

Periferal fosforlu ve naftalenli gruplar içeren porfirazinler

Ergün GONCA*, Ahmet GÜL

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

Özet

Magnezyum butanolat varlığında 1,2-bis(1-naftilmetiltiyo)maleonitril'in (1) siklotetramerizasyonu ile periferik pozisyonlardan bağlanmış sekiz adet naftilmetil grubu içeren süstitüe mavimsiyil renkli magnezyum porfirazin (2) sentez edilmiştir. Trifluoroasetik asitle muamele edilerek metalsiz türevine (3) geçilmiş ve bu ürünün çeşitli metal tuzlarıyla reaksiyona sokulmasıyla metal porfirazinler (4-6) elde edilmiştir ($M^{+2} = Cu^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}$). Bu çalışmanın ana hedefini oluşturan trifenilfosfin süstitüe porfirazinler elde etmek için önce trifenilfosfinin metakrilik asit ve hidrobromik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan (2-karboksi-1-metiletil)trifenilfosfonyum bromür'ün (9), oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinatomagnezyum'un (8) -OH grupları ile esterleştirme reaksiyonu yapılmıştır. Yeni bileşikler FT-IR, EPR, 1H ve ^{31}P NMR, UV-görünür bölge spektrumlarıyla ve elementel analizle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin, naftalen, EPR, trifenilfosfin, fosfonyum.

Porphyrazines with peripheral phosphorous and naphthalene groups

Abstract

Peripherally functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties; also maintain some additional features superior to the values met in related materials. The transition metal ion in the inner core offers new ways to induce, modify and control molecular properties. The starting point for a novel porphyrazine structure with eight naphthyl units bound to the periphery through flexible methylthio-chains is 1,2-bis(1-naphthylmethylthio)maleonitrile (1) which was obtained from disodium salt of dithiomaleonitrile and 1-(chloromethyl)naphthalene. By the template effect of magnesium, blue-green colored magnesium porphyrazinate (2) substituted with eight naphthylmethyl groups on the peripheral positions has been synthesized by cyclotetramerization of 1 in the presence of magnesium butanolate. The metal-free derivative (3) was obtained by its treatment with trifluoroacetic acid and further reaction of this product with copper(II) acetate, zinc(II) acetate and cobalt(II) acetate led to the metal porphyrazinates (4-6) ($M^{+2} = Cu^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}$). In order to obtain triphenylphosphine substituted porphyrazines which is the main goal of this study, (2-carboxy-1-methylethyl) triphenylphosphonium bromide (9) is obtained by the reaction of triphenylphosphine and methacrylic acid with hydrobromic acid. Then, the -OH groups of octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium (8) are reacted with 9 for esterification. The novel compounds were characterized by FT-IR, EPR, 1H NMR, ^{31}P NMR, UV-Vis spectral techniques and elemental analysis.

Keywords: Porphyrazine, naphthalene, EPR, triphenylphosphine, phosphonium.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ergün GONCA. egonca@fatih.edu.tr; Tel: (212) 889 08 10 dahili: 2073.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Periferal fosforlu ve naftalenli gruplar içeren porfirazinler' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.10.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 22.10.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Porfirinler ve bazı analogları, görünür ışığı kimyasal enerjiye çeviren klorofildeki ilginç doğal sensörlerdir. Son yıllarda bu konularda ftalosiyanın üzerinde yapılan çalışmalar, kanser tedavisinde fotodinamik terapi amacıyla kullanılmasında önem arz etmektedir. Fotokimyasal olarak, suda çözünmüş metaloftalosiyeninler aktif uygulama alanları bulmuştur. Pozitif yüklü ftalosiyeninler kanserin foto dinamik terapisinde, fotosensör özelliği ile genelde kullanılan hematoporfirinlerden daha yüksek fotodinamik aktivite gösterirler (Rosenthal, 1991).

Ftalosiyeninlerin ve porfirazinlerin benzer yapısal özelliklerine rağmen, porfirazinler ftalosiyeninlere göre daha az çalışılmış yapılardır. Periferik konumda süstitüe porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikler gösterme potansiyeline sahiptir. Merkezdeki geçiş metali, moleküler özelliklerin kontrol edilmesinde ve geliştirilmesinde yapıya yeni işlevler kazandırır. Metaloporfirazinlerin ftalosiyenin ve naftalosiyenin türevleriyle karşılaştırılabilir optik sınırlayıcı etki gösterdiği isbat edilmiştir (Van Nostrum ve Nolte, 1996, Pullen vd., 1999, Khelevina vd., 2000). Hoffman ve grubu oktakis(alkiltiyo)porfirazin türevlerini sentezleyerek, katı hal etkileşimlerinde S verici atomlarının önemli bir rol oynadığını tesbit etmiş ve elde edilen çok sayıda türevlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ftalosiyeninlerle karşılaştırmışlardır (Schramm ve Hoffman, 1980).

Tetrapirel türevlerinin merkezinde yer alabilen metal iyonu sayısının 70'e ulaşması yanında, porfirazin türevleri genelde periferik konumlarındaki farklı süstitüentlerle (alkil-, aril-, eter-, sülfanil-, amino-, kuaternize amino-grupları, vb.) değişik özellikler kazanır (McKeown, 1998, Stuzhin vd., 1998, Anderson vd., 1999). Bu süstitüentler ürüne farklı solvent ortamlarında çözünürlük, alkali veya geçiş metal iyonu ile etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler getirir.

Bu çalışmada iki farklı porfirazin yapısı sentez edil-mesi amaçlanmıştır. Birinci hedef madde, metiltiyo köprüleri üzerinden periferik konumda 8 adet naftil birimi içeren yeni bir porfirazin sentezlemektir. Porfirazin bünyesinde sekiz adet

naftilmetil içeren ilk ürün olan Mg-porfirazin elde edildikten sonra, metalsiz türevine geçilmiş ve bu ürünün çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla metalo-porfirazinler elde edilmiştir. İkinci hedef madde ise, periferik fosforlu gruplar içeren porfirazinler sentezlemektir. Porfirazin çekirdeğine periferik konumda bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyeninlerinkine göre daha rahat hazırlanabilmekte ve daha etkin halde kalabilmektedirler. Bu sebepten dolayı, bu çalışmada düşünülen yapıyı sentezlemek için birinci kademede olarak porfirazin çekirdeğinin etrafında 8 adet hidroksietiltiyo grupları oluşturularak, bunlar üzerinden hedeflenen yapıya ulaşılması düşünülmüştür. Bu şekilde aynı molekül bünyesinde bir yandan elektronca zengin porfirazin grupları bulunurken, diğer yandan trifenilfosfonyum grupları ile çok değişik fonksiyonel özellikler kazandırılması hedeflenmiştir. Bu şekilde kuaterner amonyum birimleri içeren porfirazinlerle iyi bir karşılaştırma imkanı doğacaktır. Bu ürünlerin her birinin ayrı ayrı karakteri-zasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, EPR, ¹H ve ³¹P NMR spektrumları ile yapılmıştır.

