İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83132

OKTAKİS(2-TOSİLAMİNDETİLTİA) SÜBSTİTÜE PORFİRAZİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Rabia Zeynep USLU

Enstitü No: 509960016011

83132

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Ocak 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Şubat 1999

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet GÜL
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ŞUBAT 1999

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, tezimin gerçekleşmesi için her türlü imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde; ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan, her konuda bilgi ve önerilerini bir an olsun benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım süresince daima yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Ali İhsan OKUR, Doç.Dr.Makbule KOÇAK, Doç.Dr. Ali CİHAN ve tüm Anorganik Kimya Anabilim dalı elemanlarına;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen canım ailem: Babam Ahmet USLU, annem Sehavet USLU, ablam Elif ve Tuğba'ya;

Tezin düzenlenmesinde emeği geçen Tercüman Barış Yerge'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak, 1999

Rabia Zeynep USLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR iv
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
ÖZET vii
SUMMARY viii

1.GİRİŞ 1

2.GENEL BİLGİLER 3
2.1 Tetraazaporfirinler (TAP) 3
2.2 Taç Eter Sübstitüe Porfirazinler 11
2.2.1 Tek-Kristal X-ışını Yapıları 13
2.2.1.1 Disiyanotaç eter 62(2) 13
2.2.1.2 Ditia-18-Crown-6 Porfirazin MgPz(18) 15
2.2.2 Elektron Absorpsiyon Spektrumu 17
2.3 Aza, Tia ve Oksa Makrohalkaları İçeren Ditiamaleonitril Türevleri 19
2.3.1 Ditiamaleonitrilin Tia Taç Eter Türevleri 19
2.3.2 Ditiamaleonitril Taç Eter Türevlerinin Yapı Tanımlamaları 20
2.3.3 Ditiamaleonitrilin Amid İçeren Taç Eter Türevleri 22
2.3.4 Korunmuş N İçeren Taç Eter Bileşikleri 23
2.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 24

3. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER 26
3.1 Maddeler 26
3.2 Aletler 26

4. DENEYSEL KISIM 27
4.1 Sodyumsiyanoditiaformiyat 27
4.2 Ditiamaleonitril Disodyum Tuzu 27
4.3 Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin 28
4.4 1, 2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril 29
4.6 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin 32
4.7 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II) 33
4.8 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirozinatonikel (II) 34

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR 35

KAYNAKLAR 41

EKLER 44

ÖZGEÇMİŞ 57

KISALTMALAR

TAP	: Tetraazaporfirin
Pz	: Porfirazin
Pc	: Ftalosiyanin
Nc	: Naftalosiyanin
MTAP	: Metalporfirazin
Na_2MNT	: Disodyum Ditiamaleonitril
MgPz	: Magnezyum Porfirazin
H_2Pz	: Metalsiz Porfirazin
CoPz	: Kobalt Porfirazin
NiPz	: Nikel Porfirazin
M	: Metal
B	: Tetra-tersiyer-butil
MCO	: Magnetic circular dichroism
ESR	: Elektron spin rezonans
IR	: Infra – Red
NMR	: Nükleer Magnetic Rezonans
UV/Vıs	: Ultraviyole / Görünür Bölge Spektrumu
EAS	: Elektron Absorpsiyon Spektrumu
MO	: Moleküler Orbital
E.N.	: Erime Noktası
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	BTAP, BPc ve Nc için ESR Parametreleri	11
Tablo 2.2.	62 (2) ve MgPz(18)'in kristallografik veriler.....	13
Tablo 2.3.	62 (2) ve MgPz (18)'in bükülme açıları	14
Tablo 2.4.	Porfirazinlerin UV / Vis. verileri	17
Tablo 4.1.	Ligandın elementel analiz sonuçları	29
Tablo 4.2.	MgPz elementel analiz sonuçları	31
Tablo 4.3.	H_2Pz elementel analiz sonuçları.....	32
Tablo 4.4.	CoPz elementel analiz sonuçları.....	33
Tablo 4.5.	NiPz elementel analiz sonuçları	34

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Porfirazin genel yapısı ve türevleri	5
Şekil 2.2 : Porfirazinlerin IR spektrumları (17-19, 21 ve 22 için)	6
Şekil 2.3 : 18, 19 ve 22'nin EAS ve MCD spektrumları	7
Şekil 2.4 : 1 ve 17'nin EAS ve MCD spektrumları	8
Şekil 2.5 : 19 ve 21'in ESR spektrumları	10
Şekil 2.6 : Ditia taç eter sübstitüe porfirazinler	12
Şekil 2.7 : 62 (2) bileşiğinin moleküler konformasyonu	15
Şekil 2.8 : MgPz (18)'in moleküler konformasyonu (A) ve polimerik zinciri (B)	16
Şekil 2.9 : Ditia-18-taç-6 porfirazin türevlerinin absorpsiyon spektrumu	18
Şekil 2.10: MNT'in taç eter türev sentezleri	19
Şekil 2.11: 69, 70 ve 72'nin sentez reaksiyonları	20
Şekil 2.12: 69 (a), 72 (b) ve 70 (c, d) bileşiklerinin yönlenme konformasyonları	21
Şekil 2.13 : Ditiaokzosiklam	22
Şekil 2.14 : MNT'nin amid içeren taç eter türevlerinin sentez reaksiyonları	22
Şekil 2.15 : Korunmuş N içeren taç eter sentezleri	23
Şekil 2.16 : Aza-taç eter sentezleri	24
Şekil 4.1 : Sodyumsiyanoditiaformiyat	27
Şekil 4.2 : Ditiamaleonitril disodyum tuzu	28
Şekil 4.3 : Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin	29
Şekil 4.4 : 1, 2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril	30
Şekil 4.5 : Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum	31
Şekil 4.6 : Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin	32
Şekil 4.7 : Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II)	33
Şekil 4.8 : Oktatis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatonikel (II)	34
Şekil 5.1 : Ligand	36
Şekil 5.2 : MgPz	37
Şekil 5.3 : H_2Pz	38
Şekil 5.4 : CoPz ve NiPz	40

ÖZET

Tetrapirol türevi olarak tanımlayabileceğimiz tetraazaporfirinler (TAP), 1952'den sonra kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Birçok organik solventte ftalosiyaninlere kıyasla daha çözünür özellik gösteren porfirazinlerin, periferal sübstitüentlerinde yapılacak değişiklikler, bu niteliklerini iyileştirmeyi mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmada tosilaminoetiltia sübstitüentleri içeren yeni porfirazinlerin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için kullanılan doymamış 1,2-disiyano bileşiğinin eldesinde iki çıkış maddesi kullanılmıştır. Birincisi ditiamaleonitrilin disodyum tuzu, ikincisi di(toluen-p-sülfonil)etanolamindir.

İki temel çıkış maddesinin asetondaki reaksiyonundan porfirazin sentezi için gerekli olan 1,2-bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril elde edilmiştir. Bu bileşik magnezyum alkolat etkisiyle siklotetramerizasyon reaksiyonu vermek üzere tepkimeye sokulmuş ve oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum elde edilmiştir. MgPz'nin metalsiz türevine dönüştürülmesi CF_3COOH ile sağlanmıştır. Elde edilen oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinin Co (II)asetat ile reaksiyonundan CoPz, Ni(II)asetat ile reaksiyonundan da NiPz'e geçilebilmiştir.

Organik çözücülerde çok iyi çözünen bu yeni porfirazinlerdeki tosilamino grupları, moleküle yeni grupların bağlanmasına uygun bir reaktif grup oldukları gibi, tosil gruplarının uygun şartlarda koparılmasıyla da aktif primer amin türevlerine de dönüştürülebilirler.

