

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAKİS(TAÇETER) SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
Yük. Kim. Özgül SAĞLAM
(509952012)**

112214

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Şubat 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2001**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet GÜL
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Makbule KOÇAK (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İ.Ü)
Prof.Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E)

Chithil
Ali İhsan OKUR
Makbule KOÇAK
Bahri ÜLKÜSEVEN
Vefa AHSEN

MAYIS 2001

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde doktora araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU'na;

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her türlü konuda destek olan çok saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Prof.Dr.Ahmet GÜL'e;

Başta Prof.Dr.Makbule KOÇAK olmak üzere Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda i tüm öğretim görevlileri ve Araş.Gör. Rabia Z. USLU, Ayfer KALKAN ve Hatice AKIN'a;

Deneysel kısmın şekillerini bilgisayarda çizen Araş.Gör.Şebnem SESALAN'a;

Manevi desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen arkadaşım Araş.Gör.Gülçin GÜMÜŞ'e;

Soğukkanlılığı, sakinliği, yüreğinden dolup taşan sevgisi ve desteği için biricik eşim Hayati SAĞLAM'a, tez yazım aşamasında gösterdikleri sabır ve anlayıştan dolayı ikinci anne ve babama;

Tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda ve yardımcı olan canım annem-babam ve iki kardeşime;

Hayatıma aniden giriveren yaşama sevincim, on aylık kızım, kar tanem Berfu SAĞLAM'a;

En son olarak da ama asla en az değil, Yrd.Doç.Dr.Filiz MİRZALAR KABAPINAR'a sonsuz kere sonsuz teşekkürler ediyorum.

Mayıs 2001

Özgül SAĞLAM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
KISALTMALAR	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bis(benzo-15-crown-)Türevleri	3
2.2. Taçeter süstitüe ftalosiyaninler, porfirinler ve diğer benzer Yapılar	12
2.2.1. Ftalosiyaninler	12
2.2.2. Porfirinler	15
2.2.3. Diğer Benzer Yapılar	17
2.3. Taçeter Alkali Metal Ekstraksiyon Ölçümleri	19
2.3.1. Ekstraksiyon ölçümleri	20
2.3.2. İyon taşıyıcı özelliğe ait ölçümler	22
2.3.3. Ekstraksiyon Ölçümleri	23
2.3.4. İyon taşıma deneyleri	23
2.4. Porfirazinler	24
2.4.1. Sentezleri	24
2.4.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler	26
2.4.1.2. Metalsiz Porfirazinler	27
2.4.1.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) Porfirazinler	28
2.4.1.4. Vanadyum Porfirazinler	29
2.4.1.5. Demir Porfirazinler	29
2.4.1.6. Mangan Porfirazinler	30
2.4.1.7. Rutenyum ve Osmium Porfirazinler	31
2.4.1.8. Periferel Modifiye porfirazinler	31

2.4.1.9. Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri	33
2.5. Esnek Gruplarla Bağlanmış Taçeter Grupları İçeren Tetrapirel Türevleri	34
2.5.1. Ftalosiyanın Köprülü Tetrakis(benzo-crown eter)ler	34
2.5.2. Porfirin Köprülü Tetrakis(benzocrowneter)ler	37
2.5.3. Diğer Tetrakis(benzocrown-eter)ler	38
2.5.4. Oktakis(benzo-crown-eter)ler	39
2.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	40
3. KULLANILAN MADDE VE CİHAZLAR	41
3.1. Kullanılan Cihazlar	41
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
4. DENEYSEL KISIM	42
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	42
4.1.1. 4' Asetil benzo-15-crown-5 sentezi	42
4.1.2. 4'-Bromoasetil - benzo-15-crown-5	42
4.1.3. Bis crown eter sentezi	43
4.1.4. 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen sentezi	44
4.1.5. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (II) sentezi	45
4.1.6. 4'-Karboksibenzo-15-Crown-5 sentezi	46
4.1.7. { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } Magnezyum (II) sentezi: MgPZ	46
4.1.8. { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] 21H 23H porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } sentezi : H ₂ PZ	47
4.1.9. {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } Cobalt (II) sentezi : CoPZ	48
4.1.10. {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } Çinko(II) sentezi : ZnPZ	50
4.1.11. { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } Bakır(II) sentezi : CuPZ	50
4.2. Alkali Metal Ekstraksiyon Deneyleri	51
4.3. Alkali Metal İyonlarının Taçeterlerle Etkileşimleri	51
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	53
KAYNAKLAR	60
EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Diketo grubu içeren bis(benzotaçeter)-1.....	3
Şekil 2.2	Diketo grubu içeren bis(benzotaçeter)-2.....	4
Şekil 2.3	Trans-stilben bistaçeter.....	5
Şekil 2.4	Ester köprülü bistaçeterler.....	5
Şekil 2.5	Bistaçeterler.....	6
Şekil 2.6	Bis amid köprülü bis(taçeter).....	7
Şekil 2.7	m-metilen köprülü bistaçeter BCE ₁₂	7
Şekil 2.8	Eteral köprüler içeren bis(taçeter)ler.....	8
Şekil 2.9	Asimetrik köprü içeren bis(taçeter).....	9
Şekil 2.10	İki farklı taç eter ünitesi içeren bis(taçeter).....	10
Şekil 2.11	Alanin köprülü bis taçeter.....	11
Şekil 2.12	Doymuş diamid köprülü bis(taçeter)ler.....	11
Şekil 2.13	Taçeter sübstitüe ftalosiyanınlar-1.....	13
Şekil 2.14	Taçeter sübstitüe ftalosiyanınlar-2.....	15
Şekil 2.15	18-crown-6 köprülü bisftalosiyanın.....	15
Şekil 2.16	Porfirin molekülü.....	16
Şekil 2.17	Tetraaza anulen türevleri a ve b.....	17
Şekil 2.18	İki taçeter halkasına sahip salen türü ligand.....	18
Şekil 2.19	Azo kenetlenmesi yapmış di(tri)topik ligandlar.....	19
Şekil 2.20	a=Taçeter-Pd kompleksi, b=klor köprülü dipalladyum kompleksi.....	19
Şekil 2.21	Metalsiz porfirazin eldesi.....	25
Şekil 2.22	Star porfirazin.....	25
Şekil 2.23	Periferal modifiye porfirazin.....	26
Şekil 2.24	Ftalosiyanın köprülü tetrakis(benzo-15-crown-5).....	35
Şekil 2.25	Ftalosiyanın köprülü tetrakis(15-crown-5).....	35
Şekil 2.26	NiPc'nin absorbsiyon spektrumundaki değişiklikler.....	36
Şekil 2.27	Tetrakis (benzotaçeter) porfirinler.....	37
Şekil 2.28	Siklofan ve kavidant köprülü tetrakisbenzotaçeterler.....	38
Şekil 2.29	Ftalosiyanın köprülü oktakis (benzo-crown-eter).....	39
Şekil 4.1	4'-Asetil benzo-15-crown-5 sentezi.....	42
Şekil 4.2	4'-Bromoasetil benzo-15-crown-5 sentezi.....	43
Şekil 4.3	Biscrowner Sentezi.....	43
Şekil 4.4	1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen sentezi.....	44
Şekil 4.5	Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazin.....	45
Şekil 4.6	4'-Karboksibenzo-15-crown-5 sentezi.....	46
Şekil 4.7	Benzo-15-crown-5 sübstitüe porfirazin (MgPZ).....	47
Şekil 4.8	Metalsiz Porfirazin H ₂ PZ.....	48
Şekil 4.9	Metal Porfirazin türevleri (M= Co, Zn, Cu).....	49
Şekil 4.10	MgPZ için NaSCN ilavesiyle Q bandı absorbsiyonundaki değişim.....	51
Şekil 4.11	MgPZ için KSCN ilavesiyle Q bandı absorbsiyonundaki değişim.....	52

Şekil 5.1	Bistaçeter.....	54
Şekil 5.2	Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum, M=Mg.....	55
Şekil 5.3	H ₂ PZ.....	57
Şekil 5.4	MgPZ, CoPZ, ZnPZ, CuPZ (M=Mg, Co, Zn, Cu).....	58
Şekil A.1	(1) Bileşiğinin IR spektrumu.....	67
Şekil A.2	(1) Bileşiğinin NMR spektrumu.....	68
Şekil A.3	(2) Bileşiğinin IR spektrumu.....	69
Şekil A.4	(2) Bileşiğinin NMR spektrumu.....	70
Şekil A.5	(3) Bileşiğinin IR spektrumu.....	71
Şekil A.6	(3) Bileşiğinin UV spektrumu.....	72
Şekil A.7	(4) Bileşiğinin IR spektrumu.....	73
Şekil A.8	(4) Bileşiğinin UV spektrumu.....	74
Şekil A.9	(4) Bileşiğinin NMR spektrumu.....	75
Şekil A.10	(5) Bileşiğinin IR spektrumu.....	76
Şekil A.11	(5) Bileşiğinin UV spektrumu.....	77
Şekil A.12	(5) Bileşiğinin NMR spektrumu.....	78
Şekil A.13	(6) Bileşiğinin IR spektrumu.....	79
Şekil A.14	(6) Bileşiğinin UV spektrumu.....	80
Şekil A.15	(7) Bileşiğinin IR spektrumu.....	81
Şekil A.16	(7) Bileşiğinin UV spektrumu.....	82
Şekil A.17	(7) Bileşiğinin NMR spektrumu.....	83
Şekil A.18	(8) Bileşiğinin IR spektrumu.....	84
Şekil A.19	(8) Bileşiğinin UV spektrumu.....	85

KISALTMALAR

PZ	: Porfirazin
Pc	: Ftalosiyanin
Pr	: Porfirin
CE	: Taçeter
BCE	: Benzotaçeter
TBCE	: Tetra-benzotaçeter
MgPZ	: Magnezyum porfirazin
H ₂ PZ	: Metalsiz Porfirazin
CoPZ	: Kobalt Porfirazin
ZnPZ	: Çinko Porfirazin
CuPZ	: Bakır Porfirazin
DCCI	: Disiklohegzilkarbodiimid
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
IR	: Infra-red
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
UV-vis	: Ultraviyole-visible
PVC	: Polivinilklorür
FTIR	: Fourier Transform Infrared

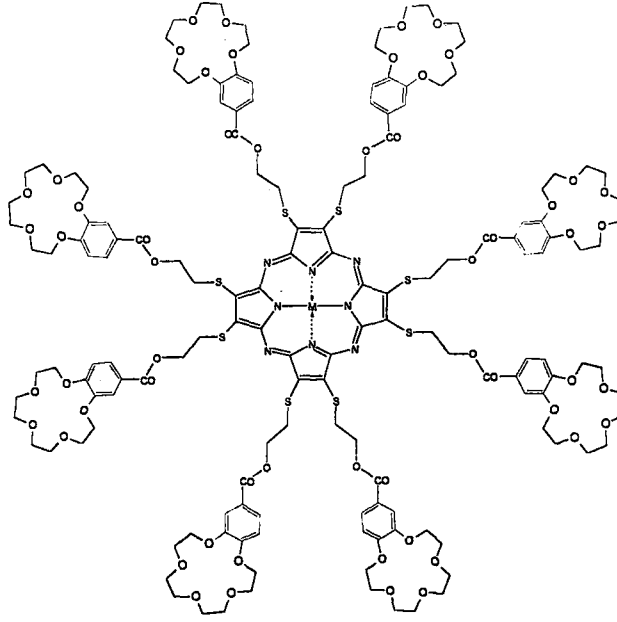
OKTAKİS (TAÇETER) SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

ÖZET

Tetrapirel türevleri arasında porfirazinler yüksek yararlılıkları ve kullanım alanlarının fazlalığı nedeniyle moleküler kimyada hak ettiği yeri almayı başarmıştır. Taçeter gruplarının ftalosiyanin ve porfirinler gibi tetrapirel türevlerine bağlanması metal iyonları için potansiyel sensörler ve supramoleküler kimyada yapı taşı teşkil edecek cazip reaksiyon ürünlerinin meydana gelmesini sağlamıştır. Bu bağlamda taçeter sübstitüe metalloftalosiyaninler ve "iyono-elektronik" etkiye sahip double-decker Lu(III) türevlerinde iyon kanalları oluşumundan bahsedebiliriz. Taçeter grupları ftalosiyanin veya porfirazin çekirdeğine bağlandığı zaman zengin bir kendi kendine düzenlenme yeteneği ile karşı karşıya kaldığı kanıtlanmıştır. Makrosiklik sübstitüentler ftalosiyanin çekirdeğine periferik konumda esnek köprüler halinde bağlandığında molekül içi ya da moleküller arası etkileşimler oluşturma eğilimi sübstitüentin sayısı ve pozisyonuna bağlıdır.

Önceki çalışmalarda periferik konumda makrosiklik sübstitüentler eklenerek ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Son zamanlarda ise yeni fonksiyonel gruplar içeren porfirazin türevlerinin sentezine yönelinmiştir. Bizim çalışmamızda ise porfirazin çekirdeğine periferik konumda esnek zincirlerle sekiz taçeter ünitesine sahip sübstitüentler eklenerek yeni porfirazinler elde edilmiştir. Taçeter gruplarının alkali metal katyonları ile kolayca etkileşime girmesinden faydalanılarak planar konumdaki porfirazin çekirdeğine göre taçeter gruplarının ne şekilde yönlendiği belirlenmiştir.

Öncelikle, bromoasetilbenzo-15-crown-5 ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel gruplar tasarlandı. Daha önce Wörhle ve arkadaşları tarafından 3-bromopropanol ve daha yüksek homologları ile denenen yöntem, çalışmamızda ilk defa 2-bromoetanol ile gerçekleştirilmiştir. 1,2-disiyano-1,2-bis (hidroksietiltiyo)etilen, ditiyomaleonitrilin disodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin Mg^{2+} propanolat varlığında halka oluşturma reaksiyonu sonucu oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinatomagnezyum bileşiğini vermiştir. Bu bileşik metanol, etanol, n-propanol, DMF, DMSO, THF gibi bilinen bazı solventler içerisinde çözünmektedir. Taçeter gruplarının bağlanabilmesi açısından porfirazindeki hidroksietil grupları beraberinde bir çok olasılığı da getirir.



Şema 1 Oktakis(taçeter)süstitüe porfirazin ($M = 2H, Co, Cu, Zn, Mg$)

Oktakis(taçeter) süstitüe porfirazinato magnezyum(MgPZ) bileşiginden yola çıkılarak oda sıcaklığında trifloroasetik asit ile muamele edilmek suretiyle metalsiz türevine geçilmiştir. Daha sonra $Co(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$ ve $Zn(OAc)_2$ kullanılarak Co, Cu ve Zn türevleri elde edilmiştir (şema 1). Bu türevler kloroform, diklormetan ve asetonda çözünmektedirler. Elde edilen yeni bileşikler IR, 1H NMR ve UV-VIS spektral teknikleri ve elemental analizler sonucunda karakterize edilebilmişlerdir. Biscrowneter ve 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen'in $C\equiv N$ gerilme titreşimleri sırasıyla 2220 ve 2210 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen'in oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazin'e dönüşmesi sonrasında bu karakteristik band kaybolmuştur. Taçeter grupları içeren porfirazin bileşiğindeki Ar-O-C ve C-O-C gerilme titreşimleri tipik olarak 1260 ve 1125 cm^{-1} 'de kuvvetli absorpsiyonlar şeklinde kendini göstermiştir. Metalsiz porfirazinin iç boşluğundaki NH gerilme titreşimleri ise 3280 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Diamanyetik porfirazinler MgPZ, H_2PZ ve $ZnPZ$ 'in (şema 1) 1H NMR spektrumunda taç eter grupları (3.6-3.51 ppm), CO-O-CH₂ (4.5 ppm) ve S-CH₂ (4.87 ppm) olmak üzere tipik kimyasal kaymalar tespit edilmiştir. Metalsiz porfirazin'in (H_2PZ) iç boşluğundaki -NH protonlarına D₂O ile döteryum değişimi uygulandığında planar molekülün 18 π elektron sisteminin bir sonucu olarak -2.5 ppm'de geniş bir kimyasal kayma gözlenmiştir. Metalsiz porfirazinin kloroformdaki çözeltisinde Q bandı 645 ve 707 nm'lerde yarıma gösterir. Metalli porfirazinler 669, 647, 664 ve 671 nm'de tek bir Q bandı göstermektedirler.

Alkali metal tuzlarının arttırılarak ilavesi sonucunda Mg-porfirazinin Q bandı maksimumunda değişiklikler meydana gelmiştir. Na^+ veya K^+ iyonlarının küçük artışlarla ilavesi önemsizlenecek derecede küçük düşüşler meydana getirmiştir. Bu düşüş MgPZ'nin kloroformdaki çözeltisine küçük porsiyonlar halinde alkol ilave edilerek elde edilen şahit çözeltiye de gözlenmiştir. Ftalosiyanın ve porfirazinlerde, çözelti içerisindeki monomerik ünitelerin agregasyona (dimer, trimer

vs) uğradığının bir ölçüsü de Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasıdır. Normal şartlarda bir omuz şeklinde çıkan bu geçiş agregasyon arttıkça şiddetlenir.

Ftalosiyaninlerle taçeter grupları doğrudan birbirine kaynaşmış halde bulunduğu yeterince büyük yarıçaplı alkali metal ilavesi intramoleküler sandviç formasyonu oluşmasını sağlayarak agregasyonu arttırmaktadır. Bu da Q bandı maksimumunun şiddetindeki düşüş ile kendini belli eder. Çalışmamızda Na^+ ve K^+ 'nın taçeter grupları ile etkileşimi ters bir etki yaparak Q bandı şiddetinde bir artış meydana getirmiştir. Moleküllü sandviç oluşumu sürdükçe monomerik ünitelerin konsantrasyonu artar. Bu da alkali metal kompleksleşmesinin arttığını gösterir. Maksimuma M^+/madde oranı 4 civarında iken ulaşılmaktadır ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ya da K^+). Bu aynı molekülün komşu taçeter ünitelerinin arasına birer sodyum veya potasyum iyonunun yerleştiği katılma bileşiği oluşumuna karşı gelir. Bunun sonucunda porfirazin gruplarında agregasyon azalmaktadır.

MgPZ'in alkali metal bağlama kapasitesi ise alkali metal iyonlarının sulu fazdan kloroform fazına ekstrakte edilmesi yoluyla tespit edilmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ pikrat tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin 359 nm'deki absorbansı MgPZ'in kloroform çözeltisi ile çalkalanması sonrasında düştüğü tespit edilmiştir. Aynı işlem şahit çözelti ile de tekrar edilmiştir. Ekstraksiyon yüzdeleri %0 (Li^+), %3.12 (Na^+), %12.42 (K^+) ve %7.54 (Rb^+) olarak hesaplanmıştır.

Çalışmamızda planar konumdaki porfirazin çekirdeğine periferik konumda sekiz adet benzo-15-crown-5 ünitesi esnek köprülerle bağlanmıştır. Tipik bir örnek olarak MgPZ seçilerek taçeter ünitelerinin yeterince büyük çaptaki alkali metal iyonları ile etkileşimi sonucu moleküller arasından çok molekül içi bir kompleksleşme sonucunda porfirazin gruplarında agregasyonu azaltan 15-crown makrosiklik bileşikler ile sandviç tipi katılma bileşikler oluşturduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda çalışmamızda porfirazin çekirdeğinin sentetik yollarla bir çok fonksiyonel grupla birleştirilebilmesinin de mümkün olduğu gösterilmiştir.

OKTAKIS (CROWNETHER) SUBSTITUTED PORPHYRAZIN

SUMMARY

Among the tetrapyrrol compounds, porphyrazines have been receiving more frequent attention recently, mainly due to the utility of these species in molecular materials. It has been already shown that incorporation of crown ethers to other tetrapyrrol derivatives, namely phthalocyanines and porphyrins, result with products attractive as potential sensors for metal ions and as building blocks in supramolecular assemblies. In this context we might cite the formation of ion channels in the ordered systems made up of crown ether substituted metallophthalocyanines and the " iono-electronic" effect accomplished through double-decker Lu(III) derivatives. It has been clearly proven that when crown ether groups are integral parts of phthalocyanine or porphyrazine core, a rich self-organizing ability have been encountered. When macrocyclic substituents are appended to the periphery of phthalocyanine core through flexible bridges, the tendency to form either inter- or intra-molecular interaction depends on the number and the position of the substituents.

Earlier our aim has been to enhance the physical and chemical properties of phthalocyanines by the addition of macrocyclic substituents on the periphery. Recently, our efforts have been essentially focused on preparation of porphyrazine derivatives with new functionalities. In the present paper we report novel porphyrazines with eight crown ethereal substituents appending to the periphery through flexible chains. Easy interaction of the crown ether groups with alkali cations has been used to evaluate the direction of crown ethereal units with respect to porphyrazine inner core.

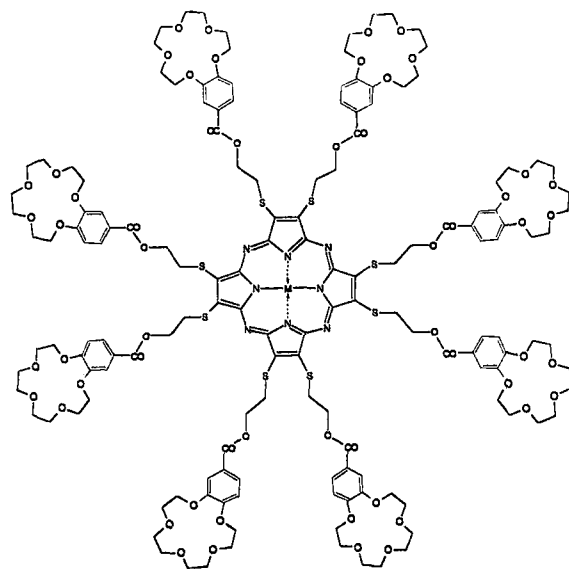
As a usual method for preparation of substituted porphyrazines, a new derivative with crown ether moieties requires an unsaturated 1,2-dicyano reactant carrying this component from the beginning. Our aim has been to prepare maleonitrile with two crown ether substituents. For this purpose, we prefer to start with α -bromoacetyl-benzo-15-crown-5 which resulted with 1,2-bis[(acetyl benzo-15-crown-5)-yl thio]maleonitrile (biscrowneter). However, all efforts to convert this unsaturated 1,2-dinitrile into porphyrazine failed in this step and no dark-blue colored cyclotetramerization product could be observed. Since synthesis of porphyrazines from macrocyclic maleonitrile derivatives where the unsaturated group is an integral part of macroring has been reported, the steric hinderance encountered in the present case should be the consequence of appending bulky crown ether groups on biscrownether.

To overcome this difficulty, we need to design a new porphyrazine with functional groups capable of reacting with bromoacetyl benzo-15-crown-5. The functional group might be a hydroxyalkyl-moiety which has been reported for the first time by Wöhrle et al with $n=3,6,8$ or 11 and then by us $n=2$. The published preparation of higher hydroxyalkyl derivative of 1,2-dicyano-1,2-bis-(ω -hydroxyalkylthio)ethylene in the first was adapted for 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene from disodium salt of dithiomaleonitrile and bromoethanol in the latter. Further cyclization of 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene in refluxing Mg^{+2} propoxide gave octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium which was soluble in number of common organic solvents including methanol, ethanol, n-propanol, DMF, DMSO, THF.

The hydroxyethyl-substituents on the porphyrazine core bring out vast number of possibilities for binding with crown ethers. We have tried etherification with bromoacetyl benzo-15-crown-5 in alkaline conditions and esterification with carboxychloride derivative of benzo-15-crown-5 in anhydrous solvents. However, the reaction products in both cases were only partially etherified or esterified as depicted from 1H NMR and elemental analysis results. In order to bind all of the hydroxyethyl substituents of porphyrazine octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium, esterification with carboxylic acid derivative of benzo-15-crown-5 in the presence of excess dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) as dehydrating agent was carried out as exemplified in case of unsaturated carboxylic acid and ferrocenecarboxylic acid. Although, the reaction gave essentially totally esterified products, partially esterified ones were eliminated by column chromatography.

Octakis(crown ether) substituted porphyrazinato-magnesium (MgPZ) was demetallated by treatment with trifluoroacetic acid at room temperature to give the metal-free derivative H_2PZ which was further metallated with anhydrous salts $Co(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$ or $Zn(OAc)_2$ to give the corresponding metallo-porphyrazines CoPZ, CuPZ and ZnPZ (scheme 1). A common property of all these crown ether substituted porphyrazines is the ease of solubility in chloroform, dichloromethane and acetone.

The new compounds were characterized by IR, NMR and UV-VIS spectral techniques and elemental analysis. In the IR spectra of dinitrile compounds biscrownether and 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene, $C \equiv N$ stretching vibrations appeared at 2220 and 2210 cm^{-1} , respectively. After conversion of 1,2-dicyano-1,2-bis(2-hydroxyethylthio)ethylene into octakis(2-hydroxyethylthio)porphyrazinatomagnesium, this characteristic band disappeared. In the case of porphyrazines with crown etheral substituents, Ar-O-C and C-O-C stretching vibrations came out typically around 1260 and 1125 cm^{-1} as strong absorptions. $C=O$ vibration of the ester group appeared around 1720 cm^{-1} . In addition, for metal-free porphyrazine, NH stretching vibrations of the inner core were observed at 3280 cm^{-1} .



Scheme 1 Octakis(crown ether)substituted porphyrazines (M= 2H, Co, Cu, Zn, Mg)

^1H NMR spectra of diamagnetic porphyrazines MgPZ, H_2PZ and ZnPZ (scheme 1) show the typical chemical shifts for protons of crown ether groups (4.11-3.45 ppm), CO-O- CH_2 (4.5 ppm) and S- CH_2 (4.87 ppm). Inner core -NH protons of metal-free porphyrazine appear as a deuterium exchangeable broad chemical shift around -2.5 ppm as a consequence of the 18 π electron systems of the planar molecule.

Electronic spectra of the crown ether substituted porphyrazines are especially useful to differentiate the metal-free derivative from the metallo derivative and also to evaluate the intermolecular behavior of these compounds in solution. Typical spectrum of metal-free porphyrazine in chloroform showed the splitted Q bands at 645 and 707 nm while metallo-porphyrazines gave an intense single band at 669, 647, 664 and 671 nm for the corresponding compounds MgPZ, CoPZ, CuPZ, ZnPZ respectively.

The changes occurring in the Q absorption maximum of magnesium porphyrinate MgPZ by the portion wise gradual addition of alkali metal salt is remarkable. Here the concentration of MgPZ was 10^{-5} M and each of the alkali metal salt 10^{-3} M; the reason for this difference was to lead neglectable changes by dilution after addition of metal salt to porphyrazine solution. Addition of small increments of Na^+ or K^+ raises the absorption maxima. The affect of Li^+ , on the other hand, is to lower this maximum slightly comparable with the blank test carried only by addition of only similar portion of ethanol to MgPZ solution in chloroform. In phthalocyanines and porphyrazines, it is known that the intense absorption in the lower energy side of Q band is a measure of the monomeric units in solution while aggregated species (dimer, trimer, etc.) lead to a shoulder in the shorter wavelenghts. In the case of phthalocyanines with fused crown ether groups, it has been reported that addition of alkali metal of sufficiently big radius enhances aggregation as a result of intermolecular sandwich formation observed by the decrease in the intensity of the Q band maximum.

In the present work, interaction of Na^+ or K^+ ion with the crown ether groups of MgPZ brings just the opposite effect and increases the Q absorption maximum. This means that alkali metal complexation is increasing the concentration of monomeric units by formation of intramolecular sandwich formation. The maximum has been reached when M^+/MgPZ ratio is about 4 when M^+ is Na^+ or K^+ . This corresponds to an adduct formation between the neighboring crown ether moieties of the same molecule and a potassium or sodium ion. If we accept that these adducts will lie perpendicular to the plane of porphyrazine, then aggregation of porphyrazine groups will be minimised.

The alkali metal binding ability of MgPZ with eight crown ether moieties was also estimated by solvent extraction of alkali ions from aqueous phase to chloroform. Picrate salts of Li^+ , Na^+ , K^+ and Rb^+ 7×10^{-5} M were prepared and the decrease in absorbance at 359 nm before and after treatment with chloroform solution of MgPZ (8.75×10^{-6} M) was measured. Here the ratio of [alkali metal picrate]/[porphyrazine] was taken to be 8:1 while each molecule was containing eight crown ether units. A parallel test with blank solution was also carried out. The percentage extraction values were estimated to be 0 %, 3.12 %, 12.42 % and 7.54 % for Li^+ , Na^+ , K^+ and Rb^+ ions.

In the present work we have accomplished to prepare new molecules in which planar porphyrazine cores have been peripherally substituted with eight benzo-15-crown-5 moieties through flexible bridges. It has been also demonstrated on the MgPZ as typical example that the interaction of these crown ethers with alkali metal ions of sufficiently big diameter to form sandwich type adducts with 15-crown-macrocycle diminishes aggregation of planar molecules by intramolecular complexation rather than intermolecular one. We should also mention the general applicability of the synthetic procedure outlined here as a practical method to combine the versatility of porphyrazine core with many functional groups.

1. GİRİŞ

Tetrapiol türevleri olarak tanımlayabileceğimiz porfirazinler yaklaşık 60 yıldır kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla organik çözücülerde çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferel süstitüentlerinde yapılacak değışikliklerle de arttırılabilmektedir. Porfirazinler yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla elektrik, optik, manyetik özellikler açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklara sahiptirler. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir.

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275°C'de 10 dak. reaksiyona sokup %92 verimle Mg- porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Porfirazinler ve türevleri tetrapiol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılar olarak, türevlerinin bazıları hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin fonksiyonel kısımlarını oluşturdıklarından tabiatla fotosentez, hücreleri oksijenle besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirmek suretiyle insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır.

Porfirazin ve türevlerine nazaran özellikle ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda lazer teknolojisinde boyar madde olarak, elektrokromik ve elektrofotografik malzeme olarak, katalizör olarak virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde kullanılmaktadır. Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş oksitlenmeleridir. Bunun için de çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gerekir.

Porfirazin ve ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici katalizör olmalarıdır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört meso atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasıdır. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

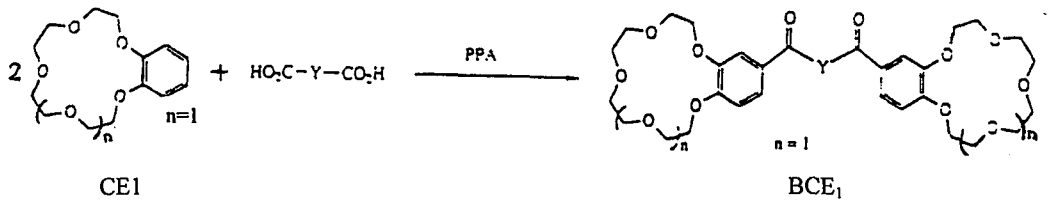


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bis(benzo-15-crown-5)Türevleri :

Bis(benzo-15-crown-5) türevleri simetrik ya da asimetrik konumda iki aynı benzo-15-crown-5 birimi içeren bistaçeterlerdir. Bis(benzo-15-crown-5) türevleri, keton, alkol, alken, alkin, polimetilen, ester, ketoester, amid, schiff bazı, diamin, eter köprülü bileşiklerden, asimetrik köprüler içeren bileşiklerden ve benzen halkalarında sübstitüentler içeren bileşiklerden sentez edilmişlerdir. Bu bölümde bu sentezlerden örnekler yer almaktadır.

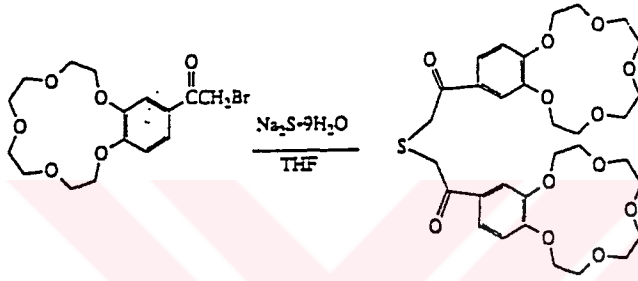
CE1 ile uygun dikarboksilik asitlerin etkileşimi sonucunda sentezlenen diketo grubu içeren bis(benzo-15-crown-5) türevleri BCE₁ şekil 2.1'de gösterilmiştir [1]. Benzo-15-crown-5 CE1, CE2'yi oluşturmak üzere aşırı miktarda glutarik asit ile reaksiyona sokulmuş daha sonra aşırı miktarda CE1 ile diketo grubu içeren bistaçeter BCE₁ yapısını oluşturmak üzere reaksiyona sokulmuştur. Bu yöntem, simetrik ve asimetrik bis(benzo-crown-eter)lerin hazırlanması için kullanılabilir.



