



## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Dilek ELMALI<sup>1</sup>, Gürol Özhan DEMİREL<sup>1</sup>

### (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-HEPTADEKAFLORODESİLL) (METİL) SULFAN SÜBSTİTÜE TİTANYUM FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

#### ÖZ

Simetrik sübstitüent içeren ftalosiyanın türevleri susuz titanyum metal tuzunun 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesiltiyof)ftalonitril (3) ile reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen ftalonitril türevi çözücü olarak kuru dimetilformamid içerisinde 4-nitroftalonitril (1) ile 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesiltiyol) (2) ve baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak aromatik halkadaki nitro grubu üzerinden nükleofilik sübstitüsyon metoduna göre elde edildi. Yapısında üç tane ftalosiyanın bulunan yeni yapının 3,9,17,23-bis[etan-1,1-*p*-(4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesiltiyof) ftalosiyanimatotinanyum (IV))-2,2-*p*-fenoksi]ftalosiyanimatocobalt (II) (FITi<sub>2</sub>CoPc) (6) sentezi 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesiltiyof) ftalosiyanimatotinanyum(IV) (FITiPc) (4) ve 3,9,17,23-bis[etan-1,1-*p*-fenol-2,2-*p*-fenoksi]ftalosiyanimatocobalt (II) (CoPc) (5) bileşikleri ile gerçekleştirildi. Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu <sup>19</sup>F NMR, HETCOR, MALDI-TOFF, UV-Vis ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanın, Ftalonitril, MALDI-TOFF

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-HEPTADECAFLUORODECYL) (METHYL) SULFANE SUBSTITUTED TITANIUM PHTHALOCYANINE DERIVATIVES

#### ABSTRACT

Symmetrically substituted phthalocyanine derivatives have been synthesized from the reaction of anhydrous metal salts of titanium with 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylthio) phthalonitrile (3). 4-phthalonitrile (1) and 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylthiol) (2) in dry dimethylformamide as solvent and using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as base via the common method of nucleophilic substitution of an activated nitro group in an aromatic ring. The compound 3,9,17,23-bis[ethane-1,1-*p*-phenol-2,2-*p*-phenokxy]phthalocyaninatocobalt (II) (FITi<sub>2</sub>CoPc) (4) was reacted with the compound 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylthio) phthalocyaninatotinanium (IV) (5), which is similar to those synthesized in the past, to synthesize a new derivative containing three phthalocyanines 3,9,17,23-bis[ethane-1,1-*p*-(4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylthio) phthalocyaninatotinanium (IV))-2,2-*p*-phenokxy]phthalocyaninatocobalt (II) (FITi<sub>2</sub>CoPc) (6). The synthesized molecules have been characterized by <sup>19</sup>F NMR, HETCOR, MALDI-TOFF, UV-Vis and IR spectroscopies.

**Keywords:** Phthalocyanines, Phthalonitrile, MALDI-TOF

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir, 26000,  
E-posta: dbagaran@anadolu.edu.tr  
E-posta: godemirel@anadolu.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler (Pcs) hazırlanması, modifikasyonunun kolay olması, yüksek kararlılık göstermesi ve fiziksel özellikleri nedeniyle yaygın bir kullanıma sahiptir. Metal bağlı ftalosiyanimlerin yarı iletken özelliği (Simon, J. ve Andre, J.J. 1985), optik-data tutuculuğu (Kobayashi, S., 2002), fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı (PDT) (Moussaron, A., vd., 2013), fotoelektro kimyasal (Shumov, Y. S. ve Heyrovský, M., (975) ve fotovoltajik (Jin, L. ve Chen, D., 2012) hücre yapımında kullanımı literatürde yüksek teknoloji alanlarında çalışma imkanları vermektedir. Ftalosiyanimlerin bu kadar fazla uygulama alanı bulabilmesinde en önemli etmenlerden biri çözünürlüktür. Ftalosiyanimler çekirdekleri etraflarında süstitüent olmadan çözünür değildirler. Ftalosiyanimleri çözünür hale getirmenin yolu çözünürlüğü çok olan alifatik (Bıyıkoglu, Z., 2013), aromatik (Lokesh, K. S. ve Adriaens, A., 2013) veya polimerik (Gullotti, M. ve Pasini, A., 1975) bir süstitüent eklemektir.

