

## Bifenil sübstitüentler içeren ftalosiyanimler

Ayfer KALKAN\*, Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

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

### Özet

Bu çalışma, üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, 4,5-di(hekziltiyo)ftalonitril (2) ve 4,5-di(feniletinil)ftalonitril (3) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. 2 no'lu madde, 4,5-dikloroftalonitril (1) ve hekzantiyolün DMF içerisindeki reaksiyonu ile hazırlanmıştır. 3 no'lu madde ise, Sonogashira reaksiyon koşullarına göre, 1 bileşiğinin fenilasetilenin aşırısı ile kenetlenme reaksiyonundan sentezlenmiştir. 2 ve 3 no'lu maddelerin uygun metal tuzlarının ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ) varlığındaki kondenzasyonu asimetrik çinko, nikel ve kobalt komplekslerini (4-6) vermiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (8) bileşiğinden yola çıkılarak, periferik pozisyonlarında asit grupları taşıyan metalsiz (9) ve metalli ftalosiyanimler ( $Zn$  ve  $Co$ ) (10, 11) sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanimdeki (9) bütün bifenilkarboksilikasit grupları hekzanol ile esterleştirilmiştir (12). 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril bileşiği (8), 4-nitroftalonitril (7) ve 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asidin reaksiyonundan elde edilmiştir. 8 bileşiğinin, lityum metali ile siklotetramerizasyonu, daha sonra  $HCl$  ile asitlendirilmesiyle 9 bileşiği elde edilmiştir. 9 bileşiğinin,  $Zn(CH_3COO)_2$  veya  $CoCl_2$  ile kuru DMF içerisindeki reaksiyonu ile metalli ftalosiyanim türevlerine geçilmiştir (10, 11). Çalışmanın son kısmında ise, 8 no'lu maddenin hekzanol ile disikloheksilkarbodiimid (DCCI) varlığındaki reaksiyonundan 4-(4'-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (13) bileşiği sentezlenmiş, ardından çinko (14), kobalt (15) ve bakır (16) ftalosiyanimler, 13 bileşiğinin uygun metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ) ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. Sentezlenen tüm bu yeni bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-Vis, elementel analiz ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanim, kobalt, bakır, çinko.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayfer KALKAN. kalkanayf@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 36.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Programında tamamlanmış olan "Bifenil sübstitüentler içeren ftalosiyanimler" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Phthalocyanines with biphenyl substituents

### Extended abstract

Porphyrins (Ps) and phthalocyanines (Pcs), the two main classes of the tetrapyrrolic macrocycles, differ basically as the porphyrins are formally derived from the porphine molecule, whereas Pcs are constitutionally tetraaza tetrabenzo analogues of porphyrins since they have a porphyrazine type central core with N atoms bridging the pyrrole rings instead of the CH groups present in the porphyrin skeleton. Ps are either naturally occurring molecular systems or original synthetic products, whereas Pcs derive exclusively from synthetic laboratory work. Pcs are 18  $\pi$  electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3 positions by aza bridges. The particular two dimensional  $\pi$  electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties, resulting in a diverse number of applications ranging from industrial (catalysts, photoconductors) to biomedical. Thus Pcs are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behaviour.

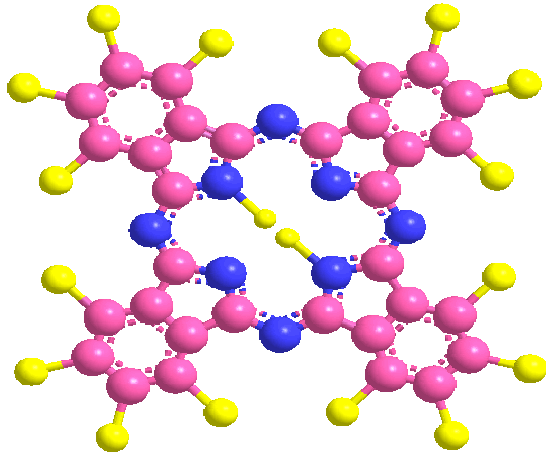
This work includes three parts. In the first part of this work, we report on the synthesis and characterisation of unsymmetrical metallo pcs which carry two peripheral hexylthio substituents on each of three of the benzenoid groups while the fourth one carries two phenylethynyl groups. Despite the variety of synthetic routes developed to prepare symmetrically substituted pc, relatively few methods can be applied for preparing unsymmetrical ones. The most simple approach to the preparation of Pc bearing different substituents is a mixed cyclization of two precursors with different substituents. The main problem with this method is the isolation of the desired Pc from a product mixture made up of components with similar physical and chemical properties. The second method is synthesis on a polymeric support developed by Leznoff and Hall, which consists in attaching a diimino isoindoline or phthalonitrile to an insoluble polymer, making it react with a different diimino isoindoline and, after removal of the symmetric Pc, releasing the unsymmetrical pc from the polymer support. A third method has been described by Kobayashi and co-workers and involves the ring expansion of a subphthalocyanine (SubPc) to a Pc using a phthalonitrile unit which bears a different type of substituent to that on the SubPc. The first

method was preferred in this work. 4,5-di(hexylthio) phthalonitrile (**2**) and 4,5-di(phenylethynyl) phthalonitrile (**3**) were chosen as starting materials. **2** was prepared from 4,5-dichloro phthalonitrile (**1**) and hexanethiol in dry DMF.  $K_2CO_3$  was used as the base for this nucleophilic aromatic displacement. **3** was synthesised from compound **1**. Under typical Sonogashira reaction conditions, the cross coupling reaction between an excess of phenylacetylene and dichloro phthalonitrile (**1**) in triethylamine ( $NEt_3$ ) with bis(triphenylphosphine) palladium (II) chloride ( $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ) and copper (I) iodide (CuI) as catalysts at 90 °C under nitrogen atmosphere produced **3**. Mixed condensation of **2** with **3** in the presence of the corresponding metal (II) salts ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ) afforded the unsymmetrical zinc-, nickel- and cobalt- substituted complexes (**4-6**). In the second part of this work, tetrasubstituted metal free and metallo Pcs ( $Zn$  (II) and  $Co$  (II)) carrying biphenyl carboxylic acid substituents on the periphery were synthesized. Also, all of the biphenyl carboxylic acid substituents of the metal free phthalocyanine were esterified with hexanol. 4-(4'-carboxybiphenyloxy) phthalonitrile (**8**) was prepared from 4-nitro phthalonitrile (**7**) and 4'-hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid in the presence of  $K_2CO_3$  in dry DMF. The cyclisation of **8** by using lithium in pentanol, and then acidification with HCl resulted with the formation of metal free pc (**9**). The reaction of metal free pc (**9**) with  $Zn(CH_3COO)_2$  (or  $CoCl_2$ ) in dry DMF gave the desired metallo pcs (**10**, **11**). To improve the solubility of **9**, hexyl substituents were introduced into the biphenyl units (**12**). The synthesis of compound **12** was accomplished in pyridine in the presence of dicyclohexyl carbodiimide (DCCI) and *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. In the last part of this work, firstly 4-(4'-carbhexyloxybiphenyloxy) phthalonitrile (**13**) was synthesized by esterification of **8** with hexanol in the presence of dicyclohexyl carbodiimide (DCCI). Then, zinc (**14**), cobalt (**15**) and copper (**16**) Pcs with four carbhexyloxybiphenyloxy pendant groups on the periphery were prepared from compound **13** and the corresponding metal salts. All these new compounds were characterized by elemental analysis, FT-IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-Vis and mass spectroscopies. In conclusion, three novel phthalonitrile derivatives and corresponding ten phthalocyanines were synthesized in this study.