Şekil 2.1 Diketo grubu içeren bis(benzotaçeter)-1

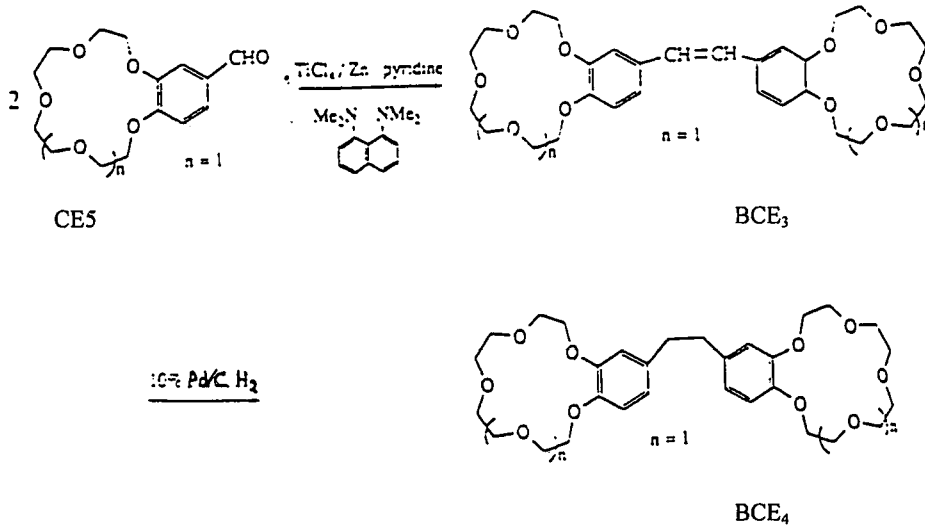
Wu ve çalışma arkadaşları diketo grubu içeren bis(benzotaçeter)lerin hazırlanmasında 4'-(α -bromoalkanoil) benzo-15-crown-5 (CE3 ve CE4) maddelerini başlangıç maddeleri olarak seçmişlerdir (şekil 2.2) [2]. Bistaçeter BCE₂ bromo asetil

benzotaçeter (CE3) ile Na_2S 'ün etkileşimi sonucu sentez edilmiştir (şekil 2.2) [2]. Söz konusu bis(taç eter)ler ile alkali metal pikratları arasındaki kompleksleşme optik spektroskopi ile incelenmiştir. Sonuçlar bütün bu bis(taçeter)lerin K^+ , Rb^+ ve Cs^+ katyonları ile sandviç yapılı kompleksler oluşturdıklarını göstermiştir [3]. Bistaçeter ve alkali katyonların kompleksleşme kabiliyetleri sırasıyla; alkol köprülü > alkan köprülü > keton köprülü bistaçeterler ve $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ şeklindedir. Alkan ve keton köprülü ve uzun karbon zincirine sahip bistaçeterler K^+ seçimli elektrotlar için nötral taşıyıcı olarak kabul edilirler.

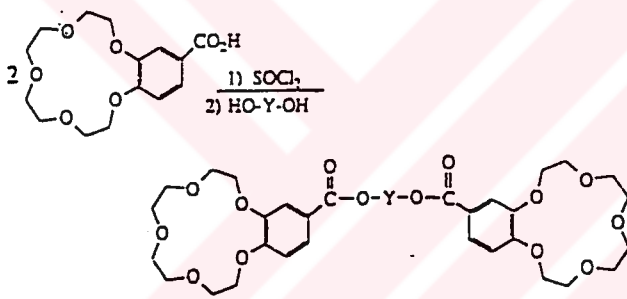


Şekil 2.2 Diketo grubu içeren bis(benzotaçeter)-2

Ti^+ ve K^+ iyon seçici elektrotlar ile bistaçeter içeren PVC membranları kaplanmıştır, iyon seçici elektrotların seçicilik katsayıları belirlenmiştir [4]. Zn ve TiCl_4 varlığında, proton süngerisi olarak N,N,N',N'-tetrametil-1,8-diamino naftalen kullanılarak formil-substitüetaçeter CE5'in indirgen kenetlenmesi sonucu trans-stilben bistaçeter BCE₃ elde edilir (şekil 2.3) [5]. Trans-bistaçeter 57'nin UV ışığa maruz bırakılması sonucu trans- ve cis- izomerleri içeren bir karışım ele geçer. Bu karışımın % 85'i cis-, % 13'ü ise trans- izomeridir. İzomerik karışımın tekrar kristallendirilmesi ile cis- izomer ele geçer. Saf cis- izomer tekrar UV ortamında bırakılırsa yine başlangıç reaksiyonundan elde edilen izomerik karışım ele geçer. Bu bileşiğin derişik asetik asit içerisinde aktif kömür/Pd katalizörlüğünde hidrojenlenmesi bistaçeter BCE₄ 'ü oluşturur. Sözü edilen bistaçeterlerin metal katyonları ile kompleksleşme özellikleri de araştırılmıştır [5].



Şekil 2.3 Trans-stilben bistaçeter



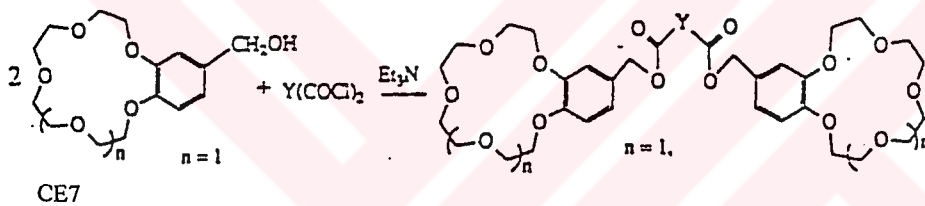
Şekil 2.4 Ester köprülü bistaçeterler Y=(CH₂)₂=BCE₅, Y=(CH₂)₃=BCE₆, Y=(CH₂)₄=BCE₇

Ester köprülü bis(benzo-15-crown-5) türevleri BCE₅₋₇ Smid ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [6]. 4'-karboksibenzocrown CE₆ sülfürlorür eşliğinde ilgili açılklorür türevine çevrilmiştir. Elde edilen açılklorür uygun diol ve glikoller kullanılarak ester köprülü bistaçeterler BCE₅₋₇ (şekil 2.4) elde edilmiştir. Bu bistaçeterlerin THF içerisinde pikrat tuzları ile olan kompleksleşme reaksiyonları, özellikle iki taçeter ünitesinin birbirine bağlanması, uzunluk ve yapıları incelenmiştir [6,7]. Bu bileşikler K⁺ ve NH₄⁺ katyonları ile sandviç türü kompleksler oluşturmuşlardır. BCE₅₋₇ bileşikleri arasında beş metilen grubu ile kompleksleşen bistaçeter BCE₆'nın en yüksek kararlılığı gösterdiği belirlenmiştir. CH₂ gruplarından birinin oksijen atomu ile yer değiştirilmesi (BCE₇) asosiasyon sabitinde beş kat bir artış meydana getirmiştir.

Bistaçeterler BCE₈₋₁₀, 4'-(hidroksimetil)benzo-15-crown-5 CE7'nin uygun dikarboksidiklorür ile reaksiyonundan elde edilmiştir (şekil 2.5) [8].

Nötral taşıyıcı özellikteki bistaçeter BCE₈₋₁₀ bileşiklerinin kullanıldığı potasyum seçici PVC membran elektrotlar hazırlanmış ve tek değerlikli iyonlara karşı olan seçicilik katsayıları ölçülmüştür. Bistaçeter BCE₉'un K⁺ katyonunu seçme katsayısının Na⁺ ve diğer iyonlara, diğer monotaçeterlere ve valinomisine kıyasla çok daha yüksek olduğu bulunmuştur [9].

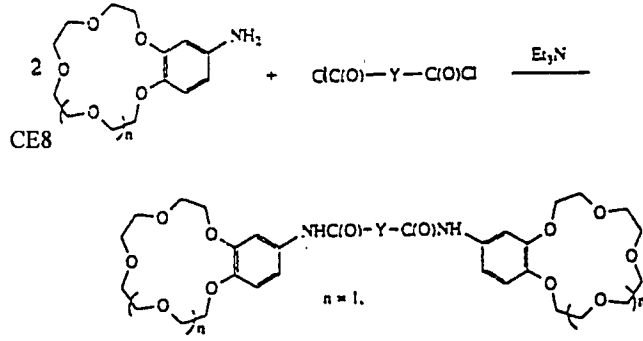
Bistaçeter BCE₈₋₁₀ bileşikleri kullanılarak TI⁺ iyon seçici membran elektrotlar da hazırlanmıştır [10]. Söz konusu elektrotların çeşitli alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı gösterdiği seçicilik katsayılarının yüksek olduğu bulunmuştur. Bu elektrotların elektrot özellikleri de mükemmeldir. Bistaçeter BCE₉ iki taçeter ünitesi



Şekil 2.5 Bistaçeterler Y=(CH₂)₃=BCE₈, Y=(CH₂)₅=BCE₉, Y=(CH₂)₇=BCE₁₀

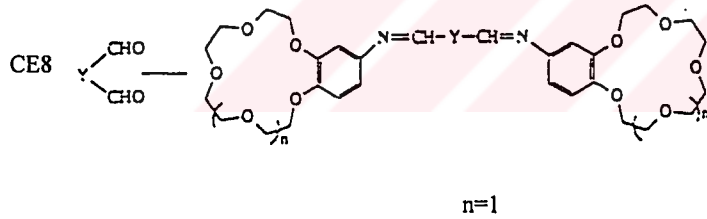
arasında beş adet metilen grubu içerdiğinden mükemmel PVC membran-seçici elektrot özelliklerine sahiptir. Bileşik bakır kaplı potasyum seçici elektrot [11] ile uranil iyon seçici PVC matriks membran elektrot hazırlanmasında da kullanılmıştır [12]. Bistaçeter BCE₉ bileşiği kullanılarak hazırlanan potasyum seçici elektrot idrar ya da serumda K⁺ tespiti için kullanılmaktadır [13-14]. Bistaçeter BCE₉ içeren sıvı membranın FTIR ve ekstraksiyon özellikleri de araştırılmıştır [15-16].

Bis amid köprülü bis(taçeter) BCE₁₁ 2 mol 4'-amino benzo-15-crown-5 CE8'in trietilamin varlığında uygun dikarboksil diklorür ile reaksiyonundan sentezlenmiştir (şekil 2.6) [17]. Bisamid köprülü bistaçeterlerin büyük bir bölümü yüksek erime noktasına sahip olan katı bileşiklerdir. Bistaçeter BCE₁₁ kullanılarak hazırlanan potasyum-seçici membran elektrodun özellikleri araştırılmıştır [8].



Şekil 2.6 Bis amid köprülü bis(taşeter) $\text{Y} = (\text{CH}_2)_3 = \text{BCE}_{11}$

Bistaşeter BCE_{11} 'in su-kloroform sisteminde alkali, toprak alkali, gümüş ve talyum pikratlara karşı göstermiş olduğu seçicilik araştırılmıştır [17, 18-20]. Mono taşeterlere kıyasla bistaşeter BCE_{11} metal pikratlara karşı daha yüksek seçicilik özelliği göstermektedir. Bileşiğin özellikle Rb^+ , Ba^{2+} ve Tl^+ iyonları için etkin seçici madde olduğu saptanmıştır.

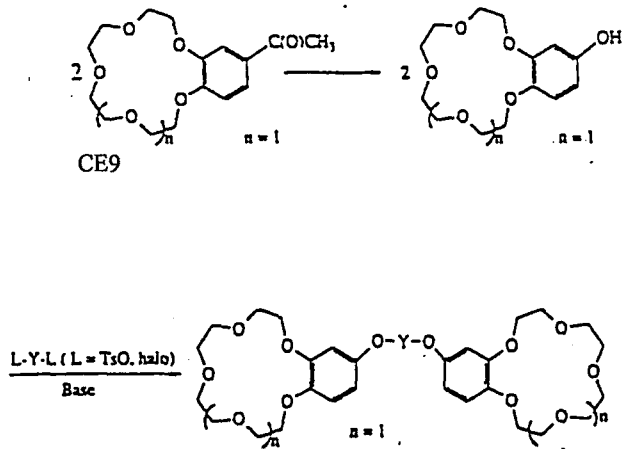


Şekil 2.7 m-metilen köprülü bistaşeter BCE_{12}

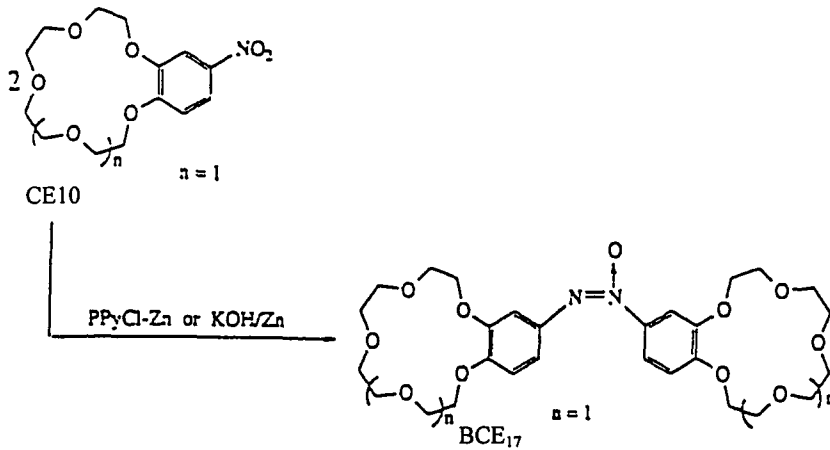
Aminobenzo-15-crown-5 CE8'in dialdehit ile kondenzasyonu kendisine karşı gelen schiff bazı içeren bistaşeter BCE_{12} 'yi vermiştir (şekil 2.7) [4]. İletkenlik ölçümleri bistaşeter BCE_{12} bileşiğinin K^+ , Rb^+ ve Cs^+ tetrafenil boratlarla taşeter ünitesi/kasyon oranı 2:1 olan sandviç tipi kompleksler oluştururken Na^+ kasyonu için bu oranın 1:1 olduğu saptanmıştır. Sağlam m-metilen köprüsü içeren bistaşeter BCE_{12} 'nin K^+ ve Rb^+ pikrat komplekslerinin kristal yapıları araştırılmıştır [21]. Deney sonuçları K^+ ve Rb^+ kasyonları ile oluşturulan intermoleküler sandviç tipi komplekslerde taşeter ünitesi/kasyon oranının 4:2 olduğunu göstermiştir.

Diamin köprülü bistaçeterler kendilerine karşı gelen Schiff bazı köprülü bistaçeterlerin NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu elde edilirler. Schiff bazı köprülü bistaçeterler ve diamin köprülü bistaçeterler'in alkali metal pikratlarını ekstraksiyonu incelendiğinde amin köprülü bistaçeterlerin Schiff bazı köprülülere oranla daha yüksek dağılım oranlarına ve ekstraksiyon denge sabitlerine sahip oldukları bulunmuştur. Triazin köprülü bistaçeterler ile yapılan alkali metal pikrat ekstraksiyon çalışmaları triazin halkasında lipofilik substitüentler içeren bistaçeterlerin ekstraksiyon kabiliyetlerinin daha yüksek olduğunu göstermiştir.

4'-asetil-benzo-15-crown-5 bileşiğinin önce Bayer-Villiger oksidasyonuna tabi tutulması ve sonra hidrolizi sonucu 4'-hidroksi-benzo-crown-eter CE9 (şekil 2.8) bileşiği meydana gelmektedir. Wada ve arkadaşları [22] CE9 bileşiğini sırasıyla dietilenglikolditosilat, trietilenglikolditosilat, tetraetilenglikol diklorür, pentaetilenglikol ditosilat ve 1,6-dibromohegzan bileşikleriyle reaksiyona sokmak sureti ile eteral köprüler içeren BCE_{13-16} bileşiklerini sentezlediler. BCE_{15} 'in sentezinde diklorür kullanıldığında verim oldukça düşük iken ditosilat ya da dibromür kullanıldığında verimin yüksek olduğu görülmüştür. Bis taçeter BCE_{13-16} bileşiklerinin alkali metal pikratlarından en çok K^+ iyonlarına karşı seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, söz konusu bileşiklerin K^+ iyonu ile intramoleküler 2:1 (sandviç) taçeter- K^+ kompleksi oluşturduğu da belirlenmiştir [22, 23].



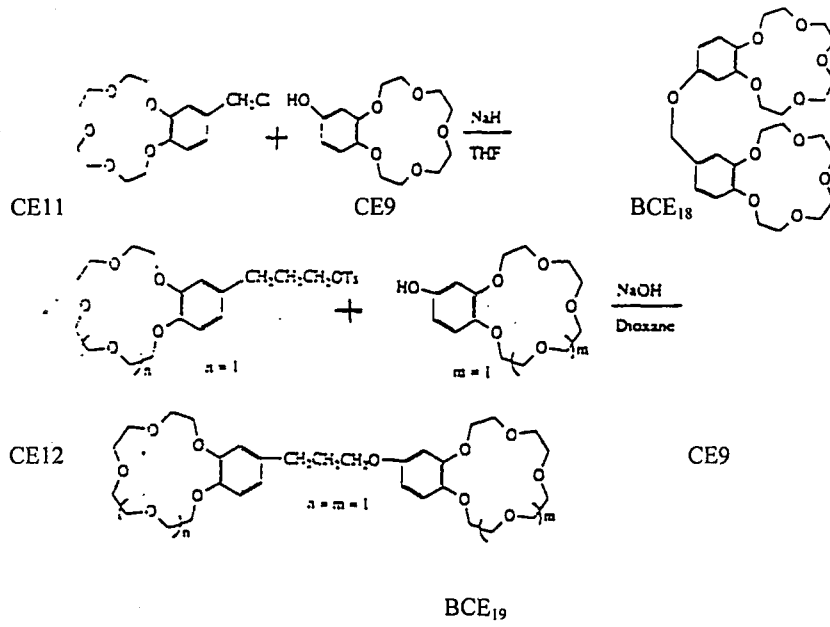
Şekil 2.8 Eteral köprüler içeren bis(taçeter)ler $\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4 = \text{BCE}_{13}$,
 $\text{Y} = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2 = \text{BCE}_{14}$, $\text{Y} = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2 = \text{BCE}_{15}$, $\text{Y} = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CH}_2 = \text{BCE}_{16}$



Şekil 2.9 Asimetrik köprü içeren bis(taçeter)

Asimetrik köprüler içeren bis(benzo-15-crown-5) türevleri de sentezi gerçekleştirilen bistaçeterler arasındadır. 4'-Nitro-benzo-15-crown-5 CE10'un Zn katalizörlüğünde poli(pridinometilstirenklorür) (PPyCl) ile indirgenmesi sonucu azoksibis(benzo-crown) BCE₁₇ (şekil 2.9) elde edilmiştir [24]. CE8 KOH-Zn katalizörü ile indirgenmiş ve yine BCE₁₇ elde edilmiştir [25]. BCE₁₇'nin fotoizomerizasyon, termal izomerizasyon, spektral ve ekstraksiyon özellikleri araştırılmıştır [24]. Bistaçeter BCE₁₇ kullanılarak K⁺ iyon seçici PVC membran elektrod hazırlanmıştır. Bu elektrot piyasada bulunan valinomisinli K⁺ seçici elektrottan daha yüksek seçiciliğe sahiptir [25]. Klorometil sübstitüe benzo-taçeter CE11'in kuvvetli bazik ortamda hidroksi sübstitüe benzo-taçeter CE9 ile reaksiyonundan bistaçeter BCE₁₈ (şekil 2.10) elde edilmiştir [26]. Bu metot iki farklı taçeter ünitesi içeren bis-taçeterlerin eldesi için de kullanılabilir.

4'-(3-hidroksipropil)-benzo-15-crown-5'in ve benzo-18-crown-6 türevinin tosillenme reaksiyonu ile sırasıyla 4'-[3-(tosiloksi)propil]benzo-15-crown-5 CE12 ve 4'-[3-(tosiloksi)propil] benzo-18-crown-6 CE13 elde edilmiştir. CE13'ün bazik ortamda 4'-hidroksi benzo-15-crown-5 CE9 ile reaksiyonu sonucu bis(benzo-15-crown-5) BCE₁₉ ele geçmiştir [27]. Asimetrik köprülülük ve iki farklı ya da aynı taçeter üniteleri içeren diğer bis(benzotaçeter)ler de yine bu metodla elde edilmiştir. Kısa zincir köprüye sahip olan bistaçeter BCE₁₈ bileşiği K⁺ ile intramoleküler sandviç kompleksi oluştururken Rb⁺, Sc⁺ ve Tl⁺ iyonları ile bu türden bir kompleks oluşturmamaktadır.

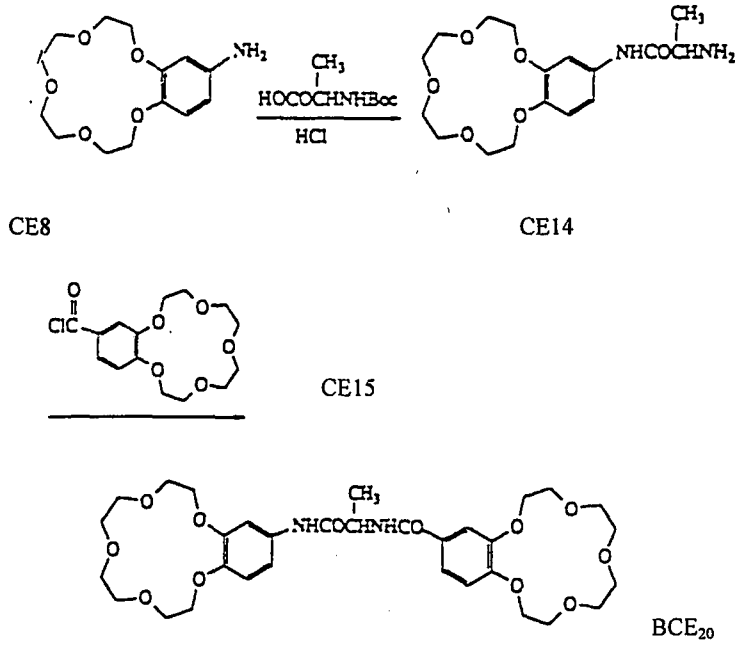


Şekil 2.10 İki farklı taç eter ünitesi içeren bis(taçeter)

BCE₁₉'un alkali pikratlarda metal katyonlara karşı gösterdiği seçicilik $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ şeklindedir [27].

Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, alanin köprülü bistaçeter BCE₂₀'nin sentezi bu türden bileşiklerin hazırlanışına örnek teşkil eder [28]. 4'-amino benzo-15-crown-5 CE8'in önce Boc ile korunmuş alanin sonra da susuz HCl-dioksan-CHCl₃ varlığında N-deproteksiyon reaksiyonu ile alanin süstitüe benzotaçeter CE14 elde edilmiştir. Oluşan CE14'ün 4'-(klorokarbonil)-benzo-15-crown-5 CE15 ile reaksiyonu sonucu alanin köprülü bistaçeter BCE₂₀ elde edilmiştir [28]. Çeşitli aminoasit köprüleri içeren bistaçeter bileşikleri de yine aynı metod kullanılarak uygun Boc ile korunmuş aminoasitlerden elde edilebilmektedirler. Bu bileşiklerin KSCN ile oluşturdıkları komplekslerin asosiasyon sabitleri belirlenmiştir. Alanin köprülü bistaçeter bileşiklerinin asosiasyon sabitleri benzer süstitüe monotaçeter eterlerinkinden daha büyüktür.

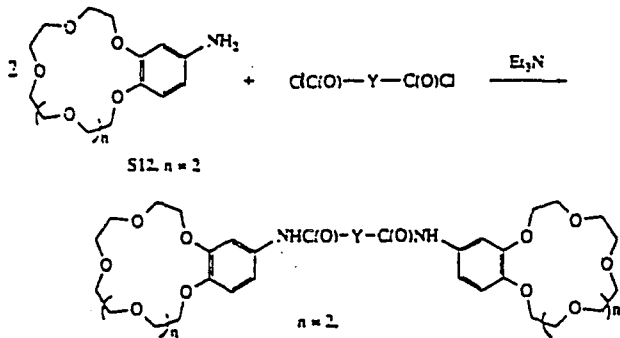
Benzen halkalarında nitro ya da alkoksikarbonil grupları içeren bis(benzotaçeter)lerin sentezleri de gerçekleştirilmiştir. Her iki benzen halkasına nitro gruplarının süstitüsyonu bileşiğin potansiyometrik özellikleri açısından çok önemlidir. Nitro gruplu bistaçeterler valinomisin esaslı elektrotlarla karşılaştırılabilir özellikler gösterirler. Bu özellikler biyolojik uygulamalar açısından önem taşımaktadır.



Şekil 2.11 Alanin köprülü bis taçeter

Araştırmada veratrin uygulanmış farelerin beyinlerinin farklı bölgelerindeki K^+ aktivitesinde değişim gözlenmiştir. Sözü edilen bileşikler iyon seçici PVC membranla FTIR spektroskopik analizler kullanılarak incelenmiştir [29-32].

Her bir benzotaçeter bileşiğinin 3'-pozisyonunda n-pentadesil gruplar içeren bisamid köprülü bis(benzotaçeter) BCE₂₁₋₂₄ bileşiklerinin de sentezleri gerçekleştirilmiştir. 3'-n-pentadesilbenzo-15-crown-5 'in nitrolanma ve bunu takiben hidrazin ile indirgenmesi sonucu 3'-n-pentadesil-4'-aminobenzo-15-crown-5 elde edilmiştir.



Şekil 2.12 Doymuş diamid köprülü bis(taçeter)ler $Y=(CH_2)_2=BCE_{21}$,
 $Y=(CH_2)_2=BCE_{22}$, $Y=(CH_2)_2=BCE_{23}$, $Y=(CH_2)_2=BCE_{24}$

Oluşan makrosiklik bileşik kuru benzenli ortamda çeşitli diaçildiklorür bileşikleri kullanılarak kondenzasyonu sonucu doymuş diamid köprülü bistaçeter BCE₂₁₋₂₄ bileşikleri yüksek bir verimle elde edilmiştir (şekil 2.12) [4]. Bu bistaçeterlerin K⁺ iyon seçici PVC membran elektrotları hazırlanmış ve elektrot davranışları incelenmiştir. Bu elektrotların çoğu diğer alkali ya da toprak alkali metal iyonlarına kıyasla yüksek K⁺ seçicilik özelliği sergilemektedirler.

Söz konusu bistaçeterlerin bölünme reaksiyonları araştırılmıştır. Uzun lipofilik gruplar içeren bu bileşiklerin, katyonların membrandan taşınmasını kolaylaştırıcı etkisi vardır [4].

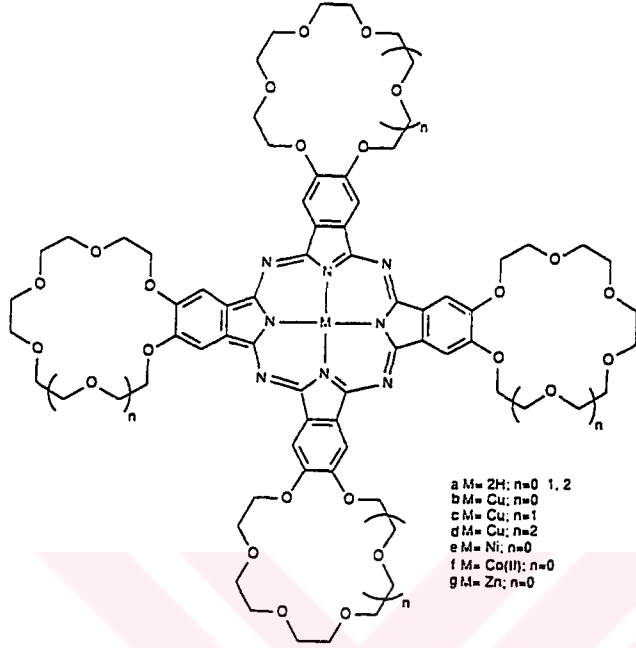
2.2. Taçeter süstitüe ftalosiyaninler, porfirinler ve diğer benzer yapılar

Alkali ve toprak alkali metal katyonlarının taçeter grubuna bağlandığı ftalosiyaninler, porfirinler ve diğer benzeri kare düzlemsel dört dişli ligandlarla kompleksleşme reaksiyonu sonucu düzenli supramoleküler yapılar oluşur. Bu yapıların optik, elektrik ve elektrokimyasal özellikleri ilgi çekicidir.

2.2.1. Ftalosiyaninler

Taçeter süstitüe ftalosiyaninler(Pc) ilk olarak 1986'da Bekaroğlu grubu tarafından sentez edilmiş [33], daha sonra bunu Kobayashi [34] ve Nolte [35] gruplarının çalışmaları izlemiştir. Nolte ve arkadaşları [35] Şekil 2.13'de görülen Pc_{b-d} 'lerin (taçeterli ftalosiyaninler) alkali ve toprak alkali metal katyonları ile ikincil bir kompleksleşmesinin bir fonksiyonu olarak elektriksel özelliklerini belirlemeyi amaçlamışlardır [35]. Şekil 2.13'de görülen metalsiz ftalosiyaninler (n= 0-2) uygun benzo crown eterlerden yola çıkarak üç adımda toplam %12'lık bir verimle elde edilmiştir. Araştırmacılar, alkali metal katyonunun büyüklüğü taçeterin oyuk büyüklüğüne göre ayarlandığında 1:1'lik (Mⁿ⁺/taçeter) komplekslerinin eldesinin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Daha büyük alkali metal katyonlar ise 1:2 (Mⁿ⁺/taçeter)'lik yapıdaki kompleksleri oluşturmaktadır. 21-crown-7 halkalarının stokiyometrik yapısı daima (Mⁿ⁺/taçeter) 1:1 oranına sahiptir ve K⁺, Rb⁺ ve Cs⁺

katyonları ile yüz yüze bakan düzende oluşan supramoleküler bileşikler elde edilmiştir.



Şekil 2.13 Taçeter süstitüe ftalosiyaninler-1

Bu bileşiklerin elektriksel özellikleri taçeterli bakır ftalosiyaninlerin elektriksel özelliklerinden farklılıklar göstermektedir.

Elektrik iletkenlikleri: σ ($180^\circ\text{C} \times 10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$) c=5(p-tipi), c.K⁺=100(n-tipi), c.Rb⁺=3000(n-tipi), c.Cs⁺=700(n-tipi) (şekil 2.11). Ba²⁺ katyonunun c bileşiğine ikincil kompleksmesi sonucu oluşan ftalosiyanin bileşiği daha düşük elektrik iletkenliğe sahip olur ($\sigma=10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$, 200°C için) Cu.P_c (n= 0), b.Ba²⁺ bileşiği için de benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Taçeter halkalarına sahip bakır(II), nikel(II), çinko(II), kobalt(II) ftalosiyaninler ve serbest ftalosiyanin bileşiklerin kloroform/metanol içerisinde UV-VIS absorpsiyon ve magnetik dairesel dikroizm ölçümleri Stillman ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [36]. Potasyum asetatın aşırısında yüz yüze düzenlenmiş dimerleşme gerçekleşmektedir. Dimerleşme sonucu spektrumda maviye kayma meydana gelir. Bu da daha geniş ve azalmış şiddette olduğu anlamına gelir. Dimerleşme sonucu serbest ftalosiyaninli kompleksin Q bantları (π - π^* geçişi) 660 nm

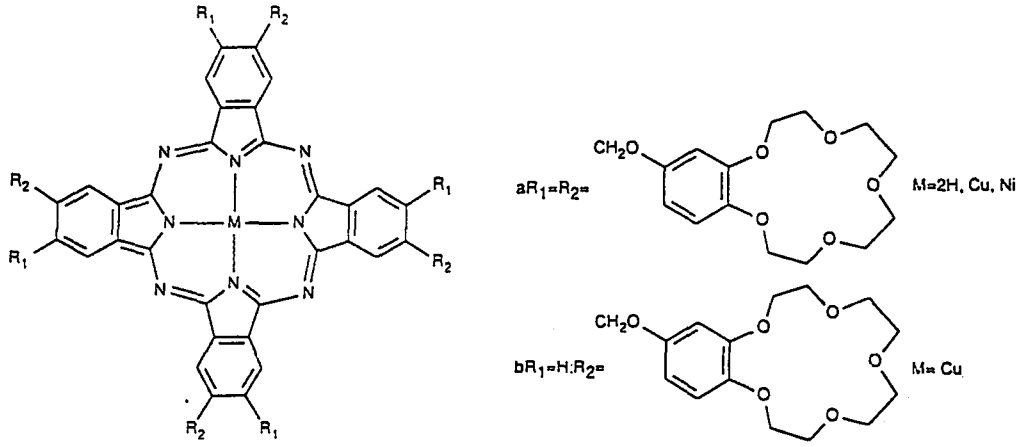
ve 700 nm'den 640 nm'ye kayar(Omuz oluşur). Maviye kayma UV bölgede kendini daha az hissettirir.

Bakır(II), Çinko(II), Nikel(II) ve kobalt(II) ftalosiyeninlerde ise Q bandı 670-680 nm'de görünürken dimerleşme sonucu 630-635 nm dalga boyuna kayar. Benzer gözlemler Kobayashi ve grubu [34], Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları [33,37] tarafından da yapılmıştır. Sıfır alan yarıma parametreleri kullanılarak çekilen EPR spektroskopisi ölçümlerine göre normalde 4.1 Å olan Cu-Cu uzaklığı b bileşiğinde dimerleşme ile düşünülebilmektedir. Dimerleşme 1:2 K⁺/ftalosiyenin oranındadır ve üç aşamada gerçekleşmektedir ($K_{assoc} \approx 6 \times 10^9 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ kloroform fazı). İlk aşama 0-0.5 K⁺/Pc oranında; ikinci aşama 0.5-1.5 K⁺/Pc ve üçüncü aşama >1.5K⁺/Pc oranında gerçekleşmektedir.

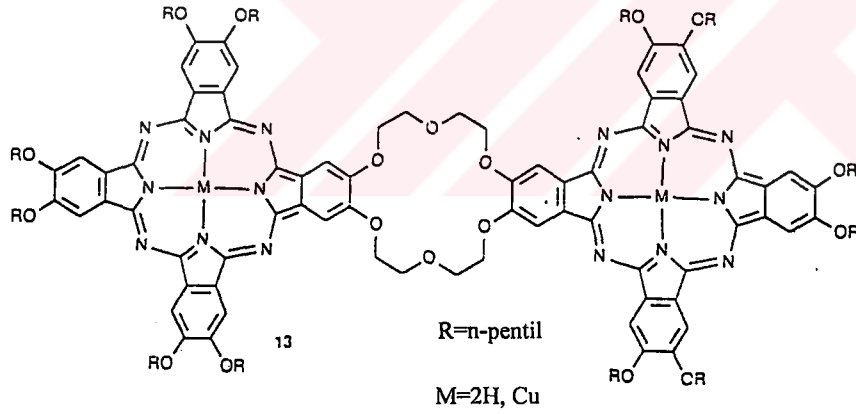
Taçeterli ftalosiyeninler zigzag konformasyona sahip olup bu düzende taçeter halkaları birbirine paralel olacak şekilde yer alır ve taç eter halkası ile ftalosiyenin grubu arasındaki açı ise 30° dir. Bu tür bir paketlenmede iki taçeter arasındaki uzaklık 4.2Å, ftalosiyenin grupları arasındaki uzaklık ise 3.4-3.5Å' dur. Bu uzaklık Van der waals uzaklığı olan 3.4Å ile de uyum içindedir.