Ftalosiyanim halkası üzerinde zengin bir elektron-verici birimine sahip olan fonksiyonel grupların bulunması sadece yapının çözünürlüğünü arttırmak için değil, aynı zamanda ftalosiyanimin optik ya da elektrokimyasal özelliklerinin artması için de önemlidir (Ceyhan, T., vd., 2006). Kükürtlü alifatik süstitüent içeren metalli ftalosiyanim kompleksleri zengin spektroskopik ve fotokimyasal özellikleri göstermektedir. Örneğin elektron verici kükürt gruplarının periferik pozisyonlarda varlığında, Q-bandının daha uzun dalga boylarına (>700 nm ) kayması da gerçekleşmektedir (Zugle, R. Ve Nyokong, T., 2013). Bu nedenle optoelektronik, yakın-kızılötesi araçlar ve PDT uygulamaları için çok yararlı bir özellik kazanmaktadırlar. Buna ek olarak titanyum gibi aksiyal koordinasyon yeteneği olan metallerle ikinci dereceden ve fotokimyasal olmayan optik elektron transferi özellikleri olan ftalosiyanim bileşiklerinin hazırlanmasını kolaylaştırdı (Zakharov, A.V. ve Girichev, G. V., 2008).

Yapılan çalışmada hedeflenen son molekül olan FITi<sub>2</sub>CoPc (6) yapının sentezlenmesi için kullanılan tepkimede eter bağları üretmek için, sentezlenen kobalt ftalosiyanimin fenolik OH grupları ile sekiz hexadecafluorodecylthio grupları içeren TiOPc yapısındaki titanyuma bağlı aksiyal oksijen yer değiştirerek su çıkışı gerçekleştirdi (Şekil 1).

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Ticari olarak temin edilebilen reaktifler, bir daha saflaştırılmadan, çözücüler standart prosedür ile literatürdeki gibi kurutuldu (Wilfred L.F., vd., 2009).

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktaları Sanyo Gallenkamp cihazı ile ölçüldü. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrophotometer ile KBr disk olarak alındı. UV-Vis spektrumları Shimadzu UV-3150 UV-Vis-NIR Spectrophotometer cihazı ile alındı. <sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR ve HETCOR spektrumları Bruker Avance DPX-400 spectrometer ile 25-30% DMSO çözeltisi içerisinde alındı. Kütle spektrumu 337 nm 'de bir azot UV lazer ile donatılmış Voyager-DETM PRO MALDI-TOF kütle spektrometresi (Applied Biosystems, ABD) üzerinde elde edildi. Spectra 50 çekim ortalama doğrusal modu (1500 çözünürlük) kaydedildi.

### 2.3. Yöntem

#### 2.3.1. 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodesiltiy) ftalosiyanimatotinanyum(IV) (FITiPc) (4)

Madde 3'ün eldesi için 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecane-1-thiol (0,1mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,1 mmol) alınarak Dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 24 saat 90 °C'da refluks yapıldı.

Elde edilen 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodesiltiy) ftalonitril (3) maddesi 10 damla 1,8-Diazabicycloundec-7-ene (DBU) ve 10 damla pentanol içerisinde titanyumizopropoksit ilave edilerek pentanol içerisinde 180°C'de 6 saat reaksiyon devam ettikten sonra yapı elde edildi. Elde edilen yapı farklı çözücülerle yıkandıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde kristallendirildi. Kütle: MALDI-TOFF: 2482, Teorik 2480.

