ORAL PRESENTATION

Timol içeren periferal tetrasübstitüe Zn(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanin komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Ayşe Aktaş Kamiloğlu* (*ORCID:* https://orcid.org/0000-0002-7347-4018)

*Karadeniz Technical University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Trabzon, Türkiye.

*Sorumlu yazar e-mail: ayseaktaskamiloglu@ktu.edu.tr

Özet

Timol, özellikle kekik (Thymus vulgaris) uçucu yağının önemli bileşenlerinden biri olan, çeşitli biyolojik aktivitelere sahip doğal bir fenolik monoterpen türevidir. Antibakteriyel, antifungal, antiviral ve antioksidan özellikleri nedeniyle timol, biyolojik açıdan aktif yeni fonksiyonel moleküllerin tasarımında dikkat çekici bir bileşen olarak değerlendirilmektedir. Ftalosiyaninler ise yüksek oranda konjuge π-elektron sistemleri, termal ve kimyasal kararlılıkları ile optik ve elektronik özellikleri sayesinde son yıllarda biyomedikal, fotodinamik terapi ve sensör uygulamalarında yoğun olarak araştırılan makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin periferal konumlarının farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilmesi, bu bileşiklerin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinin istenen yönde geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu kapsamda, timol yapısının ftalosiyanin bileşikleri ile birleştirilmesi, doğal bileşenin biyolojik özellikleri ile ftalosiyaninlerin karakteristik özelliklerinin bir araya getirilmesi açısından önem taşımaktadır. Bu amaçla, çalışmamızda kloro-timol grubu ihtiva eden ftalonitril türevleri ve onların çinko(II), kobalt(II) ve bakır(II) ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin saf olarak elde edilmeleri çok önemli bir parametre olduğundan bileşiklerin izolasyonu kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra karakterizasyonları IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis, ve Kütle gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sentez, Karakterizasyon, Ftalosiyanin, Timol

Synthesis and characterization of peripheral tetra-substituted Zn(II), Co(II), and Cu(II) phthalocyanine complexes containing Thymol

Abstract

Thymol is a natural phenolic monoterpene derivative possessing various biological activities and is a key component of thyme (Thymus vulgaris) essential oil. Due to its antibacterial, antifungal, antiviral, and antioxidant properties, thymol is regarded as a noteworthy component in the design of novel, biologically active functional molecules. Phthalocyanines, on the other hand, are macrocyclic compounds that have been extensively investigated in recent years for applications in biomedicine, photodynamic therapy, and sensing, owing to their highly conjugated π-electron systems, thermal and chemical stability, and unique optical and electronic properties. The ability to modify the peripheral positions of phthalocyanines with various functional groups allows for the tuning of their physicochemical and biological properties as desired. In this context, combining the thymol structure with phthalocyanine compounds is significant, as it merges the biological properties of the natural component with the characteristic features of phthalocyanines. To this end, our study involved the synthesis of phthalonitrile derivatives containing a chloro-thymol group, along with their corresponding zinc(II), cobalt(II), and copper(II) phthalocyanine complexes. Given that obtaining the new compounds in a pure state is a critical parameter, their isolation was achieved through crystallization and column chromatography techniques. Following the purification of the synthesized compounds, they were characterized using spectroscopic methods such as IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, and mass spectrometry.

Keywords: Synthesis, Characterization, Phthalocyanine, Thymol

GİRİŞ

Ftalosiyaninler, doğada bulunmayan ve sentetik yollarla elde edilen, yapısal olarak klorofil A, vitamin B_{12} ve hemoglobin gibi biyolojik öneme sahip porfirin türevleriyle benzerlik gösteren makrosiklik bileşiklerdir (Linstead, 1934). Yapısal olarak dört benzo alt birimi ve dört azot atomu içeren ftalosiyaninler, bu özellikleri nedeniyle tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılmaktadır. Dört iminoizoindolin biriminin birleşmesiyle oluşan makrosiklik yapı, halka merkezinde bir metal iyonunun koordine olmasına olanak sağlayan uygun büyüklükte bir kavite içermektedir. Bu nedenle ftalosiyaninler, merkezlerinde metal iyonu içeren metalli veya metal içermeyen metalsiz ftalosiyaninler olmak üzere iki temel grupta incelenmektedir (Yılmaz, 1992). Ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özellikleri, özellikle makrosiklik halka merkezinde bulunan metal iyonunun türü ve periferal veya nonperiferal konumlarda bulunan sübstitüentlerin yapısı tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Merkez metalinin koordinasyon geometrisi, metal iyonunun özelliklerine bağlı olarak kare düzlemsel, kare piramidal veya oktahedral geometriler gösterebilmektedir (Moser ve Thomas, 1983). Bunun yanı sıra, ftalosiyaninlerin yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları, π-elektron açısından zengin konjuge makrosiklik yapıları ve sübstitüsyon yoluyla elektronik ve fizikokimyasal özelliklerinin kolaylıkla modifiye edilebilmesi, bu bileşiklere geniş bir uygulama alanı kazandırmaktadır. Özellikle sübstitüe ftalosiyanin türevleri, görünür bölgedeki güçlü elektronik soğurmaları ve uygun fotofiziksel özellikleri sayesinde fotoredoks ve fotooksidasyon reaksiyonları, fotodinamik terapi (PDT), fotoelektrokimyasal ve fotovoltaik enerji dönüşüm sistemleri ile elektrofotografik uygulamalar başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Aktaş Kamiloğlu, 2021; Riquelme ve ark., 2018). Bu özellikler, ftalosiyaninlerin farklı fonksiyonel gruplar ve metal iyonları ile modifiye edilerek yeni özelliklere sahip türevlerinin geliştirilmesine yönelik araştırmaların önemini ortaya koymaktadır.