Benzo-15-crown-5 eter gruplarının esnek köprülerle ftalosiyenin ünitesine bağlandığı bileşikler (şekil 2.14a ve şekil 2.14b) Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [38-39]. K⁺ katyonunun taç eterli ftalosiyenin Şekil 2.14a bileşiği ile kompleksleşmesi dimerleşmeye değil katyonun benzo-15-crown-5 halkaları tarafından molekül içi sandviç şeklini almasına neden olur. K⁺, Na⁺ ve Li⁺ katyonlarının ikincil kompleksleşmesi sonucu UV görünür bölge spektrumunda bir değişme gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, taçeterli ftalosiyeninler için gözlenen maviye kayma olayı ile uyum göstermektedir. Fakat K⁺ katyonunun sandviçleşmesi ftalosiyeninli dimerlerin oluşmadığını göstermektedir. Sekiz yerine dört adet benzo-15-crown-5 grubu söz konusu olduğunda (şekil 2.14b) K⁺, Rb⁺ ve Cs⁺ katyonlarının ikincil kompleksleşmesi sırasında dimerleşme gözlenir. Monomerin 670 nm dalga boyunda absorpsiyonu azalırken dimerin 640 nm'de absorpsiyonu artış gösterir. Kompleksleşmemiş bileşiğin, nikel kompleksinin ve bakır kompleksinin sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri Na⁺ ve Cs⁺ katyonlarına oranla K⁺ ve Rb⁺ katyonlarına karşı daha fazla seçicilik gösterir. Bakır kompleksi kompleksleşmemiş bileşik veya nikel kompleksine kıyasla alkali metallere karşı daha fazla ilgi göstermektedir.

18-crown-6 halkasına aynı düzlemde bağlı olan bis ftalosiyanin bileşiğinin (şekil 2.15) elektronik absorpsiyon ve magnetik dairesel dikroizm spektrumu bileşiğin alkali ya da toprak alkali metaller ile kompleksleşmesinden etkilenmemektedir [40].



Şekil 2.14 Taçeter süstitüe ftalosiyaninler-2



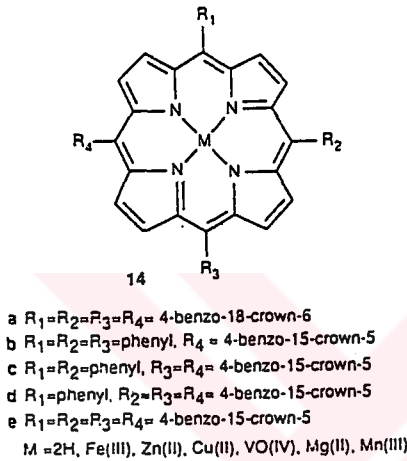
Şekil 2.15 18-crown-6 köprülü bisftalosiyanin

2.2.2. Porfirinler

Mezo pozisyonunda dört adet 15-crown-5 halkası içeren ilk demir(III) porfirin(Pr) ($M=Fe^{III}$) Kobayashi ve Osa tarafından %6'lık bir verimle sentezlendi (şekil 2.16e) [41]. Araştırmacılar çıkış maddesi olarak 4-formilbenzo-15-crown-5 ve pirol kullandılar. Bileşiğin Li^+ ve Cs^+ katyonları ile kompleksleşmesi absorpsiyon spektrumunda bir değişime neden olmaz iken Na^+ ve K^+ katyonları ile

kompleksleşmesi spektrumunda küçük ama önemli bir değişime neden olmuştur. Karşı anyon olarak I^- kullanıldığında yüksek spinli kompleksler elde edilirken CN^- anyonu kullanıldığında düşük spinli bir sistem oluşur. Sert katyonların ikincil kompleksleşmesi redoks potansiyelini nadiren etkilemektedir.

Bogat-skii ve Zhilina 4-formilkatehol bileşiklerinden yola çıkarak meso-tetrakis(benzo-18-crown-6) porfirin (şekil 2.16a) bileşiğini sentezlediler [42]. Fakat ne yazık ki bileşiğin sert katyonlar ile ikincil kompleksleşme reaksiyonuna ilişkin hiç



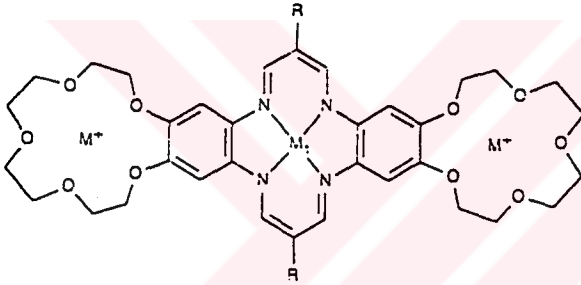
Şekil 2.16 Porfirin molekülü

bir spektroskopik çalışmadan söz edilmemektedir. Krishnan ve arkadaşları [43-45] 4-formil benzo-15-crown-5, benzaldehit ve pirol karışımı kullanarak mezopozisyonunda (şekil 2.16b-e) 1'den 4'e kadar değişen sayıda benzo-15-crown-5 grupları içeren porfirinler sentezlediler [43]. K^+ , NH_4^+ veya Ba^{2+} katyonları ile ikincil bir kompleksleşmede kararlılık artışı olur. Absorpsiyon spektrumu Soret bandında maviye kayma, Q bandında kırmızıya kayma ve genişleme ile şiddette azalma gösterir. Dimerleşme floresans olayının sönmesine sebep olur. K^+ etkisiyle oluşan bakır porfirin dimerinin EPR ölçümleri Cu-Cu uzaklığının $4.2 \text{ \AA}$ olduğunu gösterir. Sübstitüent sayısı bir benzo-15-crown-5'ten dörde doğru gidildikçe ortalama uzaklık da azalmaktadır. Dimerin porfirin halkalarının 1-elektron oksidasyonu monomerin kendisine kıyasla daha düşük anodik potansiyellerde gerçekleşir. Bakteriyel fotosentetik sistemin "özel çift" bakteriyoklorofil molekülleri için gözlemlenenin aksine oksitlenmiş dimerin (kompleksleşmemiş bileşik ile çinko

kompleksleri) EPR verileri çiftleşmemiş elektronun π sisteminde lokalize olduğunu göstermektedir [45].

2.2.3. Diğer Benzer Yapılar

Yukarıda tarif edilenlere benzer taçeter grupları içeren porfirin ve ftalosiyenin tetraaza anulen türevleri (şekil 2.17 a ve b)'dir. Kruse ve Breitmaier nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerini (şekil 2.17 b) ve KI ve NaI ile ikincil kompleksleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir [46]. Sakata ve Annoura [47] ise etil türevi a bileşiğini sentezlemiş ve EPR spektroskopisi bulguları K^+ veya NH_4^+ kationları ile ikincil kompleksleşme sonucu yüzyüze bir dimerleşmenin gerçekleştiği ve eksenel simetrik bir triplet duruma sebep olduğunu göstermektedir [47].

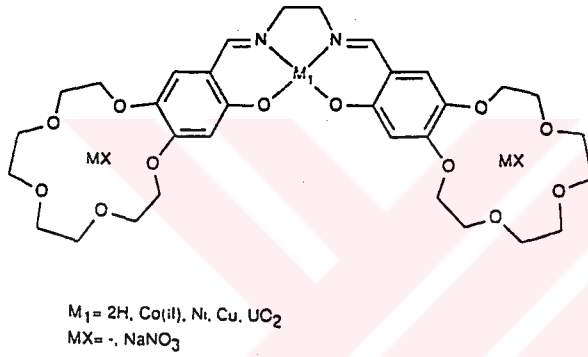


Şekil 2.17 Tetraaza anulen türevleri a) R=etil $M_1=Ni, Cu$ $M^+=K^+, NH_4^+, Na^+$ b) R=i-propil $M_1=Ni, Co$ $M^+=K^+, Na^+$

Taçeter halkasında Na^+ kasyonu ile ikincil kompleksleşme UV görünür bölge spektrumunu etkilememekte ancak K^+ veya NH_4^+ kationları ile gerçekleştirilen ikincil bir kompleksleşmede büyük etkiler gözlenmektedir.

Bekaroğlu ve arkadaşları, iki benzo-15-crown-5 halkasına sahip (şekil 2.18) salen türündeki ligandların sentezini çıkış maddesi olarak benzo-15-crown-5 kullanmak sureti ile beş adımda gerçekleştirmişlerdir [48]. Oluşan ürünlerin β sabitleri Calvin-Bjerrum pH titrasyon teknikleri ile belirlenmiştir. Bu sabitler sırasıyla $CuL(\log\beta=23.0)$, $UO_2L(\log\beta=20.6)$, $NiL(\log\beta=15.1)$ ve $CoL(\log\beta=13.3)$ şeklindedir. 1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları taçeterlerdeki Na^+ kasyonu ile kompleksleşme reaksiyonundan etkilenmemektedir.

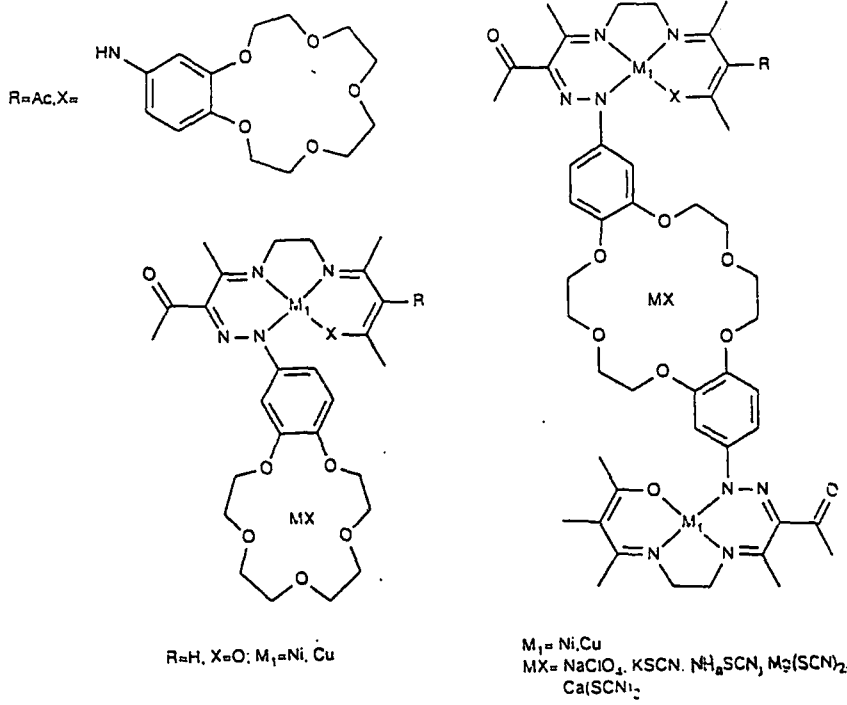
Aminobenzo-crown eterlerden türetilmiş diazonyum bileşiklerinin bis(asetilasetonimin)'in nikel ya da bakır kompleksleri ile reaksiyonu sonucu azo kenetlenmesi yapmış di(tri)topik ligandlar (şekil 2.19 a, b ve c) elde edilmiştir. CH_2Cl_2 içerisinde yapılan iletkenlik ölçümleri kation seçiciliğinin $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$ ve $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Perklorat tuzunun sulu fazdan CH_2Cl_2 fazına çekilme verimleri kompleksleşmemiş taçeterler için elde edilen verimlerden farklı değildir. Bu da kompleksleşen geçiş metallerinin, taçeterlerin bağlama ilgilerinde pek fazla bir değişime sebep olmadıkları anlamına gelir. UV görünür bölge ve ^1H NMR spektrumları taçeter halkalarında gerçekleşen sert kationların ikincil kompleksleşmelerinden etkilenmemiştir.



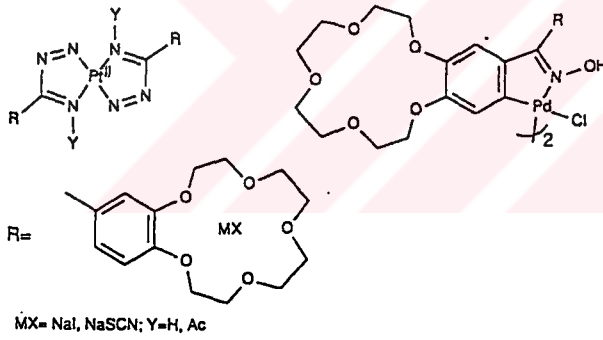
Şekil 2.18 İki taçeter halkasına sahip salen türü ligand

PtCl_2L_2 ($\text{L} = 4\text{-siyano-benzo-15-crown-5}$) bileşiğinin hidrazin ile olan reaksiyonundan benzo-15-crown eter halkalarının platin kompleksleri (şekil 2.20a) elde edilmiştir [49, 50].

Na^+ kationunun ikincil kompleksleşmesi IR spektroskopisi ve elementel analizler sonucu açığa çıkarılmıştır. 4-[CH=NOH] veya $\text{C(CH}_3\text{)=NOH}$ benzo-15-crown-5 bileşiğinin Palladyum ile halka oluşturma reaksiyonu klor köprülü dipalladyum komplekslerinin (şekil 2.20b) oluşumunu mümkün kılar. Şekil 2.20b'deki bileşiğin PPh_3 veya PMe_2Ph ile reaksiyonundan mononükleer palladyum kompleksleri elde edilebilir.



Şekil 2.19 Azo kenetlenmesi yapmış di(tri)topik ligandlar



Şekil 2.20 a=Taçeter-Pd kompleksi, b=klor köprülü dipalladyum kompleksi

2.3. Taçeter Alkali Metal Ekstraksiyon Ölçümleri

İyonoforların biyolojik sistemler üzerine olan etkisine oldukça yoğun bir ilgi vardır ve bu sağlıklı hayvanlar üzerinde deneyler yapılmasına sebep olmuştur. Ancak, bu bileşiklerin tedavi potansiyelleri yarattıkları fizyolojik etkiler yüzünden hala net değildir. İyonoforlar, biyolojik açıdan önemli katyonları hücre zarından taşıyabilirler. Oksidatif fosforilleme üzerine etkileri, kalp kasını harekete geçirme ve



Denge 2.2 için disosyasyon sabiti K_d , denge 2.3 için ayrışma katsayısı P_c ve denge 3.2 için sulu faz kompleksleşme sabiti K_s ile gösterilmiştir. Bu eşitliklerde M^+A^- metal tuzunu, Cr iyonoforu asteriks (*) ise organik fazda bulunan yağa uyumlu A^- anyonu için açıklamalar getirmektedir. A^- , tek bir değişkenin fonksiyonudur. $[\text{M}^+].[A^-].[\text{Cr}^*]$, K_d yeterince küçük olduğunda, organik fazdaki kompleksin disosyasyonu M^+ , Cr, A^- ihmal edilebilir ve denklem (2.6) elde edilir.

$$\{ [\text{M}^+, \text{Cr}, \text{A}^*] + [\text{A}^*] \} = \{ K_c.K_d [\text{M}^+][\text{A}^-][\text{Cr}^*] \}^{1/2} + K_c[\text{M}^+][\text{A}^-][\text{Cr}^*] \quad (2.5)$$

$$[\text{M}^+, \text{Cr}, \text{A}^*] = K_c[\text{M}^+][\text{A}^-][\text{Cr}^*] \quad (2.6)$$

Denklem (2.6) yukarıda sözü edilen denge (2.1) reaksiyonunu tanımlar ve K_c 'nin hesabı için diğer araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır. Sulu fazdaki iyonofor miktarı organik fazdakine oranla ihmal edilebilir ise organik faza geçen tuzun toplam miktarının ölçülüp tuzun ve iyonoforun başlangıç konsantrasyonları ve de K_d değeri kullanılarak denklem (2.5)'teki ilişkiler de göz önüne alınmak sureti ile K_c hesaplanabilir.



Aşırı miktarda iyonofor varlığında benzo-15-crown-5 türevleri ile potasyum iyonları arasında oluşan kompleksleşmeyi tanımlayan denge reaksiyonu için (denklem 2.7) söz konusu denge sabiti K_c benzer şekilde hesaplanabilir. Sonuç olarak, iki iyonoforik grubun aynı molekülde bulunduğu ve bunların tek bir metal iyonu ile aynı anda reaksiyona girdiği durumlarda (2.5) eşitliği ekstraksiyon sabitini tanımlamak için kullanılabilir. Bu çalışmada diklormetanda çözünmüş benzo-15-crown-5 türevlerinin sulu çözeltideki alkali metal pikratlarını çekme özelliği Pedersen [53] tarafından ortaya atılan yöntem kullanılarak incelenmiştir.

Smid ve arkadaşları ekstraksiyon yüzdesi ve K_c 'yi düşünerek sodyum ve potasyum pikratın 4'-vinil benzo-15-crown-5 ile kompleks oluşturması eşitliğinde söz konusu

olan K_d değeri ve denklem (2.5)'i kullanıp K_c 'yi hesaplamışlardır [54]. Lityum pikrat kompleksi için literatürde benzer bir K_d değeri bulunmadığından lityum pikrat-poli (4'-vinil-benzo-15-crown-5) kompleksleşmesi için saptanan K_d değeri kullanılmıştır. Başlangıçtaki beklenti benzo-15-crown-5 türevlerinin karbohidrat gruplarının taç polietere halka ile kompleks oluşturan metal iyonları için geometrik olarak tanımlanmış oksijen bağlı üniteler sağlayacağı şeklinde idi. Makrosiklik polietere bağlı olan ikincil verici gruplar halkanın katyon bağlama gücünü arttırmaktadır. Ancak bu tür eş zamanlı kompleksleşme etkisinin mono sübtitüe karbohidrat türevleri için büyük önem taşımayacağı açıktır.

2.3.2. İyon taşıyıcı özelliğe ait ölçümler:

Benzo-15-crown-5 türevlerinin Li, Na ve K pikratı taşıma özelliği incelenmiş taşıma hızları ve katyon seçicilikleri incelendiğinde; karbohidrat türevine bağlanan benzo-15-crown-5 ünitesinin ana taçeterin taşıyıcı özelliği üzerine etkisinin önemsiz olduğu görülmüştür. 4'-metoksi-karbonil-benzo-15-crown-5 ve 4-metoksi-metil-benzo-15-crown-5 bileşiklerinde Na ve K iyonlarının taşınması Li'a oranla 7 ile 11 kere daha hızlıdır. Karbohidrat esterlerinde Na ve K katyonları Li'a oranla 7 ile 26 kere daha etkili bir şekilde taşınmakta ve bu oran monoeterlerde 5 ile 14 arasında değişmektedir.

Ekstraksiyon deneylerinde olduğu gibi en beklenmedik sonuçlar bis(taçeter) bileşiği için elde edilmiştir. Bu bileşiğin Li pikratı taşıması mono sübtitüentli türevine kıyasla çok daha verimli ve hızı K pikratla yarışabilir durumdadır. Ayrıca Na pikratın taşınması Li ve K'a kıyasla yaklaşık iki kat daha hızlıdır. Tuzun göçü diffüzyon ile kontrol edildiği ve ara fazdaki ekstraksiyon dengesi hızla kurulduğunda katyon seçiciliği ekstraksiyon denge sabiti ile tayin edilebilir. Bununla beraber, bazı araştırmacılara göre belirli bir polietere için metal pikratın organik ortamdan seçimli olarak taşınması metal pikratın sulu ortamdan seçimli olarak ekstraksiyonunu gerektirmez. Metal iyonunun sulu fazdan alınması ve sulu faza bırakılması önemli olup katyonun cinsine bağlıdır [55].

Çalışmada dikkati çeken nokta, 4'-metoksimetil-benzo-15-crown-5'in karbohidrat eterinin Na pikratı, K pikrata oranla daha etkin bir şekilde taşınmasına karşın daha düşük bir verimle ekstrakte etmesidir. Li ve K pikratların taşınma hızları benzer

olmakla birlikte Li katyonu önemli oranda daha yavaş ekstrakte edilir. Metal iyonlarının taşınma hızları için en uygun kompleks dengesi makro bisiklik ligandlarda elde edilmiştir [56].

2.3.3. Ekstraksiyon Ölçümleri:

7.10^{-5} mol pikrik asit içersine 0,1 M olacak şekilde alkali metal hidroksitleri ilave edilerek K, Na ve Li pikrat çözeltileri hazırlanır. Taçeterin diklormetan içerisinde 7.10^{-4} M çözeltisi hazırlanır. Eşit hacimlerde taçeter ve alkali metal pikrat çözeltisi bir ayırma hunisine konup 100 kere çalkalandıktan sonra fazların ayrılması beklenir. Sulu fazın ekstraksiyon öncesi ve sonrası absorbansları A_0 ve A_c olarak ölçülür. 354 nm'de organik faza geçen alkali metal pikrat yüzdesi $(A_0 - A_c)/A_0 \times 100$ formülünden hesaplanır [51].

2.3.4. İyon taşıma deneyleri:

Alkali metal pikratları kapsayan tüm iyon transferi deneyleri için üç adet cam çubuk ile desteklenmiş, bir iç cam tübün (iç çapı 2.5 cm) yer aldığı cam bir silindirden oluşan bir hücre kullanılmıştır. İç cam tübün tabanı dış kısmından 3 mm yukarıdadır. Hücrenin tabanına taçeterin diklormetandaki çözeltisinden (7.10^{-5} M), 25 ml konulmuştur. Organik faz, hücrenin iç ve dış kısımları tarafından izole edilmiştir. Hücrenin iç kısmına 2.10^{-4} M'lık alkali metal pikrat (sulu faz) ve kullanılan alkali metalin nitrati (0.1 M), dış kısma ise 12 ml su konulmuştur. Organik faz sabit bir hızla karıştırılırken belirli zaman aralıklarında dış hazneden örnekler alınmış ve alkali metal pikrat konsantrasyonları UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Her bir ölçüm sonucu sulu örnek dış hazneye tekrar konulmuş, çiral aminlerle yapılan iyon transferi deneylerinde 20 cm çapında 10 cm yüksekliğinde bir U tüpü kullanılmıştır. U tüpünün iki ucundaki sulu fazlar 15 ml 0.001 M taçeter'in (D-galaktoz-6-eter) kloroformdaki çözeltisi kullanılarak ayrılmıştır. U tüpünün bir koluna (A kolu) 0,05 M'lık amin hidroklorürün sudaki çözeltisi (8 ml) ile 0,05 M'lık Li hekzaflorofosfat konuldu ve diğer kola (B kolu) ise sadece 8 ml su konulmuştur. B kolundaki α -metil benzil aminin çözeltisinin konsantrasyonu UV spektroskopisi ile belirlenmiştir [51]. $\lambda_{max}=255$ nm'de $\epsilon_{max}=450$ (+) amino ve (-) amin tuzlarının B

kolundaki sulu faza başlangıç taşınma hızları sırası ile $1,89 \cdot 10^{-4}$ ($2,02 \cdot 10^{-4}$) ve $1,99 \cdot 10^{-4}$ ($2,16 \cdot 10^{-4}$) mol.l⁻¹.h⁻¹

2.4. Porfirazinler

Porfirazin bileşikleri üzerine yapılmış bir hayli çalışma vardır. Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüent gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil (metil [57], ter-butil [58], uzun alkil [59]), tetraalkoksi (veya fenoksi) [60], tetraalkil (veya fenil) tio [60], tetraalkikamino [60], tetrafenil [61] ve bunun siyano [61], nitro [62], karboksi [61] türevleri, oktaalkil (metil [63], etil [64], siklik [65] veya kümeleşmiş alkil [66]), oktaalkiltiyo [59], oktaariltiyo [59], oktaalkilamino [60], oktaalkoksi [67], oktafenil [58] ve karışık süstitüentli [68] türevleri.

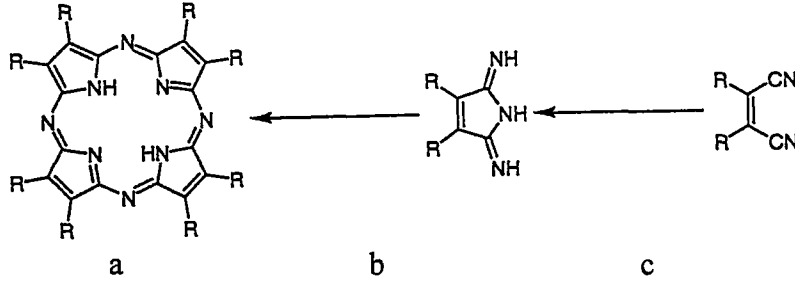
Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinler de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek olarak rastlanmaktadır [60]. Pirel grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyeninlerden daha azdır.

2.4.1. Sentezleri

Monoaza-diaza ve tetraaza porfirinler yaklaşık D_{4h} simetrisine sahiptirler. Ftalosiyeninlere uygulanan sentez metotlarının çoğu aynı zamanda porfirazinlere de uygulanabilir. Bazı metalsiz porfirazinler (Şekil 2.21a), süksinoimidinlerin (Şekil 2.21b) klorbenzen, nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılması ile direkt olarak sentez edilebilmektedirler [69]. Ancak günümüzde metalsiz türevler genellikle karşılık gelen Mg bileşiğinin asit kullanılarak demetalizasyonu ile de elde edilmektedir [65].

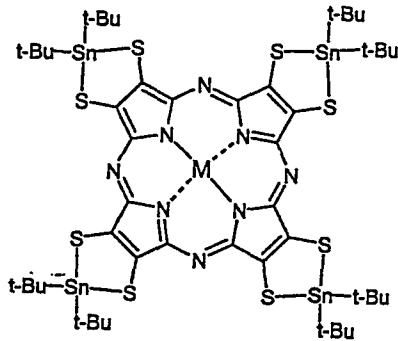
Magnezyum-porfirazinler maleonitrillerin (Şekil 2.21c), Mg talaşı veya magnezyumalkoksit ile ısıtılmasıyla ya da daha düşük bir verimle süksinoimidinlerin (Şekil 2.21b) magnezyum format ile ısıtılmasıyla elde edilmişlerdir [70]. Metalsiz porfirazinler çeşitli metalli porfirazinlere daha çok sıcak DMF ya da diklorobenzen içerisinde bazen de verimi daha düşük olmasına rağmen direkt olarak maleonitrilin

metallerle veya metal tuzlarıyla reaksiyona sokulması ile dönüştürülmüşlerdir [63, 65].



Şekil 2.21 Metalsiz porfirazin eldesi

Araştırmacıların deneyimlerine göre, Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO kompleksleri direkt olarak elde edilebilmektedir. Metallerin koordinasyon küresi içerisindeki planar yapının korunmasının güçlüğü metodun verimini düşürmektedir. Oktafenillenmiş porfirazinler diğer porfirazin bileşiklerine nazaran daha kolay hazırlanabilirler. Bu bileşiklerin Zn ve Ni kompleksleri de difenilmaleonitrilin söz konusu metallerle reaksiyonundan elde edilir. Ancak, oktafenillenmiş bileşiklerde problem çözünürlüklerinin az olmasıdır. Spektroskopik incelemelerde fenil gruplarının en belirgin sübstitüent etkisi daha uzun dalga boyuna kaymadır. Pratik bir çalışma için düşük sayılı sübstitüent grupları sekiz ya da dört butil grubudur.

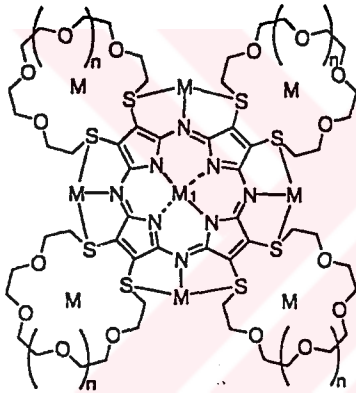


Şekil 2.22 Star porfirazin (a: M= Ni , b: M= Cu)

Şekil 2.22 gibi porfirazinler star-porfirazinler diye adlandırılırlar. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktatiyolatoporfirazinler kendilerine karşılık gelen benzil tiyoporfirazinlerin sodyum metali kullanılarak sıvı amonyak içerisinde benzil gruplarının koparılması sureti ile elde edilebilirler [71]. Şekil 2.23 ise periferel modifiye porfirazinlere bir örnektir [72].

2.4.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler

Mg^{II} (Tetra-ter-butyl porfirazin) , ter-bütilmaleonitril (1.5 g) ve magnezyum propoksit (0.134 g. Mg'dan) 10 ml propanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım alkol ile hacimce 1:1 oranında seyreltilir. Mg(porfirazin) çökelti halinde %79 verimle 1.13 g. olarak elde edilir.



- a: $n = 0$, $M = \text{nil}$, $M_1 = H_2$
- b: $n = 0$, $M = Ag$, $M_1 = Ni$
- c: $n = 1$, $M = \text{nil}$, $M_1 = H_2$
- d: $n = 0$, $M = \text{nil}$, $M_1 = Ni$

Şekil 2.23 Periferel modifiye porfirazin

Mg^{II} (tetrasiklohegzeno porfirazin) , kuru izoamil alkol (100 ml) eteral metil magnezyum iyodüre (1.92 g. magnezyum, 5.0 ml metil iyodür ve 50 ml eterden hazırlanır) kaynamaya izin vermeden yavaşça ilave edilir. Daha sonra 10.0 g tetrahidroftalonitril ilave edilir edilmez çözelti sarı renk alır. Dokuz saatlik bir kaynatmadan sonra çözücü destillenir. Kalıntı petrol eteri, derişik asetik asit (100 ml) ve 100 g buz ile 30 dak. muamele edilir. Ürün aseton ile ekstrakte edilir. Kalıntı safsızlıklar nedeni ile neredeyse siyahtır, saflaştıkça mavileşir. Ekstraksiyon bu

analoğu olan 1-amino-3-imino-4,7-ditiya-4,5,6,7-tetrahidro-izoindolin elde edilir. Bu bileşiğin diklorobenzen ve dimetilanilin karışımı içerisinde 180°C'de 10 dak. ısıtılması istenen ürünü verir. Reaksiyon verimi belirtilmemiştir.

2.4.1.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) Porfirazinler

Bu bileşikler çeşitli yöntemlerle sentez edilebilirler:

- (i) Maleonitril veya süksinimid'in direkt olarak kondenzasyonu,
- (ii) Mg(porfirazin)'in metal-değişim reaksiyonu,
- (iii) Metalsiz porfirazin türevlerine DMF içerisinde metal yerleştirilmesi.

Ni^{II}(Tetrasiklohegzeno porfirazin) , 167 mg H₂(Tetrasiklohegzenoporfirazin) 50 ml diklorobenzen içerisinde 1.45 g susuz NiCl₂ ile 3.5 saat kaynatıldıktan sonra çözelti soğutuldu. Kalıntı süzüldü, alkol, seyreltik HCl ve tekrar alkol ile yıkandı. Klorobenzenden yeniden kristallendirildi. %85 verimle 156 mg ürün ele geçti.

Ni^{II}(Oktametilporfirazin) , 1.06 g dimetilmaleonitril, 0.5 g susuz NiCl₂, 0.1 g amonyum molibdat ve 6 ml nitrobenzen 155-160°C'de 4 saat karıştırıldı. Karışım 100 ml 0.5 N HCl ile muamele edildi. Nitrobenzen destillendi. Kalıntı 0.5 N NaOH ile 60°C'de 15 dak. muamele edildi. Çökelti süzüldü. Kalıntı kurutuldu ve o-diklorobenzen ile ekstrakte edilerek 0.13 g Ni^{II} (oktametil porfirazin) %12 verimle elde edildi.

Co^{II}(Tetrasiklohegzenoporfirazin) , Ni^{II}(tetrasiklohegzenoporfirazin)'e benzer bir şekilde yürütülen bir reaksiyon ile Co^{II}(tetrasiklohegzenoporfirazin), %75 verimle 100 mg olarak 121 mg H₂(tetrasiklohegzenoporfirazin) ve 1.0 g kobalt asetat'ın 50 ml diklorobenzen içerisinde 40 dak. kaynatılması sonucu ele geçmiştir.

Cu^{II}(Tetrasiklohegzenoporfirazin) , 112 mg Mg^{II}(tetrasiklohegzenoporfirazin) 20 ml pridin içerisinde 100 mg bakır bronz ile beraber 12 saat kaynatıldı. Çökelti süzüldü. Tanecikler alkolle yıkandı. Reaksiyona girmemiş bakır bronzdan ayırmak için klorobenzen ile ekstrakte edildi. Ürünün neredeyse tamamı ekstraksiyon çözeltisinden kristallendirilmek suretiyle ele geçti. Kristaller süzüldü, benzen ve etanol ile yıkandı. %87 verimle 98 mg Cu^{II}(tetrasiklohegzenoporfirazin) elde edildi.

Cu^{II} (Oktafenilporfirazin) , 5.0 g difenil maleonitril 275°C 'de 0.5 g Cu-bronz (indirgenmiş bakırdan çok daha reaktif) ile 15 dak. ısıtılır. Ürün oldukça katıdır ve reaksiyona girmeyen metalden kaynaklanan pridin ile ekstrakte edilerek ayrılır. Pridin çözeltisi 60ml'ye konsantre edilip 200ml su içerisine dökülür. Çöken Cu^{II} (oktafenilporfirazin) süzülür ve kurutulur. Ürün 4.2 g dır.