**Keywords:** Phthalocyanine, cobalt, copper, zinc.

## Giriş

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirel türevi olan ftalosiyanimler, ilk kez 1907 yılında Londra'da bulunan South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir (Braun ve Tcherniac, 1907) (Şekil 1). Ftalosiyanimler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik marosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu  $\pi$ -elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbbı (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır. Bu yüzden ftalosiyanimler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir.



Şekil 1. Ftalosiyanimin bileşiğinin moleküler yapısı

Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamış ftalosiyanimler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır (Dandridge vd., 1929; Kobayashi vd., 2000; Vanderpol vd., 1990). Periferel pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyanimlerin konjuge 18- $\pi$

elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyanimlerin sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

Ftalosiyanimler, halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosikliğin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar. Ftalosiyanimlerin moleküler yapısında, halkanın  $\pi$ -sisteminin büyütülmesi, izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, üç benzen ünitesi üzerinde periferel hekziltiyo süstitüentleri ile dördüncü benzende iki feniletinil grubunun bulunduğu asimetrik metalli ftalosiyanimler (MPc) sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, periferel pozisyonlarında bifenilkarboksilik asit grupları taşıyan tetra süstitüent metallsiz ve metalli (Zn (II) ve Co (II) ) ftalosiyanimler sentezlenmiş, ayrıca metallsiz ftalosiyanimdeki bütün bifenilkarboksilik asit süstitüentleri hekzanol ile esterleştirilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise periferel pozisyonlarında karbhekziloksibifeniloksi gruplarına sahip yeni çözünür metalli ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

## Deneysel çalışmalar

IR spektrumları, Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresinde KBr pellet kullanılarak, Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrofotometresi ile pellet kullanmadan kaydedilmiş, elektronik spektrumlar için Unicam UV-Görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yapılmıştır. <sup>1</sup>H NMR spektrumları Bruker 250 MHz ve Inova 500 MHz spektrometresi (TMS referansı) kullanılarak kaydedilmiştir. <sup>13</sup>C NMR (APT) spekt-

rumları Inova 500 MHz spektrometresi (TMS referansıya) kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları için, Varian 711 ve Ultima Fourier Transform spektrometresi kullanılmıştır.

4,5-Dikloroftalonitril (1) (Wöhrle vd., 1993), 4,5-di(hekziltiyo)ftalonitril (2) (Gürek ve Bekaroğlu, 1994) ve 4-nitroftalonitril (7) (Young ve Onyebuagu, 1990) literatüre göre hazırlanmıştır.

#### 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (3)

1 g (5.10 mmol) 4,5-dikloro ftalonitril (1) 100 ml trietil amin içerisinde çözülür. Üzerine 0.2 g (0.30 mmol) bis(trifenilfosfin)paladyum(II) klorür, 0.04 g (0.20 mmol) bakır(I) iyodür ve son olarak 3.34 ml (30.45 mmol) fenil asetilen ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde 90°C'de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon ilerledikçe ortamda koyu kahverengi bir çökelti oluşur. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzülür ve elde edilen kahverengi çökelti hekzan ile yıkanır, kurutulur. Silikajel kullanılarak 50:1 kloroform: hekzan karışımında yapılan kolon kromatografisi ile sarı renkli ürün elde edilir. Sentezlenen madde kloroform, diklormetan ve THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.67 g (% 40), E.N. 190 °C. IR (KBr),  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3080 (Ar-H), 2238 (C≡N), 2212 (C≡C), 1600, 1523, 1446, 911, 782, 706; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.92 (s, 2H, Ar-H), 7.59 (d, 4H, Ar-H), 7.42 (m, 6H, Ar-H); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) CHCl<sub>3</sub>: 279 (4.62), 307 (4.70), 349 (4.34). C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Analiz %: C 87.79, H 3.68, N 8.53, teorik %: C 87.07, H 3.66, N 8.33.

#### 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyanimato çinko (II) (4)

0.33 g (0.91 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (2), 0.1 g (0.31 mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (3), ve 0.056 g (0.31 mmol) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> bir kalp balonun içerisine konur. Reaksiyon karışımı 4 ml kuru 1-pentanol içerisinde 20  $\mu$ l DBU varlığında N<sub>2</sub> altında 24 saat kaynama sıcaklığında karıştırılır. Koyu yeşil reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol eklenerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Çökelti süzülükten sonra sı-

cak etanol ve metanol ile birkaç kez yıkanarak reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Yeşil renkli madde 50:1'lik kloroform: metanol karışımı ile kolon kromatografisi ile saflaştırılır (kolonda silika jel dolgu maddesi kullanılmıştır). Ürün THF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.06 g (% 14), E.N. >200 °C. IR (KBr),  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3080 (H-Ar), 2987-2870 (alkil CH), 2212 (C≡C) 1600, 1523, 1421, 1395, 1089, 987, 757, 706; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.90-7.42 (m, 18H, Ar-H), 3.18 (t, 12H, SCH<sub>2</sub>), 1.88 (qnt, 12H, SCCH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 36H, CCH<sub>2</sub>C), 0.94 (t, 18H, CH<sub>3</sub>); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) CHCl<sub>3</sub>: 277 (4.68), 329 (4.80), 727 (4.93). C<sub>84</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Zn. Analiz %: C 68.41, H 6.51, N 7.60, teorik %: C 68.28, H 6.49, N 7.47.