Timol (5-metil-2-izopropilfenol), özellikle Labiatae familyasına ait bitkilerin uçucu yağlarında bulunan doğal bir fenolik monoterpen türevidir. Özellikle kekik (Thymus vulgaris) uçucu yağının önemli bileşenlerinden biri olan timol, antimikrobiyal, antioksidan, antifungal, antiviral ve antienflamatuvar başta olmak üzere çeşitli biyolojik özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir (Huma ve ark., 1999; Fachini-Queiroz ve ark., 2012). Bu özellikleri doğrultusunda timol ve timol içeren doğal ürünler, farmasötik, nutrasötik, gıda ve kozmetik uygulamalarında potansiyel kullanım alanlarına sahiptir (Al-Bayati, 2008; Giordani ve ark., 2008).Timolün sahip olduğu biyolojik özellikler, bu yapının yeni fonksiyonel moleküllerin tasarımında kullanılmasına yönelik çalışmaları teşvik etmektedir. Bu kapsamda, timol grubunun ftalosiyanin makrosiklik yapısına dahil edilmesiyle, timolün biyolojik özellikleri ile ftalosiyaninlerin yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, optik ve elektronik özelliklerinin bir araya getirilebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, literatürde timol grubu içeren ftalosiyanin bileşiklerine yönelik çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir (Wei ve ark., 2008; Güngördü ve ark., 2022; Atajanov ve ark., 2023). Özellikle kloro-timol grubu içeren ftalosiyanin türevlerine ilişkin çalışmaların sınırlı olması, bu yapıların sentezlenmesini ve karakterizasyonunu özgün ve önemli bir araştırma konusu hâline getirmektedir.

Bu çalışmada 4-kloro-2-izopropil-5-metilfenol (**Thy**) ve 1,3-bis(4-kloro-2-isopropil-5-metilfenoksi)propan-2-ol (**ThyOH**)' den (Aktaş Kamiloglu ve ark. , 2025) türeyen ftalonitril türevleri (ThyCN ve ThyOH-CN) ve onların periferal tetra sübstitüte çinko(II) (**Thy-ZnPc**, **ThyOH-ZnPc**), kobalt(II) (**Thy-CoPc**, **ThyOH-CoPc**) ve bakır(II) (**Thy-CuPc, ThyOH-CuPc**) ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonları IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis, ve Kütle gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

*Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi (ThyCN ve ThyOHCN)

Azot atmosferinde, 4-kloro-2-izopropil-5-metilfenol **(Thy)** (1,00 g, 5,42 mmol) veya 1,3-bis(4-kloro-2-isopropil-5-metilfenoksi)propan-2-ol **(ThyOH)** (1,00 g, 2,35 mmol) (Aktaş Kamiloglu ve ark., 2025), 4-nitroftalonitril **(1)** (sırasıyla 0,94 g, 5,42 mmol ve 0,41 g, 2,35 mmol) ve kuru DMF (10 mL) 55 °C'de 15 dakika karıştırıldı. Ardından K_2CO_3 (sırasıyla 2,24 g, 16,26 mmol ve 0,93 g, 7,05 mmol) 2 saat içerisinde sekiz eşit kısım hâlinde ilave edildi ve reaksiyonlar TLC ile takip edilerek sırasıyla 7 ve 4 gün sürdürüldü. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar su-buz karışımına alınarak ThyCN türevi süzülmüş, ThyOH-CN türevi ise kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ham ürünler metanolde kristallendirilerek saflaştırılmış; **ThyCN (**4-(4-Kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)ftalonitril) türevi %42 verimle (0,70 g), açık sarı renkli ve 114–116 °C

erime noktasına sahip, **ThyOH-CN** (4-(1,3-Bis(4-kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)propan-2-iloksi)ftalonitril) türevi ise %65,9 verimle (0,85 g), beyaz renkli ve 140–144 °C erime noktasına sahip olarak elde edilmiştir (Şekil 1).

ThyCN: IR (ATR), ν_{max}/cm^{-1}: 3070 (Ar−H), 2962 (Alif.−H), 2228 (C≡N), 1594, 1485, 1389, 1311, 1281, 1248, 1167, 1114, 1068, 888, 884, 783. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), (δ:ppm): 7.75 (d, J= 8.4 Hz, 1H, Ar–H), 7.38 (s, 1H, Ar–H), 7.28-7.18 (m, 3H, Ar–H ve $CDCl_3$), 6.84 (s, 1H, Ar-H), 2.96 (m, 1H, –CH), 2.36 (s, 3H, Ar–CH_3), 1.19-1.17 (d, J=6.8 Hz, 6H, −CH_3). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), (δ:ppm): 161.94, 148.76, 139.88, 135.86, 135.51, 132.39, 128.42, 123.15, 120.86 (C≡N), 120.67 (C≡N), 117.80, 115.34, 114.93, 108.79, 27.11 (–CH), 22.93 (Ar–CH_3), 19.81 (–CH_3). MALDI-TOF-MS (m/z) [$C_{18}H_{15}ClN_2O$]: Hesaplanan: 310.78; Bulunan: 349.99 $[M+K]^+$.