Pd^{II} (Tetra-ter-bütilporfirazin) , 30 mg Mg^{II} (tetra-ter-bütilporfirazin) ve 0.93 g PdCl_2 katalitik miktarda amonyum molibdat varlığında triklorobenzen (5ml)-asetik asit(2ml) karışımı içerisinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Solvent arındırıldıktan sonra kalıntıya benzen ile kolon kromatografisi uygulanır. %30 verimle 10 mg ürün elde edilir.

2.4.1.4. Vanadyum Porfirazinler

$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ (Okta-p-ter-bütilfenilporfirazin) , 0.2 g bis(p-ter-bütilfenil) maleonitril, 0.7 g üre, 0.03 g VCl_3 ve 0.001 g amonyummolibdat karışımı yavaş yavaş 245°C 'ye kadar ısıtılır ve eriyik katılaşana kadar bu sıcaklıkta tutulur. Alümina ile kromatografi uygulanarak %57 verimle ürün elde edilir.

$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ (Tetra-ter-bütilporfirazin) , 268 mg cis-1,2-disiyano-3,3'-dimetil-1-büten, 96.8 mg VCl_3 , 490 mg üre ve 1 mg amonyum molibdat ağzı kapalı bir tüpte 140°C 'de 1 saat daha sonra 200°C 'de 2 saat ısıtılır. Hegzan ile kolon kromatografisi uygulanarak %14 verimle 42 mg ürün elde edilir.

2.4.1.5. Demir Porfirazinler

Fe^{II} ve Fe^{III} (Oktafenilporfirazin) , 0.03 mol(4.6 g) Difenil maleonitril 40 ml 1-bromonaftalen içerisinde çözülür ve geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 2 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.015 mol) yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyona 3 saat devam edilir. Karışım soğutulduktan sonra çöktürme amacıyla 1 ml hegzan ilave edilir. Bromla karışık Fe^{III} (oktafenilporfirazin) pridin/eter karışımı kullanılarak alümina kolonda saflaştırılır. İki pridin halkası ile koordine olmuş Fe^{III} (oktafenilporfirazin) %54 verimle ele geçer. Eğer brom-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) önce bazla sonra HX ile ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , N_3^-) ile muamele edilirse X-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) elde edilir. Porfirazinlerin

demir kompleksleri DMF içerisinde H_2 (porfirazin) boşluğuna demir yerleştirilerek de elde edilebilirler.

Fe^{III} (Oktafenilporfirazin) N_3 , 0.093 mmol (100 mg) iki pridin molekülü ile koordine Fe^{II} (oktafenilporfirazin), 20 ml benzenle bir ayırma hunisinde çalkalanıp %10'luk sodyum azide çözeltisi ile asitlendirilir. Organik faz ayrılır, suyla kurutulur, hegzan ile çöktürülür. %84 verimle 80 mg ürün elde edilir.

2.4.1.6. Mangan Porfirazinler

Mn^{III} ve Mn^{II} (Oktaetilporfirazin) , H_2 (oktaetilporfirazin) ve susuz $MnCl_2$, DMF içerisinde 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra NaCl ile doyurulmuş su+buz karışımı içerisine dökülür. Çökelti kromatografi ile saflaştırıldıktan sonra %10'luk HCl ve suyla yıkanır. Mn^{III} (oktaetilporfirazin) %43 verimle elde edilir. Ürün THF:toluen (1:1,hacimce) içerisinde çinko tuzu ile oda sıcaklığında 2 saat muamele edilir. Nötral alümina ile kromatografi uygulanır. Havaya karşı hassas Mn^{II} (oktaetilporfirazin) elde edilir.

Mn^{II} [Oktakis(dimetilamino)porfirazin] , içi azot gazı ile dolmuş eldivenli kutu içerisinde 0.455 mmol (0.160 g) Mn (dietilkarbamato) $_2$, 0.456 mmol (0.300 g) H_2 [oktakis(dimetilamino)porfirazin] 'nin metanoldeki mor renkli süspansiyonuna ilave edilerek 12 saat karıştırılır. Çözelti süzülür ve çözücü uzaklaştırılır. Kalan katı toluen-hegzan karışımından kristallendirilir. % 40 verimle 0.150 g koyu mavi kristal halde Mn^{II} [Oktakis(dimetilamino)porfirazin] elde edilir.

Mn^{III} [Oktakis(dimetilamino)porfirazin]Cl , 0.154 mmol (0.033 g) susuz $MnBr_2$, 0.154 mmol (0.1 g) H_2 [oktakis(dimetilamino)porfirazin] 'nin 5 ml DMF içerisindeki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon azot altında 80°C'de 24 saat sürdürülür. Karışım CH_2Cl_2 /tuzlu su ile çalkalanıp CH_2Cl_2 tabakası ayrılır. Solvent evapore edildikten sonra kalıntı kolon kromatografisi ile saflaştırılır ve %50 verimle 0.57 g koyu mavi kristal Mn^{III} [oktakis(dimetilamino)porfirazin]Cl elde edilir.

Mn^V (Oktafenilporfirazin) N , 1,2-disiyano-1,2-difeniletilenin susuz mangan asetat ile 1:1 oranında, 270°C'de ısıtılması ile %85 verimle Mn^{III} (oktafenilporfirazin)(OAc) $_2$ elde edilir. Bu bileşik NH_3 gazı ile doyurulmuş kloroform içerisinde -20°C'de çözülürken çözelti içerisinde klor gazı geçirilerek N,N-dikloro amidomangan,

Mn^{III} (oktafenil porfirazin)(NCI_2) Mn^{IV} (oktafenilporfirazin)(NCI) elde edilir. Çözelti oda sıcaklığına kadar ısıtılırsa klorun ayrılması ile $Mn(V)$ nitrido kompleksi %61 verimle elde edilmiştir.

2.4.1.7. Rutenyum ve Osmium Porfirazinler

Ru^{II} (oktafenilporfirazin)(Py)₂ , 0.27 g (1 mmol) $RuCl_3.3H_2O$ 'ya 3 ml hidrazinhidrat dikkatlice ilave edilir. Şiddetli (enerji veren) reaksiyon bittiğinde 1 ml pridin katılır ve karışım saat camı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Oluşan pembemsi kahverengi $[(NH_3)_5Ru(N)]Cl_2$ ve 1 g (4.3 mmol) difenilfumaronitril, 10 ml bromonaftalen ile 2 saat karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulup hegzan ilave edilir. Oluşan çökelti safsızlıklardan ayırmak amacıyla Soxhlet ekstraktöründe aseton ile ekstrakte edilir. Son ekstraksiyon pridin ile gerçekleştirilir. %38 verimle 0.45 g ürün elde edilir.

Os^{II} (oktafenilporfirazin)(Py)₂ , güzelce karıştırılmış 0.48 g (1 mmol) $K_2[OsCl_6]$, 1.2 g (5.2 mmol) difenilfumaronitril ve 10 mmol (1.45 g) N_2H_4 eriyene kadar dikkatlice ısıtılır. Şiddetli reaksiyon sona erdiğinde sıcaklık 275°C'ye çıkartılır ve karışım bu sıcaklıkta 40 dak. beklemeye alınır. Daha sonra soğutulur. Katılan eriyik aseton ile ekstrakte edilip safsızlıklardan arındırılıp 20 ml pridin ile 20 dak. kaynatılır. Çözelti bazik alümina kolondan geçirilir. Kolondan alınan çözeltinin solventi uçurulunca %30 verimle 0.38 gr ürün elde edilir.

2.4.1.8. Periferal Modifiye porfirazinler

H_2 (Mono-, di-, tri- ve tetra-nitro-tetra-ter-bütilporfirazin) , H_2 (tetra-ter-bütilporfirazin)'nin nitrolanması farklı nitrolama maddeleri ile çeşitli koşullar altında yürütülür. Bir metotta; 0.5 g (0.93 mmol) H_2 (tetra-ter-bütilporfirazin)'nin 30 ml derişik asetik asit içerisindeki çözeltisi, önceden 0°C'ye soğutulmuş 40 ml dumanlı nitrat asidi ($d=1.5$) ve 40 ml derişik asetik asit karışımı ile muamele edilir. Karışım 3-5 dak. karıştırılıp 500 ml su+buz karışımına döküldükten sonra %10'luk Na_2CO_3 ile yavaşça nötralize edilir. Koyu mavi çökelti süzülür. Hegzan-benzen (1:1 ve 2:1, v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi uygulanır. Di-, tri- ve tetra-nitro türevleri sırasıyla 0.121 g (%25.5), 0.143 g (%23) ve 0.243 g (%36.5) olarak elde edilir. İkinci bir metotta; 0.20 g (0.37 mmol) H_2 (tetra-ter-bütilporfirazin)'nin 15 ml

sülfolan içerisindeki çözeltisi 0.05 g (0.37 mmol) nitronyumfloroborat ile muamele edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 20 dak. sürdürüldükten sonra karışım 250 ml suya dökülür ve 20 ml Na_2CO_3 çözeltisi ile nötralize edilir. Çökelti süzülür, suyla yıkanır oda sıcaklığında kurutulur. Benzen-hegzan karışımı kullanılarak kolon ile kolon kromatografisi uygulandıktan sonra di-, tri- ve tetranitrat türevleri sırasıyla 32 mg (%13.7), 0.127 g(%51) ve 34 mg (%12.7) olarak elde edilir. Mono nitrat türevi tek başına şu şekilde elde edilmiştir: 0.2 g (0.37 mmol) H_2 (tetra-ter-bütilporfirazin)'nin 30 ml derişik asetik asit içerisindeki çözeltisi 4 ml %2'lik nitrik asidin derişik asetik asit içerisindeki çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat muamele edilir. Karışım 200 ml suya dökülerek çöktürülür, çökelti süzülüp suyla yıkanarak açık havada kurutulur. Kalıntı kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırılır. %6.5 verimle 11 mg H_2 (mono-nitro-tetra-ter-bütilporfirazin) elde edilir.

H_2 (tri-kloroporfirazin ve tetra-kloroporfirazin) , 25 mg H_2PZ 58 ml tıyonil klorür içerisinde çözülerek 20-25°C'de 3-4 saat tutulduktan sonra buza dökülür. Çökelti süzülüp suyla yıkanır. Daha sonra hacimce 7:1 oranında pridin-su karışımı ile tekrar yıkanır aseton ile kurutulur. Ürüne 5:2 oranında kloroform-etanol karışımı kullanılarak kolon kromatografisi uygulanır. %44 verimle 11.6 mg H_2 (tri-kloroporfirazin) elde edilir. Tetra-kloro türevi için ise; 25 mg H_2 (porfirazin) 58 ml tıyonil klorür içerisinde 45-50°C'de 8 saat tutulduktan sonra 20-25°C'de 2 saat tutulup buza dökülür. Oluşan çökelti süzülür, %2'lik Na_2CO_3 çözeltisi, su ve son olarak da 7:1 oranında pridin-su karışımı ile yıkanır aseton ile kurutulur. Saflaştırma kolon kromatografisi ile gerçekleştirilir ve %52 verimle 18.4 mg H_2 (tetrakloroporfirazin) elde edilir. Tetra-kloro türevi H_2 (porfirazin)'nin sülfürilklorür içerisinde oda sıcaklığında 3 saat karıştırılıp buza dökülmesi ile de %43 verimle elde edilmektedir.

Mezo cep porfirazin ile koordine oktanükleer Ag(I) kompleksi , metalsiz crown eter sübstıtüe porfirazin türevleri şekil 2.23a ve 2.23c, magnezyum komplekslerinin demetalizasyonu ile sentezlenmiştir. Şekil 2.23a bileşğine nikel yerleştirme işlemi, aşırı miktarda nikelasetat'ın hacimce 5:1 oranında klorobenzen/DMF karışımı içerisinde, 100°C'de, azot altında 18 saat muamelesiyle gerçekleştirilir. Nikel kompleksinin hacimce 3:1 oranında metanol/kloroform karışımı içerisindeki çözeltisine kromatografi uygulandığında neredeyse tamamen kantitatif olarak elde

edilir. Ekvivalent gram olarak 10 katından daha fazla AgBF_4 ilave edilip solvent uçurulduğunda katı parlak kırmızı renkte şekil 2.23b ele geçer.

Star-porfirazinler , şekil 2.22 gibi porfirazinler star-porfirazinler diye adlandırılırlar. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktatiyolatoporfirazinler kendilerine karşılık gelen benzil tiyoporfirazinlerin sodyum metali kullanılarak sıvı amonyak içerisinde benzil gruplarının koparılması sureti ile elde edilirler. Sodyumun aşırısı amonyum nitrat ile nötralize edilir. Amonyum ise azot akışı altında dışarıya salıverilir. Oluşan oktatiyolat 2:1 oranında havası tamamen uzaklaştırılmış su-metanol karışımında çözülür. Karışıma di-ter-bütil kalaydinitrat'ın metanol içerisindeki süzölmüş ve içerisinde gaz geçirilmek sureti ile safsızlıklarından arındırılmış çözeltisi damla damla ilave edilir. Mor renkli çözelti maviye döner ve çökelti oluşur. Çökelti toluenden kristallendirilir ve %37 verimle şekil 2.22a elde edilir.

2.4.1.9. Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri

Bis[oktakis(etiltiyo)porfirazin]zirkonyum (IV) , 1 eşdeğer gram H_2 (oktaetiltiyo)porfirazin hacimce 4:1 oranında toluen/dioksan karışımında çözölüp azot altında geri soğutucu ile kaynatılır. Sıcak karışıma 0.66 eşdeğer gram $\text{Zr}(\text{N Et}_2)_4$ hızlı bir şekilde ilave edilip kaynatma işlemine 10 dak. daha devam edilir. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı CH_2Cl_2 ile Soxhlet cihazında saflaştırılır. Ürün %35 verimle elde edilir.

$[(\text{oktafenilporfirazin})\text{Fe}^{\text{III}}]_2\text{N}$, İki pridin halkasıyla koordine Fe^{II} (oktafenilporfirazin)'nin 1 g'ı 200 ml benzende çözölüp 50 ml %50'lik HClO_4 ile benzen tabakası kızıl-kahve rengi olana kadar çalkalanır. Benzen tabakası suyla yıkandıktan sonra %20'lik NH_3 'ün sudaki çözeltisi ile muamele edilir. Benzen tabakası kurutulur. Tekrar benzen içerisinde 1 saat çözeltinin rengi kızıl-kahveden yeşile dönünceye kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Benzen ile silikajel kolon kromatografisi uygulandıktan sonra %34 verimle μ -nitrido Fe^{III} (oktafenilporfirazin) dimeri elde edilir

Mn^{IV} (oktafenilporfirazin) = N-Fe^{III} (oktafenilporfirazin), Fe^{III} (oktafenilporfirazin)Cl benzen içerisinde Mn^{V} (oktafenilporfirazin)N ile 1.5:1 oranında reaksiyona sokulur.

Hedeflenen hetero- μ -nitrido dimeri kloroform kullanılarak nötral alümina ile kromatografik olarak saflaştırılır. %23 verimle ürün elde edilir.

Bis[Oktakis(bütilyo)porfirazin] Lu^{III} , $\text{H}_2(\text{oktabütilyoporfirazin})$, Mg-kompleksinin demetalizasyonu ile hazırlanır. $\text{Lu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (2:1 oranında) ile n-hegzanol içerisinde 1 hafta geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş oktabütilyoporfirazin santrifüj ile çöktürülerek ayrılır. Geriye kalan yeşil çözelti flash kromatografisi ile 4:1 oranında CH_2Cl_2 :aseton karışımı kullanılarak kolon üzerinden saflaştırılır.

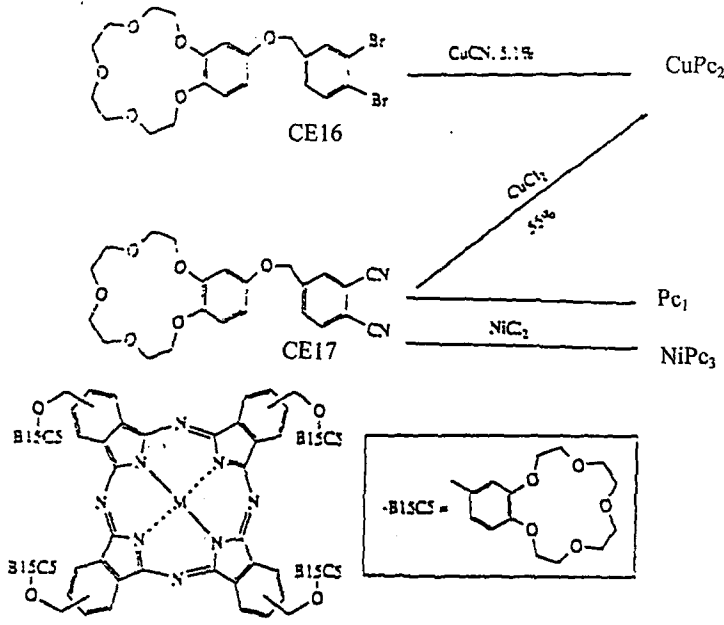
2.5. Esnek Gruplarla Bağlanmış Taçeter Grupları İçeren Tetrapirel Türevleri

2.5.1. Ftalosiyanın Köprülü Tetrakis(benzo-crown eter)ler

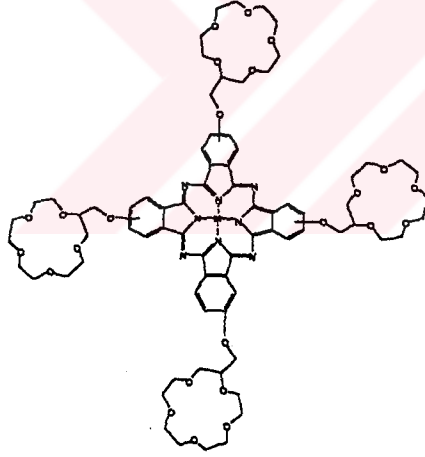
Ftalosiyanın(Pc) köprülü tetrakis(benzo-crown eter)ler, taçeter gruplu ftalosiyaninleri ve ftalosiyanın içeren tetrakis(benzo-crown eter)leri kapsar. Taçeter ünitelerinin ftalosiyanın halkasına bağlanması çoğu organik çözücülerde ftalosiyanın çözünürlüğünü artırır. Bu olay biyolojik modelleme ve homojen katalizleme gibi araştırma alanlarında önemli ilerlemelere yol açmıştır.

Pc_{1-3} no'lu tetrakis(benzo-15-crown-5) ftalosiyanınların sentezi şekil 2.24'te gösterilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın tetrakis taç eter Pc_1 disiyanosübstitüe crown CE17'nin hidrokinon içerisinde ısıtılmasıyla elde edilmiştir (verim: %77.7). Bakır içeren ftalosiyanın türevi $\text{Pc}_2\text{.Cu}$ ise dibromo crown CE16 ve CuCN 'ün kinolin içerisindeki reaksiyonu sonucu düşük bir verimle elde edilmiştir. $\text{Pc}_2\text{.Cu}$ yüksek bir verimle disiyno crown CE17 ve CuCl_2 den hazırlanabilir. $\text{Pc}_3\text{.Ni}$ bileşiği benzer biçimde CE17 ve NiCl_2 'den elde edilmiştir.

Bütün bu ürünler muhtemelen ftalosiyandeki benzen halkalarına iki farklı pozisyonda bağlanmış 4'-benzo-15-crown-5 ünitelerinin izomer karışımlarıdır. Alkali metal pikratlarının solvent ekstraksiyonu sonucu bu tip tetrakis taçeterlerin K^+ ve Rb^+ katyonlarına karşı yüksek bir seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir.

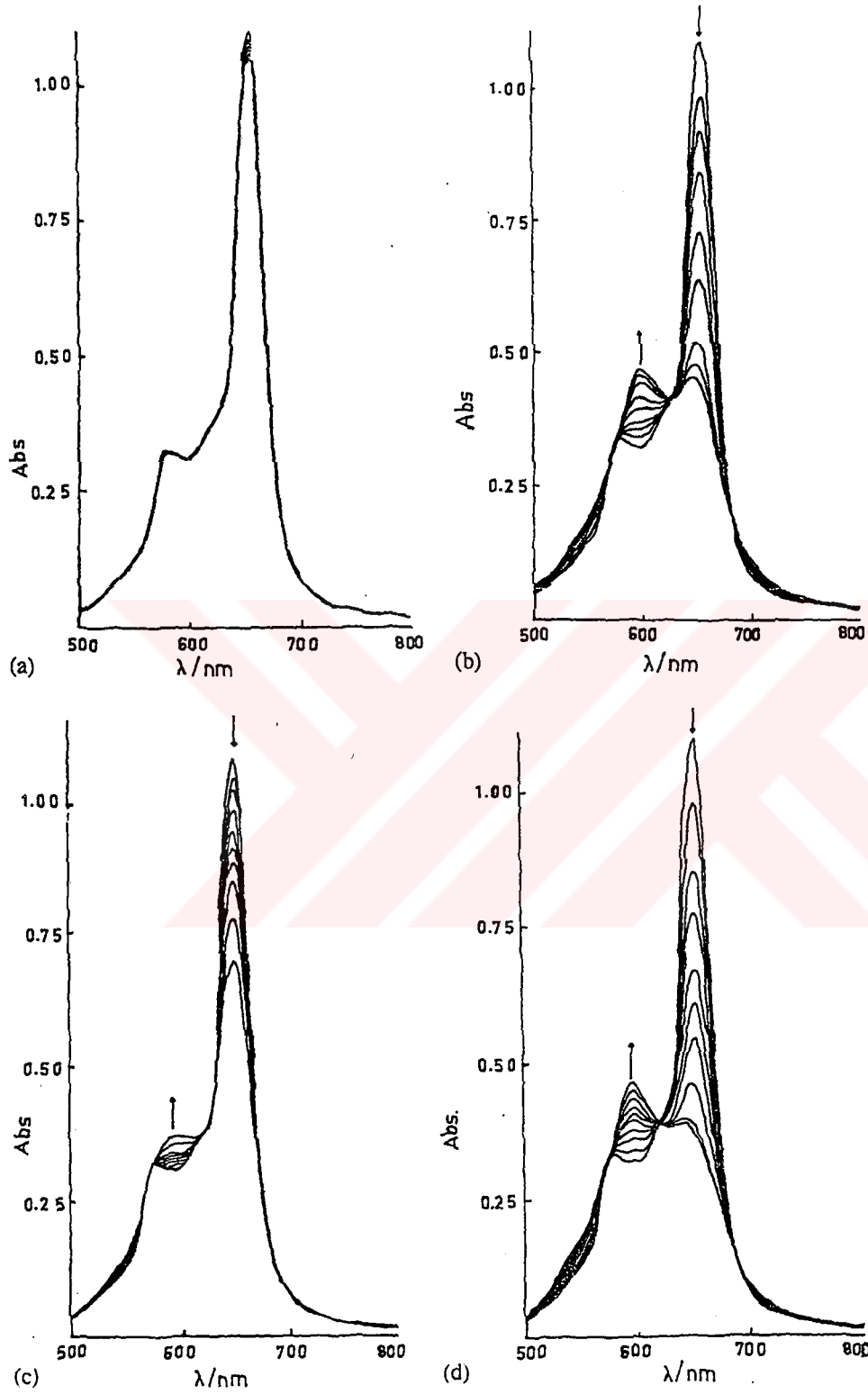


Şekil 2.24 Ftalosiyanin köprülü tetrakis(benzo-15-crown-5) Pc₁, M=2H (%77.7, e.n>300°C) Pc₂, M=Cu (%5.1, e.n >300°C, %55, e.n >300°C) Pc₃, M=Ni (%45, e.n>300°C)



Şekil 2.25 Ftalosiyanin köprülü tetrakis(15-crown-5) M=2H, Ni²⁺, Zn²⁺

Bu da demektir ki; bu tip ligandlar çapları benzo-15-crown-5'in çapından büyük olan metal katyonları ile sandviç şeklinde kompleksler oluştururlar [39]. Esnek köprülerle ftalosiyanine bağlanmış diğer bir makrohalka örneğinde 15-crown-5 birimleri her bir benzo grubuna yine oksometil grupları ile bağlanmıştır (şekil 2.25) [73]. Yine taçeter gruplarının ftalosiyanine bağlanış yerlerine göre bir izomer karışımı olan bu bileşik grubu metalsiz ftalosiyaninin yanında nikel ve çinko türevlerini de kapsamaktadır.



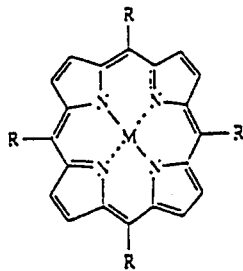
Şekil 2.26 (a) Na-pikrat, (b) K-pikrat, (c) NaSCN, (d) KSCN çözeltileri ilavesi ile NiPc'nin absorpsiyon spektrumundaki değişiklikler

Ftalosiyenin birimlerine bağılı taçeter gruplarının alkali metallerle etkileşmesi sonucunda ftalosiyenin birimlerinin çözeltide agregasyona uğradığı 675 nm'deki Q bandının genişlemesi ile anlaşılmıştır. Sodyumpikrat, potasyumpikrat, NaSCN ve KSCN çözeltileri eklendiği zaman Ni.Pc'nin absorpsiyon spektrumundaki değişimleri şekil 2.26'da gösterilmiştir.

2.5.2. Porfirin Köprülü Tetrakis(benzocrowner)ler :

Tetrakis(benzo-crown-eter)ler porfirin molekülüne dört benzo-crown ünitesinin köprü biçiminde bağlanması ile oluşan eterlerdir (şekil 2.27). Metalsiz porfirin tetrakis(benzo-crown-eter) Pr₁ (R= -Benzo-15-crown-5, M= 2H) bileşiği, 4'-formil-benzo-15-crown-5 CE5 bileşiğinin propiyonik asit içerisinde pirol ile siklotetramerizasyonu sonucu oluşur [43]. 4'-formil-benzo-15-crown-5 CE5'in bir demir tuzu ile birlikte pirol içerisinde siklotetramerizasyonu bir demir-porfirin türevi olan Pr₂.Fe bileşiğini oluşturmuştur [25]. Pr₂.Fe bileşiğinin Co, Cu, Zn, Mn, Sn ve VO ile oluşturduğu diğer metal porfirin türevleri metalsiz porfirin olan Pr₁ bileşiğinin uygun metal tuzları ile geri soğutucu altında kaynatılarak hazırlanmışlardır [43].

Tetrakis(nitro-benzo-crown-eter) süstitüe porfirinler Pr₃ (R= -O₂N-Benzo-12-crown-4, M= 2H) ve Pr₄ (R= -O₂N-Benzo-15-crown-5, M= 2H) pirolün 4'-formil-5'-nitrobenzo-12-crown-4 ve -15-crown-5 ile reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. Pr₃ ve Pr₄ bileşiklerinin SnCl₂ ile indirgenmesi sırası ile bu bileşiklere karşı gelen Pr₅ (R= -H₂N-Benzo-12-crown-4, M= 2H) ve Pr₆ (R= -H₂N-Benzo-15-crown-5, M= 2H) amin türevlerini oluşturmuştur [4].

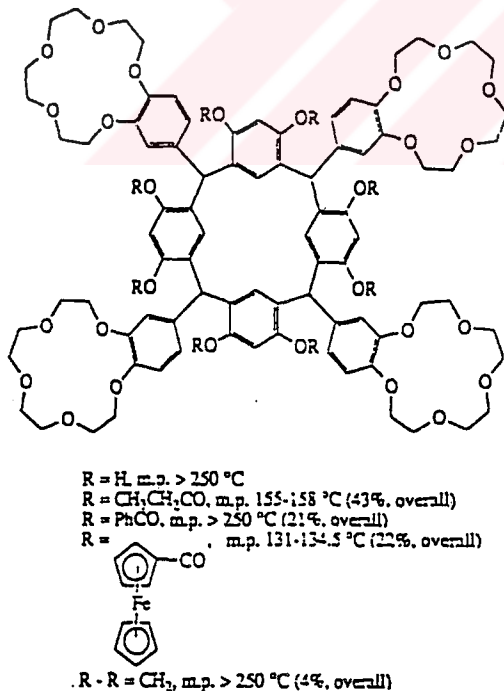


Şekil 2.27 Tetrakis (benzotaçeter) porfirinler

Porfirin halkasına taçeter ünitelerinin bağlanması porfirinin bir çok çözücü içerisindeki çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmaktadır. Böylece taçeter bileşiklerinin karakteristik özelliklerini incelemek kolaylaşır. Bu bileşikler, taçeter ve porfirin türevlerinin aynı anda bir arada bulunmalarını gerektiren bazı reaksiyonlarda katalizör görevi görürler. Metalli porfirinlerin kompleks yapıcı katyonlarla (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} ve NH_4^+) kompleksleme yetenekleri değişik spektral tekniklerle araştırılmıştır. Bu tip tetrakis-taçeterler, K^+ iyonu için yüksek seçicilik göstermiştir. Kompleks oluşturmak için iki taçeter oyuğu gerektiren K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} ve NH_4^+ gibi katyonlar porfirinlerin dimerleşmesine sebep olmuşlardır [43].

2.5.2. Diğer Tetrakis(benzocrown-eter)ler :

Beer ve çalışma arkadaşları [74] siklofan ve kavidant-köprülü tetrakis(benzo-15-crown-5) türevlerini sentezlediler (şekil 2.28). 4'-formil-süstitüe-benzo-15-crown-5 CE5 ve rezorsinol'ün HCl ve etanol içerisindeki reaksiyonu ile dihidroksibenzen içeren tetrakis(benzo-15-crown-5) TBCE₁ elde edilmiştir.



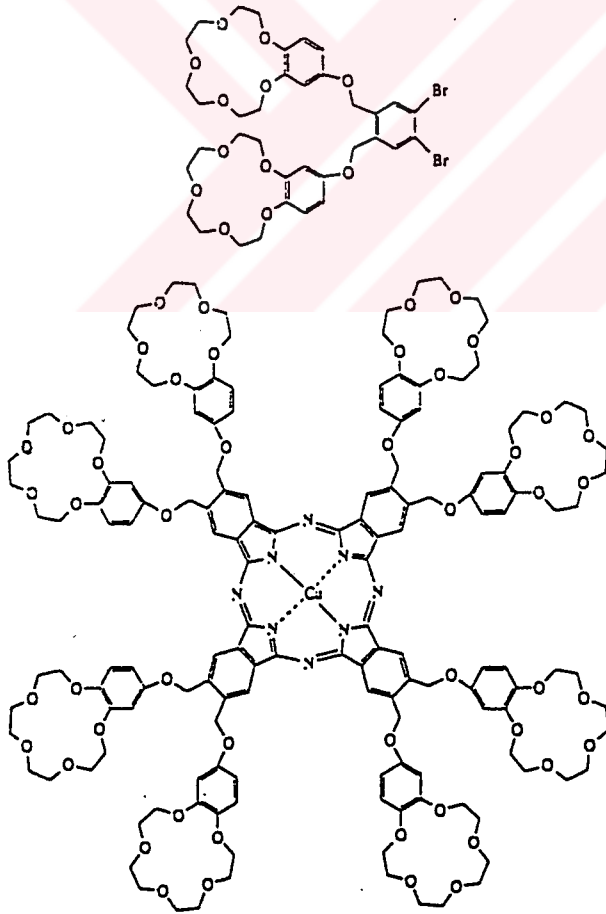
Şekil 2.28 Siklofan ve kavidant köprülü tetrakisbenzotaçeterler, TBCE₁, TBCE₂, TBCE₃, TBCE₄, TBCE₅

TBCE₁ bileşiğinin bazik ortamda propiyonik anhidrit, benzoilklorür ve klorokarbonil-sübstitüe ferrosen ile asetilleme reaksiyonu sonucu oktaester türevleri TBCE₂- TBCE₄ sırası ile %43, %21 ve %22'lik verimlerle elde edilmiştir. TBCE₁ bileşiğinin DMF'li ortamda bromoklorometan ve baz olarak K₂CO₃ bileşiği ile reaksiyonu sonucu kavitant-köprülü tetrakis-(benzo-15-crown-5) bileşiği TBCE₅ elde edilmiştir.

NMR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilen kompleksleşme çalışmaları, TBCE₃- TBCE₅ bileşiklerinin benzo-crown eter gruplarının yanında bipyridinyum üniteleri ile kompleks yaptığını göstermektedir [75].

2.5.4. Oktakis(benzo-crown-eter)ler :

Bu grup, pentakis ve daha yüksek benzo-crown-eter türevlerini içermesine rağmen



Şekil 2.29 Ftalosiyanın köprülü oktakis (benzo-crown-eter)

sadece bakır içeren ftalosiyanın köprülü octakis(benzo-15-crown-5) Pc_{13} bileşiği sentez edilebilmiştir [38] (şekil 2.29)

Bromofenilen-köprülü bis (benzo-15-crown-5)'in, CuCN varlığında kinolin veya pridin ile geri soğutucu altında kaynatılarak siklotetramerizasyonu %37 verimle Pc_{13} bileşiğini oluşturmuştur. Bu bileşik yayınlandığı zamana kadar sentezlenen en büyük oligo(benzo-crown-eter) olarak literatüre geçmiştir. Bu yapı alkali metallerle molekül içi kompleksleşme yapabilmektedir.

