(s, CH_2), 2.7-1.2 (m, CH_2), 1.1-0.9 (t, CH_3), -2.3 (br, NH); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 344, 662, 698; $C_{112}H_{154}N_8O_{24}$ için hesaplanan: C, 67.38; H, 7.77; N, 5.61. bulunan: C, 67.37; H, 7.36; N, 6.07.

2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II) (7) sentezi

0.040g (1.7 mmol) Na metali 5 ml etanol içerisinde azot atmosferinde çözülür. Na metali tamamen çözüldükten sonra 0.040g (0.025 mmol) 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))ftalosiyanimato palladyum (II) bileşiği ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında, azot altında 6 gün karıştırılır. Daha sonra çözücü evapore edilir ve

oluşan ürün suda çözülür. Çözünmeyen parçacıklar süzülür. Suda kalan kısım 0.1 M HCl çözeltisi ile asitlendirilir. Çöken ürün süzülür önce biraz su daha sonra aseton ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Ürün DMSO ve pH ≥ 6 da suda çok iyi çözünmektedir. $C_{48}H_{32}N_8O_{16}$ (1083) Verim: 0.012g (% 44). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3400, 2900, 1738 cm^{-1} ; ^{13}C NMR (d-DMSO): 174.5, 173.1; UV-Vis (DMSO) λ_{max}/nm : 336, 628, 661; $C_{48}H_{32}N_8O_{16}Pd$ için hesaplanan: C, 53.22; H, 2.97; N, 10.34. bulunan: C, 53.00; H, 2.79; N, 10.21.

4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril (8) sentezi

0.995g (3 mmol) dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın potasyum tuzu (2:1) aseton:asetonitril (150 ml) karışımında çözülür. Üzerine 0.618g (3.5 mmol) 1-(klorometil)naftalin ilave edilir. Kaynama sıcaklığında reaksiyona 20 saat devam edildikten sonra süzülür ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan ham ürün su ile yıkandıktan sonra dietileterden veya etil alkolden kristallendirilir. Elde edilen beyaz renkli ürün kloroform, aseton, diklormetan, THF, DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. $C_{26}H_{22}N_2O_4$ Verim: 0.856g (% 65) E.N. 110 °C. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3004 (CH, aromatik), 2920-2880 (CH, alifatik), 2238($C\equiv N$), 1753 (C=O), 1191 (C-O-C), 782 (α -süstitüe naftalin); 1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 7.80-7.73 (t, aromatik H), 7.42-7.06 (m, aromatik H), 4.33-4.25 (q, CH_2), 4.12 (s, CH_2), 1.29-1.24 (t, CH_3); EI-MS: (m/z) 426 [M^+]; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 286; $C_{26}H_{22}N_2O_4$ için hesaplanan: C, 73.22; H, 5.19; N, 6.56. bulunan: C, 73.05; H, 5.23; N, 6.65.

2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil)-ftalosiyanimato palladyum (II) (9) sentezi

0.1g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.010g (0.056 mmol) $PdCl_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 180°C'de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Pd$ (1812) Verim: 0.015g (%15). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3051 (CH,

aromatik), 2986-2880 (CH, alifatik), 1730 (C=O), 1176 (C-O-C), 779 (α -süstitüe naftalin); 1H NMR (d-kloroform 250 MHz): 9.24-9.12 (br, aromatik H), 7.99-7.01 (br, aromatik H), 4.30 (br, CH_2), 1.27 (br, CH_3); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 284, 334, 663; $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Pd$ için hesaplanan: C, 68.92; H, 4.89; N, 6.18. bulunan: C, 68.05; H, 4.71; N, 6.29.

2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil)-ftalosiyanimato kobalt (II) (10) sentezi

0.1g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.008g (0.056 mmol) $CoCl_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 180°C'de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Co$ (1765) Verim: 0.034 g (% 33). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3055 (CH, aromatik), 2978 (CH, alifatik), 1753 (C=O), 1114 (C-O-C), 782 (α -süstitüe naftalin); UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 287, 329, 671; $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Co$ için hesaplanan: C, 70.78; H, 5.02; N, 6.34. bulunan: C, 71.02; H, 5.11; N, 6.49.