ThyOH-CN: IR (ATR), ν_{max}/cm^{-1}: 3071 (Ar−H), 2963 (Alif.−H), 2230 (C≡N), 1668, 1593, 1486, 1388, 1309, 1277, 1244, 1170, 1112, 1067, 887, 846, 755. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), (δ:ppm): 7.75 (d, *J= 8.8 Hz*, 1H, Ar–H), 7.38 (s, 1H, Ar–H), 7.28-7.16 (m, 3H, Ar–H ve $CDCl_3$), 6.84 (s, 1H, Ar–H), 6.74 (s, 1H, Ar–H), 6.70 (s,1H, Ar–H), 5.19 (m, 1H, –CH), 4.35-4.16 (m, 4H, O–CH_2), 2.98-2.94 (m, 2H, –CH), 2.36 (m, 6H, Ar–CH_3), 1.19-1.17 (m, 12H, −CH_3). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), (δ:ppm): 161.95, 153.47, 148.73, 139.88, 135.52, 133.97, 133.85, 132.40, 128.42, 126.96, 126.73, 123.17, 120.85 (C≡N), 120.66 (C≡N), 117.78, 115.37, 114.95, 114.09, 113.81, 108.76, 69.18 (–CH), 67.54 (–CH_2), 27.09 (–CH), 22.95 (Ar–CH_3), 19.84 (–CH_3). ESI (m/z) [$C_{31}H_{32}Cl_2N_2O_3$]: Hesaplanan: 551.50; Bulunan: 551.21 $[M]^+$.

***ThyCN Kodlu Ftalonitril Türevinden Sentezlenen Periferal Tetra Sübstitüte Çinko (II), Kobalt (II) ve Bakır (II) Ftalosiyanin Kompleksleri (ThyZnPc, ThyCoPc ve ThyCuPc)**

4-(4-Kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)ftalonitril **(ThyCN)** (0.1 g, 0.32 mmol) bileşiği sırasıyla susuz metal tuzları ($Zn(OAc)_2$ (29.36 mg, 0.16 mmol); $CoCl_2$ (20.9 mg, 0.16 mmol) ve $CuCl_2$ (21.51 mg, 0.16 mmol), 6 damla DBU varlığında 2 ml kuru n-pentanol içerisinde 160 ºC de azot atmosferinde 24 saat karıştırılması ile sırasıyla metalliftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen ham metalli ftalosiyanin kompleksleri, çözücü olarak kloroform kullanılarak, sabit faz silika (SiO_2) olan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır (Şekil 1).

ThyZnPc: Verim: 35 mg (% 33). e.n: > 300 ºC. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3061 (Ar−H), 2959-2867 (Alifatik. C−H), 1714, 1607, 1470, 1387, 1259, 1243, 1152, 1119, 1086, 1044, 938, 883, 742. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{72}H_{60}Cl_4N_8O_4Zn$: Hesaplanan: 1308.5; Bulunan: 1308.85 $[M]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 682 (5.05), 614 (4.38), 352 (4.70).

ThyCoPc: Verim: 40 mg (% 38). en: > 300 ºC. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3059 (Ar−H), 2961-2869 (Alifatik. C−H), 1716, 1609, 1469, 1388, 1332, 1258, 1220, 1152, 1119, 1092, 1057, 952, 884, 748. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{72}H_{60}Cl_4N_8O_4Co$: Hesaplanan: 1302.04; Bulunan: 1302.16 $[M]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 674 (4.97), 608 (4.45), 332 (4.81).

ThyCuPc: Verim: 28 mg (% 27). en: > 300ºC. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3061 (Ar−H), 2959-2851 (Alifatik. C−H), 1730, 1610, 1468, 1388, 1337, 1243, 1219, 1152, 1119, 1092, 1068, 945, 883, 744. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{72}H_{60}Cl_4N_8O_4Cu$: Hesaplanan: 1306.60; Bulunan: 1306.94 $[M]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 683 (4.99), 615 (4.40), 338 (4.69).

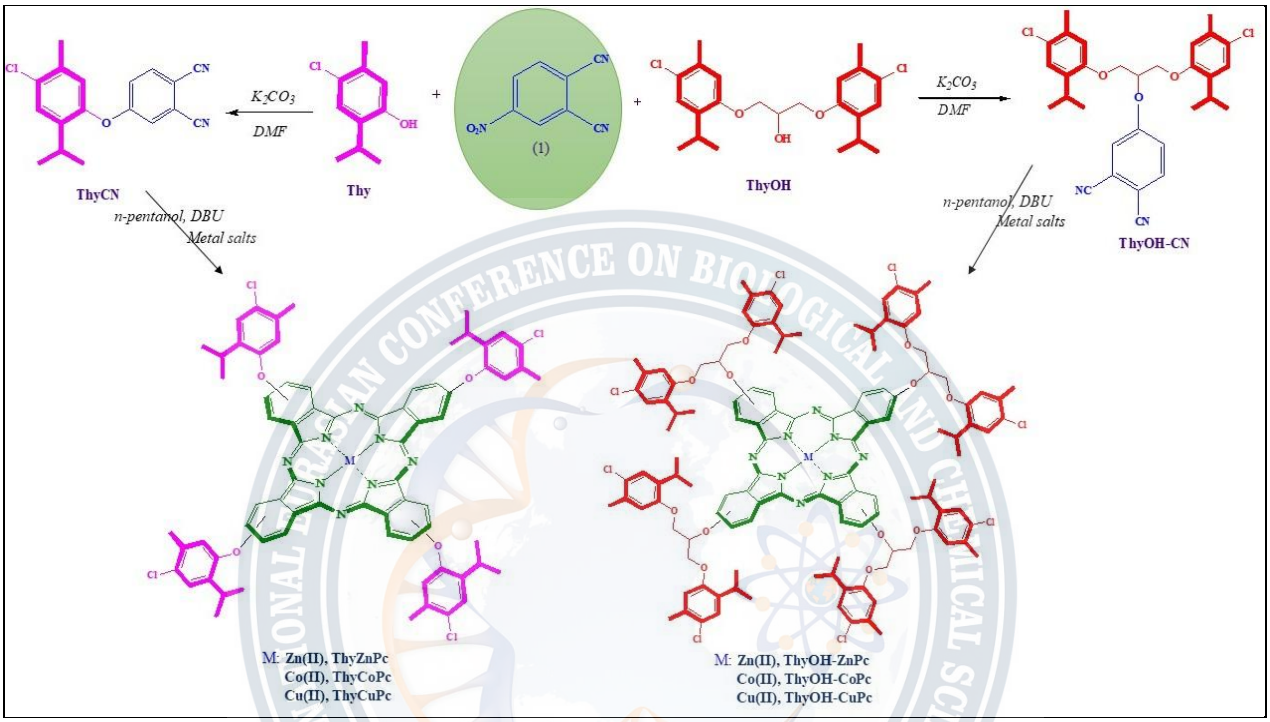
***ThyOH-CN Kodlu Ftalonitril Türevinden Sentezlenen Periferal Tetra Sübstitüte Çinko (II), Kobalt (II) ve Bakır (II) Ftalosiyanin Kompleksleri (ThyOH-ZnPc, ThyOH-CoPc ve ThyOH-CuPc)**