### 2.3.2. 3,9,17,23-bis[etan-1,1-*p*-fenol-2,2-*p*-fenoksi]ftalosiyaninatocobalt (II) (CoPc) (5)

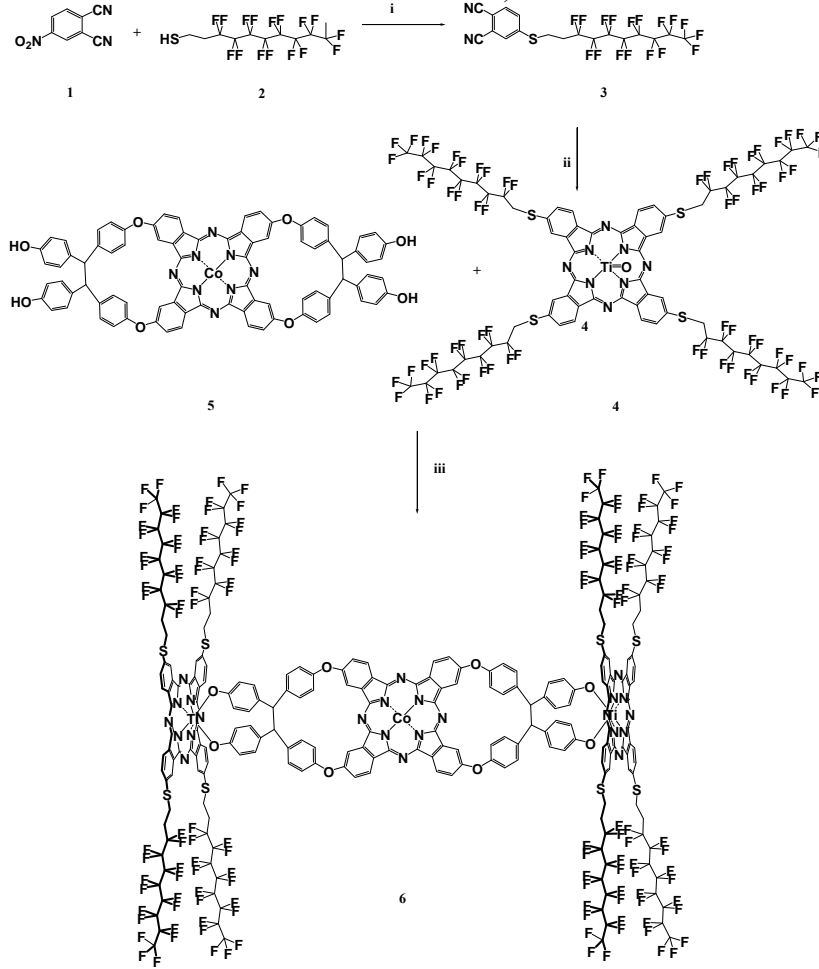
4,4(ethane-1,1-*p*-phenol-2,2-*p*-phenoxy)phthalonitrile (0,065g, 0,1 mmol), Coasetat (0,1 mmol) alınarak 10 damla DBU ilave edilerek pentanol içerisinde 180°C'de 6 saat reaksiyon devam ettikten sonra yapı elde edildi. Elde edilen yapı farklı çözücülerle yıkandıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde kristallendirildi. Kütle: MALDI-TOFF: 1360, Teorik 1359.

### 2.3.3. 3,9,17,23-bis[ethane-1,1-*p*-(4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekafluorodesiltiy)ftalosiyaninatotinanyum (IV))-2,2-*p*-fenoksi]ftalosiyaninatocobalt (II) (FITi<sub>2</sub>CoPc) (6)