2.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirel türevleri olarak adlandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır. Bu özellikler elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tek boyutlu metal kompleks oligomerleri gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır. Ftalosiyaninlere nazaran tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

Bu çalışmada çıkış maddesi ditiyomaleonitril disodyum tuzudur. Bu maddenin uygun reaktanlarla alkilendirilmesi ile sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş taç eter içeren porfirazin sentezi amaçlanmıştır. Taçeterlerin tetrapirel makrohalkalarına kombine edilmesiyle oluşturulan yeni bileşiğin sentezi bizi taç eter grupları ile süstitüe olmuş yeni bir porfirazinin sentezine götürecektir. Çalışmada ayrıca taç eter gruplarının alkali metalleri seçimli olarak bağlama yeteneği göz önüne alınarak porfirazin çekirdeğine bağlı sekiz taç eter ünitesinin metal iyonları ile etkileşimi incelenecektir.

3. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

3.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrofotometresi	: Mattson 1000 FTIR
Ultraviole-visible Spektrofotometresi	: Unicam UV/VIS
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
NMR Spektrometresi	: Bruker AC-200 MHz ve 250 MHz
Kütle Spektrometresi	: VG ZAB Spec.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

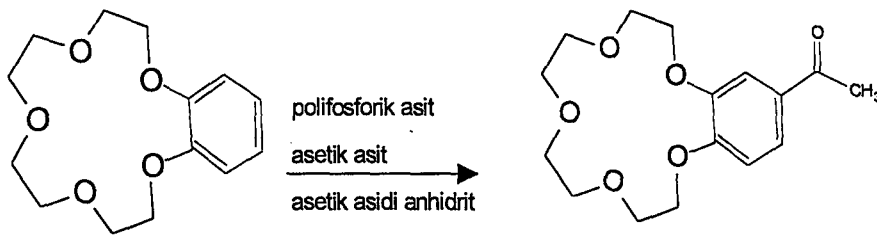
Polifosforikasit, izo-amil alkol, 2-metilbütan-2-ol, 2-etoksietanol, brom, sodyumbikarbonat, karbontetraklorür, sodyum siyanür, dimetilformamid, karbonsülfür, izo-bütanol, dietil eter, kloroform, metanol, propanol, izo-propil alkol, benzen, mutlak alkol, 2-bromoetanol, sodyum iyodür, t-bütil metil eter, Mg-talaşı, iyot, sodyum karbonat, sodyum sülfat, tetrahidrofuran, n-heptan, n-hegzan, diklormetan, asetik anhidrit, aseton, pridin, sodyum hidroksit, glasiyel asetik asit, hidroksiklorik asit, disiklohegzilkarbodiimid, silikajel, trifloroasetik asit, amonyak, Co(II) asetat, Zn(II) asetat, Cu(II) asetat, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücüler ve kimyasal maddelerdir. Solventler kullanılmadan önce azot altında ve literatüre uygun şekilde saflaştırılmışlardır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. 4'-Asetil benzo-15-crown-5 sentezi: [76]

1 lt'lik behere 400 g polifosforik asit, 50 ml glasiyal asetik asit konur. 15 ml asetik anhidrit ilave edilen karışım 45°C'de homojen bir hale gelene kadar karıştırılır. Karışıma 40 g (0.15 mol) benzo-15-crown-5'in 60 ml asetik asit içerisindeki çözeltisi 1 saat boyunca damla damla ilave edilir. Karıştırmaya 3 saat daha devam edilir. Reaksiyon sonunda oluşan ürün 500 g buz + 500 g su karışımı içerisinde yavaş yavaş dökülerek polifosforik asidin polimerizasyonu bozular. Çözelti 1 gece bekletilir. Ertesi gün kloroform (8x100 ml) ile ekstrakte edilip kloroform fazı 5 g / 100 ml'lik Na₂CO₃ çözeltisi ile nötralleştirilir. Su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Kloroform evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen sarı renkli ürün n-heptandan kristallendirilir. E.N: 94-95°C olan beyaz renkli madde elde edilir. Verim: % 80

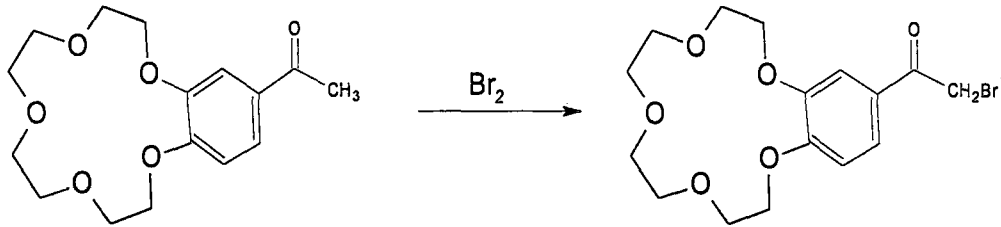


Şekil 4.1 4'-Asetil benzo-15-crown-5 sentezi

4.1.2. 4'-Bromoasetil - benzo-15-crown-5 : [77]

20 g (0.064 mol) 4' asetil- benzo-15-crown-5, 100 ml kloroformda çözülerek 9 g (0.056 mol) bromun 100 ml kloroform içerisindeki çözeltisi iki saat boyunca damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 2x100 ml NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurutularak kloroform evaporatörde uzaklaştırılır. Soğuk eter ilave

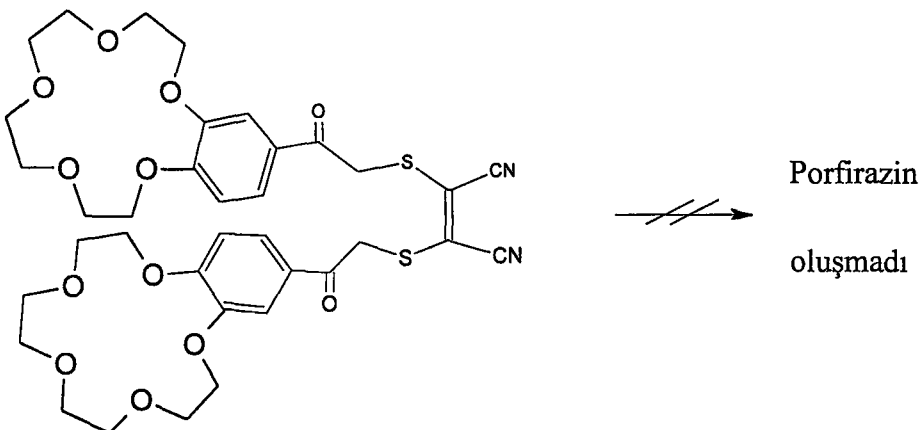
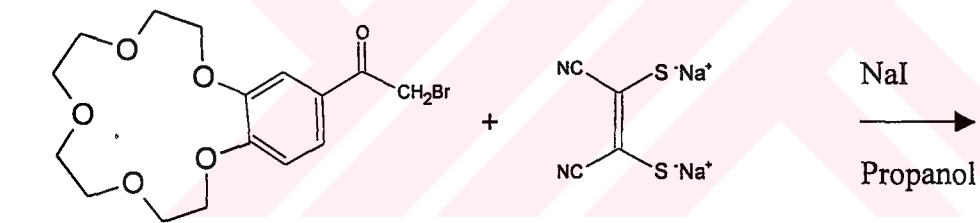
edilip karıştırıldığında katılaşır. CCl_4 'den yeniden kristallendirme yapılır. E.N: 80-81°C. Verim: 18 g (%74)



Şekil 4.2 4'-Bromoasetil - benzo-15-crown-5 sentezi

4.1.3. Bis crown eter sentezi : 1

3.72 g (20 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu [78] ve 0.3 g (2 mmol) NaI'ün 20 ml propil alkoldeki çözeltisine 15.56 g (40 mmol) 4'-(bromoasetil)benzo-15-crown-



Şekil 4.3 Biscrowneter Sentezi

5'in 280 ml propanoldeki çözeltisi N₂ altında damla damla ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat sürdürüldükten sonra çökelti halindeki ürün süzülerek ayrılır. Aseton ve eter ile yıkanır. E.N: 156°C. Verim: 9 g (% 60)

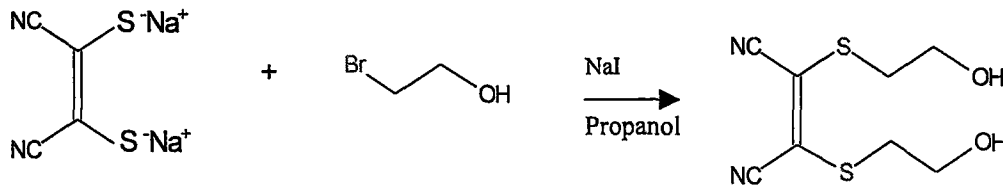
Elementel Analiz:

Teorik(%)	C 56.70	H 5.54	N 3.69
Pratik (%)	C 56.77	H 5.76	N 3.72

Bis crown eter ile isoamilalkol, etil alkol, propanol, butanol 2-metil butan-2-ol, 2-etoksi etanol (etilen glikol monoetil eter) gibi çözücüler kullanılarak, madde miktarları ve çözücü miktarları değiştirilerek magnezyum alkolat etkisi ile porfirazin reaksiyonu denendi. Fakat koyu yeşil veya lacivert bir ürün elde edilemedi.

4.1.4. 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen sentezi : 2

5.58 g (30 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu [78] ve 0.45 g (3mmol) NaI'ün 75 ml propil alkoldeki çözeltisine 7.5 g (4.26 ml, 60 mmol) 2-bromoetanolün 15 ml propanoldeki çözeltisi N₂ altında damla damla ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat sürdürülür. Propanol evaporatörde uzaklaştırılır. Yağimsı kalıntı kuru t-bütil metil eter ile geri soğutucu altında muamele edilerek ürün eter fazına alınır. İşleme t-bütil metil eter fazı renksiz olana kadar devam edilir. t-Bütil metil eter evaporatörde uzaklaştırılır. Madde eterden yeniden kristallendirilince beyaz iğne kristaller elde edilir. E.N : 63 °C [C₈H₁₀O₂N₂S₂] Verim : 4.49 g (% 65). Bileşiğe ait IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir. Ürün propanolde ve THF'te çözünmektedir.



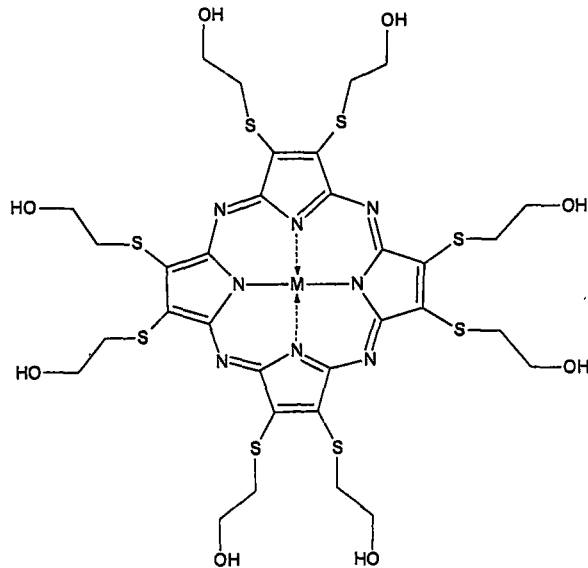
Şekil 4.4 1,2-disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen sentezi

Elementel Analiz :

Teorik (%)	C 41.71	H 4.38	N 12.16
Pratik (%)	C 41.67	H 4.45	N 12.08

4.1.5. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N²¹N²²N²³ N²⁴] magnezyum (II)sentezi : 3

486 mg (20 mmol) Mg talaşı N₂ altında 50 ml kuru n-propil alkolde geri soğutucu altında kaynatılarak çözülür. Çözünme tamamlandığında 6.9 g (30 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo) maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 6 saat sürdürülür. Sıcakken süzülür. Kalıntı sıcak n-propil alkol ile yıkanır. Süzüntüler toplanır ve n-propil alkol evaporatörde uçurulur. Balondaki madde % 10'luk Na₂CO₃ çözeltisiyle muamele edilir ve destile su ile yıkanıp kurutulur. Metanolde çözülüp süzülür. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Koyu mavi renkteki oldukça viskoz ürün kromatografi ile saflaştırılır. (1/50 metanol / CHCl₃) ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, DMSO, THF te oldukça iyi çözünmekte etil asetat, benzen, heptan, hegzan, kloroform ve diklormetanda çözünmemektedir. C₃₂H₄₀N₈O₈S₂Mg . Verim : 4.14 g (% 73) Bileşiğe ait I.R ve U.V görünür bölge spektrumu ektedir.



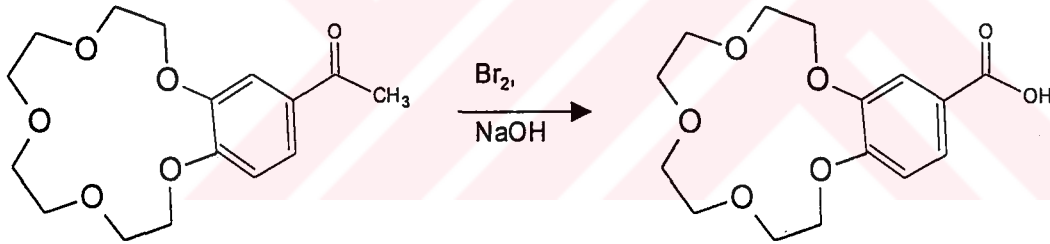
Şekil 4.5 Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazin

Elementel Analiz :

Teorik (%)	C 40.67	H 4.23	N 11.86
Pratik (%)	C 40.59	H 4.25	N 11.78

4.1.6. 4'- Karboksibenzo-15-Crown-5 sentezi [79]

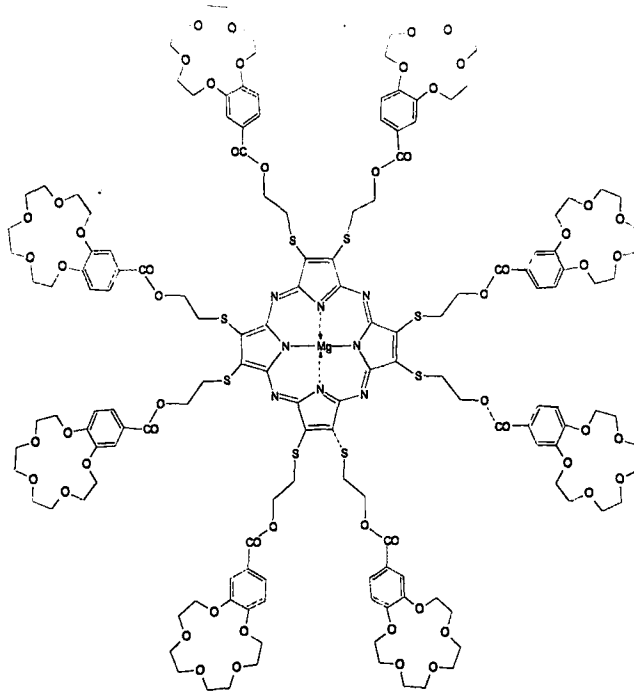
22 g (0.55 mol) NaOH'in sudaki çözeltisine sıcaklık 0-10°C aralığında tutularak 7ml (0.138 mol) brom damla damla ilave edilir. Karışıma 10.5 g (0.033 mol) 4'asetil benzo-15-Crown-5 15 dakika içinde porsiyonlar halinde katı olarak ilave edilir. Bu sırada sıcaklık maksimum 20°C'de tutulur. 5 saat sonra reaksiyon sırasında oluşan sodyum hipobromidin aşırısını almak için 4.16 g (0.04 mol) NaHSO₃ ilave edilir, 5-10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür. Süzüntü reaksiyona girmemiş ketonları almak için kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı atılıp su fazı derişik HCl ile asitlendirilerek ürün çöktürülür ve 1 gün 0-5°C'de bekletilir. Çökelti süzülür ve destile su ile yıkanır. Etanolden kristallendirilir. E.N = 180°C Verim : 9.5 g (% 92)



Şekil 4.6 4'- Karboksibenzo-15-Crown-5 sentezi

4.1.7. {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi)etiltiliyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyum (II) sentezi : MgPZ : 4

0.472 g (0.5 mmol) Oktakis(2-hidroksietiltiliyo)porfirazin, 2.208 g (12 mmol) disiklohegzilkarbodiimid (DCCI), 0.086 g (0.5 mmol) p-toluen sülfonik asit ve 3.744 g (12 mmol) 4'- karboksi benzo-15- Crown-5 30 ml kuru pridin içerisinde N₂ altında çözülür. Reaksiyon oda sıcaklığında 72 saat sürdürülür. Karışım süzülür ve pridin evaporatörde uzaklaştırılır. Ürün kloroformda çözülür, %10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı destile su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Kloroform evaporatörde uzaklaştırılır. Ürün etil alkolle birkaç



Şekil 4.7 Benzo-15-crown-5 süstitüe porfirazin (MgPZ)

kez yıkanarak DCCI ve reaksiyona girmemiş 4'- karboksi benzo-15-crown-5 uzaklaştırılır. Ürün minimum miktarda kloroformda çözülüp hegzana damlatılarak çöktürülür. Oluşan katı tanecikler süzülüp eter ile yıkanır ve kurutulur. Silikajelde kromatografi ile saflaştırılır.(1/10 metanol/kloroform) $C_{152}H_{184}O_{56}S_8N_8Mg$ Verim: 0.99 g (%30) Bileşiğe ait IR, U.V görünür bölge spekturumu ve 1H NMR spektrumları ektedir.

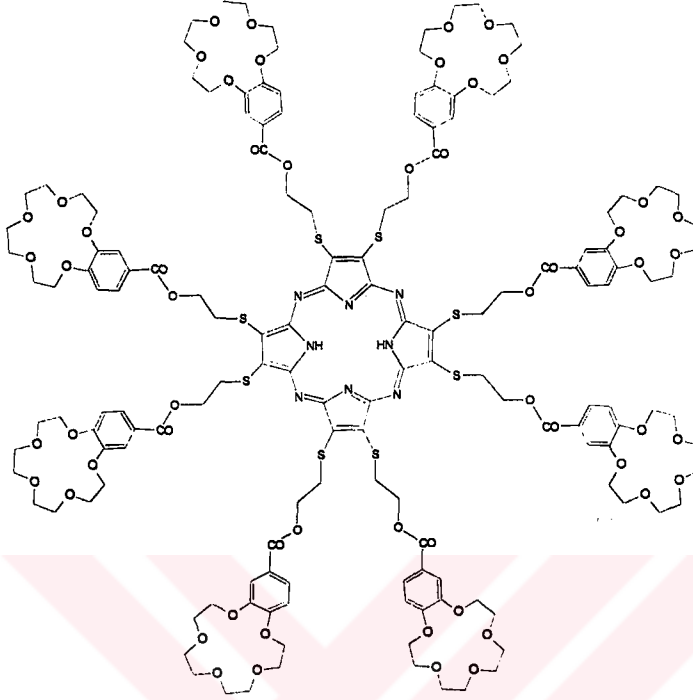
Elementel Analiz:

Teorik (%)	C 55.34	H 5.58	N 3.40
Pratik (%)	C 55.34	H 5.86	N 3.10

4.1.8. { 2,3,7,8,12,13,17,18—oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] 21H 23H porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } sentezi : H_2PZ 5

0.3296 g (0.1 mmol) MgPZ 3 ml CF_3COOH içerisinde oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldıktan sonra damla damla buzlu suya dökülür ve % 25'lik NH_3 çözeltisi ile nötrale edilir. Çökelti süzülüp ürün destile su ile yıkanır. Soğuk etil alkol ile temizlenen ürün eter ile kurutulur, kromatografi ile saflaştırılır. (silikajel, 1/5

metanol/ kloroform) Ürün patlıcan moru rengindedir. $C_{152}H_{186}O_{56}S_8N_8$ Verim: 0.2 g (%61).



Şekil 4.8 Metalsiz Porfirazin H_2PZ

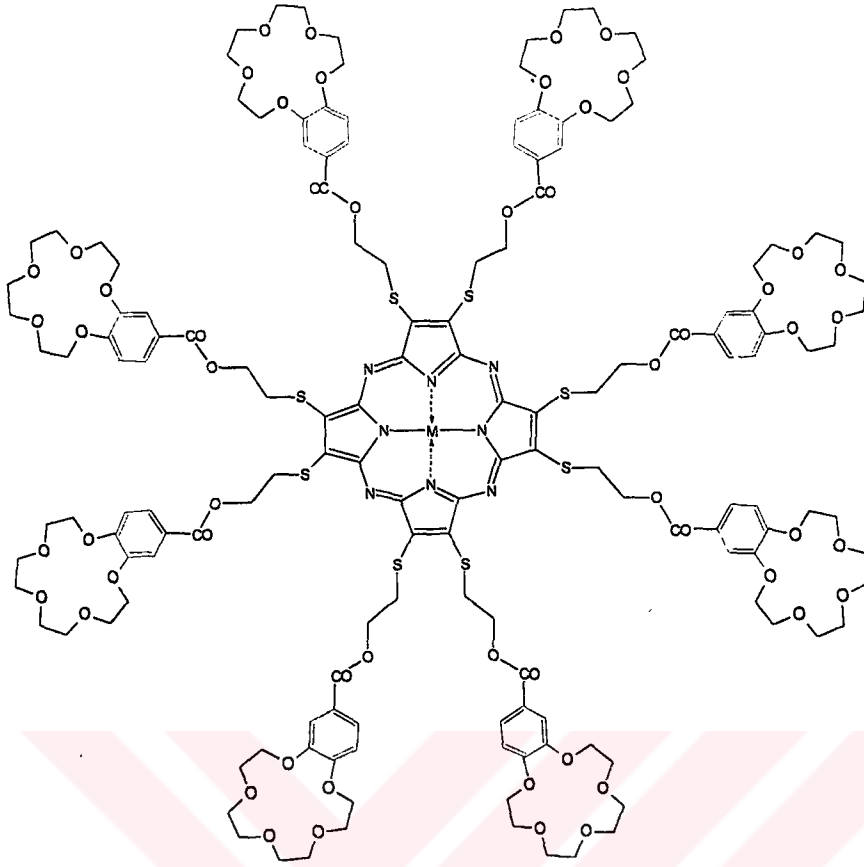
Ürün kloroform ve diklorometanda oldukça iyi çözünmektedir. Bileşiğe ait I.R, U.V görünür bölge ve 1H NMR spektrumları ektedir.

Elementel Analiz:

Teorik (%)	C 55.71	H 5.68	N 3.42
Pratik (%)	C 55.34	H 5.44	N 3.36

4.1.9. {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } Cobalt (II)sentezi : CoPZ 6

0.18 g (1 mmol) $Co(OAc)_2$, 15 ml kuru etanolde N_2 altında geri soğutucu altında kaynatılarak çözüldükten sonra 0.3274 g (0.1 mmol) H_2PZ 'in 10 ml kloroformdaki çözeltisi ilave edilerek 5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş $Co(OAc)_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülüp kloroformla yıkanarak porfirazinin süzüntüye geçmesi sağlanır. Süzüntüdeki çözücü



Şekil 4.9 Metal Porfirazin türevleri (M= Co, Zn, Cu)

evaporatörde uzaklaştırılır. Balondaki ürün, minimum miktarda kloroformda çözülerek hegzana damlatılmak sureti ile çöktürülür. Mavi renkli katı tanecikler süzülür eter ile yıkanır. Silikajelde kromatografi ile saflaştırılır. (1/3 metanol / kloroform) $C_{152}H_{184}O_{56}S_8N_8Co$ Verim: 0.1 g (% 30) Ürün kloroform ve diklormetanda çok iyi çözünmektedir. Bileşiğe ait IR ve U.V görünür bölge spektrumları ektedir.

Elementel Analiz:

Teorik %	C 54.76	H 5.52	N 3.36
Pratik %	C 51.66	H 5.24	N 3.33

4.1.10 {2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis [2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴ } Çinko (II)sentezi : ZnPZ 7

0.183 g (1 mmol) Zn(OAc)₂, 15 ml kuru etanolde N₂ altında kaynatılarak çözüldükten sonra 0.3274 g (0.1 mmol) H₂PZ'nin 10 ml kloroformdaki çözeltisi ilave edilerek 5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş Zn(OAc)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülüp kloroformla yıkanarak porfirazinin süzüntüye geçmesi sağlanır. Süzüntüdeki çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Balondaki ürün, minimum miktarda kloroformda çözülerek hegzana damlatılmak sureti ile çöktürülür. Mavi renkli katı tanecikler süzülür eter ile yıkanır. Silikajelde kromatografi ile saflaştırılır. (1/3 metanol/ kloroform) C₁₅₂H₁₈₄O₅₆S₈N₈Zn Verim: 0.120 g (% 36) Ürün kloroform ve diklormetanda çok iyi çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, U.V görünür bölge ve ¹H NMR spektrumları ektedir.

Elementel Analiz:

Teorik %	C 54.66	H 5.52	N 3.35
Pratik %	C 52.03	H 5.17	N 3.42

4.1.11. { 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis[2'-(benzo-15-Crown-5-karboksi) etiltiyo porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴ } Bakır (II)sentezi : CuPZ 8

0.181 g (1 mmol) Cu(OAc)₂, 15 ml kuru etanolde N₂ altında kaynatılarak çözüldükten sonra 0.3274 g (0.1 mmol) H₂PZ'nin 10 ml kloroformdaki çözeltisi ilave edilerek 5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş Cu(OAc)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülüp kloroformla yıkanarak porfirazinin süzüntüye geçmesi sağlanır. Süzüntüdeki çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Balondaki ürün, minimum miktarda kloroformda çözülerek hegzana damlatılmak sureti ile çöktürülür. Mavi renkli katı tanecikler süzülür eter ile yıkanır. Silikajelde kromatografi ile saflaştırılır. (1/3 metanol/ kloroform) C₁₅₂H₁₈₄O₅₆S₈N₈Cu Verim: 0.083 g (% 25) Ürün kloroform ve diklormetanda çok iyi çözünmektedir. Bileşiğe ait I.R ve U.V görünür bölge spektrumları ektedir.

Elementel Analiz:

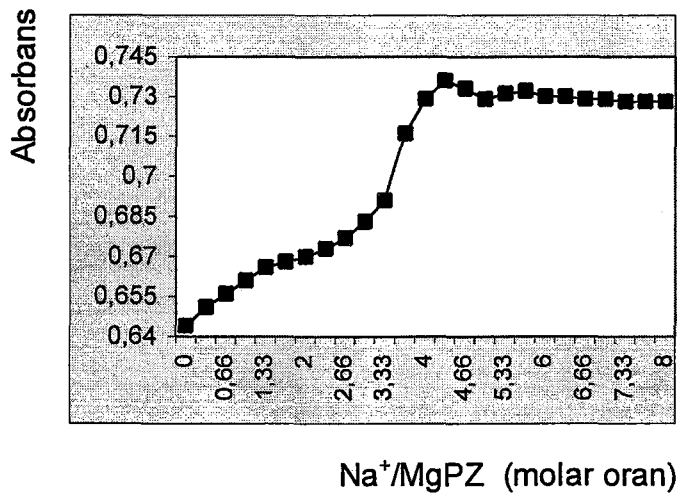
Teorik %	C 54.71	H 5.52	N 3.35
Pratik %	C 54.36	H 5.27	N 3.38

4.2. Alkali Metal Ekstraksiyon Deneyleri

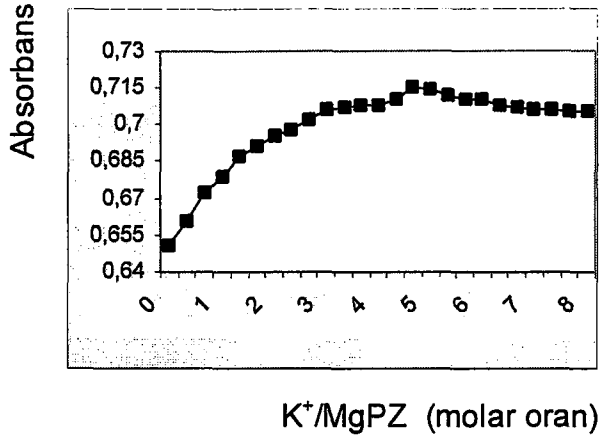
7.10^{-5} mol pikrik asit içersine 0,1 M olacak şekilde alkali metal hidroksitleri ilave edilerek K, Na ve Li pikrat çözeltileri hazırlandı. Kullanılacak MgPZ, pikrikasit molaritesi / 8 (crown-eter grubu sayısı) = $8,75.10^{-6}$ M olarak hazırlandı. (çözücü: kloroform) Na , K, Li, Rb pikratın 356 nm'deki (maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu) absorbansları ölçüldü. 10 ml K-pikrat + 10 ml MgPZ çözeltisi 10 dak. çalkalandıktan sonra sulu fazın absorbansı(A_0) ölçüldü. $(A_0-A) \times 100/A_0 =$ Sulu fazdan kloroform fazına ekstrakte edilen alkali metal yüzdesi, $(A_0-A) \times 100/A_0$ formülünden bulundu. Deney Na, K, Li ve Rb için tekrarlandı. Ekstrakte olan alkali metal miktarları Na, K, Li ve Rb için sırasıyla %3,12, %12,42, %0, %7,54 olarak hesaplandı [51].

4.3. Alkali Metal İyonlarının Taçeterlerle Etkileşimleri

10^{-5} M MgPZ'nin kloroform içindeki çözeltisi ve 10^{-3} M sodyum, potasyum ve lityum tuzlarının etil alkoldeki çözeltileri hazırlandı. 10^{-5} M MgPZ çözeltisinin hiç etil alkol ilavesi olmadan ve artan miktarlarda etil alkol ilave edilerek absorbansları ölçüldü (şahit çözelti). Daha sonra 10^{-3} M sodyum, potasyum ve lityum tuzlarının etil alkoldeki çözeltileri artan miktarlarda ilave edilerek absorbansları ölçüldü. Sonuçlar şekil 4.10 ve şekil 4.11'de gösterilmiştir [51].



Şekil 4.10 MgPZ için NaSCN ilavesiyle Q bandı absorpsiyonundaki değişim



Şekil 4.11 MgPZ için KSCN ilavesiyle Q bandı absorpsiyonundaki değişim

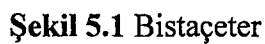
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Simetrik olarak periferik konumlarında sekiz süstitüent içeren bir porfirazinin sentezi için çıkış maddesi, normal şartlarda bu süstitüenti içeren doymamış bir 1,2-dinitril bileşiği olmalıdır. Taç eter süstitüe porfirazin sentezi amaçlandığına göre ya bu grupları içeren bir başlangıç maddesi elde edilmeli ya da taç eter gruplarının daha sonra bağlanabileceği fonksiyonel gruplar önceden bulundurulmalıdır.

Öncelikle iki crown eter ünitesine sahip maleonitril eldesi gerçekleştirildi ve bu amaçla α -bromoasetilbenzo-15-crown-5'ten yola çıkılarak 1,2-bis[(asetilbenzo-15-crown-5)-yltiyo]maleonitril elde edildi. Fakat bütün çabalarımıza rağmen doymamış 1,2-dinitrilin siklotetramerizasyonu gerçekleştirilemedi ve porfirazin yapısına bu yolla ulaşamadı. Buna büyük ölçüde bileşikteki oldukça geniş hacimli taç eter gruplarının sterik engellemelerinin sebep olduğu düşünüldü.

Bu güçlüğü üstesinden gelebilmek amacıyla porfirazin üzerinde benzo-15-crown-5 birimlerinin reaksiyona girebileceği fonksiyonel gruplar tasarlandı. Daha önce Wöhrle ve arkadaşları tarafından [80] 3-bromopropanol ve daha yüksek homologları ile denenen yöntem, çalışmamızda ilk defa 2-bromoetanol ile gerçekleştirilmiştir. 1,2-disiyano 1,2-bis (hidroksietiltiyo)etilen, ditiyomaleonitrilin disodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin Mg^{2+} propanolat varlığında halka oluşturma reaksiyonu sonucu oktakis(2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum bileşiğini vermiştir. Bu bileşik metanol, etanol, n-propanol, DMF, DMSO, THF gibi bilinen bazı solventler içerisinde çözünmektedir. Taçeter gruplarının bağlanabilmesi açısından porfirazindeki hidroksietil grupları beraberinde bir çok olasılığı da getirir. Çalışmamızda önce bromoasetilbenzo-15-crown-5'in bazik ortamda Williamson eter sentezine göre eter oluşturma ve kuru çözücü içerisindeki benzo-15-crown-5'in karboksiklorür türevi ile esterleşmesi yolu denenmiştir. Fakat 1H NMR ve elementel analiz sonuçları gerek esterleşme gerek esterleşme reaksiyonları olsun her iki durumda da olayın tamamlanmadığını

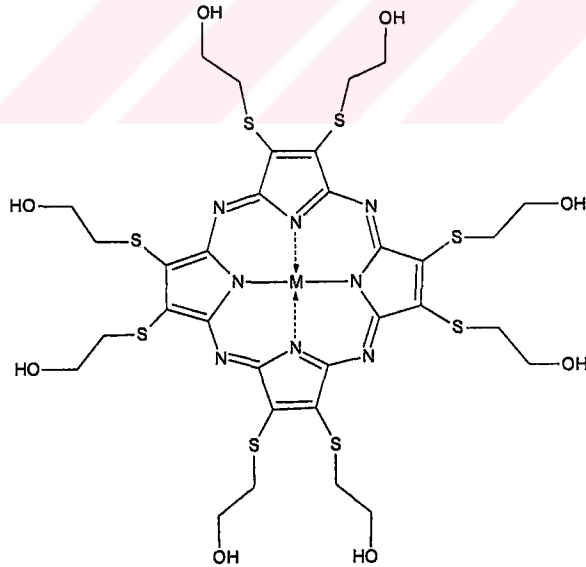
Oktakis(taçeter) sübstitüe porfirazinato magnezyum bileşiginden yola çıkılarak oda sıcaklığında trifloroasetik asit ile muamele edilmek suretiyle metalsiz türevine geçilmiştir. Daha sonra $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ kullanılarak Co, Cu ve Zn türevleri elde edilmiştir. Bu türevler kloroform, diklormetan ve asetonda çözünmektedirler. Elde edilen yeni bileşikler IR, ^1H NMR ve UV-VIS spektral teknikleri ve elementel analizler sonucunda karakterize edilebilmişlerdir.



Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin spektrumlarını ayrıntılı olarak inceleyerek yapılarını belirleyebiliriz:

Bis(taçeter) yapısındaki 1 bileşiğinin(şekil 5.1) IR spektrumunda taçeter gruplarına ait Ar-O-C, C-O-C ve CH₂ gerilme titreşimleri sırasıyla 1290, 1140 ve 2938-2875 cm⁻¹ yer almıştır. Ayrıca C=O ve C≡N gerilme titreşimleri beklenen karakteristik yerleri olan 1690 ve 2220 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda taçeter grubuna ait protonlar 3.62, 3.79 ve 4.15 ppm'de üç singlet, aromatik protonlar 7.70 ve 7.10 ppm'de iki dublet ve 7.52'de bir singlet olarak yer almıştır. Ayrıca Ar-CO-CH₂ protonları beklenildiği şekilde 5.03 ppm'de singlet olarak bulunmaktadır.

1,2-Disiyano-1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)etilen 2 bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2210 cm⁻¹'de tek bir pik halinde çıkarken O-H, CH₂, C-O gerilme titreşimleri 3350, 2930-2870 ve 1100 cm⁻¹ değerlerinde görülmüştür. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumu da beklenildiği şekilde S-CH₂ (δ=3.35 ppm), O-CH₂ (δ=3.9 ppm) ve O-H (δ=4.7 ppm) kimyasal kaymalarını göstermiştir.



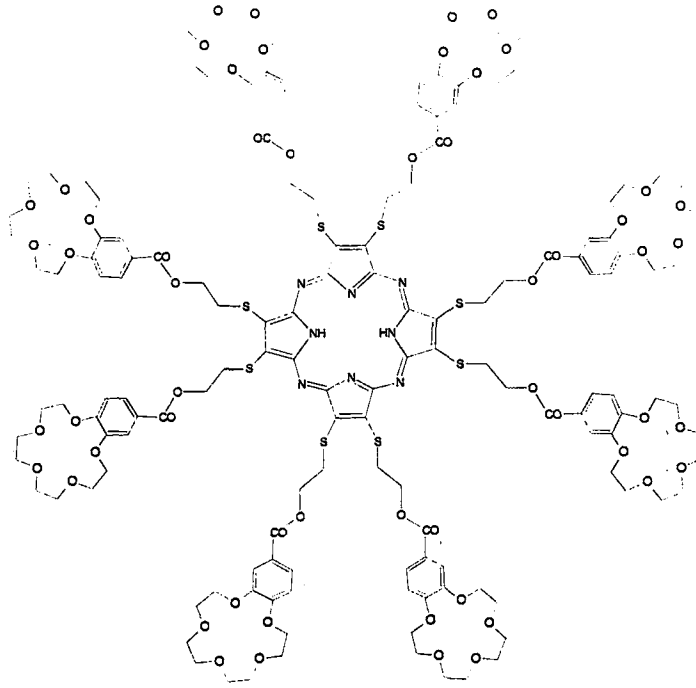
Şekil 5.2 Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum, M=Mg

Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum 3 bileşiğinde I.R spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin kaybolmasına ilave olarak 2-hidroksietiltiyo

sübstitüentine ait O-H (3300 cm^{-1}), CH_2 ($2920\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$) ve C-O (1060 cm^{-1}) gerilme titreşimleri şiddetli pikler olarak dikkati çekmektedir.

Simetrik oktasübstitüe bir metaloporfirazin olarak beklenildiği gibi elektronik spektrumunda bir tanesi UV'ye yakın bölgede (370 nm) ve diğeri kırmızı bölgede (666 nm) olmak üzere iki şiddetli absorpsiyon ortaya çıkmakta bunlar sırası ile B ve Q bandları olarak adlandırılmaktadır. Sekiz taçeter grubunun porfirazin çekirdeğine bir alkil ester köprüsü ile bağlandığı MgPZ'nin 4 önerilen yapısı ile elementel analizde elde edilen sonuçlar birbiriyle çok iyi bir uyum içindedirler. Söz konusu bileşiğin I.R. spektrumunda, bir önceki basamağı oluşturan oktakis(hidroksietiltiyo) sübstitüe magnezyum porfirazinden farklı olarak O-H gruplarına ait pikler kaybolmuş bunun yanı sıra taçeter grubunun bir ester oluşumu sonucunda makrosiklik çekirdeğe bağlandığını kanıtlayan $\text{C}=\text{O}$ (1727 cm^{-1}), Ar-O-C (1293 cm^{-1}) ve C-O-C (1110 cm^{-1}) gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikler kesin olarak görülmüştür. ^1H NMR spektrumunda da ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$) birimine ait kimyasal kaymalara ilave olarak benzo-15-crown-5'in aromatik ($\delta=7.37\text{ ppm}$ 'de dublet, 7.13 ppm 'de singlet ve 6.33 ppm 'de dublet) ve alifatik ($\delta=3.95\text{-}3.51\text{ ppm}$) protonları net bir şekilde ortaya çıkmıştır. MgPZ'nin CHCl_3 çözücüsünde alınan UV-görünür bölge spektrumu molekülün simetrik yapısını kanıtlar şekilde 378 nm 'de tek bir B bandı ve 669 nm 'de de tek bir Q bandı göstermiştir.

MgPZ'nin trifloroasetik asit ile muamele edilmesi sonucu porfirazin çekirdeğindeki Mg^{2+} iyonu iki tane H^+ iyonu ile yer değiştirmiş, böylece molekül D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçmiştir. Bu bileşiğin (şekil 5.3) IR spektrumunda bir önceki adıma yakın değerlerdeki $2978\text{-}2876$ (C-H), 1727 ($\text{C}=\text{O}$), 1293 (Ar-O-C) ve 1090 cm^{-1} (C-O-C) piklerine ilave olarak porfirazin çekirdeği içindeki N-H gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 3280 cm^{-1} 'deki şiddetli absorpsiyon ortaya çıkmaktadır. Aynı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 7.53 (dublet), 7.01 (singlet) ve 6.85 (singlet) (Ar-CH), 4.88 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 4.45 ($\text{CH}_2\text{-S}$), $4.11\text{-}3.66$ (multiplet) (taçeter) ppm 'de çıkan kimyasal kaymalara ilave olarak porfirazin çekirdeğindeki NH protonları 18π elektronlarınca perdelendiğinden kuvvetli alana kaymakta ve -2.5 ppm 'de çıkmaktadır. Bu bileşiğin CHCl_3 'te alınan UV-görünür bölge spektrumunda molekül simetrisinin D_{4h} 'tan D_{2h} 'a düşmesi nedeniyle Q bandı yarılarak 707 ve 645 nm 'de iki pik halinde karşımıza çıkmaktadır.

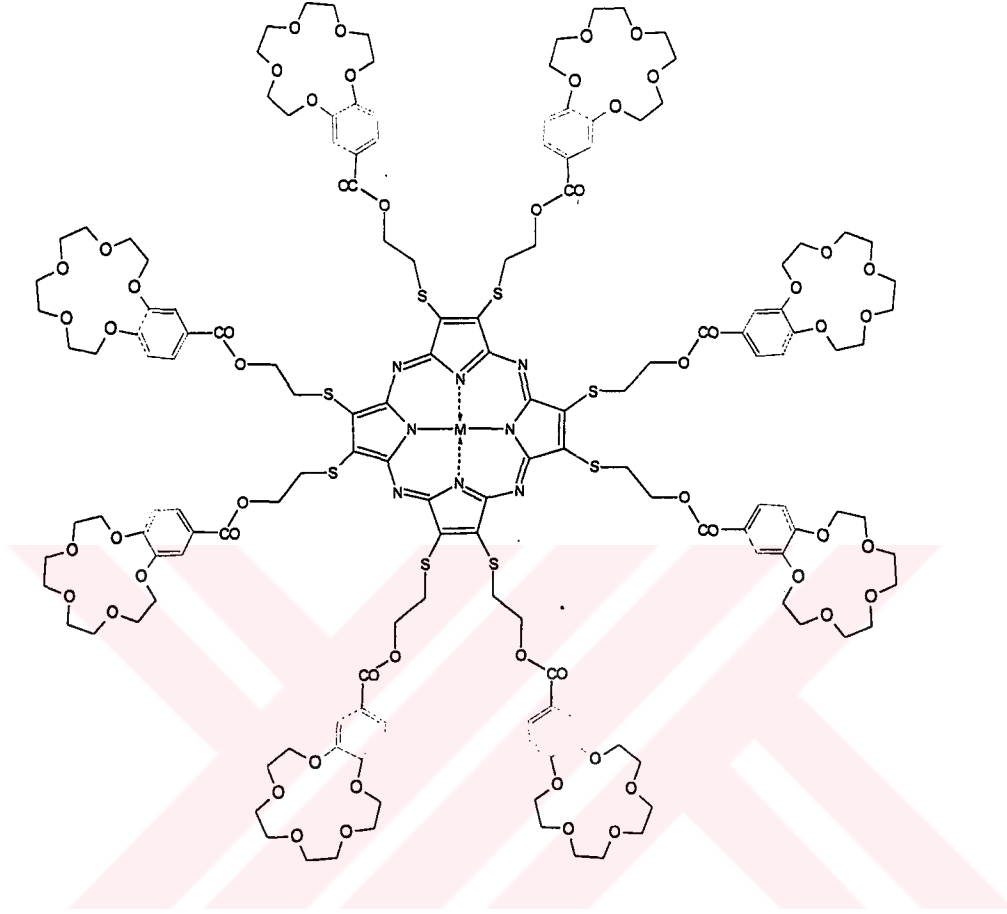


Şekil 5.3 H₂PZ

H₂PZ çekirdeğine iki değerlikli Co²⁺, Zn²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının sokulması sonucunda tekrar D_{4h} simetrisine ulaşılmakta ve tek bir Q bandı görülmektedir. Bu Q bandı metalin türüne bağlı olarak 647 (CoPZ), 664 (ZnPZ) ve 671 (CuPZ) nm'lerde ortaya çıkmaktadır (şekil 5.4). B bandlarında da benzer farklanmalara rastlanmıştır. İki değerlikli bu metallerin MgPZ'de molekül titreşimlerine etkisi çok fazla olmamakta Ar-H (3050 cm⁻¹), C-H (2953-2876 cm⁻¹), C=O (1727 cm⁻¹), Ar-O-C (1293 cm⁻¹) ve C-O-C (1090 cm⁻¹) gerilme titreşimleri birbirine benzer aralıklarda ortaya çıkmaktadır. CoPZ ve CuPZ paramanyetik iken diamanyetik ZnPZ'nin ¹H NMR spektrumu MgPZde karşılaştığımız değerlere yakın kimyasal kaymalar göstermekte Ar-H (δ=7.48 ppm (dublet), 7.11 ppm (singlet), 6.38 ppm (dublet), CH₂-O (4.86 ppm (singlet), CH₂-O (4.49 ppm), taçeter(δ=4.0-3.45 ppm) protonlarına atfedilen pikler gözlenmektedir.

Taçeter grupları içeren tetrapirel türevlerinin Q bandındaki değişiklikler, alkali metal iyonları ile taçeterlerinin etkileşme biçimlerini belirleme açısından çok önemlidir. Bu amaçla 10⁻⁵ M MgPZ çözeltisine 10⁻³ M konsantrasyondaki metal tuzları küçük porsiyonlar halinde ilave edilip spektrumdaki değişimler gözlenmiştir; alkali metal

tuzu çözeltisinin MgPZ'ne göre 100 kat daha derişik alınmasının sebebi, alkali metal tuzu ilavesi sırasında seyrelmeden kaynaklanacak değişimleri en aza indirmektedir.



Şekil 5.4 MgPZ, CoPZ, ZnPZ, CuPZ (M=Mg, Co, Zn, Cu)

Şekil 4.10 ve şekil 4.11'de görüldüğü gibi küçük miktarlardaki Na^+ ve K^+ ilavesi absorpsiyon maksimumunda bir artışa yol açarken, Li^+ 'da ise sadece çözücünden oluşan şahit eklenmesi sırasında ortaya çıkana yakın bir azalma meydana gelmiştir. Ftalosiyanın ve porfirazinlerde Q bandının daha düşük enerji (daha uzun dalga boyu) tarafındaki maksimumda ortaya çıkan artış monomerik türlerin sayısında bir artış olarak yorumlanırken daha yüksek enerjideki (daha kısa dalga boyu) omuzun şiddeti dimer, trimer vs. gibi agregasyon gösteren yapıların artışına paralel bir artış gösterir. Taçeter gruplarının ftalosiyanine kaynaşmış halde bulunduğu yapılarda alkali metallerin etkisi ile agregasyonun arttığı ve bu artışın da taçeterlerle sandviç türü katılma bileşiği oluşturan daha büyük yarı çaplı metal iyonları etkisi ile daha fazla arttığı tespit edilmişti.

Bu çalışmada MgPZ'ne esnek gruplarla bağlı (15-crown-5) birimleri agregasyonu artırıcı değil azaltıcı yönde etki göstermişlerdir. Bu durum alkali iyonlarının taçeterlerle molekül içi sandviç yapılar oluşturmaya yatkınlık göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10 ve 4.11'de görüldüğü gibi Na^+ ve K^+ iyonları ile M^+/MgPZ oranı yaklaşık 4 olduğunda maksimuma ulaşılmaktadır. Bu aynı moleküldeki komşu taçeter gruplarının bir sodyum veya potasyum iyonu ile sandviç yapıda katılma bileşiği oluşturduğunu gösterir. Çünkü bu katılma bileşiklerinin porfirazin düzlemine dik olduğunu düşünecek olursak, porfirazinler arasındaki agregasyonun en aza ineceğini söyleyebiliriz.

Sekiz taçeter grubu taşıyan MgPZ'nin alkali metal bağlama kapasitesi, alkali iyonların su fazından kloroforma çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ 'un pikrat tuzları 7.10^{-5} M konsantrasyonda ayrı ayrı hazırlanıp MgPZ'in kloroformdaki $8.75.10^{-6}$ M çözeltileri ile eşit şartlarda muamele edilmişlerdir. Her bir MgPZ molekülü sekiz taçeter grubu içerdiğinden [alkali metal pikrat]/[MgPZ] oranı 8:1 şeklinde alınmıştır. Sulu fazın MgPZ çözeltisi ile muamelesinden önce ve sonra 359 nm'de yapılan absorban ölçümleri pikrat konsantrasyonundaki azalmayı ve dolayısı ile kloroforma geçen alkali metal miktarını vermektedir. MgPZ içermeyen kloroform kullanarak şahit deneme de yapılmıştır. Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ iyonları ile sırası ile %0, % 3.12, %12.42 ve %7.54 ekstraksiyon hesaplanmıştır. Buna göre $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ şeklindeki sıralanış K^+ iyonunun (15-crown-5) makrohalkaları ile sandviç yapılar oluşturma yatkınlığına paralellik göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada her bir porfirazin çekirdeğine periferik konumlarda esnek köprülerle bağlanmış sekiz taçeter birimi içeren yeni moleküller sentezlenmiştir. Bu sentez yöntemi porfirazin türü bileşiklere hacimli grupların veya porfirazin oluşum şartlarında kararlı olamayan fonksiyonel birimlerin eklenmesinde genel bir yöntem olarak uygulanabilir. Burada sentez edilen taçeterli porfirazinlerin alkali metal iyonları ile molekül içi sandviç yapılar oluşturarak çözeltide porfirazinlerin agregasyon yapmalarını önledikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Luboch, E., Cygan, A. and Biernat, J.F., 1991. Bis (benzocrown ether)s with polymethane bridges and their application in ion - selective electrodes. *Tetrahedron*, 47, 4101.
- [2] Li, A.G., Zhang, Z.J., Wu, Y.J., An, H.Y., Izatt, R.M. and Bradshaw, J.S., 1993. Double Ionophore with Dihydrotetraazo[14]annulene and Crown Ether Functions, *J. Inclusion Phenom.*, in press.
- [3] Huang, S., Tian, B.Z., Liu, Z.Z., Sichuan, Daxue Xuebao, Ziran Kezueban (J. Sichuan Univ., Nat. Sci. Ed.), 1988. Bis (crown ethers) II . Optical interactions of the ketonic alkanic and alcoholic types of bis (4'-benzo-15-crown-5) with alkali metal picrates, *Chem. Abstr.*, 108, 138711n.
- [4] An, H., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M. and Yan, Z., 1994. Bis- and Oligo(benzocrown ether)s, *Chem. Rev.*, 94, 939.
- [5] Linsten, G., Wennerstrom, O. and Thulin, B., 1986. A new type of porphyrine isomer, *Acta Chem. Scand.*, B40, 545.
- [6] Bourgoin, M., Wong, K.H., Hui, J.Y. and Smid, J.J., 1975. Spectrophotometric detection of ion pair-crown ether complexes of alkali picrates, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3462.
- [7] Wong, K.H., Bourgoin, M. and Smid, J.J., 1974. Spectrophotometric detection of ion pair -crown ether complexes of alkali picrates, *J. Chem. Commun.*, 715.
- [8] Kimura, K., Maeda, T., Tamura, H. and Shono, T., 1979. Potassium-selective PVC membrane electrodes based on bis-poly(crown ether)s, *J. Electroanal. Chem.*, 9591.
- [9] Kimura, K., Ishikawa, A., Tamura, H. and Shono, T., 1983. Potassium selectivities of bis (benzo-15-crown-5) derivatives obtained from cyclohexanedicarboxylic acids, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1859.
- [10] Tamura, H., Kimura, K. and Shono, T., 1980. Metal ion selectivity of neutral carriers, *J. Electroanal. Chem.*, 115, 115.

- [11] **Tamura, H., Kimura, K. and Shono, T.,** 1982. Coated wire sodium - and potassium-selective electrodes based on bis(crown ether) compounds, *Anal. Chem.*, 54, 1224.
- [12] **Johnson, S., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., Kohnke, F.H. and Stoddart, J.F.,** 1989. Studies on bis(crown ether)-based ion-selective electrodes for the potentiometric determination of sodium and potassium in serum, *Analyst*, 114, 1025.
- [13] **Tamura, H. Kumami, K., Kimura, K. and Shono, T.,** 1983. Simultaneous determination of sodium and potassium in human urine or serum using coated - wire ion - selective electrodes based on bis(crown ether)s, *Microchim. Acta. II*, 287.
- [14] **Moody, G.J., Saad, B.B. and Thomas, J.D.R.,** 1989. Potentiometric determination of sodium and potassium in blood serum: an assessment of the use of bis (crown ether) based ion selective electrodes, *Analyst*, 114, 15.
- [15] **Harris, N.K., Jin, S., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.,** 1992. Facilitated ion transfer of alkali metal cations from water to a nitrobenzene phase containing various crown ethers, *Anal. Sci.*, 8, 545.
- [16] **Inoue, Y., Amano, F., Okada, N., Inada, H., Ouchi, M., Tai, A., Hakushi, T., Liu, Y. and Tong, L.H.,** 1990. 2:2 Cation-crown ether complex formation in solvent extraction, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1239.
- [17] **Kimura, K., Maeda, T. and Shono, T.,** 1978. Chemistries of crown ethers . Syntheses and characteristics of polymer crown ethers, *Anal. Lett.*, A11, 821.
- [18] **Kimura, K., Maeda, T. and Shono, T.,** 1979. New poly - and bis (crown ether)s as extracting reagents, *Talanta*, 26, 945.
- [19] **Maeda, T., Kimura, K. and Shono, T.,** 1982. New poly - and bis (12-crown-4) ethers possessing high sodium selectivity, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 313, 407.
- [20] **Maeda, T., Kimura, K. and Shono, T.,** 1979. Potassium-selective PVC membrane electrodes based on bis- and poly(crownether)s, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 298, 363.
- [21] **Wang, D.F., Sun, X.Q., Hu, H.W., Liu, Y.M., Chen, B.M., Zhou, Z.Y. and Yu, K.B.,** 1989. Interactions of bis(crown)ethers with picrat salts, *Polyhedron*, 8, 2051.
- [22] **Wada, F., Wada, Y., Goto, T., Kikukawa, K. and Matsuda, T.,** 1980. New application of crown ethers . VI complex forming behavior of bis (benzocrown ethers) linked by poly (oxyethylene) chain and 4'-alkoxybenzocrown ethers, *Chem. Lett.*, 1189.

- [23] Kikukawa, K., He, G.X., Abe, A., Goto, T., Arata, R., Igeda, T., Wada, F. and Matsuda, T., 1987. Crowned DOPA's, their dimers, cyclodimers and polymers: synthesis and cation complexation, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 135.
- [24] Ni, Y.S., Shao, Y.L. and Xu, J.P., 1984. The Ti Coat system for Metallurgical Industries, *Polym. Commun.*, 213.
- [25] An, H.Y., Wu, Y.J., Zhang, Z.J., Izatt, R.M. and Bradshaw, J.S., Preparation of N,N'-diprotolariat 1,4-diazo-15-crown-5 and 18-crown-6 macrocycles.1991. *J. Inclusion Phenom.*, 11, 303.
- [26] Weber, E., Skobridis, K., Ouchi, M., Hakushi, T. and Inoue, Y., 1990. Crown ethers and analogs, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 3670.
- [27] Ikeda, T., Abe, A., Kikukawa, K. and Matsuda, T., 1983. Preparation and characterization of unsymmetrical bis(benzocrown) ethers: Preferential complexation with rubidium cation. *Chem. Lett.*, 369.
- [28] Berthet, M., Yordanov, S. and Sonveaux, E., 1986. Head and tail crowned oligomers. Synthesis of oligopeptides functionalized by crown ethers at both amino and carboxyl terminals: chelation of potassium, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 7, 205.
- [29] Kellner, R., Fischbock, G., Götzinger, G., Pungor, E., Toth, K., Polos, L. and Lindner, E., 1985. Electrochemical methods in solid state analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322, 151.
- [30] Kellner, R., Zippel, E., Pungor, E., Toth, K. and Lindner, E., 1987. Ion selective electrodes. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328, 464.
- [31] Toth, K., Lindner, E., Pungor, E., Zippel, E. and Kellner, R., 1988. Bioelectroanalysis of ion selective electrodes, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331, 448.
- [32] Egyed, O., Izvekov, V.P., Toth, K., Holly, S. and Pungor, E., 1990. Investigation of bis-crown ethers for ion selective electrodes by FTIR spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, 218, 135.
- [33] Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö., Preparation of a novel , soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. 1986. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932.
- [34] Kobayashi, N. and Nishiyama, Y., 1986. The role of membrane antigens in allogeneic T cell activation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1462.
- [35] Hendriks, R., Sielcken, O.E., Dreth, W. and Nolte, R.J.M., 1986. Domain specificity of cadmium and zinc binding to rabbit liver metallothionein 2, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1464.

- [36] **Gasyna, Z., Kobayashi, N. and Stilman, M.J.,** 1989. Luminescent metallothioneins (MT): emission properties of copper, silver, gold and platinum complexes of MT, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2397.
- [37] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. and Bekaroğlu, Ö.,** Synthesis and characterization of metal – free and metal derivatives of a novel soluble crown – ether containig phthalocyanine.1988. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 401.
- [38] **Sarıgül, S. and Bekaroğlu, Ö.,** 1989. Synthesis and Properties of a (phthalocyaninato) Copper (II) Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers. *Chem. Ber.*, 122, 291.
- [39] **Okur, A.İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N. and Bekaroğlu, Ö.,** Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers.1990. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 1399.
- [40] **Kobayashi, N., Opallo, M. and Osa, T.,** 1990.The Complexation of 2,3-anthracenedicarboxylate by β and ϕ Cyclodextrins in Mixed Solvent Systems as Studied by Induced Circular Dichroism : The Role of Cosolvent Hydrophobicity. *Heterocycles*, 30, 389.
- [41] **Kobayashi, N. and Osa, T.,** 1981. The Effect of Solvents and / or Alkali Cations on Absorption Spektra of Iron (III) Crowned Porphyrin. *Heterocycles*, 15, 675.
- [42] **Bogat-skii, A.V., Zhilina, Z.I. and Stepanov, D.E.,** 1982. Macroheterocycles. VIII. Synthesis and complexing capacity of tricarbonyl analogs of crown ethers, *J. Org. Chem. USSR*, 18, 2039.
- [43] **Thanabal, V. and Krishnan, V.,** 1982. Synthesis of azo Coupled Crown Ethers Containing Transition Metal and other Chromophoric Environments and their Ion Complexation Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3643.
- [44] **Thanabal, V. and Krishnan, V.,** 1982. Synthesis of azo Coupled Crown Ethers Containing Transition Metal and other Chromophoric Environments and their Ion Complexation Properties. *Inorg. Chem.*, 21, 3606.
- [45] **Maiya, G.B. and Krishnan, V.,** 1985. Electrochemical redox properties and spectral features of supermolecular porphyrins. *Inorg. Chem.*, 24, 3253.
- [46] **Kruse, R. and Breitmaier, E.,** 1981. Double ionophore with dihydrotetraaza [14] annulene and crown ether functions. *Chem. Ber.*, 114, 832.

- [47] **Sakata, K. and Annoura, T.**, 1990. Synthesis and characterization of strapped tetraaza [14] tetraene complexes of nickel(II) and copper(II), *Inorg. Chim. Acta*, 176, 123.
- [48] **Can, Ş. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and characterization of a crown ether substituted salicylalimine Schiff – base ligand and its complexes with Cobal(II) , Copper(II) , Nickel(II) and Uranyl (VI), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2831.
- [49] **Hyde, E.M., Shaw, B.L. and Shepherd, I.**, 1978. Magnetic double-resonance measurements of rhodium, phosphorus and fluorine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1696.
- [50] **Shaw, B.L. and Shepherd, I.**, 1979. Photoelectron spectra and tertiary phosphine-metal complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1634.
- [51] **Haines, A.H., Hodgkisson, I. and Smith, C.**, 1983. Benzo-15-crown-5 derivatives. Synthesis and properties as ion-extraction and ion-transport agents, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 311.
- [52] **Frensdorff, H.K.**, 1971. Salt Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibriums, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4684.
- [53] **Pedersen, C.J.**, 1968. Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts, *Fed. Proc.*, 1305.
- [54] **Kopolow, S., Hogen Esch, T.E. and Smid, J.**, 1973. Poly(vinyl macrocyclic polyethers). Synthesis and cation binding properties. , *J. Chem. Soc.*, 6, 133.
- [55] **Tajima, I., Okada, M. and Sumitomo, H.**, 1981. Binding and transport of alkali and alkaline eart metal ions by synthetic macrolides containing tetrahydropyran rings, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4096.
- [56] **Kirch, M. and Lehn, J.M.**, 1975. Transport processes in organic chemistry. 3. Selective transport of alkali metal cations by macrobicyclic carriers through fluid membranes, *Angew. Chem.*, 14, 555.
- [57] **Brown, P.M., Speciers, J.B. and Walley, M.J.**, 1957. Conjugated macrocycles (XXX) tetramethyltetraazaporphyrine, *J. Chem. Soc.*, 2882.
- [58] **Shushkevich, I.K., Kopranenkov, V.N., Dvornikov, S.S. and Solov'ev, K.N.**, 1987. Nitro group effect on spectral and luminescent properties of tetraazaporphyrine derivatives, *J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, 46, 368.
- [59] **Kontratenko, V.N., Movchun, V.N., Kopranenkov, V.N., Luk'yanets, E.A. and Yagupol'shii, L.N.**, 1992. Chromatographic seperation of

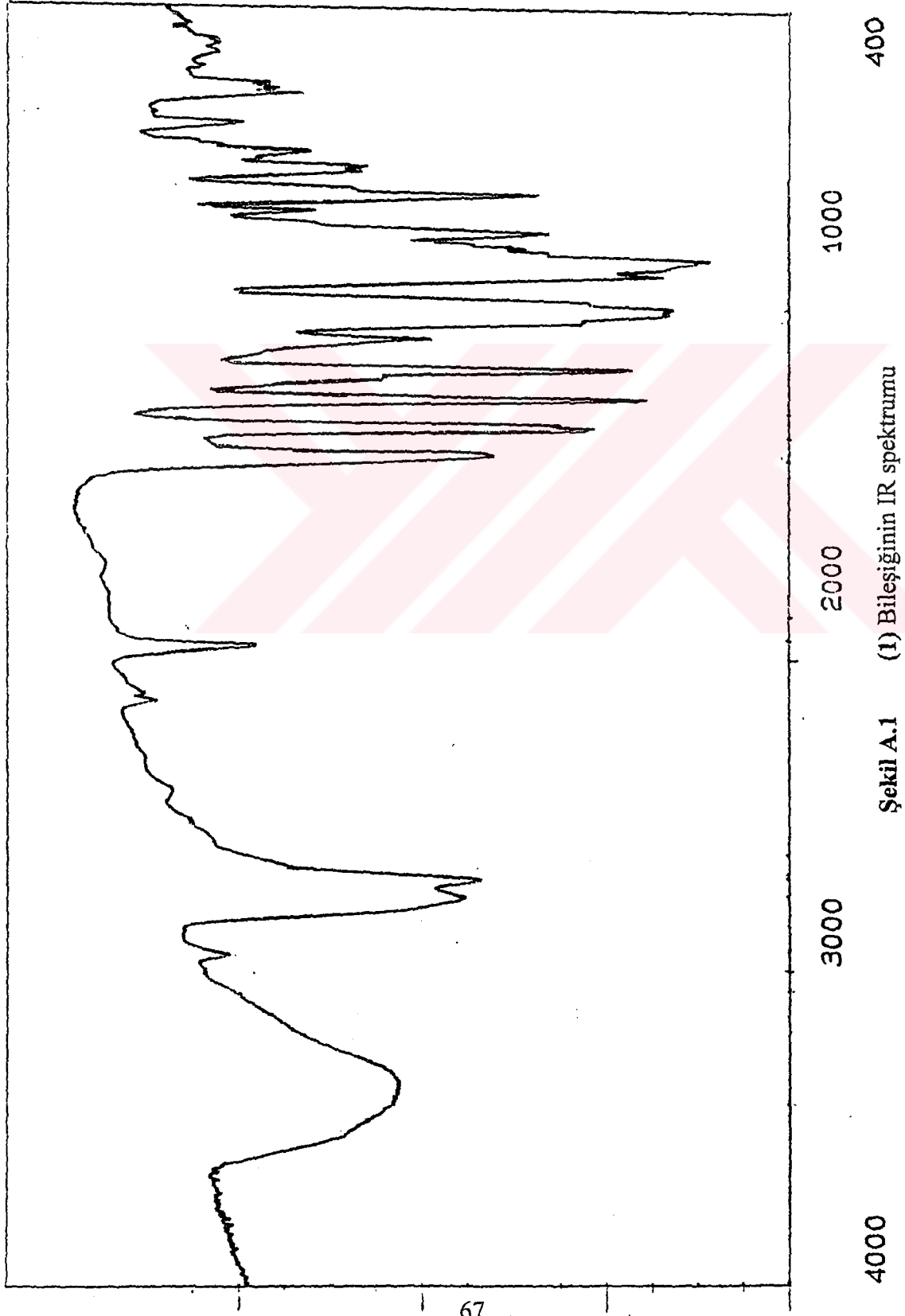
2,4-dinitrophenylhydrazones, *Russ. J. Org. Chem. (Eng. Transl.)*, 28, 1723.