2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil)-ftalosiyanimato bakır (II) (11) sentezi

0.1g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.008g (0.056 mmol) $CuCl_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 180°C'de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan eluenti kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Cu$ (1769) Verim: 0.03g (%31). FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3051 (CH, aromatik), 2978 (CH, alifatik), 1730 (C=O), 1176 (C-O-C), 779 (α -süstitüe naftalin) cm^{-1} ; FAB MS: (m/z) 1769 [M^+]; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max}/nm : 287, 343, 681; $C_{104}H_{88}N_8O_{16}Cu$ için hesaplanan: C, 70.59; H, 5.01; N, 6.33. bulunan: C, 70.45; H, 4.98; N, 6.41.

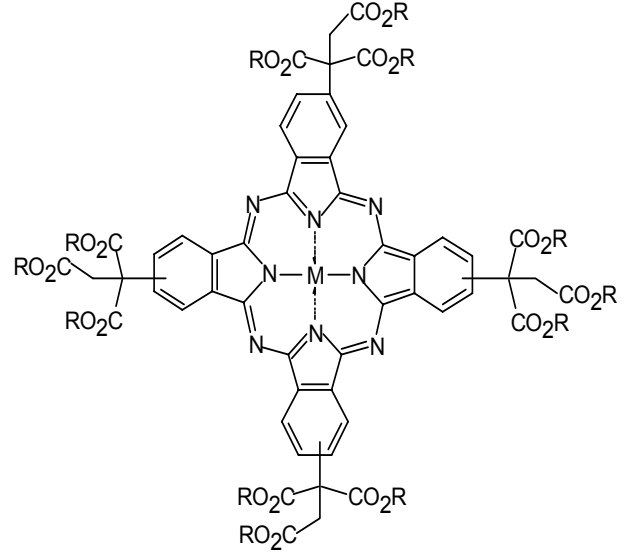
Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, triester grubu içeren ftalonitril türevini elde etmek için dietilmalonatdaki asidik

-CH- protonlarının, ilk olarak 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ve daha sonra etilbromoasetat ile yer değiştirme potansiyeli kullanılmıştır. Bu amaçla 4-nitroftalonitril, malonik asit dietil esteri ile K_2CO_3 varlığında susuz DMF içerisinde reaksiyona sokulmuştur (Roze vd., 1992). Oluşan ürünün kuvvetli bir baz ile muamelesi ve ardından etilbromoasetat ile reaksiyonu sonucu 4-(1,1,2-karboksietil)ftalonitril (**1**) olarak adlandırdığımız triester grubu içeren istenilen ftalonitril türevine ulaşılmıştır.

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyenin türevlerine dönüşümü, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyeninler hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmalıdır (Leznoff ve Lever, 1989). Fakat bu koşullarda transesterifikasyon reaksiyonu kaçınılmaz olduğundan **1** bileşiği için uygun bir metod değildir (Drechsler vd., 1999). Ftalosiyenin oluşumundan sonra triester gruplarını aynen muhafaza etmek için reaksiyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Pd(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ftalosiyeninler (**2-5**) bu metoda göre hazırlanmasına karşılık metallsiz ftalosiyenin türevinde istikrarlı sonuçlar alınamamıştır. Sonuç olarak hem metallsiz ftalosiyenin türevini elde etmek hem de transesterifikasyon reaksiyonunu doğrulamak için **1** bileşiği DBU varlığında pentanol içerisinde $140^\circ C$ 'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Oluşan ürün oniki pentil esteri içeren metallsiz ftalosiyenin türevidir. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyenin türevleri (**2-7**) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir (Şekil 1).

Literatürde yer alan sınırlı sayıdaki örnekte olduğu gibi periferel pozisyonlardaki grupların deesterifikasyonu oda sıcaklığında sodyum etoksitin aşırısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu proses esnasında dekarboksilasyon reaksiyonu da oluştuğundan suda çözünür **7** bileşiği periferel pozisyonlarda dört adet süksinik asit grubu içeren Pd(II) ftalosiyenin türevi olarak izole edilmiştir (Kahl ve Li, 1996) (Şekil 2).