Elde edilen yeni maddelerin yapıları, elementel analiz, IR, UV/Görünür bölge ve ^1H NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

OCTAKİS(2-TOSYLAMİNOETHYLTHIO)SUBSTİTUTED PORPHYRAZİNES

SUMMARY

The design of novel substituted tetrapyrrol derivatives closely follows the requirements of their intended applications; e.g. if the aim of the work is to prepare photosensitive materials for photodynamic therapy, the active compounds should have features such as intense absorption on the lower energy side of visible electromagnetic radiation and solubility in water. Execution of minor changes on the nature and position of side groups or using different metal ions in the inner core can be considered as practical methods of tuning the properties of these materials.

The aim of the present work has been to synthesize novel soluble porphyrazine derivatives by making use of a simple unsaturated o-dicyano starting material, namely 1,2-bis(2-tosylaminoethylthia)maleonitrile. The reactants used to prepare this compound are disodium salt of maleonitrile and di(toluene-p-sulphonyl)ethanolamine. The condensation reaction between these two reactants in acetone leads to the yellow oily product with a high yield.Stretching vibrations due to NH, CH and C≡N groups appear at 3285, 2927 and 2213 cm^{-1} , respectively. The stretching vibrations of SO_2 groups come out at 1370 and 1191 cm^{-1} as given in the literature. In the ^1H NMR spectrum, chemical shifts for NH, S-CH_2, N-CH_2 protons appear at 5.71, 3.25 and 2.51 ppm. The first of these signals disappear by deuterium exchange indicating that it should be the single exchangeable proton in the molecule (Figure 1).

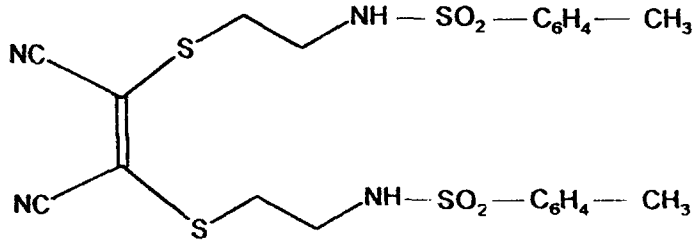


Figure 1. 1,2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril

In order to convert the unsaturated dinitrile derivative into porphyrazine, we have made use of its template reaction in the presence of magnesium propanolate, which is the typical method generally applied in cyclotetramerization to these tetrapyrrol derivatives. The product is dark blue and it is soluble in chloroform, acetone, dichloromethane and pyridine and insoluble in hexane, diethylether or carbontetrachloride.

In the IR spectrum of octakis(2-tosylaminoethylthia)porphyrazinatomagnesium (MgPz), the first difference when compared with the o-dicyano derivative, used as the starting material, has been the lack of stretching vibrations due to CN groups around 2200 cm^{-1}. Although there has been no characteristic vibration for the porphyrazine core, the vibrations for SO_2, NH and aliphatic CH groups on peripheral substituents come out about the same wave number as given in the literature. The elemenental analytical results closely follow the calculated values for $C_{88}H_{96}N_{16}O_{16}S_{16}Mg$(Figure 2).

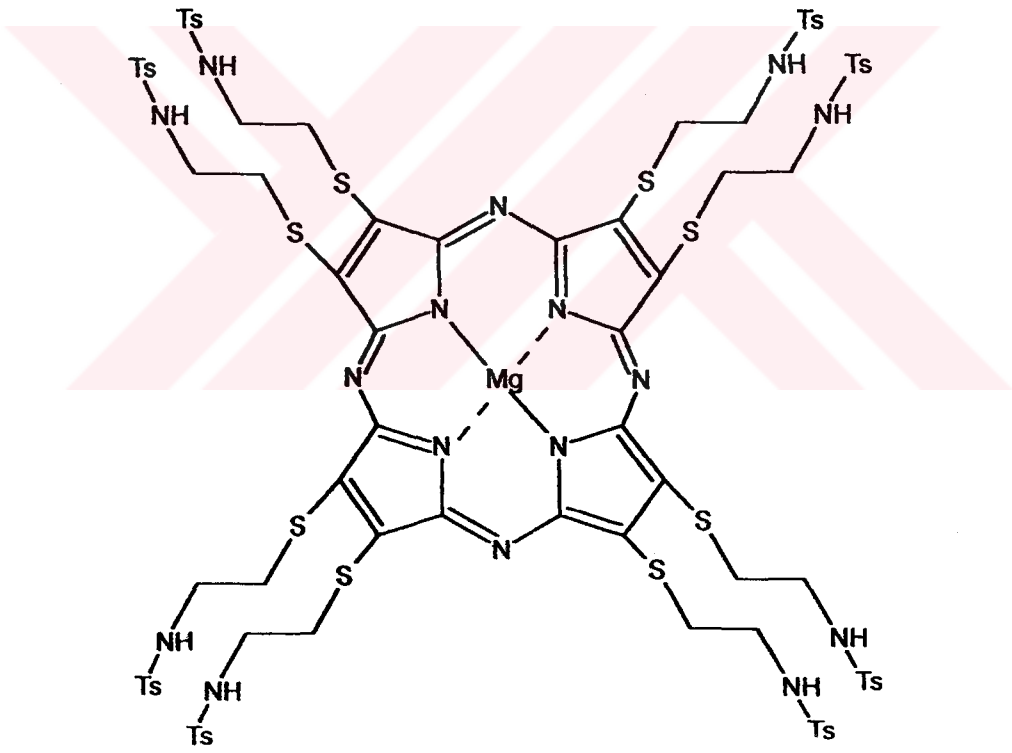


Figure 2. Octakis(2-tosylaminoethylthio)porphyrazinatomagnesium (MgPz)

In the ^1H NMR spectrum of MgPz obtained in $CDCl_3$, aromatic protons come out around 7.8 – 6.7 ppm and the deuterium exchangeable NH protons appear as a broad singlet around 6.28 ppm.

There are two typical intense absorptions in the UV/Vibisle spectrum of metallo porphyrazines: one of them in the red region (Q band) and the other one near the UV

(B band). The electronic spectrum of MgPz in chloroform is in accord with the expectations for D_{4h} symmetry and the absorptions are at 670 and 374 nm. This bathochromic shift of Q band absorption in MgPz, when compared with directly alkyl substituted porphyrazines, clearly proves the effect of volumnious thia-donor groups.

Almost the single procedure used to prepare metal-free porphyrazines is treatment of Mg-porphyrazine with acids. In the present case, MgPz has been treated with trifluoroacetic acid to obtain octakis(2-tosylaminoethlythia)porphyrazine (H_2Pz). The reason for preferring this strong organic acid is because of its function to dissolve this material (Figure 3).