Deneyisel 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 ve ³¹P NMR spektrumu Varian Unity Inova-500 MHz spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. EPR ölçümleri Bruker X-Band ci-hazı ile yapılmıştır.

1,2-bis(1-naftilmetiltiyo)maleonitril (1) sentezi

2.65g (15 mmol) 1-(klorometil)naftalen ile 1.12g (6 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu 50mL metanol içerisinde azot altında 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon sonunda süzüntü alınarak metanol uçurulur. Oluşan yağimsı kısım, kloroform ile muamele edilir. NaCl'ler dekante edilerek ayrılır. Kloroform fazındaki madde yaklaşık 100mL, %15'lik Na₂SO₄ ile yıkanır. Sonunda susuz Na₂SO₄ üze-

rinden kurutulup, kloroform uçurulur. Yağimsı maddeye n-hekzan ilave edilir. Geri soğutucu altında kaynatılarak 1-(klorometil)naftalen'in fazlası n-hekzan fazına alınır. Ürün diklormetanda ve kloroform-da çok iyi çözünmektedir (Şekil 1)(C₂₆H₁₈N₂S₂: 422.56 g/mol). Verim 1.90 g (%75). FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3055 (H-Ar), 2930-2852 (CH₂), 2212 (C≡N), 1520, 1214, 1162, 1042, 782 cm^{-1} ; ¹H NMR (d-kloroform 250 MHz): 7.92-7.79 (m, 3H, Ar-H), 7.56-7.35 (m, 4H, Ar-H), 4.67 (s, 2H, S-CH₂). UV-Vis. (CHCl₃) $\lambda_{\max}/(\text{nm})$: 285.

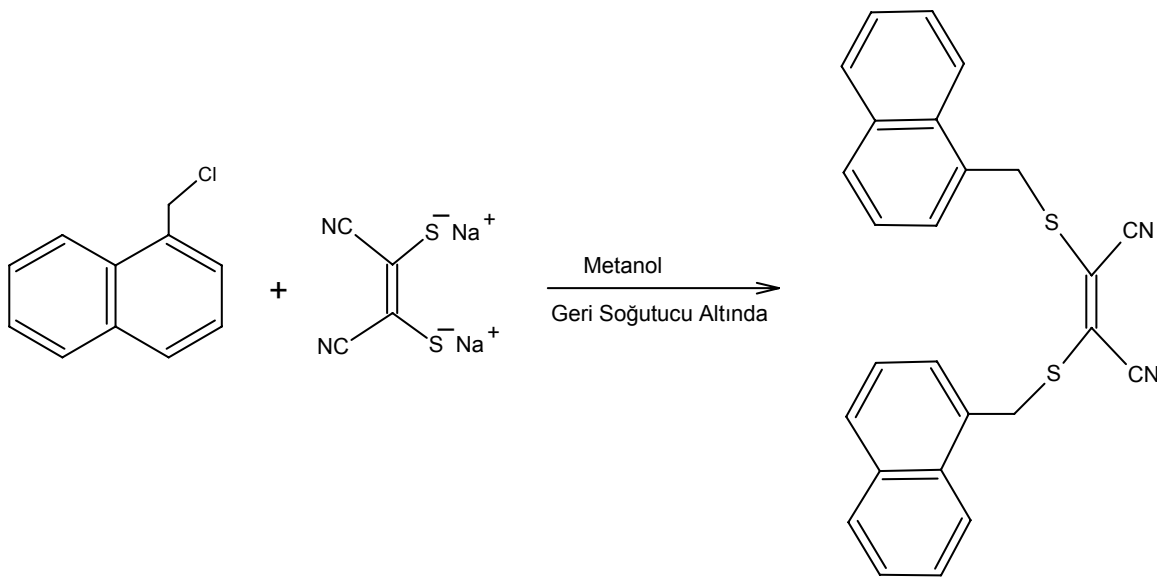
2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo) porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Mg(II) (2) sentezi

6 mg (0.25 mmol) Mg ve bir I₂ kristali 15 mL n-butanolda 8 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Mg çözünür ve magnezyum butilat oluşur. Magnezyum butilat çözeltisine 211 mg (0.5 mmol) 1,2-bis(1-naftilmetiltiyo)maleonitril azot altında ilave edilir ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemine devam edilir. Mavi-yeşil renkli madde oluşur. Süzülüp, çöken kısım alınır. Etanol ve saf su ile yıkanır. Kalıntı kloroform fazına alınır ve süzülür. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kuru-tulup, uçurulur. Sonuçta koyu mavi-yeşil renkli ürün, sabit faz olarak silikajel kullanmak suretiyle kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılır (1/50 metanol/

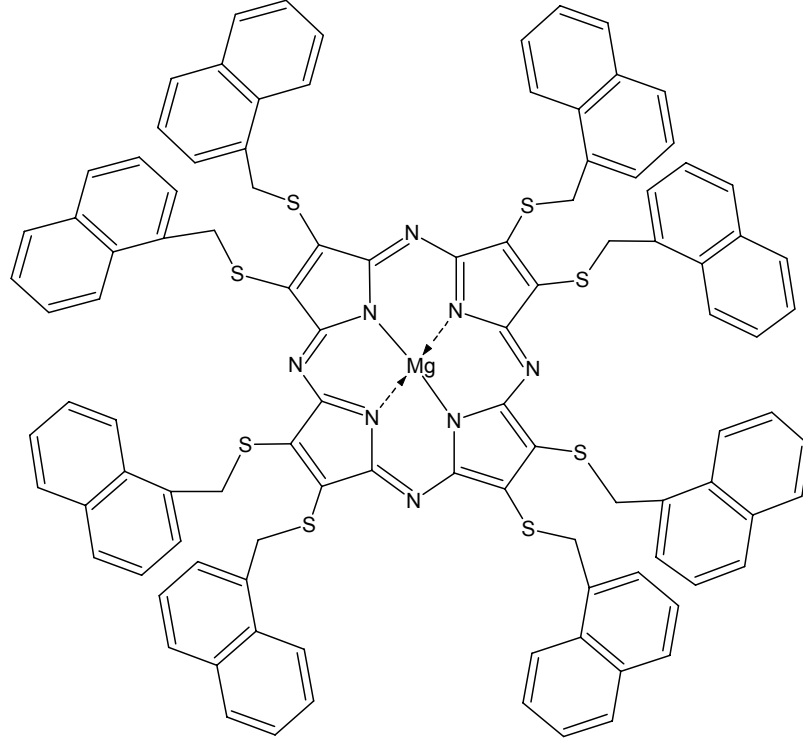
kloroform) (Şekil 2) (C₁₀₄H₇₂N₈S₈Mg: 1714.55 g/mol). Verim 150 mg (%70).Ürün kloroformda çok iyi, diklormetan, aseton ve toluende az çözünmekte, n-hekzanda ise çözünmemektedir. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3055 (H-Ar), 2927-2850 (CH₂), 1526, 1210, 1161, 1035, 782 cm^{-1} . ¹H NMR (d-kloroform 250 MHz): 8.11-7.37 (m, 7H, Ar-H), 5.40 (br s, CH₂-S).