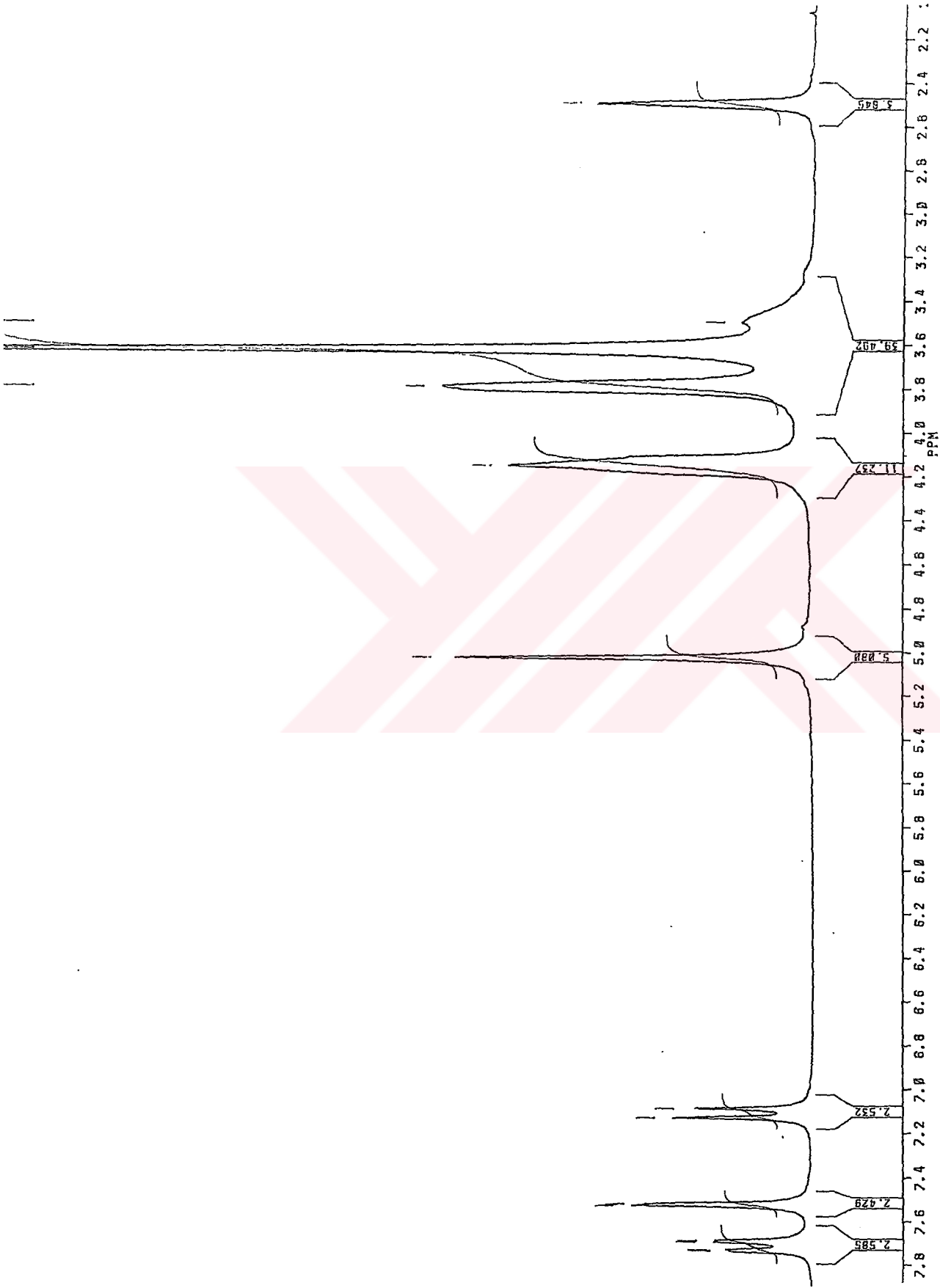
- [60] **Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E. and Luk'yanets, E.A.**, 1982. New approach to the synthesis of metallic complexes of tetrabenzoporphyrines, *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)*, 1269.
- [61] **Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E. and Luk'yanets, E.A.** Phthalocyanines and related compounds XVI. Synthesis and electronic absorption spectra of amino, alkoxy and alkylthio substituted porphirazines. 1979. *J. Gen. Chem., USSR (Engl. Transl.)*, 49, 1233.
- [62] **Shushkevich, I.K., Kopranenkov, V.N., Dvornikov, S.S. and Solovyov, K.N.**, 1988. Meso tetraaryltetrabenzoporphyrines as green fat-soluble dyes, *J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, 48, 412.
- [63] **Baguley, M.E., France, H., Linstead, R.P. and Whalley, M.J.**, Coloring matters of the tetraazaporphyrine series. 1955. *J. Chem. Soc.*, 3521.
- [64] **Fitzgerald, J., Taylor, W. and Owen, H.**, 1991. Facile synthesis of substituted fumaronitriles and maleonitriles: precursors to soluble tetraazaporphyrines, *Synthesis*, 686.
- [65] **Ficken, C.E. and Linstead, R.P.**, 1952. Anodic synthesis(V) electrolysis of N-acylamino acids, *J. Chem. Soc.*, 4846.
- [66] **Kopranenkov, V.N. and Rumyantseva, G.I.**, Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) porphyrazine and its metallic derivatives. 1975. *J. Gen. Chem., USSR (Engl. Transl.)*, 45, 1521.
- [67] **Cook, A.S., Williams, D.B.G., White, A.J.P., Williams, D.L., Lange, S.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1997. Enantiomerically pure "winged" spirane porphyrazinooctols, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 760.
- [68] **Goldberg, D.P., Michel, S.L.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1998. Ci Symmetric and non-centrosymmetric crystalline complexes of [60] fullerene with octakis (dimethylamino)porphyrazinato-copper(II) and -nickel(II), *Inorg. Chem.*, 37, 2100.
- [69] **Ficken, G.E. and Linstead, R.P.**, 1955. Tetraazaporphyrazine dyes, *J. Chem. Soc.*, 3525.
- [70] **Elvidge, J.A. and Linstead, R.P.**, Heterocyclic imines and amines(III) succinimidine. 1955. *J. Chem. Soc.*, 3536.

- [71] **Velazquez, C.S., Broderick, W.E., Sabat, M., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.**, 1990. Metal-encapsulated porphyrazines: synthesis, x-ray crystal structure and spectroscopy of a tetratin star nickel (porphyrazine) S_8 kompleks, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7408.
- [72] **Nostrum, C.F., Benneker, F.B.G., Veldman, N., Spek, A.L., Schouten, A.J. and Nolte, R.L.**, 1994. Modified polysulfones as membrane electrolytes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 113, 109.
- [73] **Gürol I., Ahsen, V.**, 2000. Synthesis and aggregation behaviour of phthalocyanines substituted with flexible crown ether, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 620-625.
- [74] **Beer, P.D., Ttite, E.L. and Ibbotson, A.**, 1989. Redox-active cavidand host molecules containing multiple redox centers, syntheses and x-ray crystal structure of a dichloromethane inclusion complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1874.
- [75] **Beer, P.D., Ttite, E.L. and Ibbotson, A.**, Synthesis and complexation properties of a novel potassium-selective trianisyl bis(benzo-crown ether) .1991. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1691.
- [76] **Can, Ş** , 1988. Taç eterli bir salisilaldimin schiff bazı sentezi ve Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} ve UO_2^{VI} ile komplekslerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [77] **Fenton, D.E. and Parkin D.**, 1981. The Synthesis of Adrenaline Crown ethers, *J. Chem.Soc. Perkin Trans.I*,449.
- [78] **Davison, A.and Holm., R.H.**, 1967. Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylene dithiolate and Bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete, *Inorg. Synth.*, 10, 8.
- [79] **Bourgin, M., Wong, K.H., Hui, J.Y. and Smid, J.**, 1975. Interactions of Macrobicyclic Polyethers with Ions and Ion Pairs of Picrate Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 97:12, 3462.
- [80] **Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle D. And Stumpe, J.**, 1996. Synthesis and photochemical properties of octacinnamoyl substituted tetraazaporphyrins , *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, 1801.