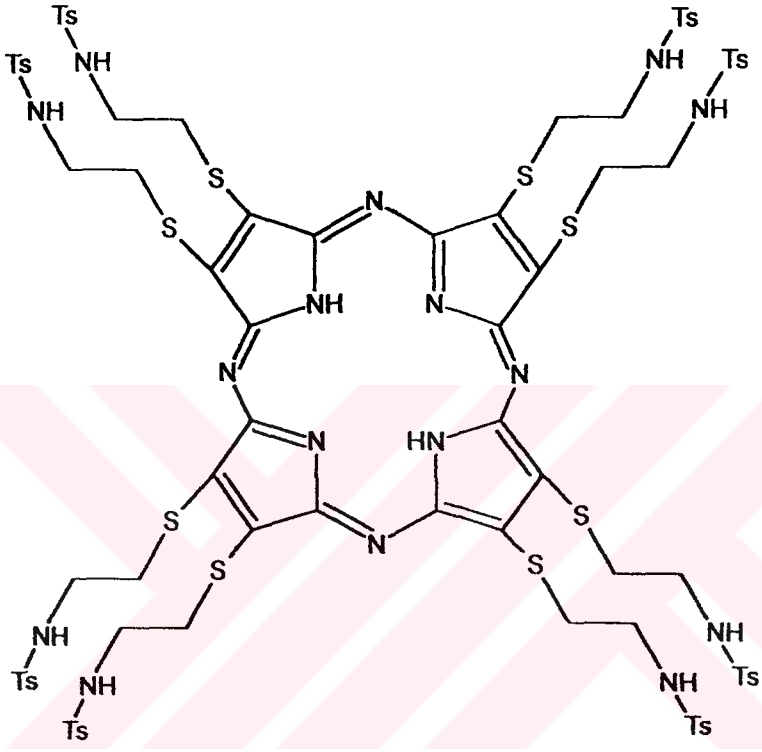


Figure 3. Octakis(2-tosylaminoethylthio)porphyrazine

The typical change in the IR spectrum when going from MgPz to H_2Pz is the NH-stretching vibrations of the inner core around 3285 cm^{-1}. This conversion has been verified by the electronic spectrum more elaborately. Since the symmetry of the molecule changes from D_{4h} to D_{2h} in this step, the Q band absorptions split into two peaks, one in the lower energy and the other in the higher energy side. The spectrum of H_2Pz in chloroform shows these two signals at 705 nm and 638 nm.

Preparation of the other metallo-porphyrazines has been usually realized by the reaction of the corresponding metal salt with the metal-free porphyrazine. In the

present work, CoPz and NiPz have been prepared through the reaction of H_2Pz with Co(II) and Ni(II)acetates. (Figure 4).

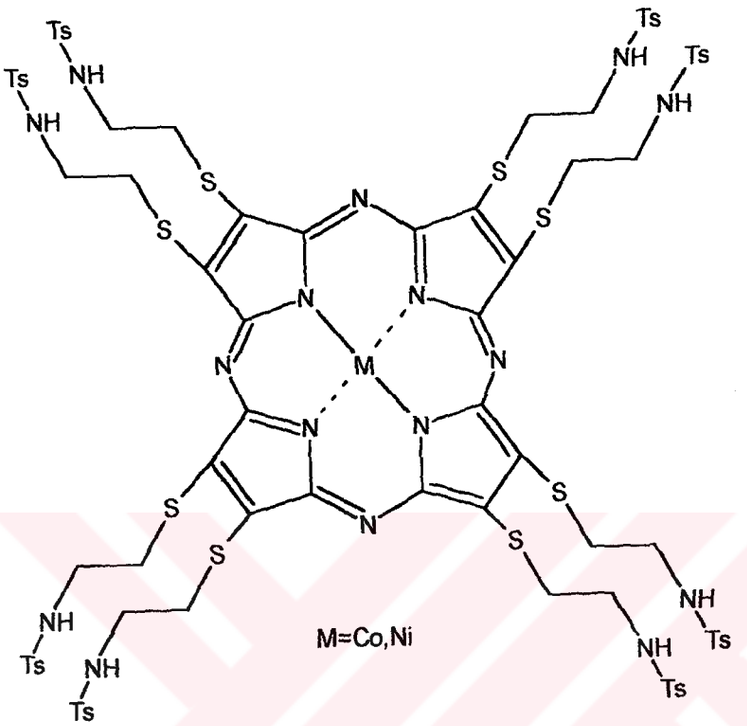


Figure 4. Octakis(2-tosylaminoethylthia)porphyrazinatocobalt (II) and nicel (II)

The IR and UV/Vis spectra of these derivatives are very similar to the spectrum of MgPz. As other examples of D_{4h} tetrapyrrols, CoPz and NiPz exhibit single Q bands at 647 and 657 nm and B bands at 344 and 343 nm, respectively.

In conclusion, the metal-free and Mg, Co, Ni complexes of octakis(2-tosylaminoethylthia)porphyrazine prepared during this work are extremely soluble in chloroform and number of other common solvents. In addition, tosylamino-substituents are capable of making condensation reactions with various groups to add other functionalities to the system or detosylation will result a completely reactive primary amino groups on the core.

1.GİRİŞ

1895'de Alfred Werner tarafından temeli atılan Koordinasyon Kimyası, Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dallarından biridir. Koordinasyon Kimyası, anorganik ve organik kimya bilim alanları arasındaki sınırı ortadan kaldırır. Çünkü; koordinasyon bileşikleri, inorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin, inorganik bileşiklerle olan reaksiyonlarından oluşurlar. Bu bilim dalı, metal iyon veya atomunun elektron alıcısı (akseptör) olarak, elektron fazlalığı olan elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikleri ve bunların yapılarının aydınlatılmasını inceler **[1]**. Geçiş metal iyonlarının, çeşitli ligandlarla oluşturdukları komplekslerin incelenmesi, koordinasyon kimyası, biyokimya, nükleer kimya, ilaç kimyası ve boyar madde gibi birçok alanlarda giderek artan bir öneme sahiptir. Koordinasyon bileşikleri, yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla molekülün elektrik, optik, magnetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklar taşımaktadırlar.

Koordinasyon bileşikleri teknikte bir çok yerde kullanılmakta ve büyük ölçüde üretilmektedirler. Tekstil sanayinde "boyar madde" olarak, ilaç sanayiinde, "flotasyon aracı" olarak cevher zenginleştirmede, metal ekstrasiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler, biyolojik katalizörlerdir. Ayrıca bu tür doğal yapıları aydınlatmada kolaylık sağlaması ve değişik kullanım alanları oluşturmak bakımından koordinasyon bileşikleri ile ilgili yeni sentez çalışmaları da yapılmaktadır **[2]**.

Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirol türevleri olarak adlandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadırlar. Bu özellikler elektrofotografi, optik veri

T.C. YÜKSEK ... DOKÜMANTASYON ...

toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır, bunun dışında ftalosiyaninlerin katalitik ve fotokatalitik uygulamalarını özellikle belirtmek gerekir. Ftalosiyaninlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki teknolojik çalışmalar daha sınırlıdır **[3]**.

Yapılan bu çalışmada, gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzeyen ve daha iyi çözünme gibi üstünlükleri bulunan oktatiaporfirazin türevlerinin sentezleri incelenmiştir. Bununla birlikte sentezlenen bileşiklere ait diğer spektroskopik incelemeler yapılmış ve bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

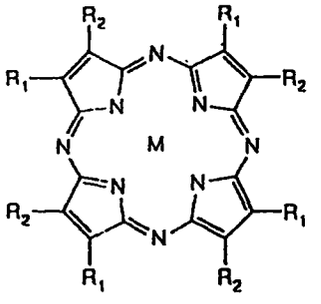
2.1 Tetraazaporfirinler (TAP)

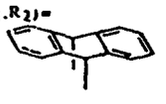
İlk TAP'ler 1937'de sentez edildi. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275 °C'de 10 dk içinde reaksiyona sokmuşlar ve %92 verimle **1** ürününü elde etmişlerdi. **1**'in %15'lik HCl'de demetalizasyonu sonucu **2** üretildi. Bakır, mangan, vanadil türevleri **1** gibi aynı şekilde hazırlandı. Bundan sonra, en basit TAP'ler **6-8,** tetrametilli **9, 10,** oktametilli **11-13,** tetrasiklohekzen **14-16** TAP'ler rapor edildi **[4,5]**. **1** hariç, magnezyum bileşikleri ilk olarak propil, amil yada pentil alkol gibi bir alkolde sübstitüe maleonitril veya succinonitrilin magnezyumla ısıtılması sonucu elde edildi, sonra magnezyum asitle muamele edilerek çıkarıldı. **8, 13** ve **6** bileşikleri, metalsiz **7, 12, 15**'in metallendirme reaksiyonuyla elde edildi. Bu bileşiklerin organik çözücülerde çözünürlülükleri çok sınırlı olduğundan, ayrıntılı özellikleri incelenememiştir. 1970'in başından itibaren özellikle Luk'yanets grubu bir çok çözünür TAP elde etmeyi başarmıştır.