	M	R
2	Pd	C_2H_5
3	Co	C_2H_5
4	Cu	C_2H_5
5	Zn	C_2H_5
6	2H	C_5H_{11}

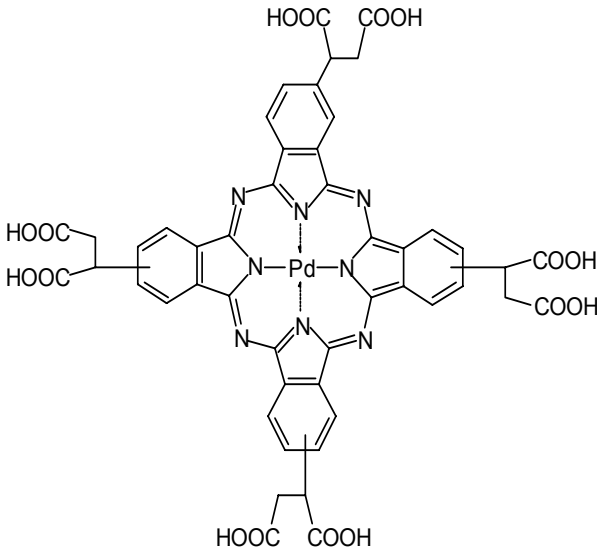
Şekil 1. Triester sübstitüe ftalosiyeninler

Elde edilen yeni bileşikler için önerilen yapılar elementel analiz, 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, EI-MS, FAB-MS, UV-VIS gibi spektroskopik yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. **1** bileşiğinde sırası ile $C\equiv N$, $C=O$, $C-O-C$ gruplarına ait gerilme titreşimleri beklendiği gibi 2238 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} ve $1190-1115\text{ cm}^{-1}$ de çıkmıştır. Ayrıca alifatik gruplardan kaynaklanan CH gerilme titreşimleri $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. **1** bileşiğinin IR spektrumu ile **2**, **3**, **4**, **5** bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark $C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pikin **2**, **3**, **4** ve **5** no'lu bileşiklerin spektrumlarında olmamasıdır.

1 bileşiğinin 1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $7.95-7.74\text{ ppm}$ aralığında çıkmıştır. CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $4.31-3.35\text{ ppm}$ aralığında ve CH_3 protonları $1.31-1.18\text{ ppm}$ aralığında bulunmuştur. **1** bileşiğinin EI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki 372 de gözlenirken, OC_2H_5 ($[M-45]^+$), $OC_2H_5+COOC_2H_5$ ($[M-118]^+$), 2 COOC_2H_5 ($[M-$

145]⁺), 3 COOC₂H₅ ([M-219]⁺) gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır. **2** ve **5** bileşiklerine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar ¹H NMR sonuçlarında görülmüştür. Öncelikle her iki bileşiğe ait ¹H NMR spektrumunda piklerin keskin bir şekilde olması hacimli grupların yüksek konsantrasyonlarda bile aggregasyonu azaltıcı yönde bir etki meydana getirdiğini kanıtlamaktadır (Sielcken vd., 1990). FAB-MS sonuçlarına göre, **2** bileşiğine ait [M+1]⁺ piki 1596'da, **3** bileşiğine ait [M]⁺ piki ise 1548'de çıkmıştır.

7 bileşiği DMSO gibi polar organik çözücülerde ve suda (pH ≥ 6) çok iyi çözünmektedir. **7** bileşinin ¹³C NMR spektrumu DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır. ¹³C NMR spektrumunda, asit gruplarındaki karbon atomları beklenildiği gibi 174.48 ve 173.16 ppm'de çıkmıştır.

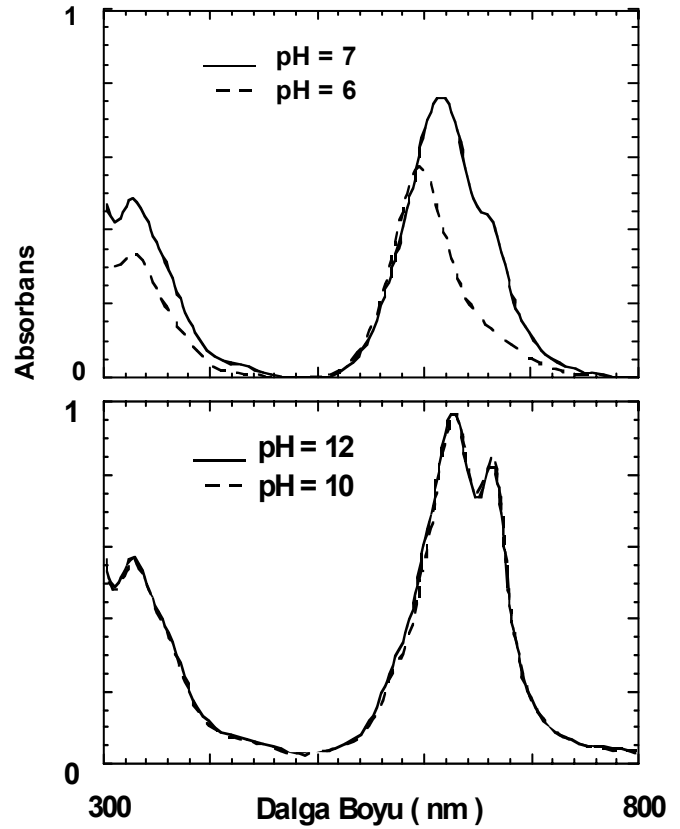


Şekil 2. Süksinik asit süstitüe metalli ftalosiyanınin (**7**)