#### 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyanimato nikel (II) (5)

0.66 g (1.82 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (2), 0.2 g (0.62 mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (3), 0.08 g (0.62 mmol) NiCl<sub>2</sub> ve 40  $\mu$ l DBU, 8 ml kuru 1-hekzanol içerisinde bir kalp balonda N<sub>2</sub> altında 36 saat riflaks ettirilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine etanol eklenerek ürün çöktürülür. Süzülen katı ürün sıcak etanol ve metanol ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Yeşil renkli maddeye önce 5:1 hekzan: THF daha sonra 5:1 THF: DMF karışımı ile kolon yapılarak saflaştırılır. Elde edilen madde THF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.04 g (% 5), E.N. >200 °C. IR (KBr),  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3080 (H-Ar), 2987-2870 (alkil CH), 2212 (C≡C) 1600, 1523, 1421, 1395, 1089, 989, 756, 706; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.91-7.38 (m, 18H, Ar-H), 3.22 (t, 12H, SCH<sub>2</sub>), 1.93 (qnt, 12H, SCCH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 36H, CCH<sub>2</sub>C), 0.97 (t, 18H, CH<sub>3</sub>); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) CHCl<sub>3</sub>: 322 (4.89), 703 (4.83). C<sub>84</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Ni. Analiz %: C 68.72, H 6.54, N 7.63, teorik %: C 68.53, H 6.41, N 7.33.

#### 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyanimato kobalt (II) (6)

Bir kalp balon içerisinde 0.66 g (1.82 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (2), 0.2 g (0.62

mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (**3**) ve 0.08 g (0.62 mmol) CoCl<sub>2</sub>, 40 µl DBU varlığında 8 ml kuru 1-pentanol içerisinde azot atmosferinde 24 saat kaynama sıcaklığında tutulur. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine etanol eklenerek ürün katı halde çöktürülür. Süzülen çökelti sıcak etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra 2:1 hekzan: THF karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen yeşil renkli madde THF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.07 g (% 8), E.N. > 200°C. IR (KBr),  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3080 (H-Ar), 2987-2870 (alkil CH), 2212 (C≡C) 1600, 1523, 1421, 1395, 1089, 987, 757, 706; UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) CHCl<sub>3</sub>: 270 (3.98), 329 (4.19), 711 (4.00). C<sub>84</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Co. Analiz %: C 68.71, H 6.54, N 7.63, teorik %: C 68.35, H 6.36, N 7.50.

#### 4-(4'-Karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**)

0.5 g 4-nitroftalonitril (2.89 mmol) (**7**) ve 1.24 g 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit (5.78 mmol) 15 ml kuru DMF içerisinde çözülür. 1.59 g (11.56 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 48 saat devam ettirilir. Bu sürenin sonunda 100 ml buzlu suya dökülen karışıma hidroklorik asit ilave edilerek pH değeri 1'e ayarlanır. Oluşan çökelti önce süzülür daha sonra nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Son olarak bej renkli ürün metanol-su karışımından kristallendirilir. Elde edilen madde THF, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.54 g (% 55), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3055 (Ar-H), 2238 (C≡N), 1681 (C=O), 1588, 1522, 1489, 1268, 1242 (C-O-C), 1183, 1007, 839, 776, <sup>1</sup>H NMR (d-DMSO,  $\delta$ ): 13.03 (s, 1H, OH), 8.14 (d, 2H, Ar-H), 8.05 (d, 1H, Ar-H), 7.85 (m, 4H, Ar-H), 7.49 (d, 1H, Ar-H), 7.46 (d, 1H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (d-DMSO, APT): 167.58 (C=O), 161.24 (aromatik C), 154.57 (bifenil C), 143.66 (bifenil 1 C), 136.85 (bifenil C), 136.81 (aromatik CH), 130.48 (bifenil CH), 130.17 (bifenil C), 129.66 (bifenil CH), 127.22 (bifenil CH), 123.45 (aromatik CH), 122.82 (aromatik CH), 121.26 (bifenil CH), 117.22 (aromatik C), 116.37

(C≡N), 115.85 (C≡N), 108.93 (aromatik C); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 291 (4.63). C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analiz %: C 74.11, H 3.55, N 8.23, teorik %: C 74.10, H 3.52, N 8.22.

#### 2,9,16,23-Tetrakis(4'-karboksibifeniloksi)-ftalosiyenin (**9**)

0.5 g (1.47 mmol) 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**), 6 ml kuru 1-pentanol içerisinde N<sub>2</sub> altında 140 °C' de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 0.07 g (10.30 mmol) elementel lityum ilave edildiğinde ise karışım yeşil renk olur. 1 saat süre ile kaynatılan reaksiyon daha sonra ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ardından hidroklorik asit (HCl) eklenip asitlendirilir. Oluşan çökelti santrifüjlenip önce su ardından etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Mavimsi-yeşil renkli madde sadece DMF, DMSO ve piridin'de çözünmektedir. Verim: 0.34 g (% 17), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3310 (N-H), 3050 (Ar-H), 1683 (C=O), 1598, 1522, 1470, 1250, 1181, 1091, 1003, 926, 825, 771; <sup>1</sup>H- NMR (d-DMSO,  $\delta$ ): 8.01- 7.38 (m, 44H, Ar-H); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) DMSO: 288 (4.77), 340 (4.36), 668 (4.41), 700 (4.40); MS (MALDI-TOF): m/z 1363.4 [M]<sup>+</sup>, 1317.4 [M-COOH-H]<sup>+</sup>. C<sub>84</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>. Analiz %: C 74.01, H 3.67, N 8.22, teorik %: C 73.99, H 3.65, N 8.19.