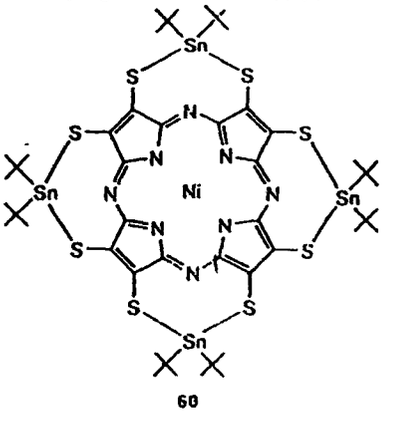
17-51 bileşikleri Rus araştırmacılar tarafından sentez edildi. Tersiyer butilli **17**, %70 verimle propil alkolde Mg ve tersiyer - butil-maleonitrilin reaksiyonu sonucu elde edildi. Bunun asetik asitle kaynatılarak demetalizasyonu sonucu %80 verimle **18** üretildi. Luk'yanets 18'in çeşitli izomerlerini ayırmada başarılı oldu. Bu bileşikler, birçok organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptiler ve bugüne kadar sentezlenen TAP'lerden çok daha keskin absorpsiyon spektrumları vardı. Tetra-2-3 (dibenzobarreleno) TAP'ler **23** ve **24,** antrasen ve asetilendikarbonitrilden elde edilen dibenzo(5,6,7,8)barrelene-2-3-dikarbonitril kullanılarak elde edildi. Bu ürünler bir çok solventte çözünür. Metal yada metal tuzları ile bis(p-tert-butilfenil) maleonitrilden direkt olarak elde edilen **26** bileşiği **1-5**'den daha çözünürdür. **27-35** %15-45 verimle elde edildi. Alkilamino, alkoksi, alkiltia-sübstitüe edilmiş

maleonitriller gibi başlangıç maddeleri, monoklor ve diklormaleonitrillerle alkilamin, sodyum alkoksit ve sodyum alkilsüfürün reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Güçlü elektron çekici iki siyano grubu nedeniyle sübstitüsyon reaksiyonları oldukça kolay gerçekleşir. %23-67 verimle elde edilen **36-44** bileşikleri, molekül içinde elektron verici ve çekici grupların birlikte bağlanması açısından ilginçtir. Nitro grubu içeren **45-51** başlıca floresans özelliğini sınamak için sentez edildi. 8 sülfür içeren **52** ilk kez 1960'da sentez edildi, hemen ardından metal içeren **53** tetra(1,4-ditiasiklohekzen) TAP'ler elde edildi. Sadece oktalkiltia –sübstitüe TAP'ler için (**52, 53** değil, **45-57, 58** içinde) 1,2 dimercapto -1-2 disiyanoetilenin disodyum ve dipotasyum tuzları sık sık kullanılır. Bu dinitriller oktaalkiltia-sübstitüe maleonitrilleri üretmek için alkil tuzlarıyla reaksiyon verirler. **53-56** elde etmek için metal tuzları veya metallerle doğrudan reaksiyona sokuldu veya **52** gibi metalsiz TAP, ürünü amonyak gazıyla diimino türevlerine dönüştürülerek elde edildi. **55**'ten Mg'un çıkarılmasıyla metal içermeyen, **57** elde edildi **[6]**. Dört kalay atomu içeren yıldız şeklinde TAP, **60, 58**'den **59**'a geçerken %55 verimle koyu yeşil-siyah iğne kristaller şeklinde elde edildi ve yapısı X-ışını kristalografisiyle tayin edildi **[7]**. Sandalye konformasyonunun bir sonucu olarak herbir kolay atomu, farklı pirol halkalarındaki iki kükürte bağlıdır ve iki kalay TAP kükürt düzleminin 0.73 A° üzerinde, diğer iki kalayda bu düzlemin 0,54 °A altında yer alır (Şekil 2.1).

TAP için NMR datası sadece **18** için rapor edildi. Pirolun β protonları, tert-butil grubunun protonları ve NH protonları yaklaşık 8, 9; 2,2 ve –2,4; -2,5 ppm'de ortaya çıkar. 4, 4^{I}, 4^{II}, 4^{III} tert-butil H_2Pc durumunda tert-butil grup protonları ve NH protonları 1,9 ve -2,1; -2,2 ppm'e kayar. Bu nedenle, TAP'nin genel halka etkilerindeki NH proton değerleri Pc'den daha büyüktür. TAP'ler için IR verileri çok ender görülür. Literatürde hiçbir spektruma rastlanmaz **[8]**. **17, 19, 21** ve **22**'nın IR spektrumu şekilde görülmektedir (Şekil 2.2). 2956-2960 (CH asimetrik), 2904-2910, 2864-2870 (CH simetrik), 1247-1260 (iskelet), 1200-1208 cm^{-1} bandları tert-butil gruplarına aittir. Metalli TAP'ler için gözlenen diğer bantlar 772-777, 843-850, 999-1013, 1064-1078, 1360-1362, 1390-1392 ve 1459-1483 cm^{-1} dir. 999-1013 cm^{-1} en güçlü bantlar, 1064-1078 ve 1459 – 1483 cm^{-1} doubledir. Metalsiz **18**, 3298 cm^{-1} de karakteristik NH titreşim bandı gösterir. Metalli türevlerde 736-940 cm^{-1} bandı görülmüyor.