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo) H²¹, H²³ porfirazin N²¹ N²² N²³ N²⁴] (3) sentezi

171 mg (0.1 mmol) Mg porfirazin (2) bileşiği 3 mL trifluoroasetik asit içerisinde oda sıcaklığında 3 saat süreyle karıştırılarak çözülür. Daha sonra buzlu suyun üzerine damla damla ilave edilir. %25'lik NH₃ çözeltisi ile nötralleştirilerek çöktürülür ve süzülür. Kloroform fazına alınıp bol su ile yıkanır. Susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve kloroform uçurulur. Mor renkli metalsiz porfirazin türevi, kolon kromatografisi (silikajel) ile saflaştırılır(1/30 metanol/kloroform) (C₁₀₄H₇₄N₈S₈: 1692.26 g/mol). Verim 110 mg (%65). Ürün kloroformda iyi çözünmekte, n-hekzanda ise çözünmemektedir. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3326 (N-H), 3055 (H-Ar), 2923-2855 (CH₂), 1522, 1212, 1168, 1044, 782 cm^{-1} . ¹H NMR (d-kloroform 250 MHz): 7.65-6.91 (m, 7H, Ar-H), 5.41 (br s, 2H, CH₂-S), -2.21 (br s, 2H, NH).



Şekil 1. 1,2-bis(1-naftilmetiltiyo)maleonitril (1)



Şekil 2. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Mg(II) (2)

Metaloporfirazinler için genel prosedür (4-6)

169 mg (0.1 mmol) **3**'ün 10 mL kloroformdaki karışımına, [Cu(OAc)₂] (181.6 mg, 1 mmol), Zn(OAc)₂ (183.4 mg, 1 mmol) veya Co(OAc)₂ (177 mg, 1 mmol) 15 mL etanoldeki çözeltisi azot altında ilave edilir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş Cu(OAc)₂, Zn(OAc)₂ veya Co(OAc)₂ tuzundan oluşan çökelti süzülür. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır ve kloroform uçurulur. Az miktarda kloroformda çözülüp, soğuk n-hekzan üzerine damla damla damlatılarak çöktürülür. Katı olarak elde edilen ürün, kolon kromatografisi (sili-kajel) ile saflaştırılır.

(1/50 metanol/kloroform). Sonuçta mavi renkli, oktakis(1-naftilmetiltiyo)metaloporfirazin elde edilir. Ürünler kloroformda iyi çözünmekte, n-hekzanda ise çözünmemektedir.

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Cu(II) (4)

Verim: 58 mg (%33). FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3055 (H-Ar), 2925-2854 (CH₂), 1522, 1213, 1162, 1039, 782 cm^{-1} .

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Zn(II) (5)

Verim: 67 mg (%38). FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3055 (H-Ar), 2922-2853 (CH₂), 1528, 1211, 1161, 1035, 782 cm^{-1} . ¹H NMR (d-kloroform 250 MHz): 8.29-7.35 (m, 7H, Ar-H), 4.72 (s, 2H, CH₂-S).

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftilmetiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Co(II) (6)

Verim: 75 mg (%43). FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3055 (H-Ar), 2932-2855 (CH₂), 1521, 1219, 1168, 1033, 782 cm^{-1} .

1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (7) sentezi

5.58g (30 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 250 mL mutlak alkolde çözülür ve 7.5g (4.26 mL, 60 mmol) 2-bromoetanol azot altında ilave edilir. Oda sıcaklığında 3 gün tutulan reaksiyon karışımı süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Yağimsı kalıntı t-butil metil eter ile defalarca muamele edilir ve t-butil metil eter uçurulur. Yağimsı ürün bir müddet kendi haline bırakıldığında katılaşıp ve soğuk dietiler ile çal-

kalanıp süzülüründe beyaz iğne kristaller elde edilir ($C_8H_{10}N_2S_2O_2$: 230.31 g/mol). Verim 4.84 g (%70) (E.N.:63°C).

[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] magnezyum(II) (8) sentezi

0.360 g (15 mmol) Mg 20 mL n-butil alkolde 8 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulur. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi de yapılır. Renk gri bulanık hale gelip magnezyum butilat oluşumu tamamlanınca N₂ altında 5.3g (23 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk, açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 16 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez sıcakta süzülür. Kalıntı bol sıcak n-butil alkolle yıkanır (~100 mL). Süzüntüler alınır ve çözücü uçurulur. Balondaki kalıntı 100 mL, %10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile muamele edilir. Bol su ile yıkanır ve kalıntı kurutulur. Metanolde çözülür ve süzülür. Çözücü uçurulur. Elde edilen ürün az miktarda saf etanolde çözülüp, soğuk etere damlatılır. Çöktürülen ürün alınıp kurutulur (Şekil 5) ($C_{32}H_{40}N_8O_8S_8Mg$: 945.55 g/mol). Verim:3.86 g (%71). Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, n-bütül alkol, DMF, DMSO, THF'de oldukça iyi çözünmekte, etil asetat, benzen, n-heptan, n-hekzan, kloroform ve diklorometanda ise çözünmemektedir.