#### 2,9,16,23-Tetrakis(4'-karboksibifeniloksi)-ftalosiyenato çinko (II) (**10**)

0.2 g (0.14 mmol) metallsiz ftalosiyenin (**9**) 20 ml kuru DMF içerisinde çözülür. Daha sonra üzerine 0.27 g (1.46 mmol) çinko asetat (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) ilave edilerek 80 °C' de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 100 ml dietileter eklenerek yeşil renkli katının çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 ml CH<sub>3</sub>COOH içerisinde oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılır. Süzülen katı madde etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Bu madde DMF, DMSO ve piridin dışındaki diğer çözücülerde çözünmemektedir. Verim: 0.10 g (% 48), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3050 (Ar-H), 1688 (C=O), 1600, 1522, 1472, 1250, 1184, 1092, 1004, 928, 827, 773; <sup>1</sup>H NMR (d-DMSO,  $\delta$ ): 12. 78 (br s, 4H, OH), 8.01-7.31 (m, 44H, Ar-H); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm)

(log  $\epsilon$ ) DMSO: 289 (4.78), 347 (4.47), 679 (4.51); MS (FAB): m/z 1426.3 [M]<sup>+</sup>. C<sub>84</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Zn. Analiz %: C 70.72, H 3.37, N 7.85, teorik %: C 70.70, H 3.34, N 7.38.

### 2,9,16,23-Tetrakis(4'-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) (11)

0.20 g (0.14 mmol) metallsiz ftalosiyanim (9) ve 0.19 g (1.46 mmol) susuz CoCl<sub>2</sub>, 20 ml kuru DMF içerisinde azot atmosferinde 80 °C' de 18 saat karıştırılır. Yeşil renkli reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra 100 ml dietieter ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 ml asetik asit içerisinde 2 saat süreyle karıştırılır. Ardından yeniden süzülüp sıcak etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Madde sadece DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedir. Verim: 0.10 g (% 51), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3050 (Ar-H), 1687(C=O), 1598, 1522, 1470, 1250, 1182, 1090, 1004, 927, 826, 771; UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) DMSO: 289 (4.68), 343 (4.40), 664 (4.41); MS (MALDI-TOF): m/z 1420.3 [M]<sup>+</sup>. C<sub>84</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Co. Analiz %: C 71.04, H 3.38, N 7.89, teorik %: C 71.02, H 3.37, N 7.86.

### 2,9,16,23-Tetrakis(4'-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanim (12)

0.20 g (0.14 mmol) metallsiz ftalosiyanim (9), 0.22 ml (1.76 mmol) 1-hekzanol, 0.36 g (1.76 mmol) disiklohekzilkarbodiimid (DCCI) ve 0.03 g (0.14 mmol) p-toluensülfonik asit 15 ml kuru piridin içerisinde azot atmosferinde oda sıcaklığında 72 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda karışım önce süzülür ardından solventi vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen katı 10 ml kloroformda çözüldükten sonra ilk olarak % 10'luk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 ml) çözeltisi ile daha sonra suyla yıkanır. Ayrılan organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır. Yeşil renkli katı 1:1 oranında hazırlanmış etanol: siklohekzan karışımı (20 ml) ile yıkandıktan sonra kurutulur. Madde THF kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen ürün CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve THF'de çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0.05 g (% 21), E.N. >200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3310 (N-H), 3080 (Ar-H), 2927-2870 (alkil CH), 1689 (C=O), 1599, 1522, 1470, 1250, 1180, 1091, 1004, 927, 825,

771; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, $\delta$ ): 8.10-7.36 (m, 44H, Ar-H), 4.33 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.78-1.65 (m, 32H, CCH<sub>2</sub>C), 0.93 (t, 12H, CH<sub>3</sub>); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 287 (4.75), 338 (4.55), 668 (4.66), 699 (4.68); MS (FAB): m/z 1698.8 [M]. C<sub>108</sub>H<sub>98</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>. Analiz %: C 76.34, H 5.76, N 6.59, teorik %: C 76.31, H 5.75, N 6.59.

### 4-(4'-Karbhekziloksibifeniloksi)ftalonitril (13)

0.5 g (1.47 mmol) 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (8), 0.9 g (4.41 mmol) disiklohekzilkarbodiimid (DCCI), 0.28 g (1.47 mmol) p-toluensülfonik ve 0.53 ml (4.41 mmol) 1-hekzanol 25 ml kuru piridin içerisinde oda sıcaklığında azot altında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon ilerledikçe disiklohekzilüre yan ürünü çökmeye başlar. Açık bej renkli reaksiyon karışımı süzülerek önce disiklohekzilüre ayrılır daha sonra piridin vakumda uzaklaştırılır. Kalan katı 20 ml CHCl<sub>3</sub> içinde çözülür ve ilk olarak % 10'luk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 ml) çözeltisi ile daha sonra suyla yıkanır. Ayrılan organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup kloroform vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile muamele edilerek 2 gün süre ile 0 °C'de bekletilir. Bu sürenin sonunda süzülüp çözücüsü uçurulan beyaz renkli madde kloroform kullanılarak yapılan kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Elde edilen ürün THF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibi pek çok çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.37 g (% 61), E.N. 98 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3075 (Ar-H), 2959-2857 (alkil CH), 2227 (C $\equiv$ N), 1710 (C=O), 1588, 1523, 1488, 1274, 1250 (C-O-C), 1183, 1099, 1007, 842, 773; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.14 (d, 2H, Ar-H), 7.76-7.62 (m, 5H, Ar-H), 7.32 (d, 1H, Ar-H), 7.28 (d, 1H, Ar-H), 7.18 (d, 2H, Ar-H), 4.33 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 (q, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.45-1.24 (m, 6H, CCH<sub>2</sub>C), 0.90 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, APT): 166.62 (C=O), 161.79 (aromatik C), 153.93 (bifenil C), 144.22 (bifenil C), 138.55 (bifenil C), 135.71 (aromatik CH), 130.47 (bifenil CH), 130.03 (bifenil C), 129.78 (bifenil CH), 127.19 (bifenil CH), 121.92 (aromatik CH), 121.86 (aromatik CH), 121.26 (bifenil CH), 118.04 (aromatik C), 115.52 (C $\equiv$ N), 115.11 (C $\equiv$ N), 109.45 (aromatik C), 65.53 (OCH<sub>2</sub>), 31.67, 28.96, 25.96, 22.79 (CH<sub>2</sub>), 14.24 (CH<sub>3</sub>); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 270 (4.98). C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analiz %: C

76.39, H 5.70, N 6.60, teorik %: C 76.32, H 5.68, N 6.60.