4-(1,3-Bis(4-kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)propan-2-iloksi)ftalonitril **(ThyOH-CN)** (0.15 g, 0.27 mmol) bileşiği sırasıyla susuz metal tuzları ($Zn(OAc)_2$ (25.68 mg, 0.14 mmol); $CoCl_2$ (18.18 mg, 0.14 mmol) ve $CuCl_2$ (18.82 mg, 0.14 mmol), 6 damla DBU varlığında 2 ml kuru *n*-pentanol içerisinde 160 ºC de azot atmosferinde 24 saat karıştırılması ile sırasıyla metalliftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen ham metalli ftalosiyanin kompleksleri, çözücü sistemi olarak kloroform:metanol (10:1) kullanılarak, sabit faz silika (SiO_2) olan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır (Şekil 1).

ThyOH-ZnPc: Verim: 62 mg (% 40). e.n: > 300 ºC. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3066 (Ar−H), 2959-2850 (Alifatik. C−H), 1607, 1485, 1470, 1388, 1335, 1243, 1216, 1172, 1120, 1087, 1043, 1069, 939, 880, 742. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{124}H_{128}Cl_8N_8O_{12}Zn$: Hesaplanan: 2271.40; Bulunan: 2271.73 $[M]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 682 (4.98), 614 (4.34), 351 (4.65).

ThyOH-CoPc: Verim: 50 mg (% 32). en: > 300 °C. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3063 (Ar–H), 2961-2919 (Alifatik. C–H), 1608, 1470, 1408, 1388, 1373, 1243, 1221, 1173, 1152, 1119, 1092, 1057, 952, 881, 749. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{124}H_{128}Cl_8N_8O_{12}Co$: Hesaplanan: 2264.95; Bulunan: 2265.41 $[M+H]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 673 (4.92), 608 (4.37), 329 (4.74).

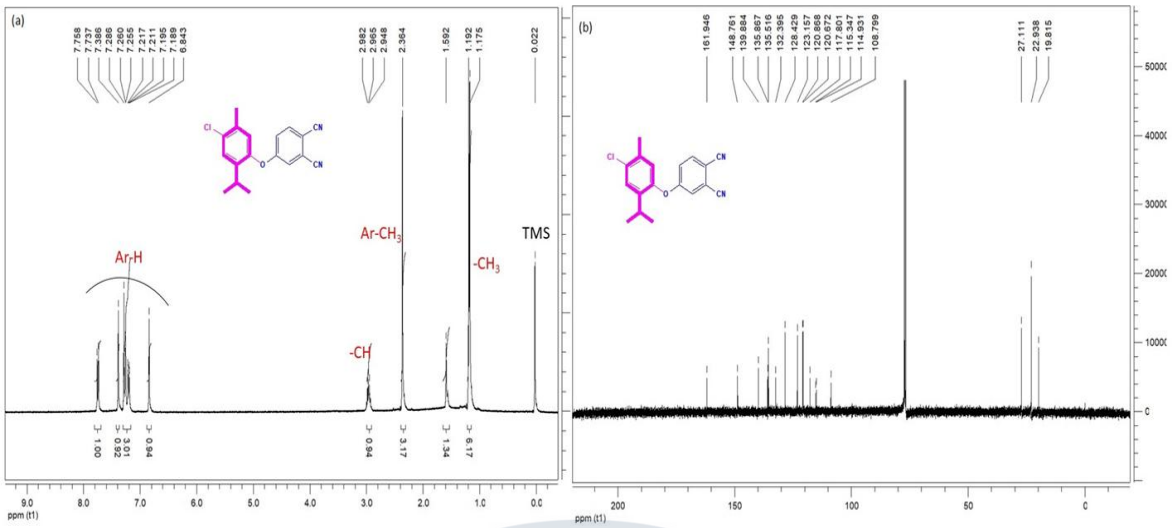
ThyOH-CuPc: Verim: 57 mg (% 37). en: > 300°C. IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1}: 3063 (Ar–H), 2961-2869 (Alifatik. C–H), 1608, 1469, 1388, 1337, 1243, 1220, 1173, 1119, 1091, 1068, 1051, 944, 880, 744. MALDI-TOF-MS, (m/z) $C_{124}H_{128}Cl_8N_8O_{12}Cu$: Hesaplanan: 2269.56; Bulunan: 2069.31 $[M]^+$. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max}, nm (log ε): 683 (5.00), 614 (4.40), 339 (4.68).