(2-karboksi-1-metiletil)trifenilfosfonyum bromür (9) sentezi

2.62 g (10 mmol) P(Ph)₃, 1.854 g (11 mmol) %48 HBr ve 0.86 g (10 mmol) metakrilik asit 5 mL asetonitril içinde, su banyosunda 30 dakika boyunca karıştırılarak ısıtılır. Dietileter ilave edilerek tuzun çökmesi sağlanır. Çöken tuz süzülerek alınır ($C_{22}H_{22}BrO_2P$: 429.29 g/mol). Verim 3.01g (%70) (E.N.:178°C).

{Oktakis[trifenil-(2-sülfanil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il-porfirazinato magnezyum}-oktabromür (10) sentezi

0.472g (0.5 mmol) **8**, 2.208g (12 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0.086g (0.5 mmol) *p*-toluensülfonikası ve 5.152g (12 mmol) (2-karboksi-1-metiletil)trifenilfosfonyum bromür 30 mL kuru piridin içerisinde, azot altında ve

oda sıcaklığında 72 saat reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyonun sonunda karışım süzülür ve çözücü uçurulur. Kloroform fazına alınan ürün 100 mL, 1 M HCl ile muamele edilir. Daha sonra bol su ile yıkanır. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, çözücü uçurulur. Oluşan disikloheksilüre'den kurtarmak için, ürün soğuk diklorometanda çözülür ve süzülür. Çözücü uçurulur. Daha sonra kalıntı aseton ile yıkanır. Sonuçta koyu mavi renkli ürün elde edilir (Şekil 6). Verim 1.186g (%56). Ürün diklorometan, kloroform, piridin, etanol gibi çözücülerde çok iyi çözünmekte, dietileter, n-hekzan, sikloheksanda ise çözünmemektedir. $C_{208}H_{200}MgBr_8N_8O_{16}P_8S_8$, 4235.76 g/mol için bulunan; %C, 58.92; H, 4.83; N, %2.70; hesaplanan; %: C, 58.98; H, 4.76; N, 2.65. FTIR (KBr), ν_{max}/cm^{-1} : 3055 (Ar-H), 2927-2851 (CH), 1727 and 1250 (COO), 1446 (P-Ar), 1114, 750, 550. UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}/nm : 366, 670. ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7.66-7.58 (15H, m, Ar-H), 3.61 (2H, t, O-CH₂), 3.27 (2H, t, S-CH₂), 3.14 (2H, d, P-CH₂), 2.86 (H, m, CO-CH-), 1.18 (3H, d, CH₃) ppm. ³¹P NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 24.095 (s, P-Ar) ppm.

{Oktakis[trifenil-(2-sülfanil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il-porfirazinato magnezyum}-oktaperklorat (11) sentezi

0.053g (0.0125 mmol) **10**, 8 mL kloroformda çözülür. NaClO₄ ün EtOH'deki doymuş çözeltisi, magnezyumporfirazine damla damla ilave edilir. Çöken kısım dekantasyon yolu ile alınır. Sonuçta koyu mavi renkli ürün elde edilir ($C_{208}H_{200}N_8Cl_8O_{48}P_8S_8Mg$: 4392.120 g/mol). Verim 0.050g (%92). Ürün diklorometan, kloroformda çok iyi çözünmekte, dietileterde ise çözünmemektedir.

EPR ölçümleri

Katı ve çözelti halindeki (**4**, **6**) porfirazin türevlerine ait oda sıcaklığındaki 1.türev X-band EPR spektrumları alınmış ve EPR spektrumları karşılaştırmalı olarak sonuçlar kısmında verilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada sentezlenen birinci madde, metiltiyo köprüleri üzerinden periferik konumda se-

kiz adet 1-naftil birimi içeren yeni bir porfirazin türevidir. 1,2-bis(1-naftilmetiltiyo)maleonitril (**1**), disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 1-(klorometil) naftalen ile metanol içerisinde azot altında 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilmiş ve kloroform fazına alınıp n-hekzan ile saflaştırılarak %75 verimle elde edilmiştir.

1 bileşiğinin magnezyum butilat varlığında n-butanolde reaksiyonu çok hızlı gelişir ve çözelti kısa bir sürede mavi-yeşil renk alır. Reaksiyonun tamamlanması için karışım yine de 12 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulmuştur. Porfirazin bünyesinde sekiz adet naftilmetil içeren ilk ürün olan Mg-porfirazin (**2**) elde edildikten sonra, trifluoroasetik asit gibi kuvvetli bir asitle muamele edilerek metalsiz türevine (**3**) geçilmiştir. Bu ürünün çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla Co, Cu ve Zn (**4-6**) porfirazinler elde edilmiştir. Sentez edilen bütün bu porfirazinlerin genel özelliği, kloroform ve diklormetan gibi çözücülerde oldukça iyi çözünebilmesidir. Bu ürünlerin her birinin ayrı ayrı karakterizasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, ¹H NMR ve EPR spektrumları ile yapılmıştır.

(**2, 4-6**) porfirazin türevlerine ait FT-IR spektrumlarında 2212 cm⁻¹ de ligandın C≡N gerilme titre-şimleri kaybolmuş, alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 2850-3055 cm⁻¹ ve karakteristik süstitüe naftalen piki 782 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu değerler benzeri bileşiklerde görülen değerlerle uyum halindedir (Yenilmez vd., 2004). Metalsiz türevinde N-H gerilme titreşimleri tahmin edildiği gibi 3326 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, bu bileşiklere ait elementel analiz sonuçları uyumludur.

Metalsiz porfirazin türevine ait ¹H NMR spektrumunda porfirazin halkası içerisinde 18-π elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları, beklenildiği gibi TMS'den daha kuvvetli alanda -2.21 ppm'de gözlenmiştir (Pullen vd., 1999, Sesalan vd., 2003, Uslu ve Gül, 2000, Akkuş ve Gül, 2001). Diamanyetik porfirazinlere ait (**2, 3, 5**) ¹H NMR spektrumlarında iki farklı proton gözlenmiştir. Naftil grup-