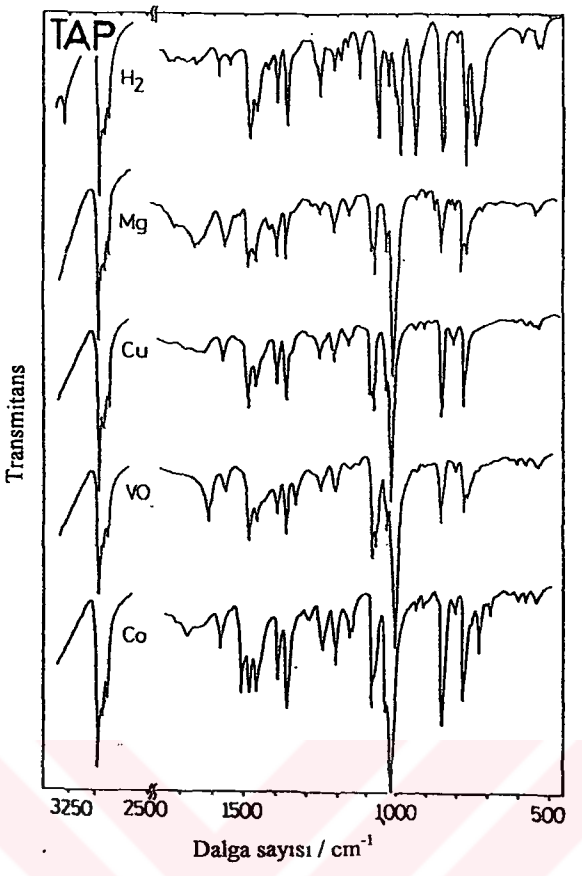


1	R_1=R_2=Ph-	M=Mg
2		M=H_2
3		M=Cu
4		M=Mn
5		M=VO
6	R_1=R_2=H-	M=Mg
7		M=H_2
8		M=Cu or Ni
9	R_1=CH_3, R_2=H-	M=Mg
10		M=H_2
11	R_1=R_2=CH_3-	M=Mg
12		M=H_2
13		M=Cu, Ni, or Zn
14	(R_1, R_2)=-$(CH_2)_4$-	M=Mg
15		M=H_2
16		M=Cu, Pd, Ni, Co
17	R_1=$(CH_3)_3$C-, R_2=H-	M=Mg
18		M=H_2
19		M=VO
20		M=Ni or Pd
21		M=Co
22		M=Cu
23	(R_1,R_2)= 	M=H_2
24		M=Mg, VO, Fe,Co, Cu, or Pd
25	R_1=R_2=$(CH_3)_3$C Ph-	M=H_2
26		M=Mg, VO, Fe,Ni, or Cu
27	R_1=$(CH_3)_3$CO-, R_2=H-	M=H_2
28	R_1=n-C_5H_{11}O, R_2=H-	M=Mg
29		M=H_2 or Mg
30	R_1=n-C_5H_{11}S-, R_2=H-	M=Mg
31	R_1=R_2=n-C_5H_{11}S-	M=Mg
32	R_1=$(CH_3)_3$CNH-, R_2=H-	M=Mg
33	R_1=CH_2=$CHCH_2$NH- R_2=H-	M=Mg
34	R_1=$(C_2H_5)_2$N-, R_2=H-	M=Mg
35	R_1=R_2=$(CH_3)_3$CNH-	M=Mg
36	R_1=$(CH_3)_3$C-, R_2=-CO_2H	M=VO
37	R_1=$(CH_3)_3$C-, R_2=-CN	M=H_2
38		M=VO
39		M=Cu
40	R_1=Ph-, R_2=-CN	M=Mg
41	R_1=$(CH_3)_2$N-Ph-, R_2=-CN	M=Mg
42	R_1=$(CH_3)_3$CNH-, R_2=-CN	M=H_2
43		M=Mg
44		M=Cu
45	$R_1$$(CH_3)_3$C-, R_2=-NO_2, H_3-	M=H_2
46	R_2=-$(NO_2)_2$, H_2-	M=H_2
47	R_2=-$(NO_2)_3$, H-	M=H_2
48	R_2=-NO_2	M=H_2
49	R_2=-$(NO_2)_2$, H_2-	M=Zn
50	R_2=-$(NO_2)_3$, H-	M=Zn
51	R_2=-NO_2	M=Zn
52	(R_1, R_2)=-S-$(CH_2)_2$-S-	M=H_2
53		M=Zn, Ni, Cd, Sn,Al, Cr, Ca, In,Ge, or Zn
54	R_1=R_2=CH_3S-	M=Cu
55		M=Mg
56		M=Ni
57		M=H_2
58	R_1=R_2=Ph-CH_2S-	M=Ni
59	R_1=R_2=NaS-	M=Ni



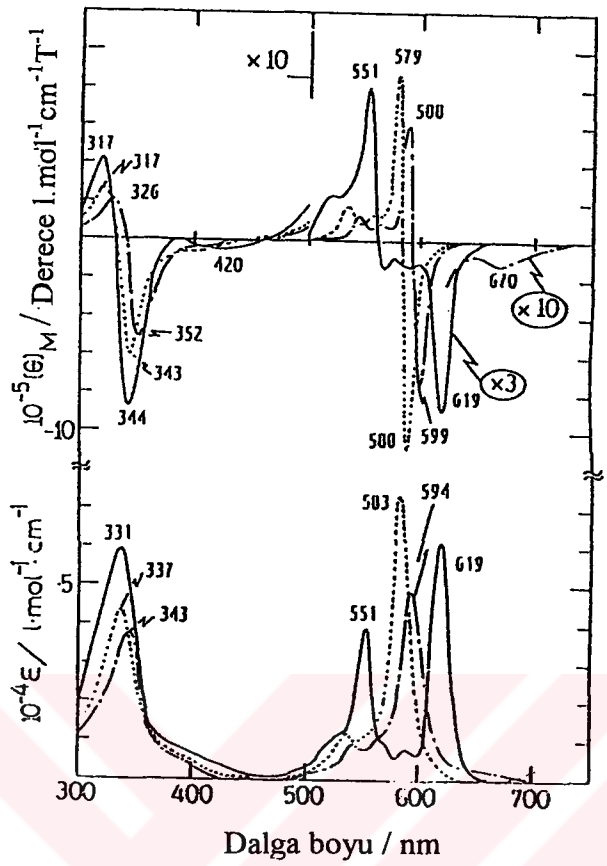
60

Şekil 2.1 Porfirazin genel yapısı ve türevleri



Şekil 2.2 Porfirazinlerin IR spektrumları (17-19, 21 ve 22 için)

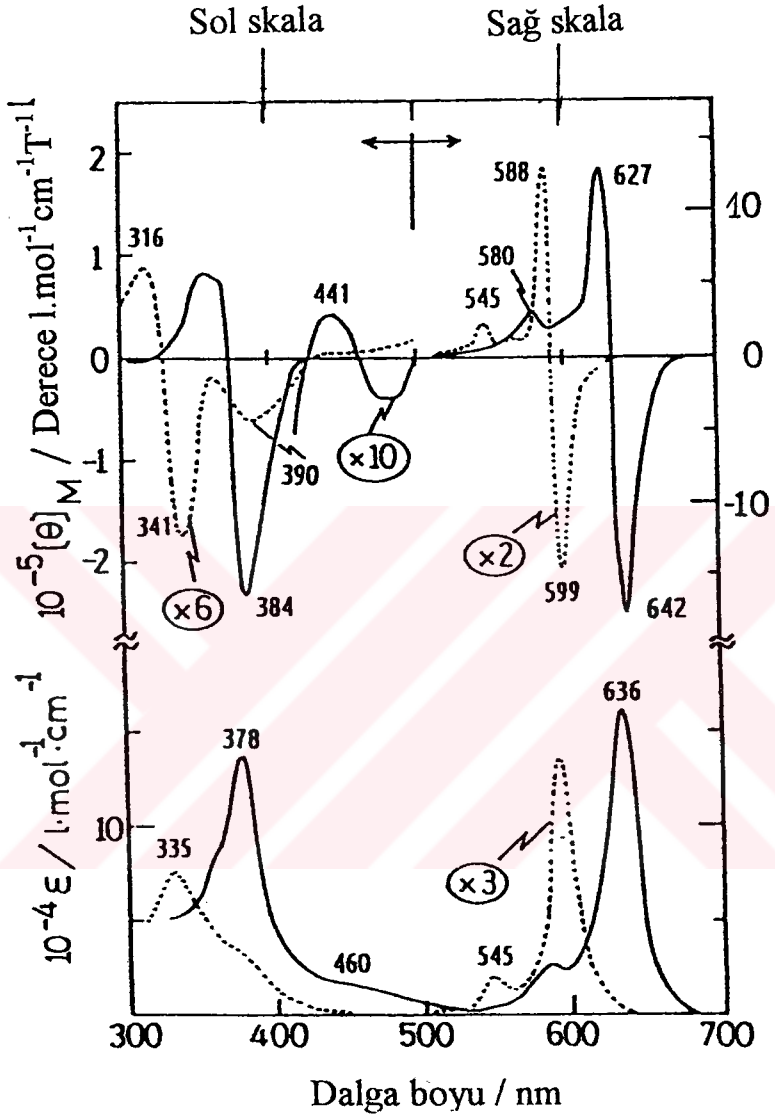
18, 19 ve **22**'nin elektron absorpsiyon (EAS) ve magnetic circular dichroism (MCD) spektrumu Şekil 2.3'de görülmektedir.**18**'in Q bandı, birkaç titreşim bandıyla birlikte 619 ve 551 nm'deki iki güçlü banttır. Metallendirdiğimiz zaman, bu iki bandın merkezi etrafında tek bir bant görünür. Şu ana kadar toplanan elektronik absorpsiyon verileri gösterir ki, TAP'lerin absorpsiyon katsayısı (ε) genellikle aynı merkez metal ve çevresel sübstitüe gruplara sahip Pc'ninkilerden daha küçüktür. Q bölgesindeki MCD' de spektrumdaki Pc ve porfirinler kolaylıkla ayırt edilir. Bileşik **18,** iki absorpsiyon bandı üzerinde MCD pik ve çukurlarını gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı uyarılmış hal bozulmadığı için Faraday'ın B terimine yorumlanır. Metalli bileşikler için gözlenen S şekilli Q band MCD dalgaları D_{4h} yaklaşımı altında iki kere dejenere olmuş uyarılmış durumdan dolayı, genel olarak Faraday A terimi olarak bilinir. **18, 19** ve **22** bileşikleri 300-350 nm'de güçlü bir absorpsiyon bandı gösterir. Buna rağmen, bu bandların genellikle Soret bandı olduğu düşünülür.