Şekil 1. Sentez şeması

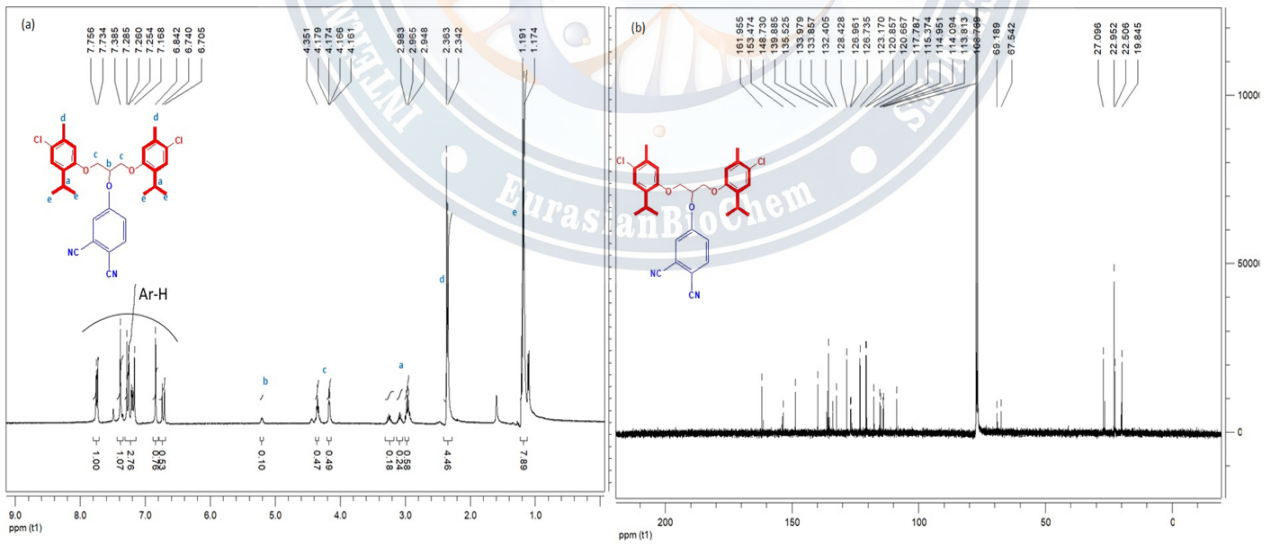
BULGULAR ve TARTIŞMA

4-(4-Kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)ftalonitril (**ThyCN**), 4-kloro-2-izopropil-5-metilfenol **(Thy)** ve 4-nitroftalonitrilin **(1)** reaksiyonu sonucunda %42 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin oluşumu, başlangıç maddesi Thy'ye ait O–H gerilme titreşiminin (3306 cm^{-1}) IR spektrumunda kaybolması ve ftalonitril yapısına ait C≡N gerilme titreşiminin 2228 cm^{-1}'de ortaya çıkması ile desteklenmiştir. ^{1}H NMR spektrumunda Thy'ye ait OH proton sinyalinin kaybolması ve aromatik ve alifatik protonlara ait sinyallerin beklenen kimyasal kayma değerlerinde gözlenmesi, eterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 2(a)). ^{13}C NMR spektrumunda 120,86 ve 120,67 ppm'de gözlenen sinyaller nitril karbonlarının varlığını doğrulamaktadır (Şekil 2(b)). Ayrıca, MALDI-TOF-MS spektrumunda gözlenen 349,99 $[M+K]^+$ piki, bileşiğin önerilen moleküler yapısını desteklemektedir. Elde edilen spektroskopik ve kütle spektrometrik veriler, **ThyCN** kodlu ftalonitril türevinin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.



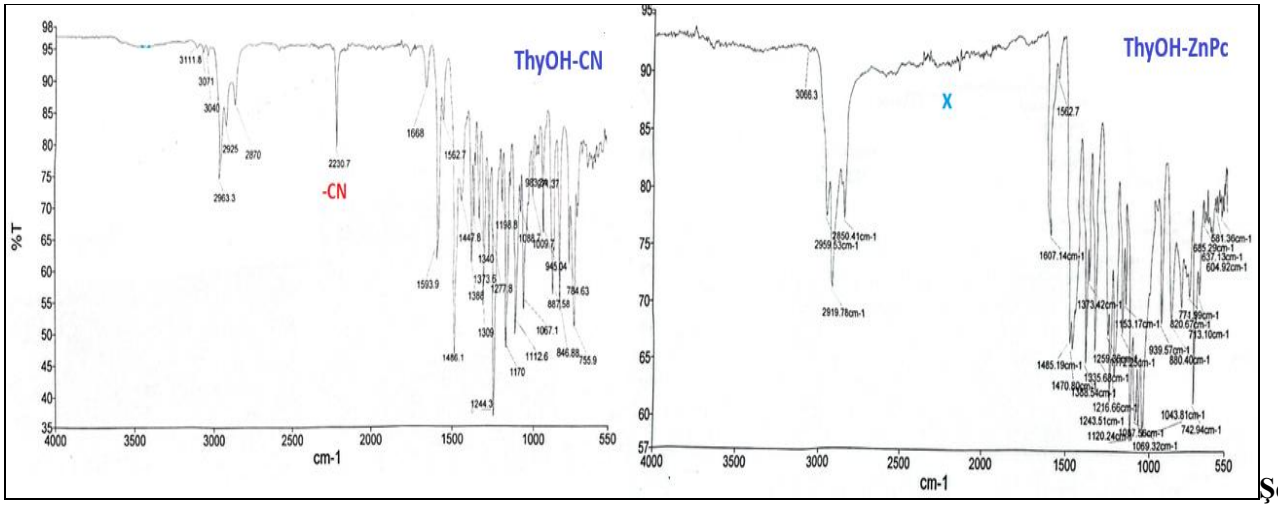
Şekil 2. ThyCN kodlu ftalonitiril türevinin ^{1}H NMR (a) ve ^{13}C NMR (b) spektrumu