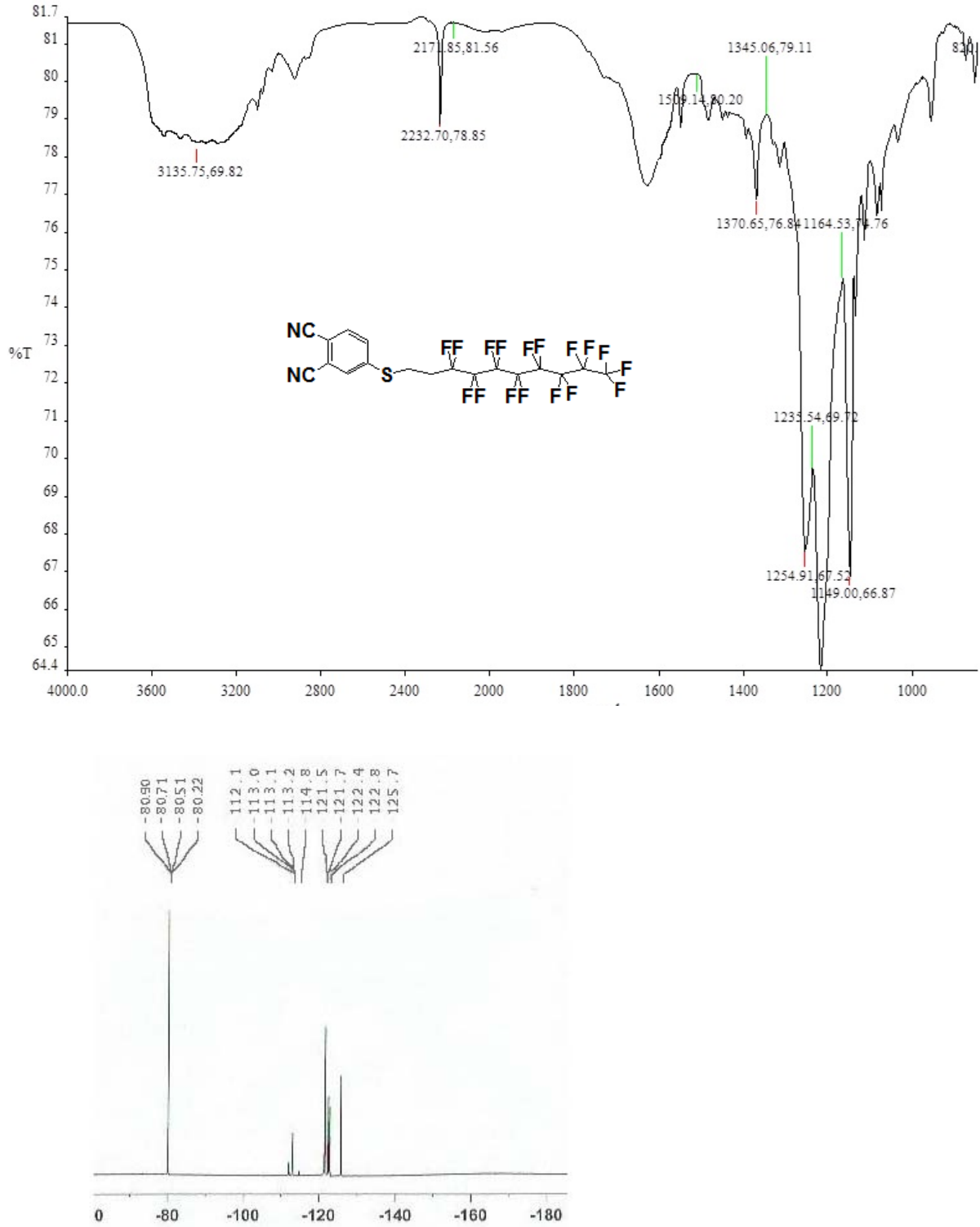
FITiPc(0,1 mmol) ve CoPc (0,1 mmol) THF içerisinde oda sıcaklığında 10 günde reaksiyon tamamlandı. Elde edilen ürün farklı çözücülerle yıkandıktan sonra etil alkol içerisinde kristallendirildi. Kütle: MALDI-TOFF: 6303, Teorik 6302.

## 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

İlk olarak sentezlenen FITiPc yapısının elde edilmesinde ligand olarak kullanılan 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekafluorodesiltiy)ftalonitril yapısını kanıtlamak için alınan <sup>19</sup>F NMR spektrumundan 80,2'de gelen pikten CF<sub>3</sub> pikleri, alınan IR spektrumunda 4-nitroftalonitril yapısında bulunan nitrodan gelmesi beklenen 1530 cm<sup>-1</sup> ve 1350 cm<sup>-1</sup> civarındaki N-O gerilme piklerinin ve aromatik halkada bulunan nitrillere ait 2232 cm<sup>-1</sup> pikin görülmemesi ara ürünün sentezlendiği düşündürdü (Şekil 1) (Arslanoglu, Y., vd., 2006).