Şekil 2.3 18, 19 ve 22'nin EAS ve MCD spektrumları

Şekil 2.4 **1** ve **17**'nin MCD spektrumu ve absorpsiyonunu gösterir. İki bileşik arasında büyük fark olan bandların pozisyon ve şiddetini tanımlar. **1**'in bandları daha şiddetlidir ve daha uzun dalga boylarında çıkar (**17**'e göre). **1, 17**'den daha güzel D_{4h} simetrisine sahiptir ki bunu Faraday A bölgesinde 460 nm'de çıkan absorpsiyon piki çok açık gösterir. 460 nm'deki absorpsiyon piki Gouterman'ın "4 orbital teorisi" göz önüne alınarak Soret (B) bandı olduğu söylenebilir. **18, 19** ve **22** için 400 nm etrafında görülen zayıf absorpsiyon omuzları, Soret bandına bağlı olarak ortaya çıkar. **18, 19** ve **22**'nin simetrisi 1'in D_{4h} ile karşılaştırıldığında daha az iyidir ve bu bileşikler dört pozisyon izomerinin karışımı olduğu için Faraday A teriminde yarılma olmadığı gözlendi. Pc'e kıyasla, TAP'lerin absorpsiyon şiddeti ve pozisyonu çözücü ve sübstitüe gruplarla çok kolaylıkla değiştiği görülmüştür **[9]**. Ör; 17'nin Q bandı (ε değeri) piridinde 48.000'den hekzanda 123.000'e kadar değişir. **40-44**'ün en şiddetli Q bandları 800 nm civarında görülür. Bunları şekil 2.3'deki değerleri ile karşılaştırırsak fark 200 nm'den fazladır. Büyük elektronik transfer momentleri

elektron çeken ve veren grupların atağı ile indüklenmiş olabilir. (Sübstitüe benzenlerde görüldüğü gibi) 4'ün oksijenlenmiş kompleksi, alışılmadık uzun bir dalga boyunda Q bandı gösteren diğer MTAP'lerden ayrılmıştır.



Şekil 2.4 1 ve 17'nin EAS ve MCD spektrumları

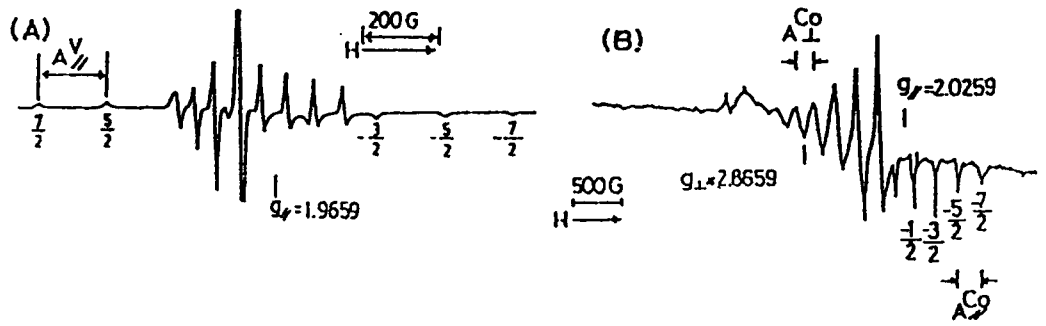
18'in absorpsiyon spekturumu aynı zamanda Langmuir film ve polimer çözeltide incelenmiştir. Stark etkisi tayininde, moleküller arası yük transferi nedeniyle 600-650 nm'de yeni bir band ortaya çıktı. Periferal sübstitüe grup olarak sülfürün girmesiyle absorpsiyon spektrumu daha uzun dalga boylarına genişledi. Bu gözlem **58**'in spektrumuyla Şekil 2.3 ve 2.4'deki spektrumun karşılaştırılmasıyla iyice kabul edildi. **58**'in temel Q bandı 650 nm civarında yer alır. Dialkil kalay grubunun **58**'deki

meso nitrojenlere koordinasyonu absorbansı (ε) iki katına çıkarır. Bu fiziksel olay TAP'nin iki en yüksek moleküler orbitalinin kararlılığına bağlanmıştır. TAP meso nitrojenlerde yüksek orbital yoğunluğunu sahiptir. **53** bileşiğinde gözlenen Soret ve Q bandları arasındaki geniş absorpsiyon piklerinden biri n-π geçişine bağlanmıştır (n: sülfürün bağ yapmayan elektronu). Esas **1**'in rengi zümrüttür. Ama mononegatif iyon gridir ve 850-970 nm'de iki zayıf bandla birlikte, 700 ve 440 nm'de güçlü absorpsiyonlar gösterir. Dinegatif türler 280 ve 1000 nm'de en güçlü bantları gösterir ve kahverengidir. Mononegatif iyonun absorpsiyon spekturumu şekil itibarıyla CuPc'e benzer, ancak dinegatif türleri CuPc'nin dinegatif türlerinden çok farklıdır. Mononegatif iyonların dinegatif iyonlara dönüşümünde TAP'lerin absorpsiyon bandları daha yüksek frekanslara çıkar, Pc'lerinkilerden daha düşük frekanslara kayar. Bazı H_2TAP ve MgTAP türlerinin hidrojenasyon reaksiyonları paladyum siyah katalizörüyle gerçekleştirildi. Tetrahidro **2** ve **12**, klorobenzende 670-700, 500-540 nm'de iki şiddetli absorsyion bandı gösterir. Benzer absorpsiyon spektrumu D_{2h}-tipi tetrahidroporfirin için gözlenmiştir.