**2,9,16,23-Tetrakis(4'-karbheksiloksibifeniloksi)-ftalosiyanimato çinko (II) (14)**

0.35 g (0.83 mmol) 4-(4'-karbheksiloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.04 g (0.21 mmol) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve 2.5 ml kuru 1-hekzanol bir tüp içine konur. Tüpten N<sub>2</sub> gazı geçirilirken ortama 62 µl DBU eklenir 150 °C'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol eklenerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzüldükten sonra birkaç kez sıcak etanol ve metanol ile yıkanarak kurutulur. Mavimsiyişil renkli madde 5:1 CHCl<sub>3</sub>:CCl<sub>4</sub> karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen çinko ftalosiyanimin pek çok organik çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.19 g (% 54), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3037 (Ar-H), 2926-2856 (alkil CH), 1713 (C=O), 1599, 1521, 1468, 1268, 1230 (C-O-C), 1181, 1097, 1005, 826, 770. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.91-7.45 (m, 44H, Ar-H), 4.21 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.71-1.24 (m, 32H, CCH<sub>2</sub>C), 0.90 (t, 12H, CH<sub>3</sub>); UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 287 (4.58), 349 (4.48), 609 (4.26), 675 (4.95). MS (FAB): m/z 1764.46 [M]<sup>+</sup>. C<sub>108</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Zn. Analiz %: C 73.55, H 5.49, N 6.35, teorik %: C 73.51, H 5.43, N 6.31.

**2,9,16,23-Tetrakis(4'-karbheksiloksibifeniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) (15)**

0.30 g (0.71 mmol) 4-(4'-karbheksiloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.02 g (0.18 mmol) susuz CoCl<sub>2</sub> ve 53 µl DBU 2 ml kuru 1-hekzanol içerisinde azot altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol eklenerek ürün çöktürülür, çökelti santrifüjlenir ve birkaç kez sıcak metanol ile yıkanır. Mavi renkli kobalt ftalosiyanimin 10:1 CHCl<sub>3</sub>:MeOH karışımı kullanılarak kolondan saflaştırılır. Bu ürününde çözünürlüğü oldukça yüksektir. Verim: 0.10 g (% 33), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3037 (Ar-H), 2922-2852 (alkil CH), 1713 (C=O), 1599, 1521, 1467, 1267, 1232 (C-O-C), 1180, 1094, 1004, 825, 770; UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 284 (4.93), 325 (4.86), 601 (4.32), 664 (4.98). MS (FAB): m/z

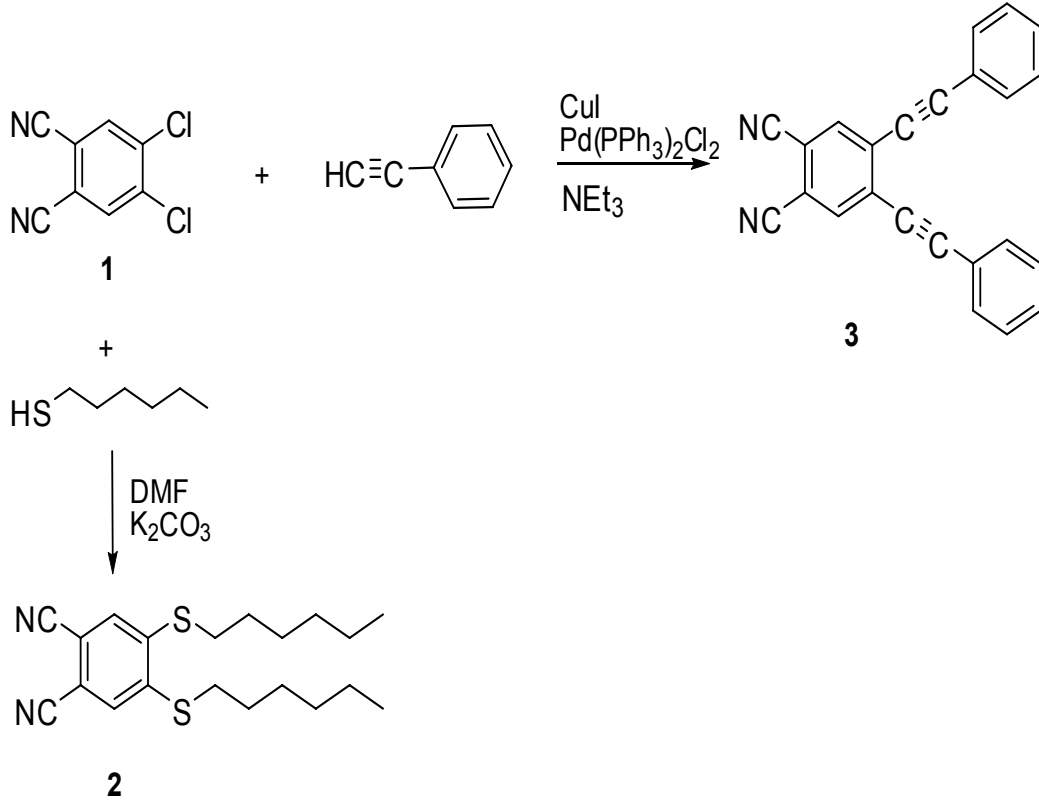
1755.06 [M]<sup>+</sup>. C<sub>108</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Co. Analiz %: C 73.82, H 5.52, N 6.37, teorik %: C 73.80, H 5.49, N 6.31.

**2,9,16,23-Tetrakis(4'-karbheksiloksibifeniloksi)-ftalosiyanimato bakır (II) (16)**

0.20 g (0.47 mmol) 4-(4'-karbheksiloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.02 g (0.12 mmol) susuz CuCl<sub>2</sub> ve 35 µl DBU 1.5 ml kuru 1-hekzanol içerisinde azot altında 150 °C'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol eklenerek mavi renkli ürün çöktürülür, çökelti santrifüjlenir ve birkaç kez sıcak metanol, etanol ve aseton ile yıkanır. Bakır ftalosiyanimin CHCl<sub>3</sub> kullanılarak kolondan saflaştırılır. Ürün oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0.06 g (% 29), E.N. > 200 °C. IR  $\gamma_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3037 (Ar-H), 2927-2856 (alkil CH), 1712 (C=O), 1599, 1522, 1465, 1267, 1231 (C-O-C), 1180, 1095, 1005, 824, 769; UV-VIS  $\lambda_{\max}$  (nm) (log  $\epsilon$ ) THF: 292 (4.61), 348 (4.39), 608 (4.07), 676 (4.89). MS (FAB): m/z 635.23 [M- 4 (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>. C<sub>108</sub>H<sub>96</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Cu. Analiz %: C 73.63, H 5.51, N 6.35, teorik %: C 73.59, H 5.45, N 6.30.