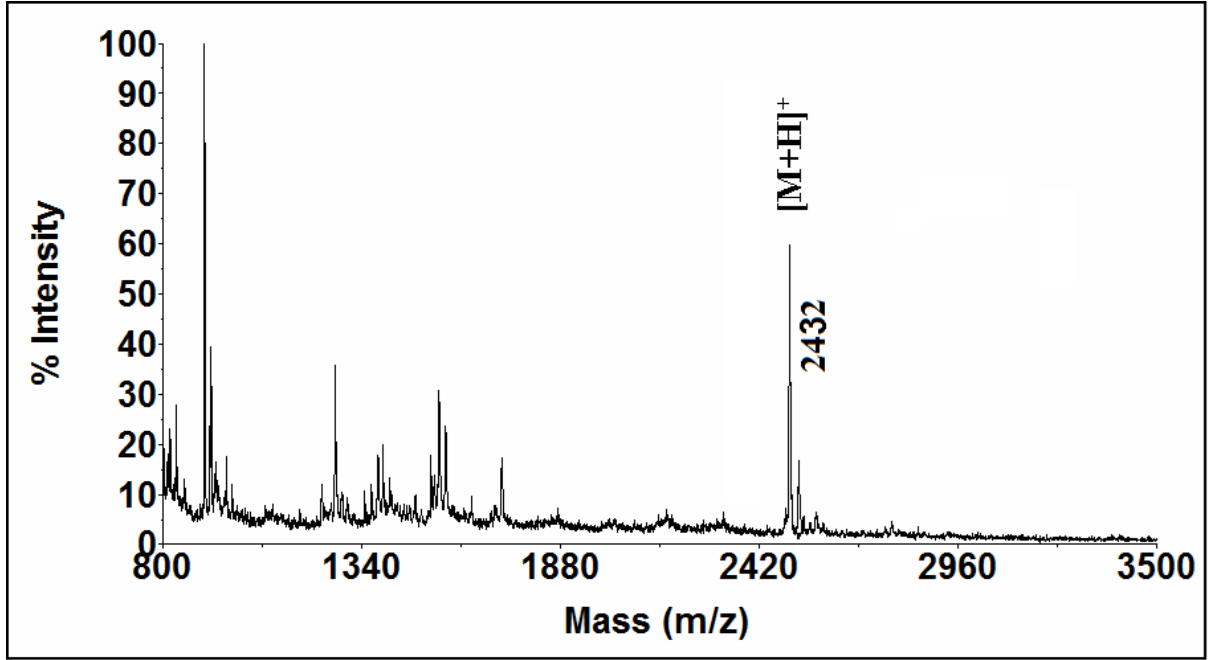
Şekil 1. (i) 24 Saat, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, (ii) 1-pentanol, reflux, 24 saat, DBU, titanyumizopropoksit (iii) THF, 10 saat



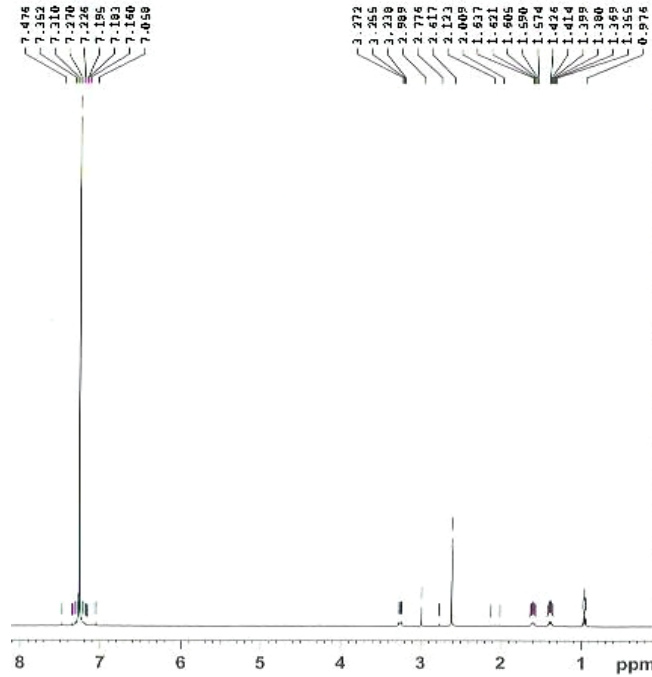
Şekil 2. Çalışmada sentezlenen 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekafluorodesiltio)ftalonitril (3) yapısının IR ve <sup>19</sup>F NMR spektrumları

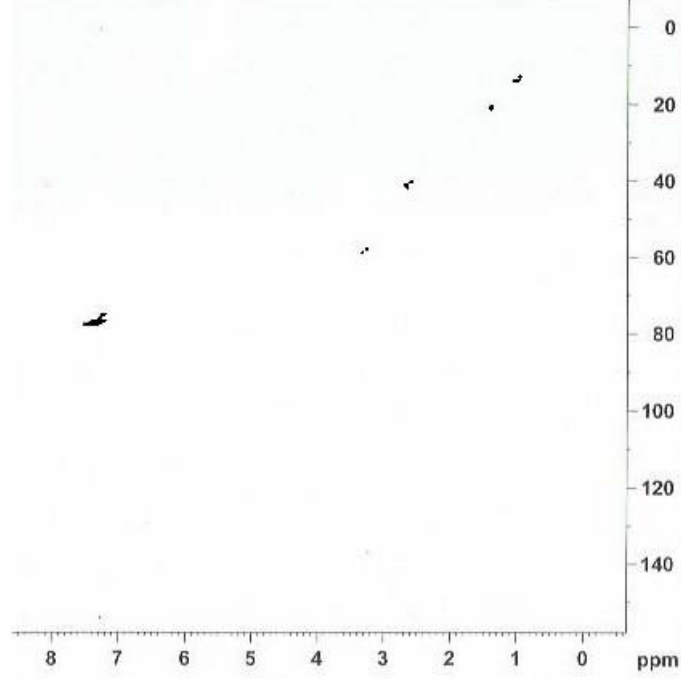
Sentezlenen FITiPc yapısının azot lazer kullanılarak 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matris içerisinde (337 nm dalga boyunda) alınan MALDI-TOFF sonuçları kütlelerinin uygun olduğu bulundu (Şekil 3). Bunun yanında yapının  $^1\text{H}$  NMR ve HETCOR spektrumları da alındı.