4-(1,3-Bis(4-kloro-2-izopropil-5-metilfenoksi)propan-2-iloksi)ftalonitril (**ThyOH-CN**), ,3-bis(4-kloro-2-isopropil-5-metilfenoksi)propan-2-ol **(ThyOH)** ve 4-nitroftalonitrilin **(1)** reaksiyonu sonucunda %66 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin oluşumu, başlangıç maddesi Thy-OH'ye ait O–H gerilme titreşiminin (3398 cm^{-1}) IR spektrumunda kaybolması ve ftalonitril yapısına ait C≡N gerilme titreşiminin 2230 cm^{-1}'de ortaya çıkması ile desteklenmiştir. ^{1}H NMR spektrumunda Thy-OH başlangıç bileşiğine ait OH proton sinyallerinin kaybolması ve aromatik ve alifatik protonlara ait sinyallerin beklenen kimyasal kayma değerlerinde gözlenmesi, ftalonitril türevinin oluşumunu desteklemektedir (Şekil 3(a)). ^{13}C NMR spektrumunda 120,85 ve 120,66 ppm'de gözlenen sinyaller nitril karbonlarının (C≡N) varlığını doğrulamaktadır (Şekil 3(b)). Ayrıca, kütle spektrumunda gözlenen 551,21 $[M]^{+}$ moleküler iyon piki, bileşiğin önerilen moleküler yapısını desteklemektedir. Elde edilen IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrometrik veriler, **ThyOH-CN** kodlu ftalonitril türevinin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.



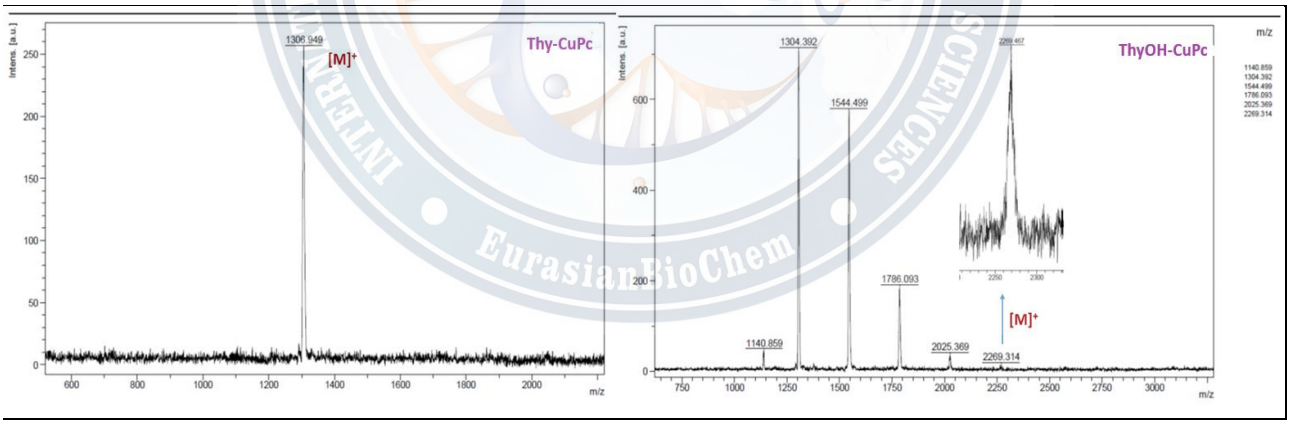
Şekil 3. ThyOH-CN kodlu ftalonitiril türevinin ^{1}H NMR (a) ve ^{13}C NMR (b) spektrumu

Ftalosiyanin komplekslerinin IR spektrumlarında başlangıç ftalonitril türevlerine ait olan 2228 cm^{-1} ve 2230 cm^{-1}'de C≡N fonksiyonel grubuna ait gerilim titreşimlerinin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen ftalosiyanin bileşiklerinin (ThyZnPc, ThyCoPc, ThyCuPc, ThyOH-ZnPC, ThyOH-CoPc ve ThyOH-CuPc) elde edildiğini doğrulamaktadır (Şekil 4).