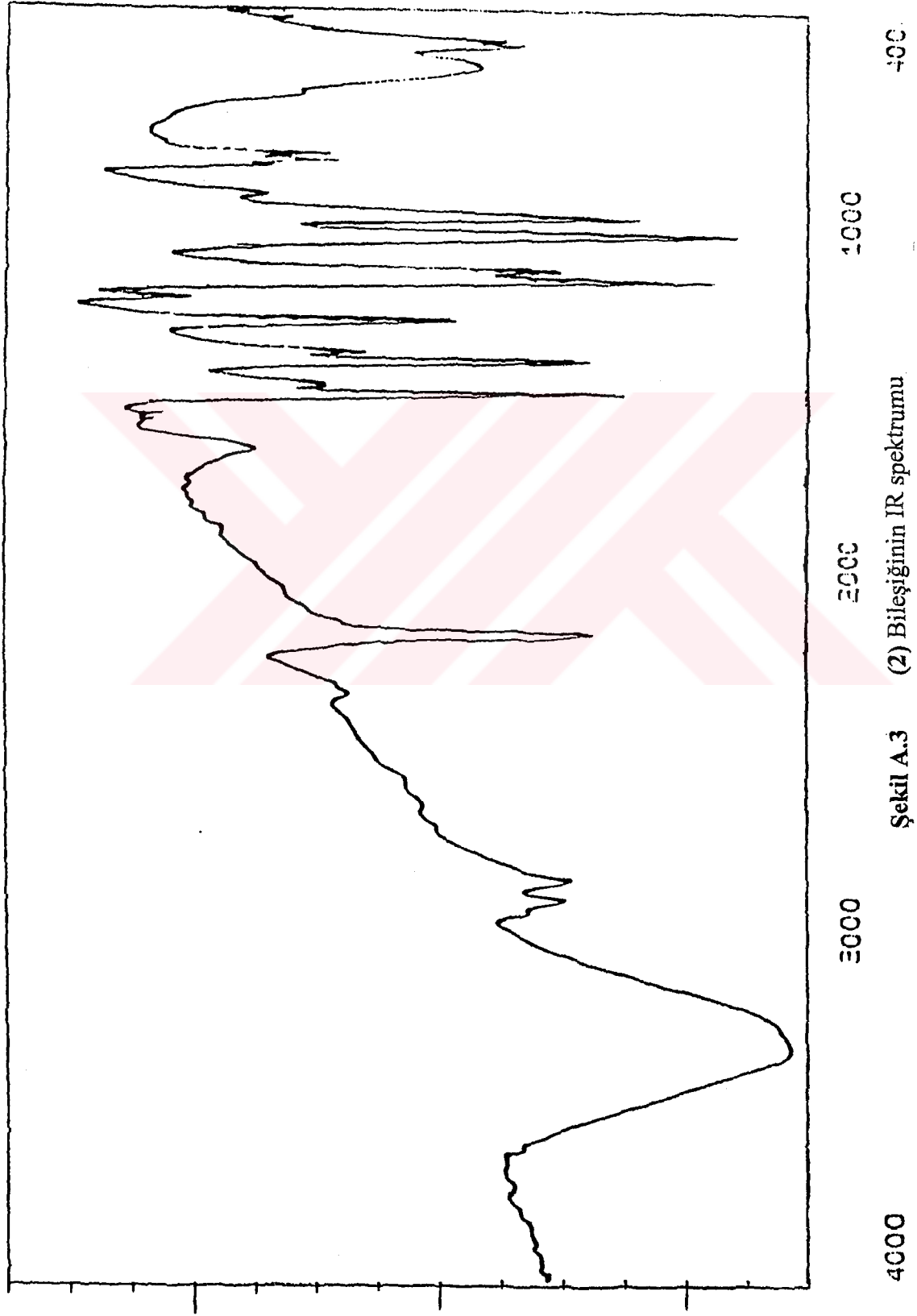
EKLER

EK A

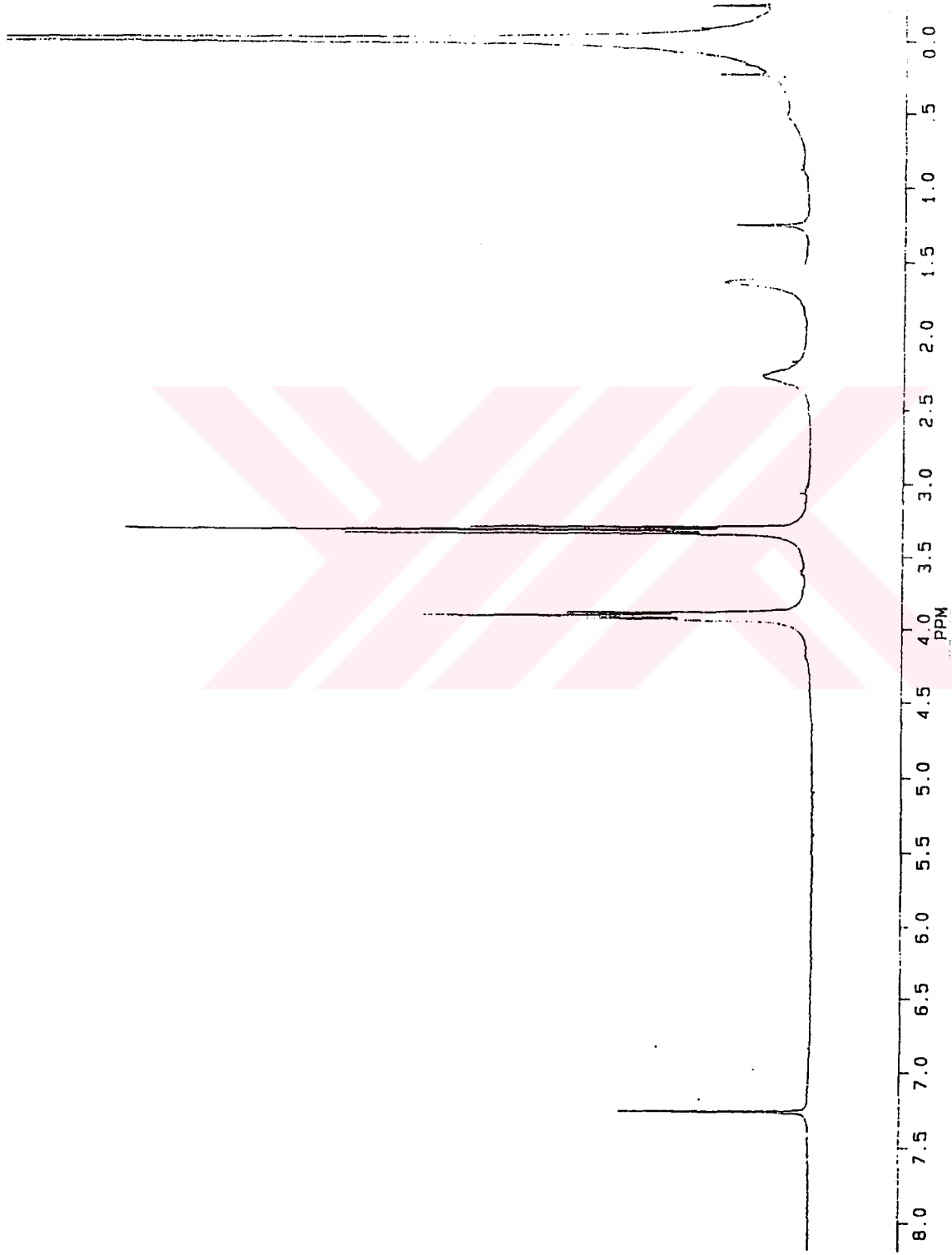




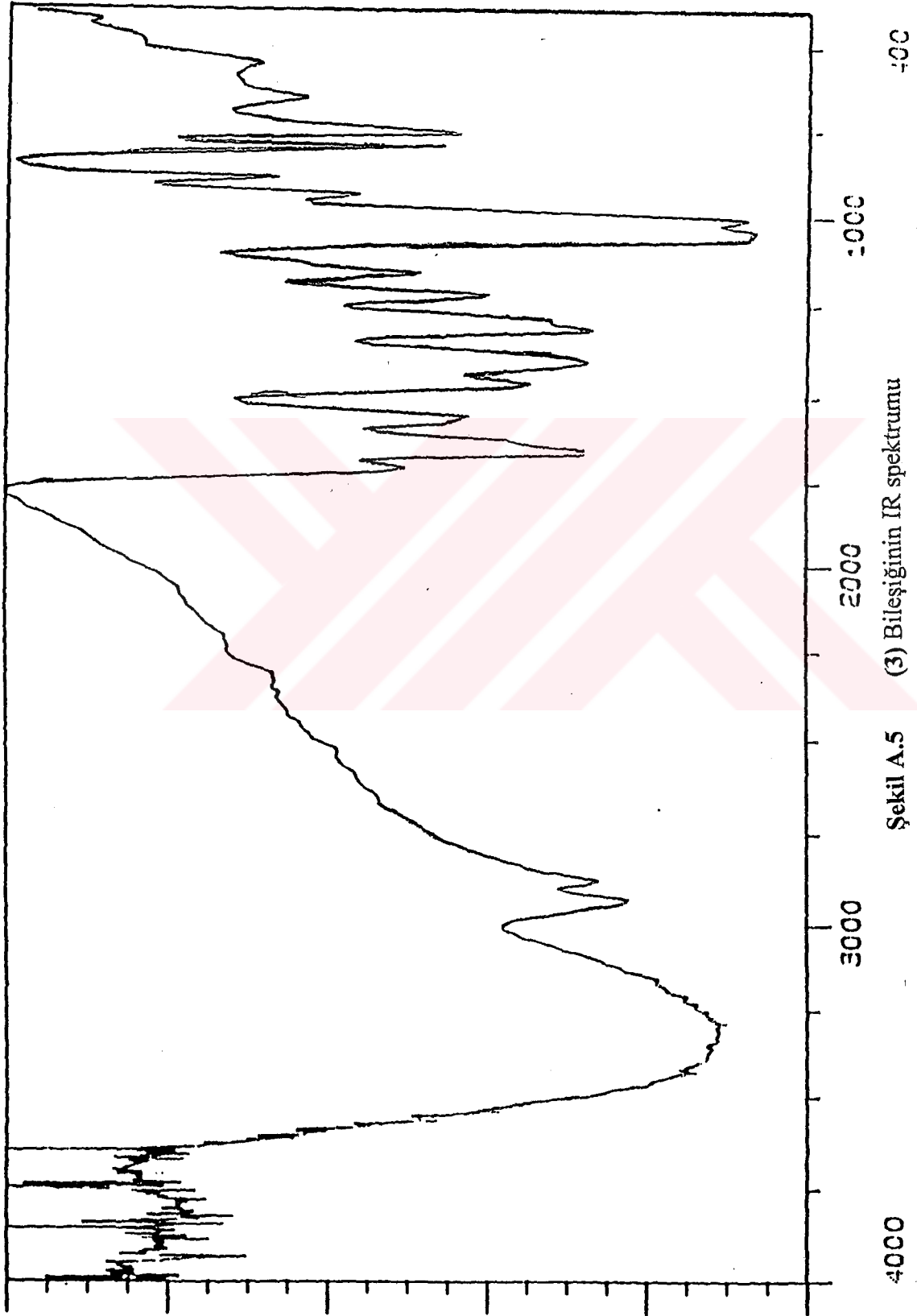
Şekil A.2 (1) Bileşiğinin NMR spektrumu

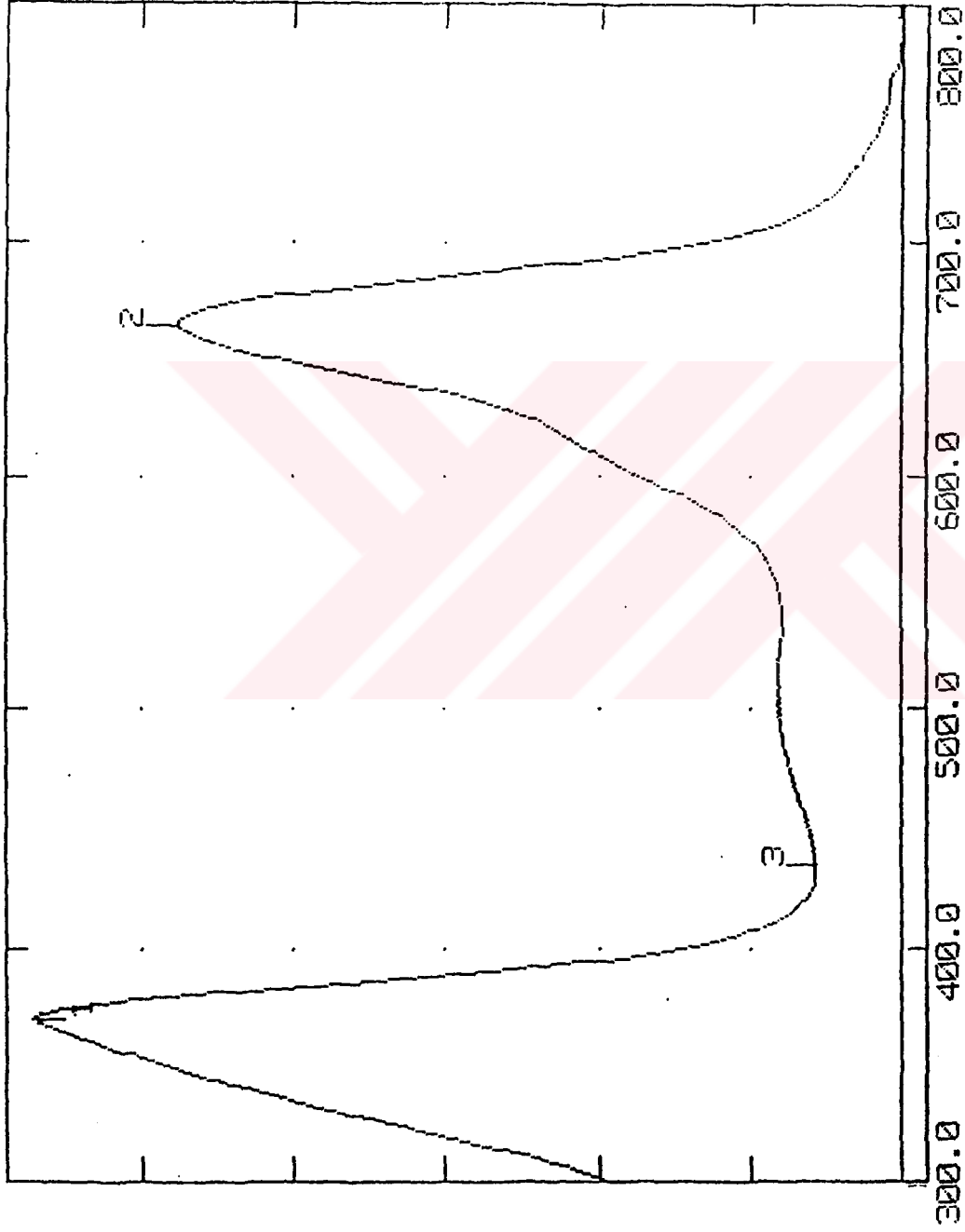


Şekil A.3 (2) Bileşiğinin IR spektrumu

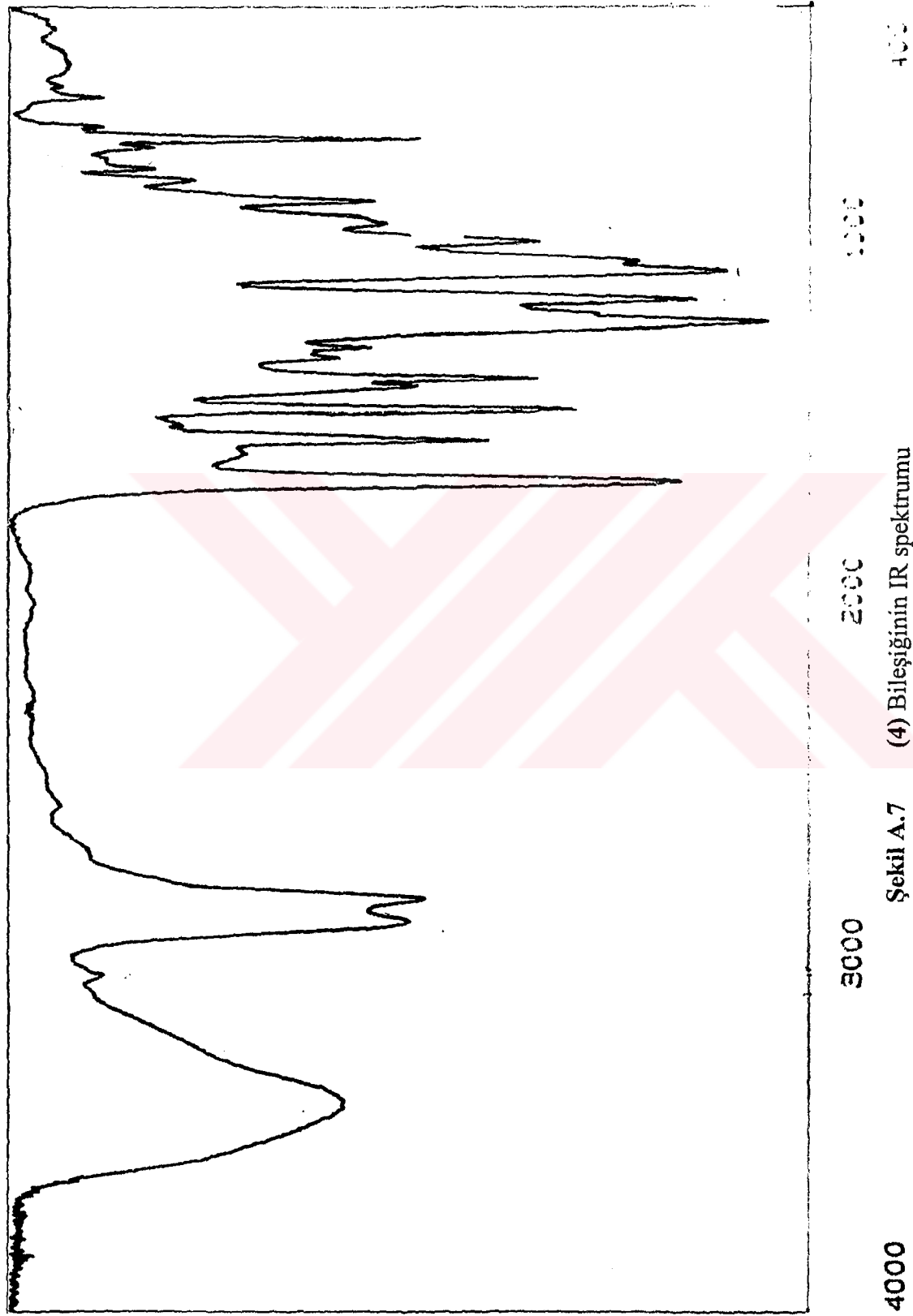


Şekil A.4 (2) Bileşiğinin NMR spektrumu



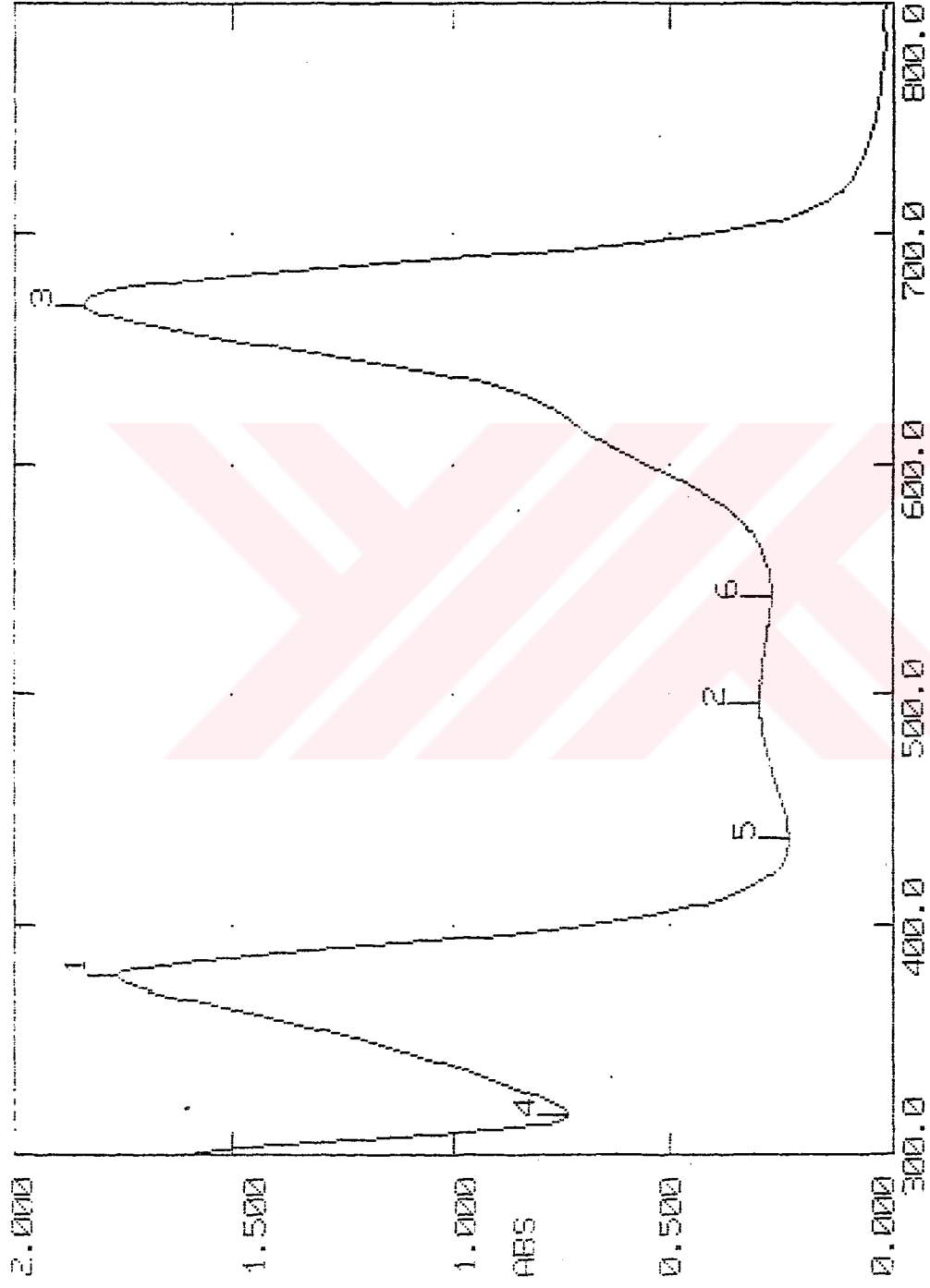


Şekil A.6 (3) Bileşiğinin UV spektrumu

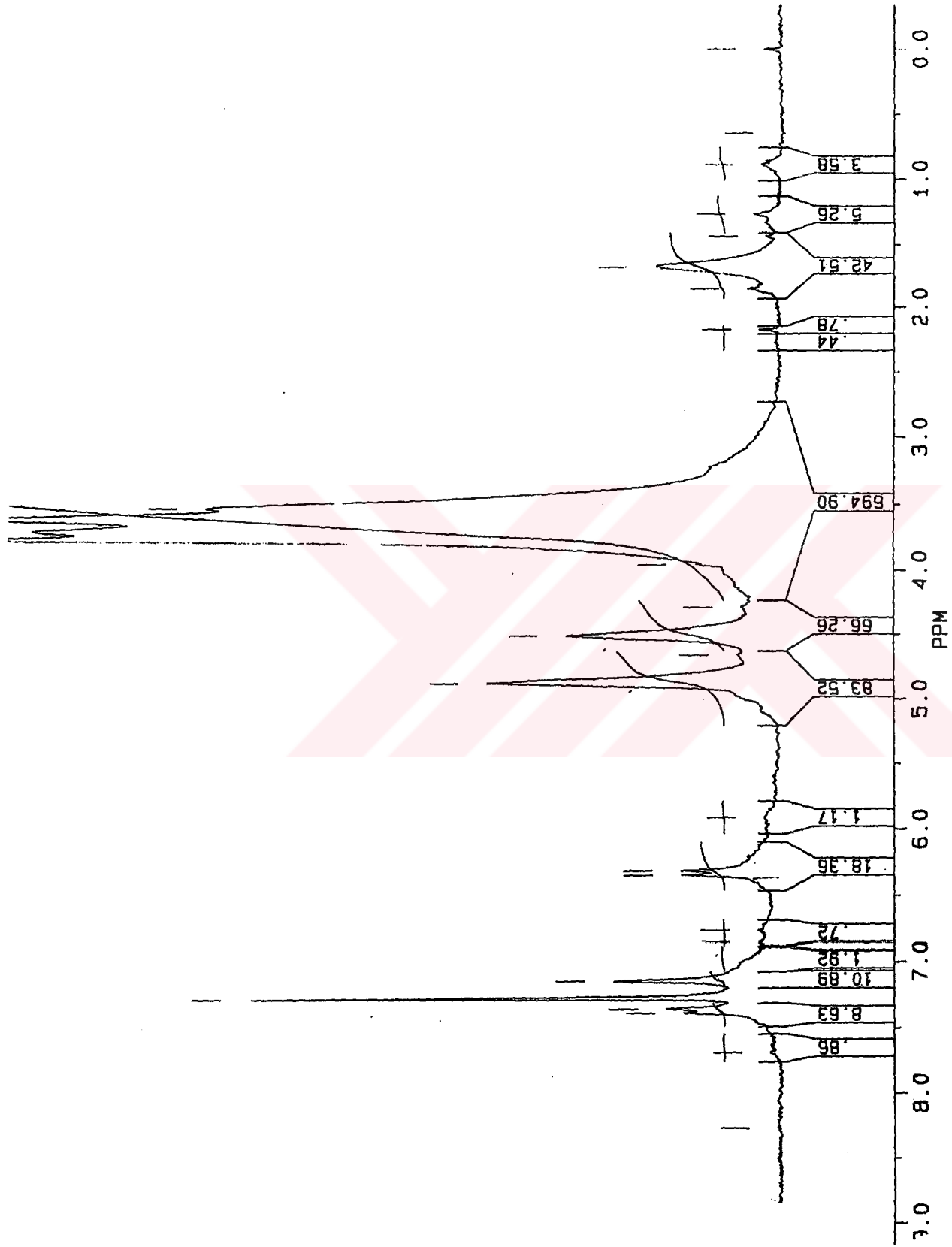


(4) Bileşiminin IR spektrumu

Şekil A.7



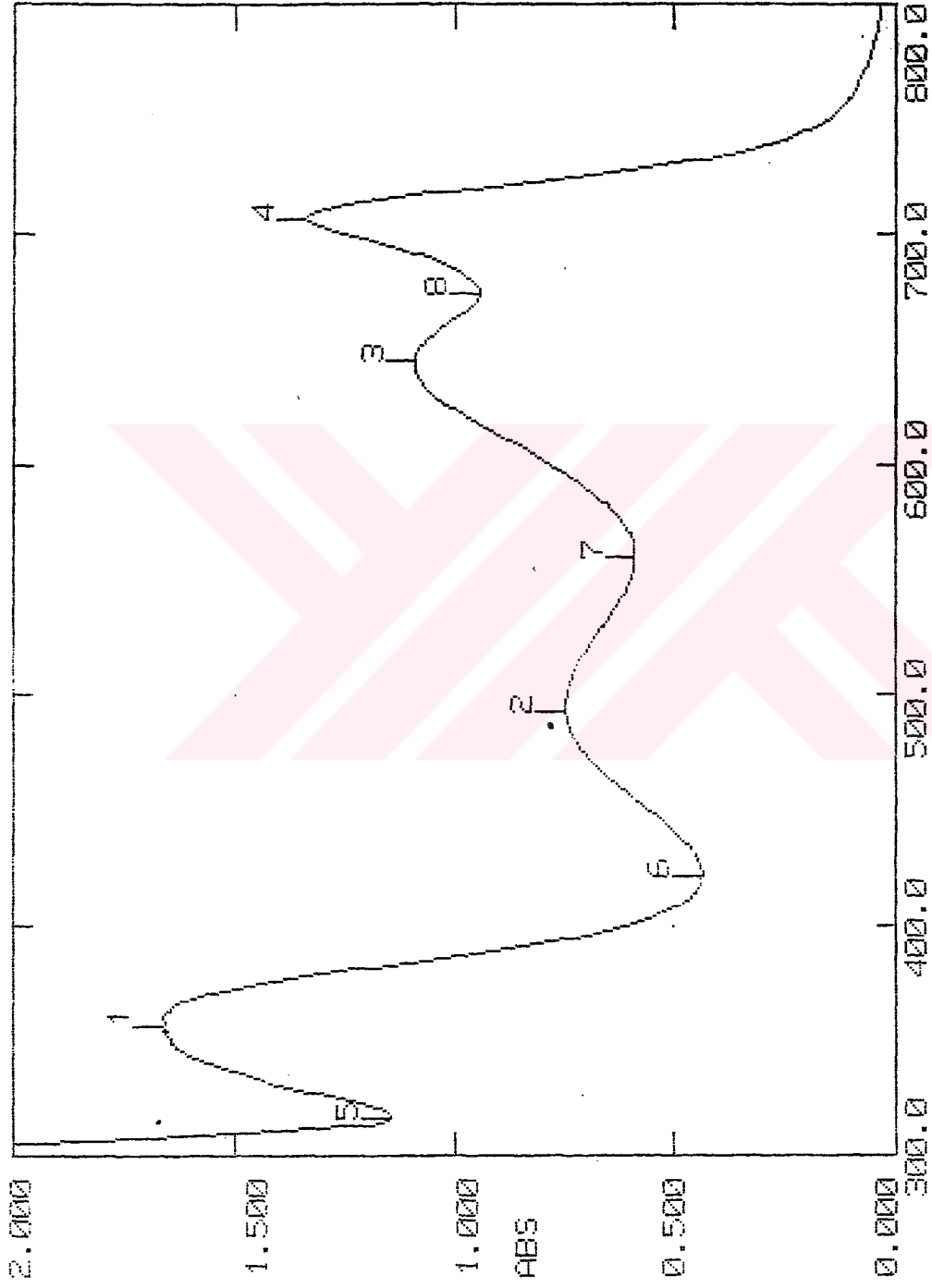
Şekil A.8 (4) Bileşiğinin UV spektrumu



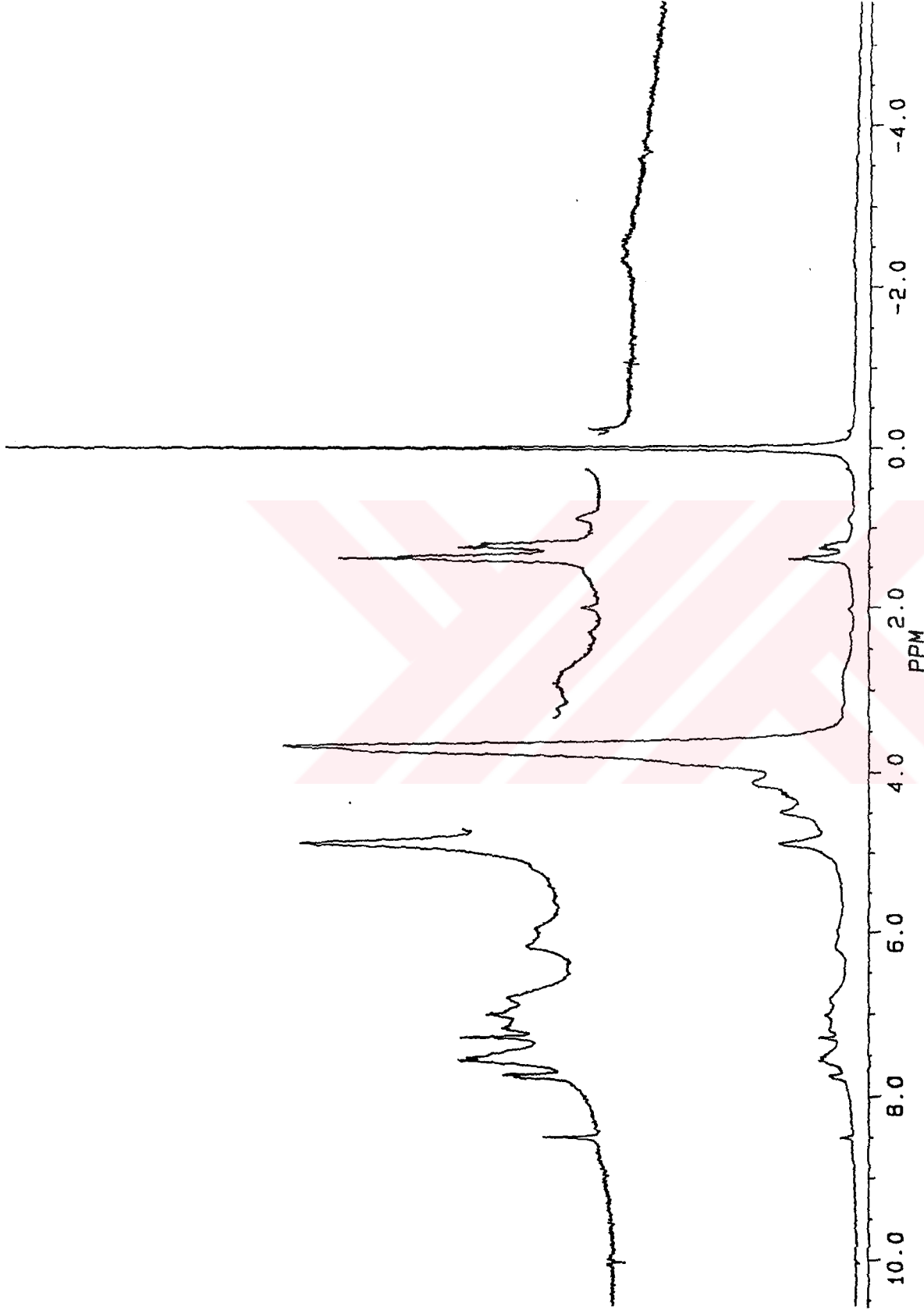
Şekil A.9 (4) Bileşiğinin NMR spektrumu.



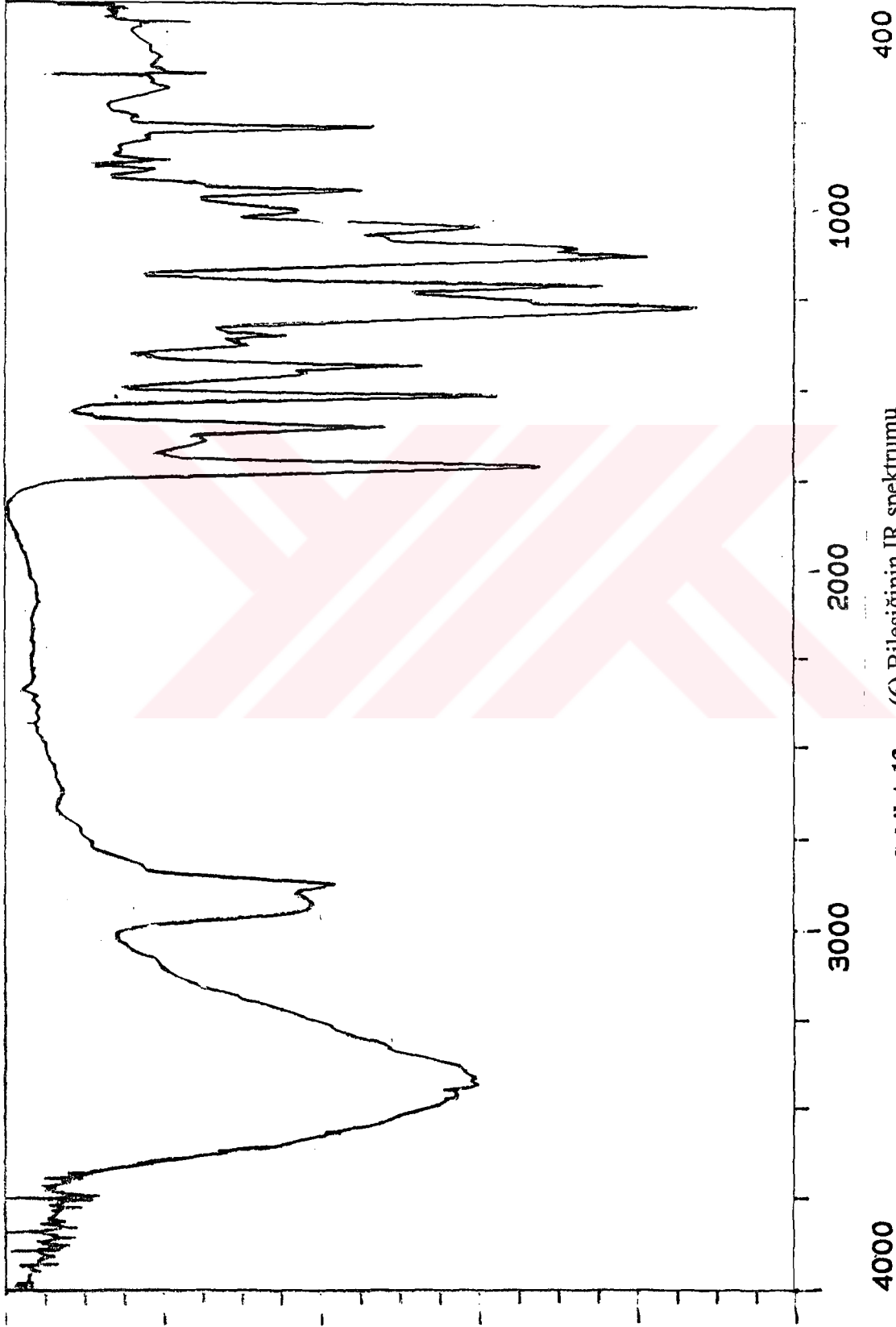
3000 2000 1000 400
Şekil A.10 (5) Bileşiğinin IR spektrumu

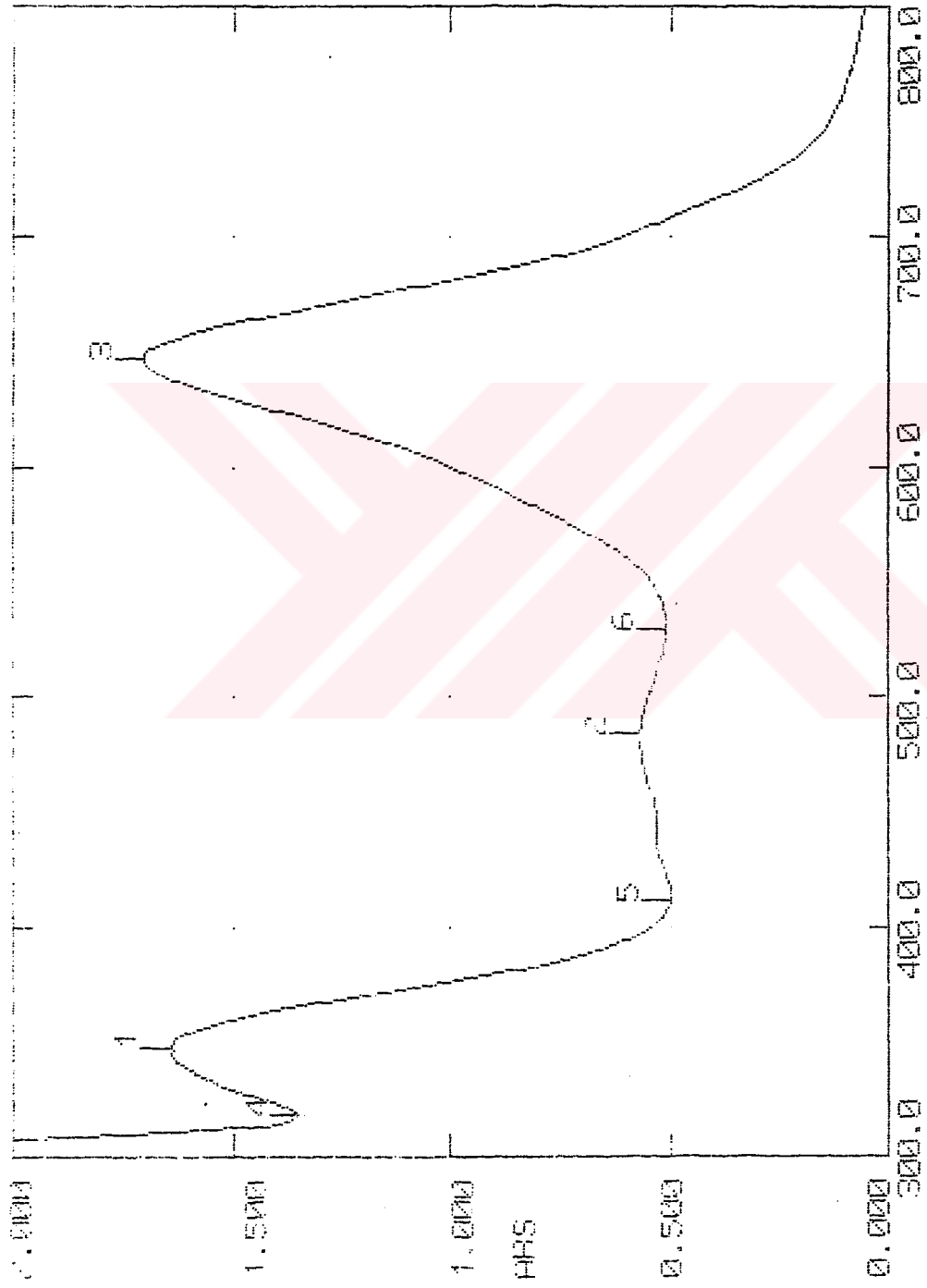


Şekil A.11 (5) Bileşiğinin UV spektrumu

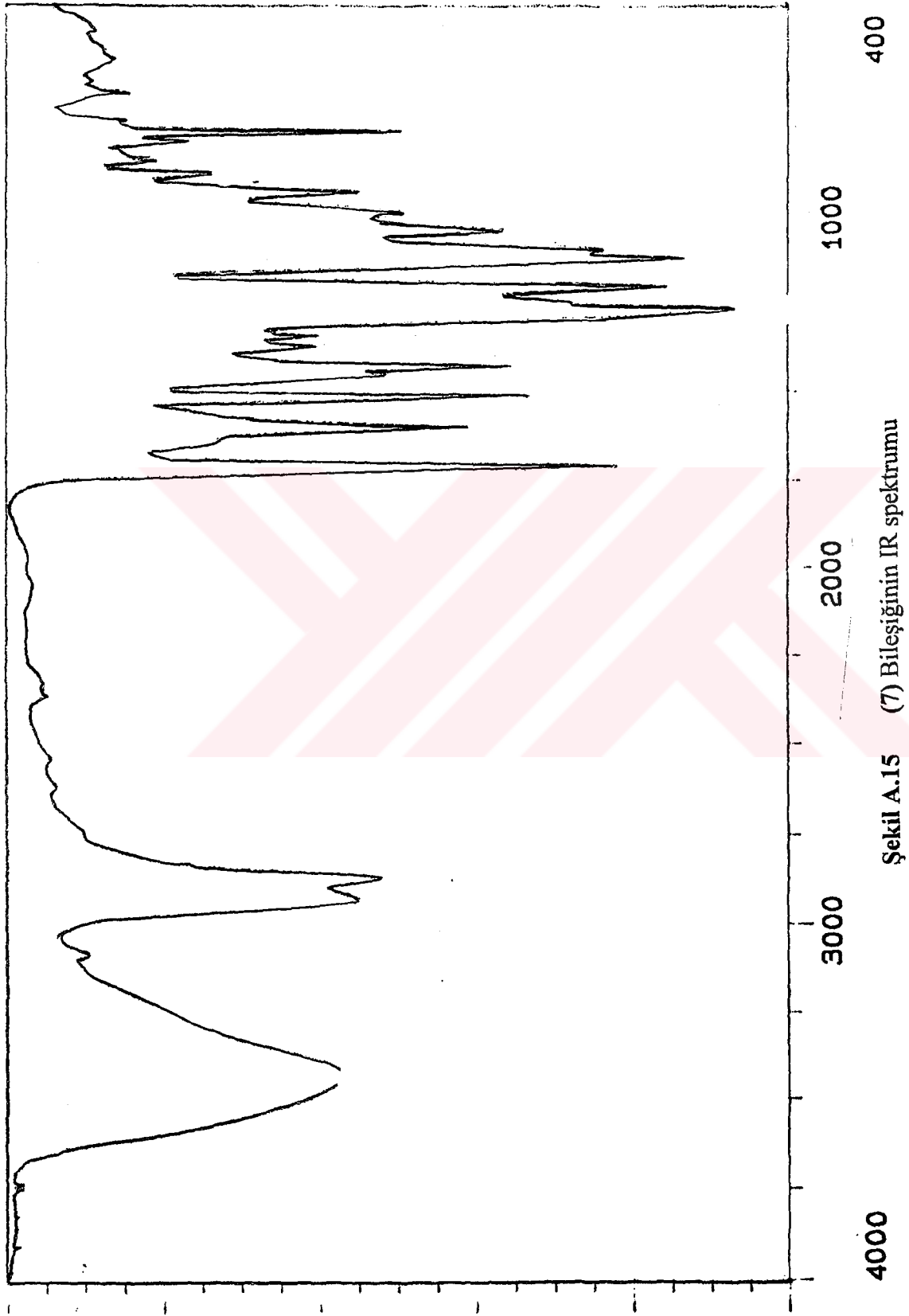


Şekil A.12 (5) Bileşiğinin NMR spektrumu

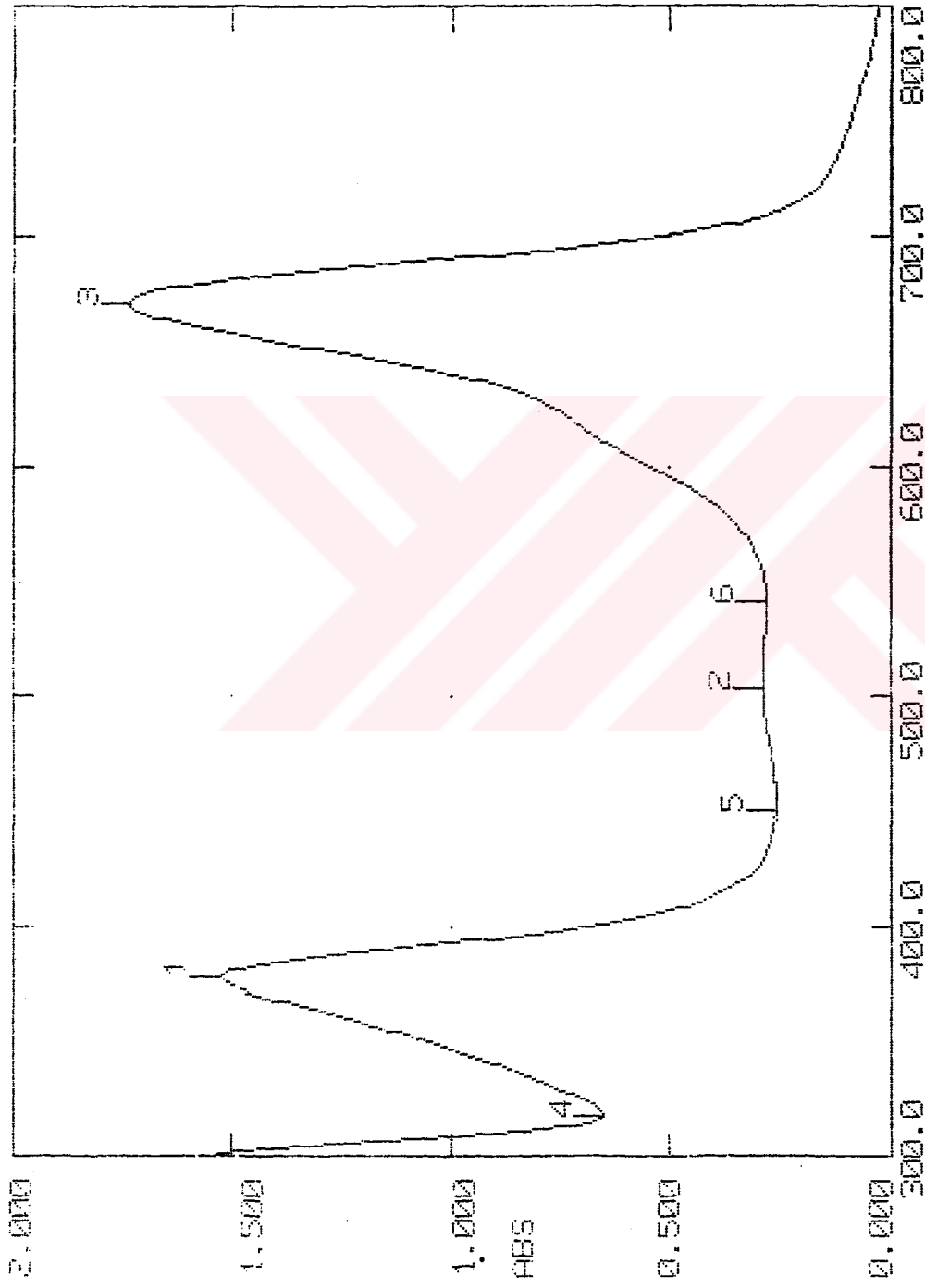




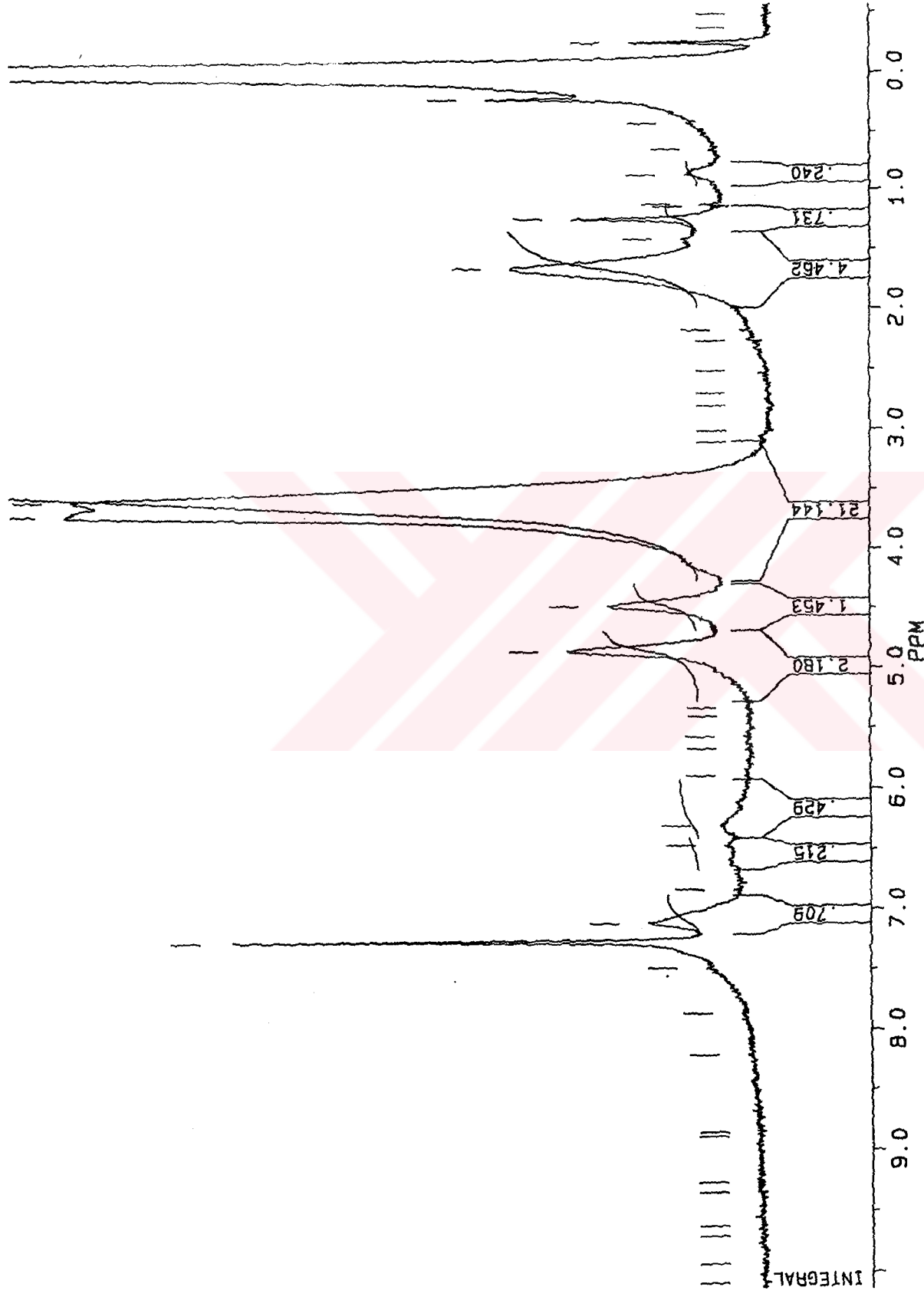
Şekil A.14 (6) Bileşiğinin UV spektrumu



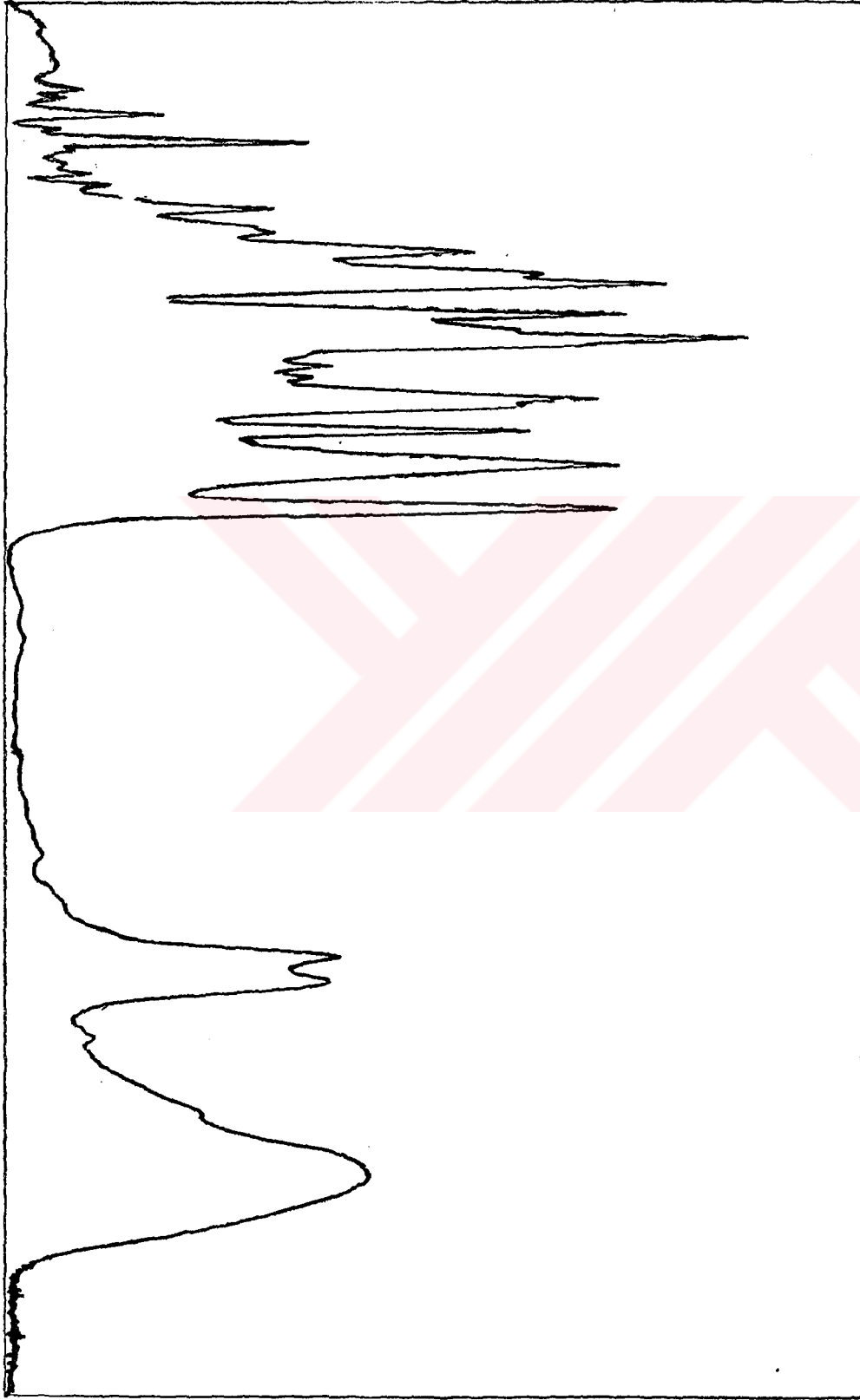
Şekil A.15 (7) Bileşiminin IR spektrumu



Şekil A.16 (7) Bileşiğinin UV spektrumu.



Şekil A.17 (7) Bileşiğinin NMR spektrumu



4000

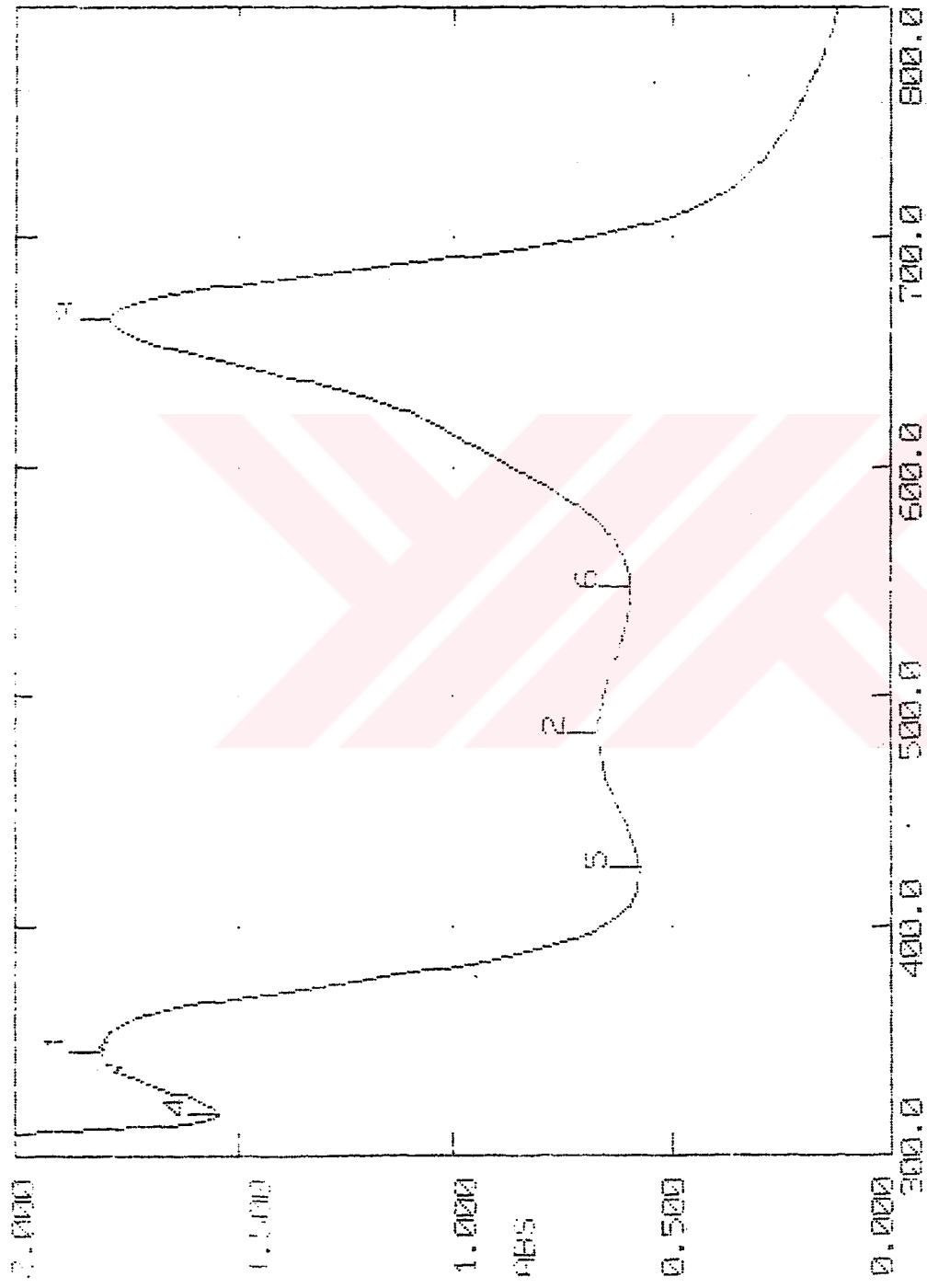
3000

2000

1000

Şekil A.18

(8) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A.19 (8) Bileşiğinin UV spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

28.12.1966 yılında İstanbul'da doğdu. 1983 yılında İstanbul Kız Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1988 yılında mezun oldu. Se-teks Tekstil San. ve Tic. A.Ş ve Parsan Kimya San. ve Tic. A.Ş'de çalıştıktan sonra 1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde Araş.Gör. olarak çalışmaya başladı. 1993 yılında aynı bölümde başladığı Yüksek Lisansını 1995 yılında tamamlayarak yine aynı yıl doktora programına girmeye hak kazandı. Evli ve bir kız çocuk annesidir.