**Sonuçlar ve tartışma**

4,5-Di(hekziltiyoy) ftalonitril (**2**) ve 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (**3**) bileşiklerin başlangıç maddeleri olarak seçildiği çalışmanın ilk kısmında, **2** no'lu madde literatüre göre hazırlanmıştır (Gürek ve Bekaroğlu, 1994). **3** no'lu madde ise, Sonogashira reaksiyon koşullarına göre (Sonogashira vd., 1975) fenilasetilendeki asetilenik protonun 4,5-dikloroftalonitrildeki (**1**) klor grupları ile paladyum ve bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonu sonucunda sentezlenmiş, kloroform: hekzan karışımı ve silikajel kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Şekil 2). Bu reaksiyon, dikloroftalonitril ile fenilasetilenin farklı stokiometrik oranları ile denenmiş ve en iyi sonuçlar 1:6 (4,5-dikloroftalonitril: fenilasetilen) oranında kullanıldıkları zaman elde edilmiştir. Reaksiyonun trietilamin gibi bir baz içerisinde yapılmasının nedeni ise, reaksiyon süresince oluşacak olan asidin trietilamin ile nötralleştirilmesini sağlamaktır. Bu tür paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonları,



Şekil 2. 2 ve 3 no'lu ftalonitrillerin sentezi

ftalosiyenin halkasına ilginç grupların bağlanmasını sağladıkları için oldukça önemlidir.

Kenetlenme reaksiyonları ile alkinil veya alkenil fonksiyonel gruplarına sahip asimetrik ftalosiyeninler sentezlenebilmekte (Leznoff vd., 1999; Leznoff vde Suchozak, 2001; Poon vd., 2001) ve bu asimetrik yapılar non-lineer optik etki gösterebilmektedir.

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin (A<sub>3</sub>B) sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi (De La Torre ve Torres, 1997; Polley vd., 1997), polimer destekli yöntem (Leznoff ve Hall, 1982) ve son olarak subftalosiyenin yöntemi (Weitemeyer vd., 1995, Sastre vd., 1995) olmak üzere üç başlık altında toplanabilir. Bu çalışmada ilk yöntem tercih edilmiş, 2 ve 3 no'lu bileşiklerin uygun metal tuzları ile (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> ve CoCl<sub>2</sub>) DBU varlığında 1-pentanol (veya 1-hekzanol) içerisindeki reaksiyonundan asimetrik metalli ftalosiyeninler (4-6) elde edil-

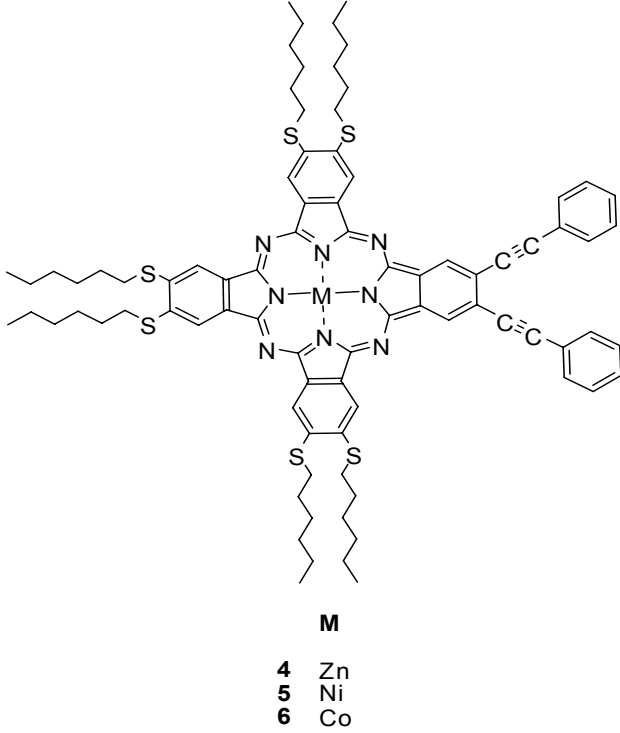
miştir (Şekil 3). 4-6 no'lu ftalosiyeninler yaygın organik çözücülerde (THF, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> v.s.) iyi bir şekilde çözünmektedirler.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR ve UV-vis gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. 3 bileşiğinin IR spektrumunda, 3080 cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH, 2238 cm<sup>-1</sup>'de C≡N ve 2200 cm<sup>-1</sup>'de gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

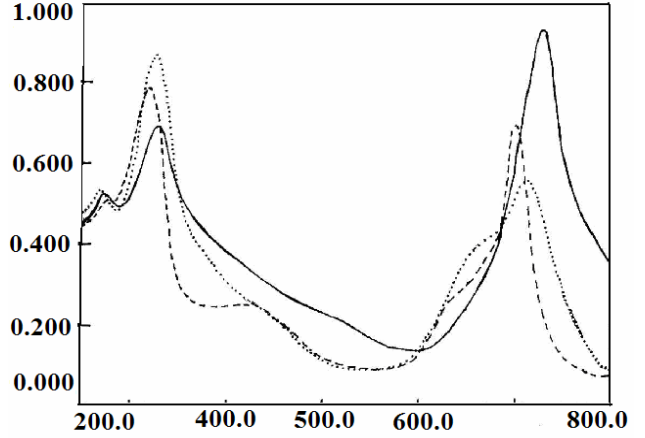
4-6 bileşiklerinin IR spektrumları birbirine benzemektedir ve başlangıç maddelerine ait 2238 cm<sup>-1</sup>'deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca 3080 cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH gruplarına ilave olarak, 2987-2870 cm<sup>-1</sup> aralığında tespit edilen alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ftalosiyeninde uzun heksiltiyo gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır. 4 ve 5 no'lu bileşiklerin <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında önerilen yapılarla uyum içindedir. 4-6 bileşiklerinin Q bantları sırasıyla 727,



703 ve 711 nm de, B bandları ise yaklaşık 329 nm civarında UV bölgede tespit edilmiştir (Şekil 4). Oktakis heksiltiyo sübtitüe ftalosiyanınların Q bandları 700 nm'nin üzerinde çıkmaktadır. Benzenoid halkaların dan birinin feniletilenil ile yer değıştirmesi batokromik kaymaya neden olmaktadır.