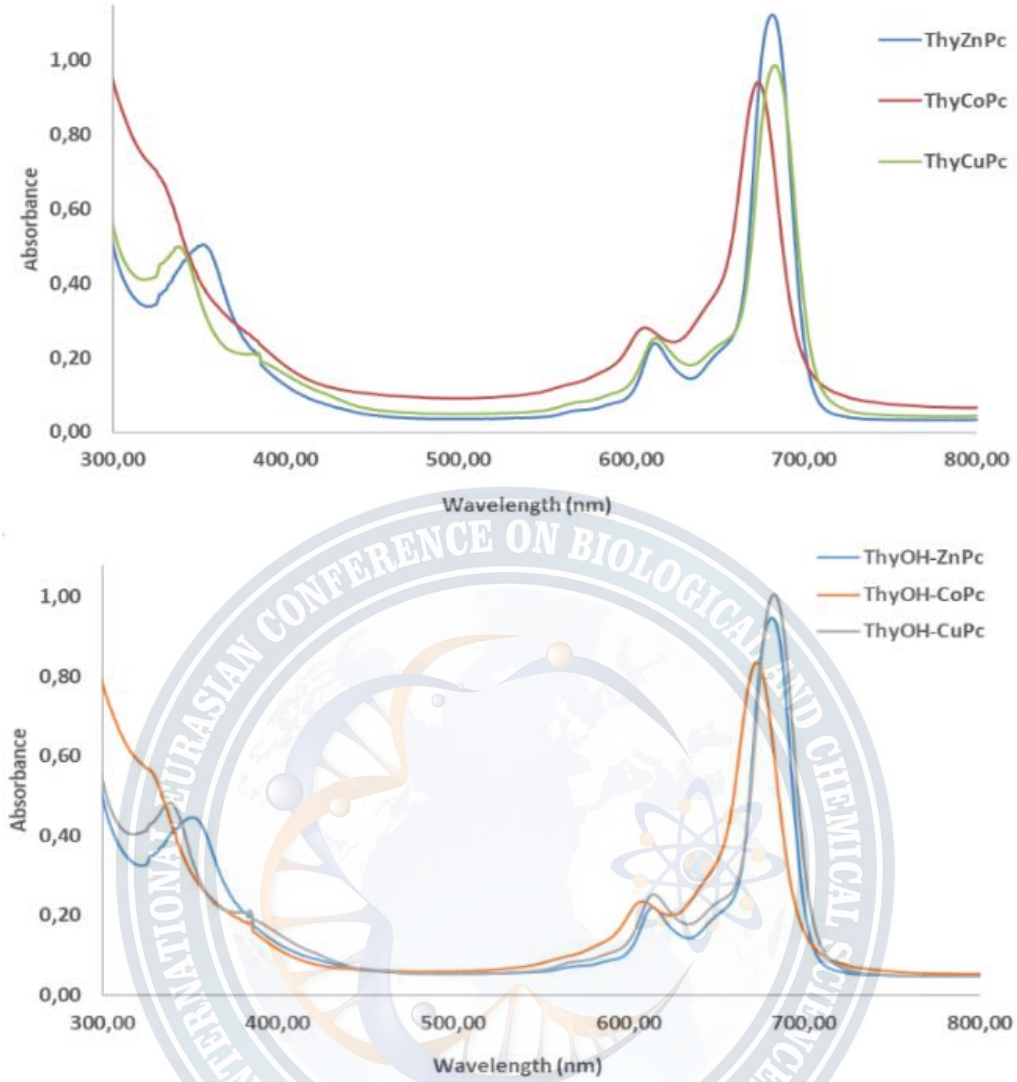
Şekil 4. ThyOH-CN ve ThyOH-ZnPc kodlu bileşiklerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin büyük ve kompleks yapıları nedeniyle NMR analizlerinde sınırlılıklar gözlenmiştir. Paramanyetik Co(II) (ThyCoPc ve ThyOH-CoPc) ve Cu(II) (ThyCuPc ve ThyOH-CuPc) komplekslerinde paramanyetik merkez iyonları nedeniyle ^{1}H ve ^{13}C NMR analizleri gerçekleştirilemezken, Zn(II) komplekslerinin (ThyZnPc ve ThyOH-ZnPc) ^{1}H NMR spektrumları yapı hakkında bilgi vermiş, ancak ^{13}C NMR spektrumları elde edilememiştir (Aktaş Kamiloğlu ve ark., 2018). Komplekslerin MALDI-TOF-MS analizlerinde, ThyCN ftalonitril türevinden elde edilen Zn(II) (ThyZnPc), Co(II) (ThyCoPc) ve Cu(II) (ThyCuPc) kompleksleri için sırasıyla 1308,85 $[M]^+$, 1302,16 $[M]^+$ ve 1306,94 $[M]^+$; ThyOH-CN ftalonitril türevinden elde edilen Zn(II) (ThyOH-ZnPc), Co(II) (ThyOH-CoPc) ve Cu(II) (ThyOH-CuPc) kompleksleri için ise sırasıyla 2271,73 $[M]^+$, 2265,41 $[M+H]^+$ ve 2069,31 $[M]^+$ iyon pikleri gözlenmiştir. Elde edilen kütle spektrometrik veriler, sentezlenen komplekslerin önerilen moleküler yapılarıyla uyumlu olduğunu desteklemektedir. Periferal tetra-sübstitüe Cu(II) ftalosiyanin komplekslerine ait MALDI-TOF-MS spektrumları Şekil 5'te örnek olarak sunulmuştur.