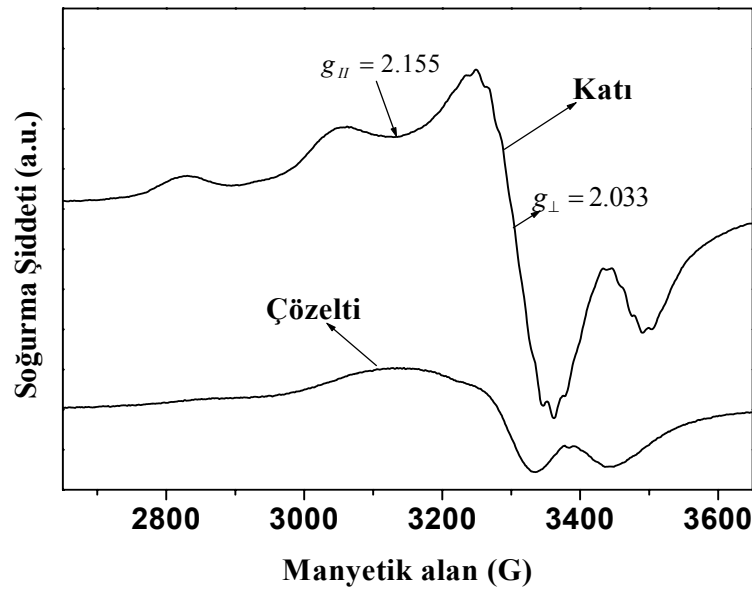
larına ait kimyasal kayma değerleri beklenildiği gibi 7-8 ppm civarında multiplet olarak ve metilen protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de 5.40 (**2**), 5.41 (**3**) ve 4.72 ppm'de (**5**) singlet olarak görülmüştür. 7:2 olan integral değerleri önerilen yapıya uygunluk göstermektedir.

Porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumları, yapıları daha iyi aydınlatmada kullanılmaktadır. Şid-detli Q absorpsiyon bandları verilen sıraya göre Mg, Cu, Zn, Co türevleri için 676, 669, 675 ve 644 nm'de gözlenmiştir. **2** ve **3** yapıları arasında D_{4h}'dan D_{2h}'a simetri değişimi, 643 ve 707 nm'de Q bandının yarılması sonucunu doğurmuştur. (**2, 4-6**) yapılarının B bandında, naftalen π-π* geçişlerine ait 287-289 nm civarında şiddetli bir absorpsiyon piki gözlenmiştir.

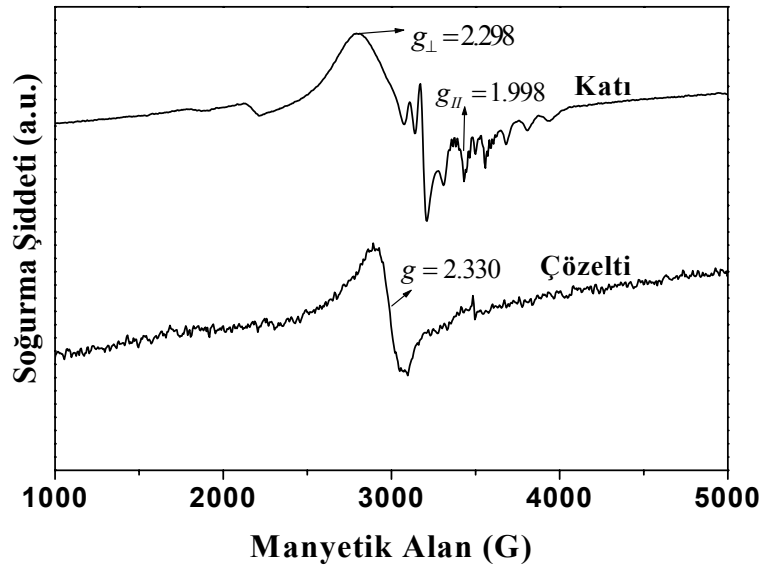
Katı ve çözelti halindeki (**4, 6**) porfirazin türevlerine ait oda sıcaklığındaki 1.türev EPR spektrumları, Şekil 3 ve 4'te gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi 1.sinyaller katı formlarının EPR sinyalleridir ve hiper ince yarılmalara sahip paralel ve dik bölümlerini içermektedirler. Burada g_{||} ve g_⊥ uygulana dc alanın paramanyetik merkezin etrafındaki kristal alanının simetri eksenine paralel (B_{||}) ve dik (B_⊥) konumlarına karşılık gelen etkin g değerleridir. Çok iyi bilindiği gibi istatistiksel ve rastgele yönlendirilmiş tozlar için g_⊥'e karşılık gelen absorpsiyon, g_{||}'e karşılık gelen absorpsiyondan daha şiddetlidir. Bu tip spektrumlar, hiper ince yarılmalara g_{||} > g_⊥ > g_e (g_e= 2.0023) sahip eksenel simetri g faktörlü bir paramanyetik iyon içeren toz örneklerin karakteristik özelliğidir (Davison ve Holm, 1967; Weil vd., 1994). Yani bu sinyali veren paramagnetik merkezin lokal simetrisi eksenel olmalıdır. **4** porfirazin kloroform çözeltisinin EPR spektrumu, toz formundan biraz farklıdır. Çözeltinin EPR spektrumunda hiper ince yarılmalar tam olarak görülemez. Hiper ince yarılmaların azlığının sebebi, yarılma çizgilerinin üst üste binmesi ve çizgi genişliğinin artması olabilir. **6** porfirazin kloroform çözeltisinin EPR spektrumu g_⊥ > g_{||} eksenel simetri karakterini korumaktadır. Bununla birlikte bu spektrumu toz for-

mun spektrumu ile karşılaştırdığımızda, spektrumun paralel ve dik bölümlerinde önemli değişiklikler göze çarpmaktadır. Çok iyi ayrılmış hiper ince pikler üst üste binmekte ve spektrumun her iki bölümünde de görülmemektedir. Ayrıca, spektrumun tamamının çizgi genişliği azalmaktadır. Her iki örneğin EPR spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler yüksek anizotropik g değerine ve eksen simetrisine atfedilebilir. (4, 6) porfirazin örneklerinden elde edilen g değerleri aynı paramanyetik metal merkezlerinin monomerik tetrapirrol türevlerinin g değerlerine oldukça yakındır (Gölcük vd., 2004; Van Nostrum ve Nolte, 1996; Venkatesh vd., 2002; Kadish vd., 2000).

İkinci sentezlenen madde ise, periferel fosforlu gruplar içeren porfirazinlerdir. Porfirazin çekirdeğine bağlı periferel konumda fonksiyonel gruplar ftalosiyanıninkine göre daha rahat hazırlanabilmekte ve daha etkin halde kalabilmektedir. Bu sebepten dolayı, bu yapıyı sentezlemek için birinci kademe olarak porfirazin çekirdeğinin etrafında sekiz adet hidroksietiltiyogrupları oluşturulmuş ve bunlar üzerinden hedeflenen yapıya ulaşılmıştır. Trifenilfosfonyum grupları ile porfirazin türevi, elektronca zengin hale gelmiştir. Bu şekilde kuaterner amonyum birimleri içeren porfirazinlerle iyi bir karşılaştırma imkanı doğmuştur.