TAP'lerin teorik moleküler-orbital (MO) hesaplaması yapılır **[10-12]**. MTAP'lerin iki dolu orbitali arasındaki enerji farkı (a1u ve a2u orbitalleri) D_{4h} yaklaşımı kullanılarak, bilinen porfirinlerden daha büyüktür ama Pc'lerden daha küçüktür. Çok sayıda n => π^* geçişlerinin Q ve Soret bandları bölgesinde olduğu tahmin edildi. MgTAP'nin 330 nm'deki şiddetli absorpsiyonu N bandından ve uzun dalga boylu Soret bandından kaynaklandı. MTAP'ler için hesaplamalar Soret (B), N karışım konfigürasyonunun sağlamlaşmasını önceden bildirir ve sonuçta B bandları zayıflarken, N bandları güçlenir. Şekil 2.3 ve 2.4'te bunlar gösterilmiştir. Ellis H_2TAP için bir yük dağılım haritası, CuTAP ve FeTAP içinde spin yoğunluk haritasını rapor etmiştir. **6, 2** ve **2**'nin çinko kompleksi, **18** ve çinko kompleksi, **45** ve **51**'in lüminesans özellikler: Ruslar tarafından araştırılmıştır **[13]**. Tüm bu kompleksler 77°K'de S_1 seviyesinden fluoresans ışık saçar, T_1 seviyesinden fosforesans ışık saçar. **2** ve **18**'in fluoresans spektrumu, en düşük Q bandının ayna görüntüsüdür. TAP iskeletine β pozisyonunda nitro gruplarının girmesi, molekülün fotofiziğini etkilemiyor. Fluoresans polarizasyon değişimi nedeniyle ZnTAP spektrum bölgesi 300-400 nm'de yasak n-π^* geçişleri olduğu ortaya çıkarıldı. **54**'ün ESR spektrumu 77 °K'de derişik sülfirik asit ve 1-klornaftalende gözlendi.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

1.çözücüde monomer, 2.çözücüde dimer olarak ortaya çıktı. MTAP'lerin ESR'si literatürde yoktur. **19, 21** ve **22**'nin ESR spektrumu sentez edildi ve kaydedildi. Şekil 2.5'te **19** ve **21**'in spektrumu gösteriliyor. ESR parametreleri tetra-butilli Pc'ler ve naftalosiyaninlerden çok farklı değildir. ESR parametreleri tablo 2.1'de belirtilmiştir.



Şekil 2.5 19 ve 21'in ESR spektrumları

4 için 5°K' den 300 °K'e kadar magnetik hassasiyet ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 45°K'den düşük sıcaklıklarda Curie-Weiss davranışı görülmesine rağmen bu komplekstekі manganezin spin durumu tayin edilemedi. Tetra-fenilporifirin Mn (II)'deki mangan S = 5/2 temel haldeyken, Mn(II)Pc'deki manganez alışılmamış S= 3 /2 spin durumundadır. Sülfirik asitte makrosiklik tetraazaporfirin kararlılığı Pc halkasındakinden daha düşüktür. **53** bileşiğinin yarı iletkenlik özellikleri vardır. Spesifik elektrik iletkenlikleri 10^{-11} – 10^{-9} s/cm arasındadır. **1**'in dört indirgen potansiyeli DMF'de tayin edildi. **1** diğer porfirinler içinde en kolay indirgenebilendir.

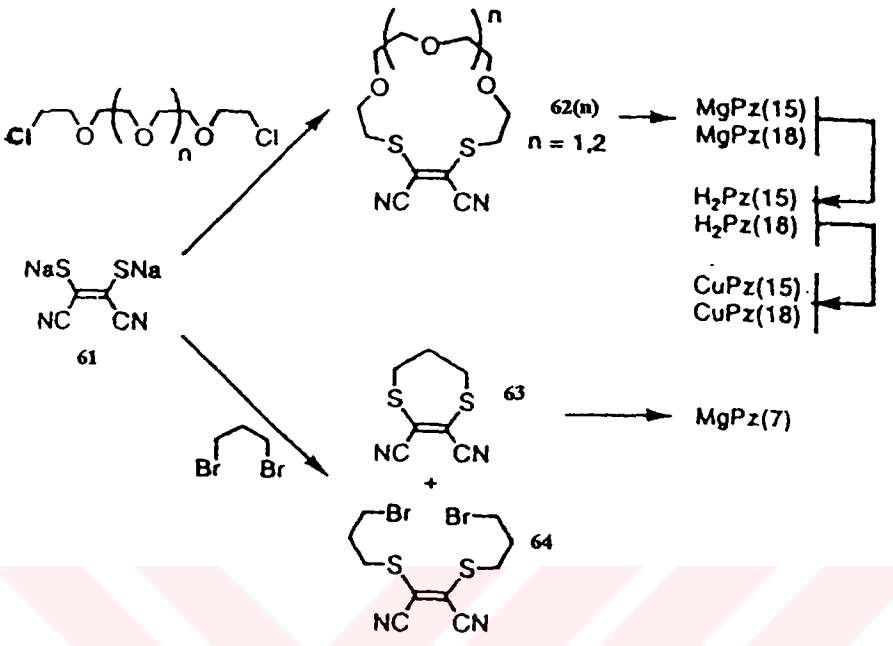
Tablo 2.1 BTAP, BPc ve Nc için ESR parametreleri

Bileşik	g//	g⊥	$10^4 A^{M}_{//}$	$10^4 A^{M}_{\perp}$	$10^4 A^{N}_{//}$	$10^4 A^{N}_{\perp}$
				(cm^{-1})		
CoBTAP	2.0259	2.8659	167.63[a]	235.81[a]		
			min 117.99	min 192.00[b]		
			max 215.31	max 267.86		
CoBPc	2.0244	2.8051	156.69[a]	217.94[a]		
			min 116.14	min 186.00[b]		
			max 197.96	max 251.06		
CoBNc[c]						
CoBAc[c]						
CoBTAP(py)	1.9980	2.26[b]	99.31		17.10	
CoBPc(py)	2.0036	2.34[b]	93.88		17.19	
CoBNc(py)	2.0067	2.26[b]	91.24		17.03	
VOBTAP	1.9659	1.9889	157.33[a]	53.80[a]		
			min 155.03	min 38.43		
			max 160.28	max 67.02		
VOBPc	1.9652	1.9876	157.60[a]	55.08[a]		
			min 154.33	min 40.61		
			max 159.10	max 69.82		
VOBNc	1.9667	1.9878	158.74[a]	54.55[a]		
			min 156.78	min 41.03		
			max 161.35	max 68.18		
CuBTAP	2.1511	2.0472	218.33		15.58	17.11
CuBPc	2.1582	2.0479	214.89		15.03	16.43
CuBNc	2.1621	2.0485	213.09		15.42	15.73

Oktaalkiltia TAP'lerin mesogenik özellikleri son zamanlarda incelenmiştir [14]. Zn, Cu, Ni ve Co kompleksleri bir diskotik mezofaz oluşturur. Fakat kolonar hekzagonal düzenleme, Co kompleksi hariç diğerlerinde gözlenmez.

2.2 Taç Eter Sübstitüe Porfirazinler [15]

Ditia taç eter sübstitüe porfirazinlerin magnezyum, bakır ve metalsiz türevleri Şekil 2.6'da gösterildiği gibi cis-1,2-disiyano-1,2-etilenditiyolattan sentezlenmeye başlanmıştır. Tetraetilen glikol diklorür veya pentaetilen glikol diklorürle en son bileşiğin **61** reaksiyonu, disiyano taç eter **62 (1)** ve **62 (2)** ürünleri elde edildi. Bu taç eterlerin sentezi Holdt tarafından bulundu ve kısa zaman sonra da Hoffman tarafından geliştirildi. Başlangıç bileşiğinin, **61,** asetonitril'deki az çözünürlüğünü kullanarak seyreltik çalışma yöntemi uygulanmıştır. Ürünler kolon kromotografisi ve rekristalizasyonla saflaştırılmıştır. En küçük disiyano taç eter **63,** aşırı miktardaki dibrompropanla ditiyolat **(61)**'in reaksiyonunda %46 verimle elde edilmiştir. Başka taç eterlerin sentezi için ilginç bir başlangıç maddesi olan yan ürün **64** %33 verimle saflaştırmadan sonra izole edildi.