Ftalosiyaniinlere (**2-6**) ait UV-Vis spektrumları bu bileşiklerin aggregasyon oluşumu yönündeki eğilimlerindeki azalmayı net bir şekilde göstermektedir. Bütün metalli ftalosiyaniinler (**2-5**) 660-675 nm civarında keskin absorpsiyon pikine (Q bandı) sahiptirler ve yüksek enerjide çıkan aggregasyona uğramış türlerine ait omuz hemen hemen yoktur (Kobayashi ve Lever, 1987). Q bandlarının molar absorptiviteleeri arasında ciddi bir farklılıkta görülmemektedir. **6** bile-

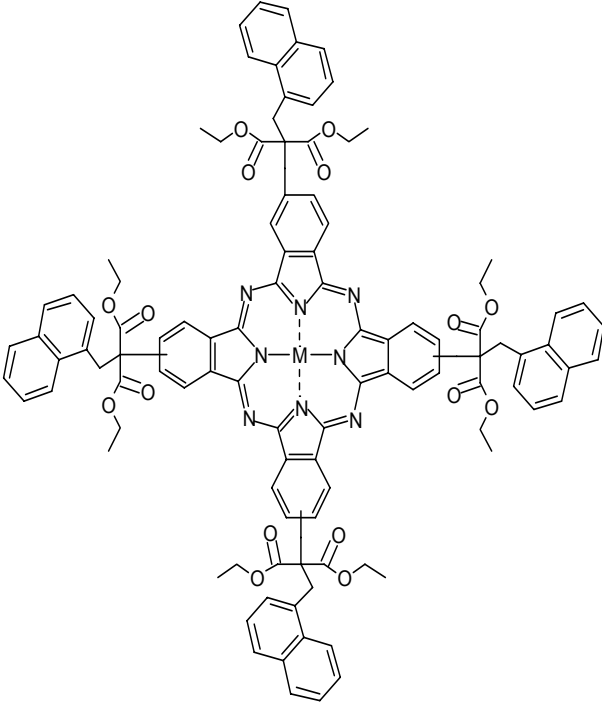
şiğine ait spektrumda Q bandında meydana gelen yarıllma (662 ve 698 nm) daha düşük simetriye sahip (D_{2h}) metallsiz ftalosiyaniinin oluştuğunu göstermektedir (Koray vd., 1986).

7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumunda ilginç sonuçlar elde edilmiştir. DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 628 ve 661 nm'de kuvvetli iki adet absorpsiyon piki gözlenmiştir. Periferal pozisyonlarda karboksilli asitlerin varlığı beklenildiği gibi H- köprüsü bağ oluşumunu artırdığından, monomerik türlerin yanında dimerik türlerin oluşumuna da neden olmaktadır (Kobayashi ve Nishiyama, 1985). UV-VIS spektrumunda düşük enerjideki pikin (661 nm) monomerik türe, yüksek enerjideki pikin (628 nm) dimerik türe ait olduğu kolaylıkla görülmektedir (Nevin vd., 1986). **7** no'lu bileşiğin tersinir monomer/dimer oluşumu su içerisinde farklı pH'larda da incelenmiştir (Zelina vd., 1999; Dinçer vd., 2004) (Şekil 3).



Şekil 3. **7** bileşiğinin su içerisindeki UV-Vis spektrumu

Naftil-malonikester sübstitüe ftalosiyanimleri elde etmek için **8** no'lu ftalonitril türevi ilk olarak 4-nitroftalonitril ile dietilmalonatın ve daha sonrada 1-(klorometil)naftalin'in yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İlgili ftalosiyanimin türevleri (**9-11**) ftalonitril türevi (**8**) ile susuz metal tuzlarının katı katıya reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır (Koçak vd., 2000) (Şekil 4).