Şekil 5. Thy-CuPc ve ThyOH-CuPc kodlu bileşiklerin MALDI-TOF-MS spektrumları

Ftalosiyanin oluşumunun ve karakterizasyonunun en önemli tespit yöntemlerinden birisi UV-Vis spektroskopisidir. Metalli ftalosiyaninlerin molekül simetrisi D_{4h} iken, metalsiz ftalosiyaninlerde ftalosiyanin halkasının içinde bulunan azot atomlarının iki tanesi N–H olduğu için molekülün simetrisi D_{2h} olur. Oluşan bu simetriden dolayı molekülün LUMO orbitallerinde bir bozunma meydana gelir ve birinin şiddeti diğerinden biraz daha az olan iki adet Q bandı gözlemlenir. Bu nedenle metalli ftalosiyaninler keskin tek bir band verirken, metalsiz ftalosiyaninler neredeyse eşit çift band verirler (Makarov ve ark., 2007). Periferal tetra substitüte metalli ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında $1x10^{-5}$ M konsantrasyonda $CHCl_3$ çözücüsü içerisinde alınmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Ftalosiyanin bileşiklerinin UV-vis spektrumları

Metalli ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında Q bandları ThyZnPc, ThyCoPc ve ThyCuPc için sırasıyla 682, 674 ve 683 nm; ThyOH-ZnPc, ThyOH-CoPc ve ThyOH-CuPc için ise 682, 673 ve 683 nm'de gözlenmiştir. Soret (B) bandları ise ThyZnPc, ThyCoPc ve ThyCuPc kompleksleri için 332–352 nm, ThyOH-ZnPc, ThyOH-CoPc ve ThyOH-CuPc kompleksleri için 329–351 nm aralığında belirlenmiştir. Elde edilen UV-Vis verileri, sentezlenen metalli ftalosiyaninlerin $D_{4}h$ simetrisi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, literatürde daha önce yer almayan sekiz yeni bileşik başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis ve kütle spektrometrisi (MS) gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, bileşiklerin öngörülen yapılarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

Son yıllarda metalli ve metalsiz ftalosiyaninler, sahip oldukları fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler sayesinde sensör teknolojileri, fotodinamik terapi, optoelektronik uygulamalar ve kataliz gibi alanlarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu bağlamda, çalışmamızda ilk kez periferal konumda tetra sübstitüe kloro-timol grubu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşikler, sahip oldukları yapısal özelliklerle literatüre önemli bir katkı sunmaktadır

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Artvin Çoruh Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (AÇÜBAP) tarafından **2024.F90.02.08** proje numarasıyla desteklenmiştir. AÇÜBAP yönetimine destekleri için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Aktaş Kamiloğlu, A., Akyüz, D., Koca, A. & Acar, İ. (2018). Synthesis and investigation of spectroelectrochemical properties of peripherally tetra- substituted phthalocyanine bearing 3-(4-{[3 (trifluoromethyl) benzyl] oxy} phenyl) propan-1-ol and its metallo compounds. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 92, 223–235.

Aktaş Kamiloğlu, A., Arslan, T., Tekin, A., Kantekin, H. & Acar, I. (2025). Chlorine-Thymol Substituted Silicon (IV) Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, and In Vitro Acetylcholinesterase (AChE)/Butyrylcholinesterase (BChE) Inhibitory Effect. Appl Organomet Chem, 39, e7757.

Aktaş Kamiloğlu, A. (2021). Photochemical properties of fluoro-chalcone substituted peripherally tetra Zn(II)Pc and Mg(II)Pc. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 99 (3), 185-196.

Atajanov, R., Khezami, K., Durmuş, M. & Odabaş, Z. (2023). Synthesis, characterization, photophysical, and photochemical properties of novel phthalocyanines containing thymoxy groups as bioactive units. Transition Metal Chemistry, 48, 79–89.

Al-Bayati, F. A. (2008). Synergistic antibacterial activity between Thymus vulgaris and Pimpinella anisum essential oils and methanol extracts. Journal of Ethnopharmacology, 116 (3), 403–406.

Fachini-Queiroz, F. C., Kummer, R., Estevao-Silva, C. F., Carvalho, M. D.d. B., Cunha, J. M., Grespan, R. & Cuman, R. K. N. (2012). Effects of thymol and carvacrol, constituents of Thymus vulgaris L. essential oil, on the inflammatory response. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 1–10.

Giordani, R., Hadef, Y., & Kaloustian, J. (2008). Compositions and antifungal activities of essential oils of some Algerian aromatic plants. Fitoterapia, 79,199–203

Güngördü, S.D., Yildiko, Ü. & Ağirtaş, M.S., (2022). Synthesis, photophysical, photochemical, and DFT properties of a zinc phthalocyanine with 2-(2-isopropyl-5-methylphenoxy)phenoxy peripheral groups. Journal of Coordination Chemistry, 75 (7-8), 1082-1096.

Huma, F., Jaffar, M. & Masud, K.A. (1999). Modified potentiometric method for the estimation of phenol in aqueous systems, Turk. J. Chem., 23, 415– 422.

Linstead, R.P. (1934). Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. J. Chem.Soc., 1016-1017.

Makarov, S.G., Suvorova, O.N., Litwinski, C., Ermilov, E.A., Roeder, B., Tsaryova, O., Duelcks, T. & Woehrle, D. (2007). Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines. Eur. J. Inorg. Chem., 4,546–552.

Moser, F.H. & Thomas, A.L. (1983). The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida.

Yılmaz, İ. (1992). Sübstitüe Ftalosiyaninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Wei, H., Chunyu M., Chuanhui C., Shukun Y., Zhaoqi, F., Xiguang, D. & Guotong, D. (2008). Synthesis and Electrochemical Characterization of β-Tetra-(2-isopropyl-5-methylphenoxylphthalocyaninato)titanium(IV) Oxide. Russian Journal of Electrochemistry, 44, 1366–1372.