$^1\text{H}$  NMR spektrumundan aromatik bölge ve alifatik  $\text{CH}_2$ 'ler görülmektedir. Yapının HETCOR spektrumlarından ise aromatik bölgedeki hidrojenlerin alifatik hidrojenler ile uzak alan etkileşimine girmediği ancak alifatik  $\text{CH}_2$ 'lerin her bir dal için farklı alanda geldiği görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 3. Sentezlenen FITiPc yapısına ait MALDI-TOFF spektrumu

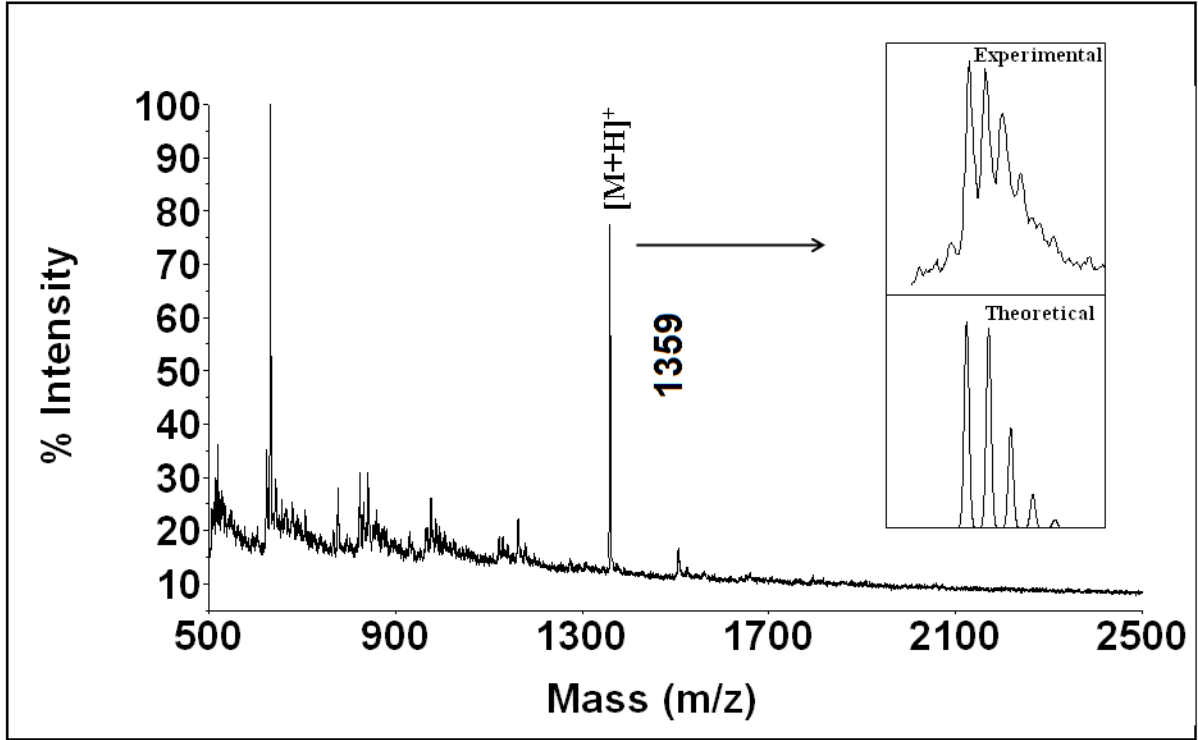




Şekil 4. Sentezlenen FITiPc yapısının  $^1\text{H}$  NMR ve HETCOR spektrumu

Hedeflenen maddenin elde edilmesi için kullanılan CoPc 5 yapısının  $\alpha$ -siyano-4-hidroksisinnamik asit içerisinde 337 nm dalga