Şekil 3. Kati ve çözelti halinde 4 porfirazine ait oda sıcaklığındaki 1.türev X-band EPR spektrumu



Şekil 4. Kati ve çözelti halinde 6 porfirazine ait oda sıcaklığındaki 1.türev X-band EPR spektrumu

Periferal fosforlu ve naftalenli gruplar içeren porfirazinler

1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-bromo- etanol ile mutlak alkol etanol içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık 3 gün süren reaksiyo- nundan elde edilmiş ve soğuk dietileterde re- kristalizasyon sonucu verim %70 olmuştur.

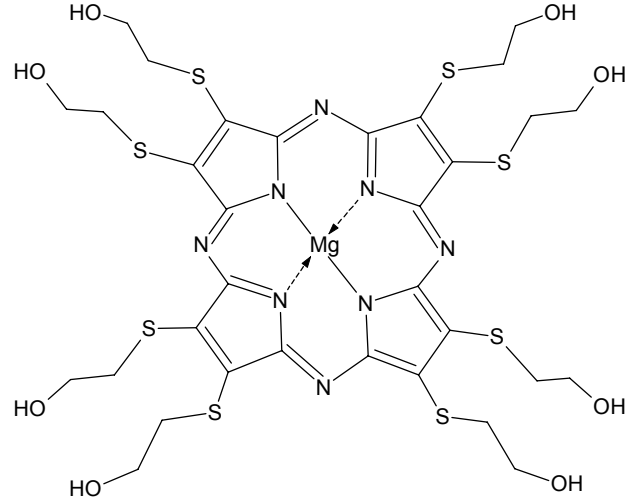
1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiğinin magnezyum butilat varlığında butanol içerisin- deki reaksiyonu çok hızlı gelişir ve çözelti kısa bir sürede koyu mavi renk alır.

Reaksiyonun tamamlanması için karışım yine de geri soğutucu altında 8 saat kaynatılır (Shu ve Shen, 1997, Newkone vd., 1996).

Metanol, etanol, n-propil alkol, n-butil alkol, DMF, DMSO, THF ve piridinde oldukça iyi çözünen **8**'in FT-IR spektrumunda periferal hidroksietiltiyo süstitüentlerine ait titreşimler $\nu(\text{O-H})$ 3320, $\nu(\text{C-H})$ 2930-2820 nm'de ortaya çıkmaktadır. UV-görünür bölge spektrumunda da Q bandı 668 nm'de ve B bandı 368 nm'de çıkmakta olup, alkiltiyo süstitüe porfirazinler için tipik değerlerdedir (Bonosi vd., 1994).

8'den bu çalışmanın ana hedefini oluşturan trifenilfosfin süstitüe porfirazinlere geçmek için önce trifenilfosfinin metakrilik asit ve hidrobromik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan reaktantın (**9**) (Hoffmann, 1961), MgPz'nin -OH grupları ile esterleştirme reaksiyonu düşünül- müştür. Esterleşme basamağı için birçok farklı prosedür kullanılmış olsa da bunların bir çoğu kısmen esterleşmiş porfirazinle neticelenmiştir (Akkuş ve Gül, 2001, Sağlam ve Gül, 2001, Öztürk ve Gül, 2004, Eichhorn vd., 1996). Porfirazin üzerindeki sekiz adet -SCH₂CH₂OH grubunun tamamen esterleşti-rilmesi için, çok etkin su çekici bir bileşik olarak davranan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kul-lanılmıştır (Eichhorn vd., 1996). Oluşan disikloheksilüre'den kurtarmak için, reaksiyon karışımı soğuk diklor- metan ile muamele edilmiş ve süzölmüştür.

Çok iyi kurutulmuş **8**, stokiyometrik olarak gereken miktarın iki buçuk katı (2-karboksi-1- metiletil)trifenilfosfonyum bromür ve ekvalent miktarda DCCI ile katalitik miktarda *p*-toluen



Şekil 5. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2- hidroksietiltiyo)porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] Mg(II) (**8**)

sülfonik asit içeren karışım kuru piridin içerisinde oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldığında bütün -OH gruplarının trifenilfosfin karboksilik este- rine dönüştüğü tesbit edilmiş, kloroform ve di- klormetan fazlarına alınarak ayrılan ürünün iste- nilen bileşik olduğu saptanmış ve %56 verimle elde edilmiştir.

Oluşan ürün okta-katyonik yapıda olmasına rağ- men, sudaki çözünürlüğü oldukça azdır. Ürün diklormetan, kloroform ve piridinde iyi, etanol- de az çözünür. Ürünün katyonik yapıda olduğu- nu kanıtlamak için sodyum perkloratın etanol- deki doymuş çözeltisi, kloroformda çözünmüş olan ürüne damla damla ilave edilmiş ve ürünün çökmesiyle bromürden perklorata iyon değişimi gözlenmiştir. Yeni ürünün FT-IR spektrumunda perklorata ait 550 ve 1100 cm⁻¹ de belirgin pik- ler gözlenmiştir (Gül ve Bekaroğlu, 1983).

Sekiz trifenilfosfin ünitesi ile süstitüe porfira- zinin (**10**) yapısını aydınlatmak, elementel analiz yanında UV-görünür bölge, FT-IR, ¹H ve ³¹P NMR spektrumlarının kullanılması suretiyle mümkün olmuştur.

FT-IR spektrumu bir önceki adımdaki **8** ile karşılaştırıldığında -OH gerilme titreşimlerine tekabül eden 3320 cm⁻¹ deki piklerin kaybol- duğunu, buna karşılık 1727 ve 1250 cm⁻¹ deki