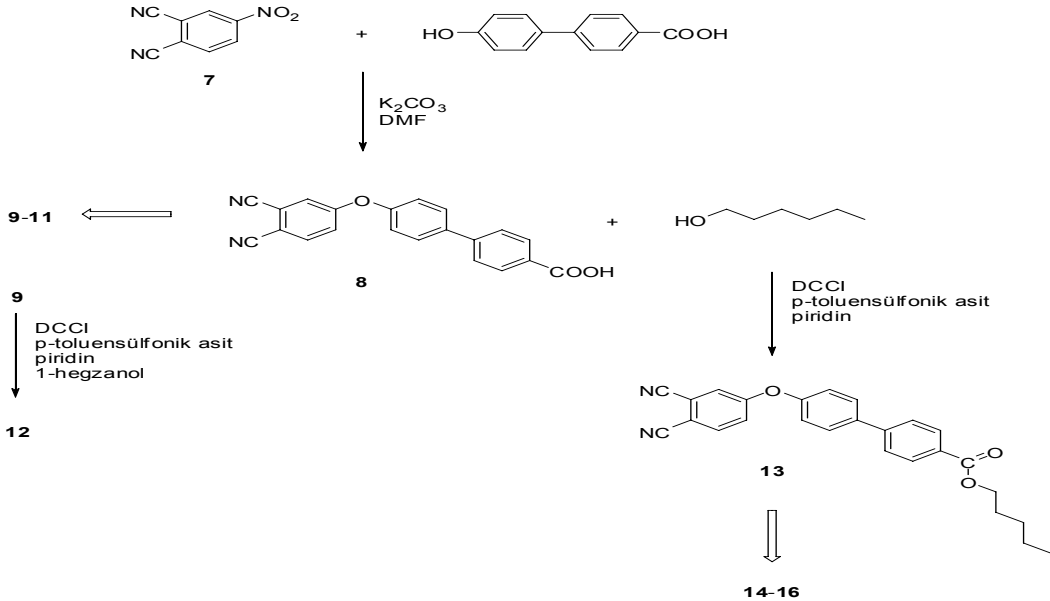


Şekil 3. Asimetrik sübtitüe ftalosiyanınlar



Şekil 4. 4 (—), 5 (----) ve 6 (...) nolu bileşiklerin UV-vis spektrumları

4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**) başlangıç maddesi, 4-nitro ftalonitril (**7**) ve 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit bileşiklerinin kuru DMF içerisinde  $K_2CO_3$  varlığındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 5). **8** bileşiğinin lityum metali ile 1-pentanol içerisindeki reaksiyonundan yeşil renkli lityum ftalosiyanın ( $Li_2Pc$ ) elde edilmiş daha sonra metallsiz türevine (**9**) geçilmiştir. Son aşamada ise **9** bileşiğinin uygun metal tuzları ile reaksiyonundan metalli ftalosiyanınlar (**10,11**) elde edilmiştir (Şekil 8). Ancak sentezlenen bu bileşiklerin çözünürlüklerinin dahada azaldığı görülmüştür (Xu vd., 2001; Nazeeruddin vd., 1999).



Şekil 5. Yeni ftalonitriller ile metalli ve metallsiz ftalosiyanınların sentezi

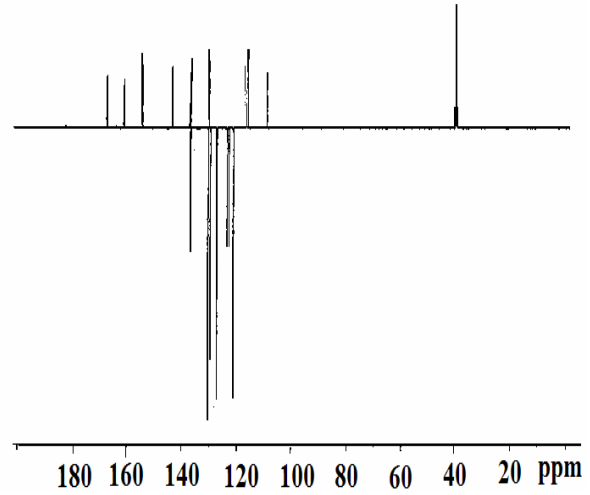
Bunun nedeni kullanılan metal tuzlarındaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen maddeler asetik asit ile oda sıcaklığında birkaç saat karıştırılmış ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit gruplarına sahip çinko (10) ve kobalt ftalosiyanimlere (11) dönüştürülmüştür. 9, 10 ve 11 numaralı bileşikler sadece DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedirler. Çözünürlüğü arttırmak için 9 bileşiğindeki bifenil grublarına hekzil sübstitüentleri ilave edilmiş ve böylece tetrakis-(4'-karbheksiloksibifeniloksi)-ftalosiyanim (12) bileşiğine geçilmiştir (Şekil 7) (Akkuş ve Gül, 2001). Elde edilen bu 9 ve 10 no'lu bileşiklerin d-DMSO içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, aromatik protonlar sırasıyla 8.01-7.38 ppm ile 8.01-7.31 ppm aralığında görülmektedir. 12 bileşiğinin  $^1\text{H}$ ftalosiyanim kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ve tetrahidrofuran (THF) gibi pek çok çözücüde çözünmektedir.

8-12 bileşiklerinin IR spektrumları yapılar ile uyumludur. 8 nolu maddenin d-DMSO içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, asit grubuna ait proton 13.03 ppm de, aromatik yapıya ait protonlar ise 8.14-7.34 ppm aralığında tespit edilmişlerdir. Aynı bileşiğin d-DMSO içinde alınan  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumunda, karboksilik asit grubuna ait karbon 167.58 ppm de,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarının karbonları ise 116.37 ve 115.85 ppm de çıkmıştır. Benzen ve bifenil halkalarına ait aromatik karbonlar ise şekilde görüldüğü gibi 161.24-108.93 ppm aralığındadır (Şekil 6).

NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8.10 - 7.36 ppm aralığında, alifatik protonlar ise 4.33, 1.78-1.65 0.93 ppm de tespit edilmiştir. 9-12 bileşiklerin MALDI-TOF ve FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında mol pikleri, 1363.40  $[\text{M}]^+$  (9), 1426.3  $[\text{M}]^+$  (10), 1420.3  $[\text{M}]^+$  (11) ve 1698.8  $[\text{M}]$  (12) de gözlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, 8 bileşiğindeki karboksilik asit ucunun hekzil grubu ile esterleştirilmesiyle 4-(4'-karbheksiloksibifeniloksi) ftalonitril (13) bileşiğine geçilmiştir (Şekil 5). Reaksiyon oda sıcaklığında piridin içerisinde

DCCI ve p-toluensülfonik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. DCCI ester bağının oluşumunu kolaylaştırmak için kullanılmıştır. Periferik tetra sübstitüe metalli ftalosiyanimler (Zn (II), Co (II) ve Cu (II)) (14-16), ftalonitril türevinin (13) susuz metal klorür (veya asetat) ile DBU katalizöründe 1-hekzanol içerisinde sentezlenmiştir (Şekil 7).



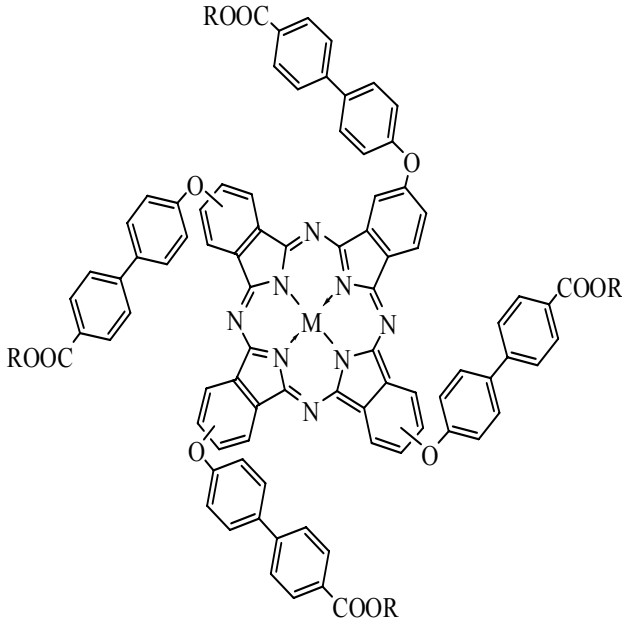
Şekil 6. 8 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumu

13 bileşiğinin,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8.14-7.18 ppm aralığında gözlenirken, alifatik protonlar ise 4.33, 1.78, 1.45-1.24 ve 0.90 ppm bölgelerinde gözlenmişleridir. Aynı bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR (APT) spektrumunda, karbonil karbonu 166.62 ppm de,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarının karbonları ise 115.52 ve 115.11 ppm de tespit edilmiştir. Protonlanmış aromatik ve doymamış karbon atomları 161.79-109.45 ppm aralığında, alkil gruplarının karbonları ise 31.67-14.24 ppm aralığında gözlenmiştir.

14 bileşiği ile 13 no'lu ftalonitril türevinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 14 nolu madde de absorpsiyon pikleri daha geniştir. Bunun nedeni reaksiyondan elde edilen ürünün pozisyon izomerlerinin karışımı olması ve her bir pozisyon izomerinin birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesidir.

Önerilen yapılar için FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında 1764.46  $[\text{M}]^+$  (14), 1755.06  $[\text{M}]^+$  (15) ve 635.23  $[\text{M}-4(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2)]^+$

(16) pikleri tespit edilmiştir. 14-16 bileşiklerinin UV-vis spektrumlarında Q bantları sırası ile 675, 664 ve 676 nm de gözlenirken B bantları ise 349-325 nm aralığında görülmektedir.



M	R
9	2H H
10	Zn H
11	Co H
12	2H C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
14	Zn C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
15	Co C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
16	Cu C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

Şekil 7. Tetra sübtitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin

Sonuç olarak, bu çalışmada ilk olarak literatürde bulunmayan üç yeni ftalonitril türevi sentezlenmiş ve bu ftalonitriller kullanılarak on adet yeni metalli ve metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle tayin edilmiştir.

### Semboller

DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
IR	: İnfra-red
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür
FAB-MASS	: Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi
MPc	: Metalli ftalosiyenin

### Kaynaklar

- Akkuş, H., Gül, A., (2001). Octakis(ferrocene) substituted porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 689-694.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phatalamid, *Berichte Deutsche Chemie*, **40**, 2709-2714.
- Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI), (1929). Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169.
- De La Torre, G., Torres, T., (1997). Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., (1994). Octakis(Alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions, *Journal of the Chemical Society- Dalton Transactions*, **9**, 1419-1423.
- Kobayashi, N., Muranaka, A., (2000). A mutually perpendicular phthalocyanine pentamer obtained by a one-step reaction, *Chemical Communication*, **19**, 1855-1856.
- Leznoff, C.C., Hall, T.W., (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026.
- Leznoff, C.C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A.M. and Terekhov, D.S., (1999). Syntheses of octaalkynylphthalocyanines from halophthalonitriles, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **3**, 406-416.
- Leznoff, C.C., Suchozak, B., (2001). Octaarylethynyl and octaarylbutadiynyl phthalocyanines, *Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 878-887.
- Nazeeruddin, MD.K., Humphry-Baker, R., Gratzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., Hirth, A., Trombach, N., (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by zinc and aluminum phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **3**, 230-237.
- Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M., (1997). Synthesis, separation and characterization of naphthobenzo-condensed porphyrinato nickel(II) complexes, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **1**, 169-179.
- Poon, K.W., Liu, W., Chan, P.K., Yang, Q., Dominic Chan, T.W., Mak, T.C.W., and Dennis, K.P.Ng., (2001). Tetrapyrrole derivatives substituted with ferrocenylethynyl moieties. Synthesis and electrochemical studies, *Journal of Organic Chemistry*, **66**, 1553-1559.

- Sastre, A., Torres, T., Hanack, M., (1995). Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines, *Tetrahedron Letters*, **36**, 8501-8504.
- Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., (1975). Convenient synthesis of acetylenes - catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines, *Tetrahedron Letters*, **50**, 4467-4470.
- Xu, H., Li, H., Liu, K., (2001). Synthesis of novel amphiphilic zinc phthalocyanines and fabrication of zinc phthalocyanine-titanium oxide multilayers, *Dyes and Pigments*, **49**, 9-14.
- Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D., (1995). Unsymmetrically substituted phthalocyanine derivatives via a modified ring enlargement reaction of unsubstituted subphthalocyanine, *Journal of Organic Chemistry*, **60**, 4900-4904.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis-Stuttgart*, **2**, 194-196.
- VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwicker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., (1990). A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**, 155-162.
- Young, J., Onyebuagu, W., (1990). Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 2155-2159.