M: Pd(II) (**9**), Co(II) (**10**), Cu(II) (**11**)

Şekil 4. Naftil-malonik Ester Sübstitüe Ftalosiyanimler

Bu bileşikler FT-IR, ¹H NMR, UV-VIS ve Kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. **8** no'lu bileşiğin IR spektrumunda, C≡N, C=O, C–O–C gruplarına ait gerilme titreşimleri beklenildiği gibi sırasıyla 2238 cm⁻¹, 1753 cm⁻¹ ve 1191 cm⁻¹ de çıkmıştır. Ayrıca, alifatik CH gerilme titreşimleri 2920-2880 cm⁻¹ ve aromatik CH gerilme titreşimleri 3004 cm⁻¹ de görülmüştür. Karakteristik monosübstitüe naftalin grubuna ait pik 782 cm⁻¹ de çıkmıştır. **8** bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 7.80-7.73 ppm ve 7.42-7.06 ppm aralığında bulunmuştur. CH₂ protonlarına ait kimyasal kaymalar 4.33-4.12 ppm ve CH₃ protonlarına ait kimyasal kaymalar

1.29-1.24 ppm aralığında çıkmıştır. **8** bileşimin EI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki 426'da bulunmuştur. **9** bileşiğine ait ¹H NMR sonucu yapı için beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumludur. **11** no'lu bileşiğe ait FAB-MS spektrumlarında moleküler iyon piki 1769'da çıkmıştır.

Elektronik spektroskopi (**9-11**) ftalosiyanimlerinin yapılarını doğrulamada özellikle yararlı olmuştur. Bütün ftalosiyanimler (**9-11**, kloroform içerisinde) 663-681 nm aralığında Q bandı ve yakın UV bölgesi olarak adlandırdığımız 340 nm civarında B bandı göstermiştir. Her iki band'da π-π* geçişinden kaynaklanmaktadır. Naftil sübstitüe ftalosiyanimlerin (**9-11**) elektronik spektrumları tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin spektrumlarına benzemektedir. Fakat naftalin gruplarına ait π-π* geçişleri 290 nm'de ayrıca kuvvetli bir band olarak görülmektedir (Yenilmez vd., 2004).

Sonuç olarak, bu çalışmada iki yeni ftalonitril türevi sentezlenerek bunlardan dokuz yeni ftalosiyanimin bileşiği elde edilmiştir.

Semboller

DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
THF	: Tetrahidrofur
FAB-MS	: Hızlı atom bombardıman kütle spektroskopisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi

Kaynaklar

- Dinçer, H. A., Gül, A., Koçak, M. B., (2004). A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M., (1999). Synthesis of novel functionalised zinc phthalocyanines applicable in photodynamic therapy, *European Journal of Organic Chemistry*, **12**, 3441-3453.
- Kahl, S. B., Li, J., (1996). Synthesis and characterization of a boronated

- metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy, *Inorganic Chemistry*, **35**, 3878-3880.
- Kobayashi, N., Nishiyama, Y., (1985). Catalytic Electroreduction of Molecular-Oxygen Using Iron or Cobalt 4,4',4'',4'''-tetracarboxyphthalocyanine properties of tetraazaporphyrins, *Journal of Physical Chemistry*, **89**, 1167-1170.
- Kobayashi, N., Lever, A. B. P., (1987). Cation-Induced or Solvent-Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation Crown-Ether Substituted Phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 7433-7441.
- Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (2000). Novel Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- Koray, A. R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., (1986). Preparation of A Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown-Ether Moieties, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **12**, 932-933.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, VCH, Weinheim.
- Nevin, W. A., Liu, W., Melnik, M., Lever, A. B. P., (1986). Spectroelectrochemistry of Cobalt and Iron Tetrasulfonated Phthalocyanines, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **213**, 217-234.
- Roze, M. P., Berzin'sh, E. L., Neiland, O. Y., (1992). Synthesis of 3,4-dicyanophenylmalonicesters and Their Use in the Production of Soluble Phthalocyanines, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **28**, 827-830.
- Sielcken, O. E., Vandekuyl, L. A., Drenth, W., Schoonman, J., Nolte, R., J., M., (1990). Phthalocyaninato Polysiloxanes Substituted with Crown Ether Moieties, *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 3086-3093.
- Yenilmez, H., Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A., (2004). Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.
- Zelina, J., P., Njue, C., K., Rusling, J., F., Kamau, G., N., Masila, M., Kibugu, J., (1999). Influence of Surfactant-based Microheterogeneous Fluids on Aggregation of Copper Phthalocyanine Tetrasulfonate, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 188-195