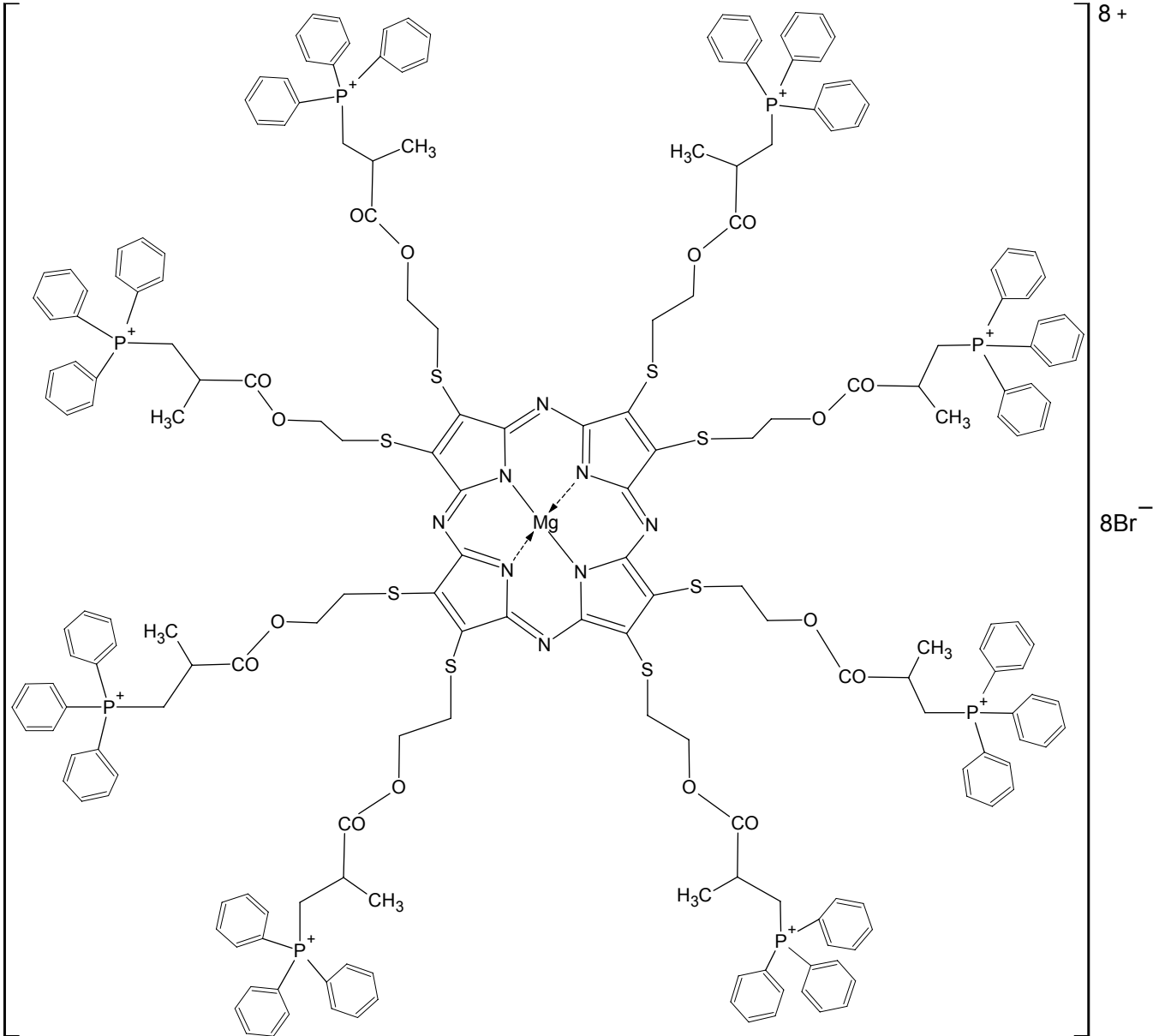
ester C=O pik-lerinin net bir şekilde ortaya çıktığını söyleyebiliriz. Yine 2851-3055 cm^{-1} arasındaki alifatik ve aroma-tik C-H gerilim titreşimlerinin varlığı, 1446 cm^{-1} deki P-Ar piki ve oluşan ürünün kloroform ve di-klormetan gibi çözücülerde çok iyi çözünüyor olması reaksiyon sonucunda esterleşmenin gerçekleştiğinin ilk kanıtıdır.

^1H NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri trifenilfosfonyum gruplarının aromatik protonlarına ait 7.66-7.58 ppm'de multipllet, O-CH₂ ve S-CH₂ gruplarına ait 3.61 ve 3.27 ppm'de iki tane tripllet (Akkuş ve Gül, 2001, Sağlam ve Gül, 2001, Öztürk ve Gül, 2004)

3.14 ppm'de P-CH₂'e ait dublet, 2.86 ppm'de CO-CH-'e ait multipllet ve 1.18 ppm'de CH₃'e ait dublet pik tespit edilmiştir.

CDCl_3 'te alınan ^{31}P NMR (Decouple ^1H) spektrumunda P-Ar gruplarına ait kimyasal kayma değeri, beklenildiği gibi singlet olarak 24.095 ppm'de gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

10 yapısının farklı polaritedeki solventlerdeki (diklormetan, etanol, kloroform ve piridin) UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Farklı solventler kullanılmasına rağmen spektrumda hemen hemen hiçbir fark gözlenmemiştir. Por-



Şekil 6. {Oktakis[trifenil-(2-sülfanil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il-porfirazinatomagnezyum}-oktabromür (**10**)

firazin halkasından beklenildiği gibi UV-görünür bölge spektrumunda biri 366 diğeri de 670 nm'de iki şiddetli pik vardır. Pekçok tetrapirel türevinde Q band absorpsiyonu π - π^* geçişi olmasına rağmen B band absorpsiyonundan daha şiddetlidir (McKeown, 1998, Ahsen vd., 1988, Okur vd., 1990). Bu iki pikteki absorpsiyon değerlerini karşılaştırdığımız zaman birinin daha yüksek olduğunu görürüz.

Bu uyuşmazlığın sebebi, porfirazin halkasının B bandının ve trifenilfosfonyum birimindeki fenil grubunun yaptığı π - π^* geçişleridir. Ürünün UV-görünür bölge spektrumu 8 bileşiğinkinden farklı değildir ve bunun sebebinin de periferal konumlardaki süstitüsyonun, Q ve B band absorpsiyonlarına sebep olan porfirazin merkez halkasındaki elektron yoğunluğunu fazla etkilememesinden kaynaklandığı söylenebilir

Semboller

DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
THF	: Tetrahidrofur

Kaynaklar

- Ahsen, V., Yılmaz, E., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (1988). Synthesis and characterization of crown ether containing phthalocyanines with group IVA elements, *Helvetica Chimica Acta*, **71**, 1616-1621.
- Akkuş, H., Gül, A., (2001). Octakis(ferrocene)substituted porphyrines, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 689-694.
- Anderson, M. E., M. Barrett, A. G., Hoffman, B. M., (1999). Super-charged porphyrines. Synthesis and physical properties of tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **38**, 6143-6151.
- Bonosi, F., Ricciardi, G., Lelj, F., Martini, G., (1994). Monolayers and Langmuir-Blodgett films of a newly synthesized asymmetric tetraazaporphyrin derivative, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 10613-10620.
- Davison, A., Holm, R.H., (1967). Metal complexes derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete, *Inorganic Synthesis*. **10**, 8.

- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D., Stumpe J., (1996). Synthesis and photochemical properties of octacinnamoly-substituted tetraazaporphyrins, *Journal of Chemical Society, Perkin Transition*, **2**, 1801-1810.
- Gölcük, K., Altun, A., Güner, S., Kumru, M., Aktaş, B., (2004). Thermal, vibrational and EPR studies of Cu(II) bromide bis(*p*-methylaniline) and bis(*m*-methylaniline) complexes, *Spectrochimica Acta part A*, **60**, 303-309.
- Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (1983). Synthesis of N,N'-bis[4'-benzo(15-crown-5)] diaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), cobalt(III), palladium(II), platinum(II) and uranyl(VI), *Journal of Chemical Society, Dalton Transition*, 2537-2541.
- Hoffmann, H., (1961). Reaction of triphenylphosphine with olefins, *Chemische Berichte*, **94**, 1331-1336.
- Kadish, K.M., Shao, J., Ou, Z., Comte, C., Gros, C.P., Guillard, R., (2000). Electrochemical and spectroscopic characterization of cobalt and zinc diaza-18-crown-6 porphyrins and of a zinc dioxocyclam porphyrin, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 639-648.
- Kadish, K.M., Smith, K.M. and Guillard G., (2000). *The Porphyrin Handbook*, **2**, 301, Academic Press, San Diego, CA.
- Khelevina, O.G., Chizhova, N.V., Stuzhin, P.A., 2000. Modification of β -positions in porphyrines by substitution reactions, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 555-563.
- Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Luk'yanets, E.A., (1979). Phthalocyanines and related compounds. XVI. Synthesis and electronic absorption spectra of amino-, alkoxy- and alkylthio-substituted porphyrines, *Journal of Organic Chemistry USSR*, **15**, 1076-1082.
- Luk'yanets, E. A., (1992). Phthalocyanines and their analogues in new fields of technology, *Molecular Material*, **1**, 209-216.
- McCleverty, J. A., Meyer, T. J., (2004). *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **9**, Elsevier Pergamon, Amsterdam.
- McKeown, N. B., (1998). *Phthalocyanine Materials*, Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeown, N. B., (1999). Phthalocyanine-containing dendrimers, *Advanced Materials*, **11**, 67-69.
- Morelli, G., Ricciardi, G., (1991). Discotic mesomorphism of the 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(octylthio)tetraazaporphyrin copper(II) complex, *Chemical Physics Letters*, **185**, 468-472.

- Newkone, G.R., Moorefield, C.N., Vögtle F., (1996). *Dendritic molecules concepts, synthesis, perspectives*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- Okur, A. İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N. ve Bekaroğlu, Ö., (1990). Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Organometallic Chemistry*, **20**, 1399-1412.
- Öztürk, R., Gül, A., (2004). Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters*, **45**, 947-949.
- Polat, M., Gül, A., (2000). Synthesis of new porphyrazines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, **45**, 195-199.
- Pullen, A.E., Faulmann, C., Cassoux, P., (1999). Synthesis and investigation of chalcogen atom substituted dinitriles and porphyrazines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 269-276.
- Quici, S., Manfredi, A., Maestri, M., Manet, I., Passaniti, P., Balzani, V., (2000). Synthesis and photophysical properties of polyazacrown ethers with appended naphthyl or antracenyl units, *European Journal of Organic Chemistry*, 2041-2046.
- Ricciardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F., (1996). Crystal structure of high spin (S=5/2) manganese(II)2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinate, *Journal of Chemical Society, Dalton Transition*, 3243-3249.
- Ricciardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj ve Bonosi, F., (1996). Synthesis, structure, magnetic, spectroscopic and electrochemical behaviour of chloro-iron(III) and manganese(III) complexes of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, *Journal of Chemical Society, Dalton Transition*, 2799-2807.
- Ricciardi, G., Bencini, A., Belviso, S., Bavoso, A., Lelj, F., (1998). Formation, crystal structure and coordination chemistry of the [Mn⁺³(oesPz)(SH)][oesPz⁻²=2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinate dianion] complex, *Journal Chemical Society, Dalton Transition*, 1985-1991.
- Rosenthal, (1991). Phthalocyanines photodynamic sensitizers, *Photochemistry Photobiology*, **53**, 853-879.
- Sağlam, Ö., Gül, A., (2001). Porphyrazines with appending eight crown ethers, *Polyhedron*, **20**, 269-275.
- Schramm, C. J., Hoffman, B. M., (1980). Bis(alkylthio)tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **19**, 383-385.
- Sesalan, B. Ş., Koca, A., Gül, A., (2003). Synthesis and electrochemical properties of porphyrazines with annulated 1,4-dithiaheterocycles, *Polyhedron*, **22**, 3083-3090.
- Shu, C.F., Shen, H.M., (1997). Organometallic ferrocenyl dendrimers: Synthesis, characterization and redox properties, *Journal of Material Chemistry*, **7**(1), 47-52.
- Stuzhin, P. A., Bauer, E. M., Ercolani, C., (1998). Tetrakis(thiadiazole) porphyrazine 1. Synthesis and properties of tetrakis(thiadiazole) porphyrazine and its magnesium and copper derivatives, *Inorganic Chemistry*, **37**, 1533-1539.
- Uslu, R.Z., Gül, A., (2000). Porphyrazines with tosylamine functional groups, *C. R. Acad. Sci. Paris, Se'rie IIc, Chimie : Chemistry*, **3**, 643-648.
- Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., (1996). Functional supramolecular materials self-assembly of phthalocyanines and porphyrines, *Chemistry Communication*, 2385-2392.
- Venkatesh, B., Hori, H., Miyazaki, G., Nagatomo, S., Kitagawa, T., Morimoto, H., (2002). Coordination geometry of Cu-porphyrin in Cu(II)-Fe(II) hybrid hemoglobins studied by Q-band EPR and resonance Raman spectroscopies, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **88**, 310-315.
- Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., (1994). *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York.
- Wolf, W., Degener, E., Petersen, S., (1960). Dicyano-dithia-cyclohexen, ein neues heterocyclisches dinitril zur herstellung von phthalocyaninen, *Angewandte Chemie*, **24**, 963-968.
- Yenilmez, H. Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A., (2004). Synthesis and characterisation of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.