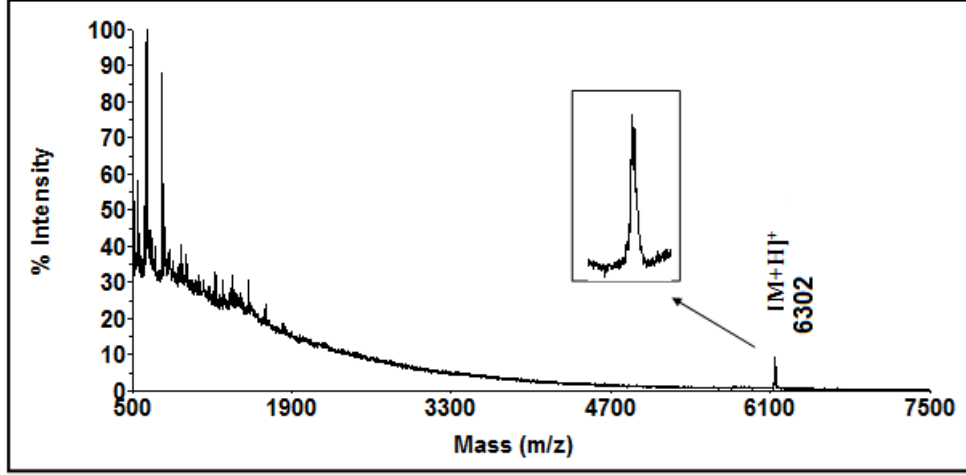
boyunda azot lazer kullanılarak alınan MALDI-TOFF sonuçları yapının oluştuğunu gösterdi (Şekil 5).



Şekil 5. Sentezlenen CoPc yapısına ait MALDI-TOFF spektrumu.

Elde edilen FITi<sub>2</sub>CoPc yapısının 2,5-dihidroksibenzoik asit içerisinde 337nm dalga

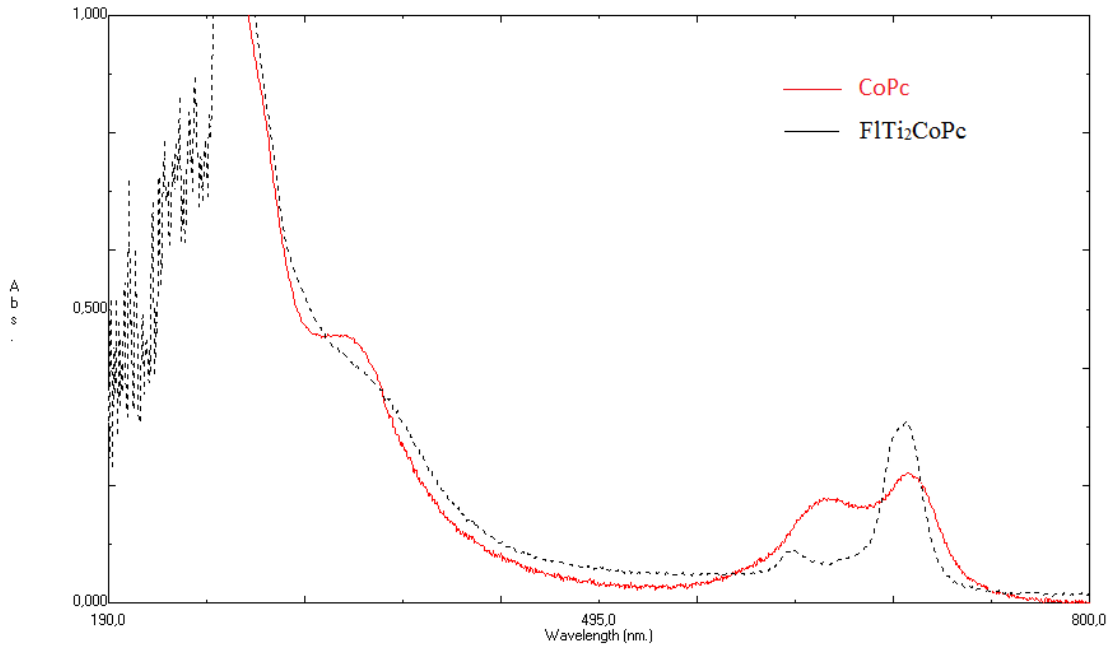
boyunda azot lazer kullanılarak alınan MALDI-TOFF verileri yapının oluştuğunu gösterdi (Şekil 6).



Şekil 6. Sentezlenen FITi<sub>2</sub>CoPc yapısının MALDITOF spektrumu

Elde edilen yapının çok büyük olması nedeniyle NMR verileri alınamadı. Yapının alınan UV spektrumunda ise sentezde kullanılan diğer yapıların UV spektrumları ile aynı olmadığı görülmüştür. DMSO içinde moleküllerin UV-Vis spektrumları 672 ve 682 nm arasında tipik Q bandı göstermeleri yapıların metalli ftalosiyanimler olduğunu göstermektedir (Yılmaz,Ö.,2006).

Yapılara ait Q bandı absorpsiyonları ftalosiyanim halkalarının en düşük boş moleküler orbitalden (LUMO) en yüksek dolu moleküler orbitale (HOMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini göstermektedir. Yapıların B bandı absorpsiyonları derin  $\pi$  seviyelerinden LUMO ya geçişlerinden dolayıdır ve 300 ve 330 nm arasında UV bölgesi içinde gözlemlendi ( Şekil 7).



Şekil 7. Sentezlenen CoPc ve FITi<sub>2</sub>CoPc yapılarının DMSO içerisinde alınan UV spektrumları

#### 4. SONUÇ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın sonunda yapısında uzun alkil sübstituentler içeren ve fenolik OH grupları bulunduran ftalosiyanın ile yapısındaki titanyuma bağlı aksiyal oksijen bulunduran farklı bir ftalosiyandan iki tanesinin eter bağı oluşturarak üç ftalosiyanın halkasının birbirlerine bağlanabildiği görüldü.

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi 1106F114 nolu BAP projesi tarafından desteklendi. Yapıların NMR verilerinin alınmasında destek olan AÜBİBAM'a teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

- Arslanoglu, Y., Sevim, A.M., Hamuryudan, E., Gul, A., (2006). Near-IR Absorbing Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 68, 129-132.
- Bıyıkoglu, Z., (2013). Water-soluble Axially Disubstituted Non-aggregated Silicon Phthalocyanines and Their Electrochemical Properties. *Dyes and Pigments*, 99, 59-66.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö., (2006). Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents. *Polyhedron*, 25, 737-746.
- Gullotti, M., Pasini, A., (1975). Schiff Base Complexes of Oxocations. Part III\*. Oxotitanium(IV) Complexes with Tetradentate Optically Active Schiff Bases. *Inorganica Chimica Acta*, 15, 129-136.
- Jin, L., Chen, D., (2012). Enhancement in Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-sensitized Solar Cells by Attapulgite Nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 72, 40-45.
- Kobayashi, S., (2002). Dimers, Trimers and Oligomers of Phthalocyanines and Related Compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 227, 129-152.
- Lokesh, K. S., Adriaens, A., (2013). Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes. *Dyes and Pigments*, 96, 1, 269-277.
- Moussaron, A., Arnoux, P., Vanderesse, R., Sibille, E., (2013). Lipophilic Phthalocyanines for Their Potential Interest in Photodynamic Therapy: Synthesis and Photo-Physical Properties. *Tetrahedron*, 69, 47, 10116-10122.
- Shumov, Y. S., Heyrovský, M., (1975). The Relation Between Catalytic and Photoelectro-chemical Properties of Phthalocyanine Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 65, 1, 469-471.
- Simon, J., Andre, J.J. (1985). *Molecular Semiconductors*; Chapter 3, 73-149, Springer; Berlin.
- Wilfred L.F. Armarego and Christina Li Lin Chai, (2009), *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)*, ISBN: 978-1-85617-567-8, Elsevier Inc., Oxford OX2 8DP, UK).
- Yılmaz, Ö., (2006), Yeni Tip Okso- Titanyum (IV) Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zakharov, A.V., Girichev, G. V., (2008). Theoretical Study of The Structure, Vibrational Spectra, and Electronic Spectra of Oxotitanium Porphyrin, Octamethylporphyrin, Porphyrazine, and Phthalocyanine Complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 851, 1-3, 183-196.
- Zugle, R., Nyokong, T., (2013). Zinc(II) 2,9,16,23-Tetrakis[4-(N-Methylpyridyloxy)]-Phthalocyanine Anchored on An Electrospun Polysulfone Polymer Fiber: Application for Photosensitized Conversion of Methyl Orange. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 247-253.