Şekil 2.6 Ditia taç eter sübstitüe porfirazinler

Alkiltia sübstitüe porfirazinlerin sentezinin tanımlandığı işleme göre uygun magnezyum porfirazinler **62(1)**, **62(2)** ve **63** bileşiklerinden sentez edilmiştir. Ürünler kolon kromotografisiyle saflaştırılmıştır. Ditia – 15 – taç – 5 türevli MgPz(15) %32 verimle, ditia-18-taç-6 türevli MgPz(18) %52 verim ve ditia-7-taç-2 türevli MgPz(7) %12 verimle, hepside koyu-mavi toz olarak elde edilmiştir. MgPz(15) ve MgPz(18), triflorasetik asitle muamele edildiğinde kantitatif olarak metalsiz türevleri $H_2Pz(15)$ ve $H_2Pz(18)$ vermektedirler **[16]**. Bu ürünler mor tozlar olarak elde edilmiştir. Bakır türevleri CuPz(15) ve CuPz(18), etanol ve kloretanol bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Koyu-mavi renkli CuPz'lerin verimi, kolon kromotografisiyle saflaştırıldıktan sonra yaklaşık %85'e yükselmiştir. Elementel analizler, bir metanol molekülünün CuPz'lere koordine olduğunu göstermiştir. Tüm ürünler kloroformda çözünmektedir.

2.2.1 Tek-Kristal X-ışını Yapıları

62(0) ve **62(1)** bileşiklerinin tek kristal yapıları literatürde yayınlandı. Burada **62(2)** ve MgPz(18)'in tek-kristal yapıları açıklanmaktadır.

2.2.1.1 Disiyanotaç eter 62(2)

Metanolden elde edilen **62(2)**'nin tek kristalleri ve bu bileşiğin X-ışını yapısı standart metodlarla çözüldü. Tablo 2.2'de kristal datalar verildi.

Tablo 2.2 **62(2)** ve MgPz(18)'in kristallografik verileri

	62 (2)	MgPz(18)[a]
formula	$C_{14}H_{24}N_2O_4S_2$	$C_{56}H_{92}MgN_8O_{17}S_8$
mol wt	344.46	1420.14
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$[b]
a, Å	10.9310(13)	9.584(3)
b, Å	19.383(3)	17.672(2)
c, Å	8.6976(14)	19.620(4)
α, deg		84.904(14)
β, deg	108.898(11)	85.21(2)
γ, deg		89.29(2)
V, Å^3	1743.5(5)	3298.4(14)
D_{calc}, g cm^{-3}	1.312	1.430
Z	4	2
$F(000)$	728	1500
μ, cm^{-1}	3.1	3.5
data set	−14:14, 0:25, −11:11	−10:10, 0:19, −21:21
final R,[c] no. of data	0.0366 [3056, $I > 2.5\sigma(I)$]	0.0839 [4457, $F^2 > 4.0\sigma(F^2)$]
final R_w,[d] no. of data	0.0504 [3056]	
final wR_2,[e] no. of data		0.2196 [8603]
S	0.54	1.03

Tablo 2.3'de seçilmiş bükülme açıları sıralanmıştır. **62(2)** bileşiğinin moleküler konformasyon taslağı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Katı haldeki yoğunluk, **62(0)** ve **62(1)**'inkine yakındır. Aşağıda görüldüğü gibi **62(2)**'nin yapısal datasından çıkarılabilen sonuçlar vardır:

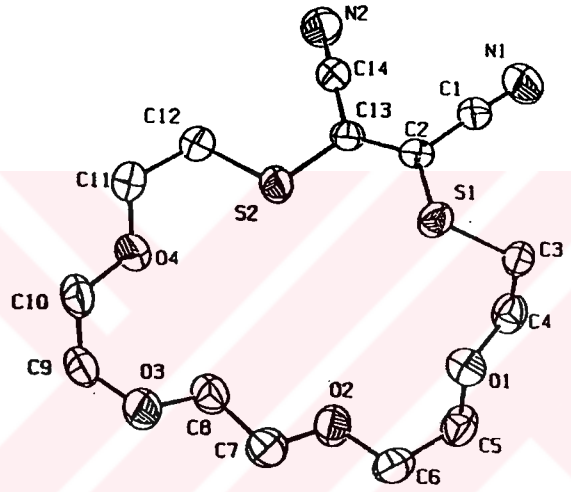
i) Disiyanoditiaeten birimi ve taç eter birimi arasında en küçük-kareler yöntemine göre tesbit edilen açı 131, 74°'e vardı. Holdt, **62(0)** ve **62(1)** için sırasıyla 70,2 ve 61.6 ° açılarını vermiştir. Bu farklılık makrosiklik halkaların esnekliğine ve büyüklüğüne atfedilmiştir. **62(2)**'nin ditia-18-taç-6 halkası, daha çok serbest konformasyona sahiptir.

Tablo 2.3 62(2) ve MgPz(18)'in bükülme açıları.

62(2)		ring A of MgPz(18)		ring B of MgPz(18)		ring C of MgPz(18)		ring D of MgPz(18)	
C3–S1–C2–C1	38.52(15)	C47–S7–C14–C13	115.2(8)	C26–S2–C3–C4	5.2(11)	C36–S4–C7–C8	74.7(9)	C37–S5–C10–C9	20.4(11)
C3–S1–C2–C13	−149.0(14)	C47–S7–C14–C15	−62.7(10)	C26–S2–C3–C2	−176.4(8)	C36–S4–C7–C6	−113.4(10)	C37–S5–C10–C11	−167.7(8)
C2–S1–C3–C4	81.79(14)	C14–S7–C47–C48	166.3(7)	C3–S2–C26–C25	80.0(9)	C7–S4–C36–C35	148.7(10)	C10–S5–C37–C38	71.3(9)
C13–S2–C12–C11	178.50(15)	C15–S8–C56–C55	159.7(6)	C2–S1–C17–C18	−77.2(7)	C6–S3–C27–C28	71.4(16)	C11–S6–C46–C45	−59.3(9)
C12–S2–C13–C2	175.24(15)	C56–S8–C15–C14	148.7(8)	C17–S1–C2–C3	124.6(9)	C27–S3–C6–C7	9.7(14)	C46–S6–C11–C10	159.0(9)
C12–S2–C13–C14	−5.74(17)	C56–S8–C15–C16	−42.5(10)	C17–S1–C2–C1	−65.9(8)	C27–S3–C6–C5	−173.3(10)	C46–S6–C11–C12	−31.5(10)
C5–O1–C4–C3	174.42(16)	C49–O13–C48–C47	−169.3(8)	C24–O4–C25–C26	177.9(9)	C34–O8–C35–C36	−176.1(13)	C39–O9–C38–C37	175.2(9)
C4–O1–C5–C6	160.05(17)	C48–O13–C49–C50	−179.0(8)	C25–O4–C24–C23	172.5(8)	C35–O8–C34–C33	88.1(17)	C38–O9–C39–C40	174.9(9)
C7–O2–C6–C5	166.76(19)	C51–O14–C50–C49	178.2(8)	C22–O3–C23–C24	77.0(10)	C32–O7–C33–C34	94(2)	C41–O10–C40–C39	164.0(10)
C6–O2–C7–C8	−172.51(18)	C50–O14–C51–C52	−179.4(8)	C23–O3–C22–C21	−177.4(8)	C33–O7–C32–C31	98.7(18)	C40–O10–C41–C42	177.4(10)
C9–O3–C8–C7	172.85(19)	C53–O15–C52–C51	−173.3(7)	C20–O2–C21–C22	−174.9(7)	C30–O6–C31–C32	−99.3(15)	C43–O11–C42–C41	−84.3(15)
C8–O3–C9–C10	81.8(2)	C52–O15–C53–C54	177.7(8)	C21–O2–C20–C19	−69.0(10)	C31–O6–C30–C29	159.1(12)	C42–O11–C43–C44	168(2)
C11–O4–C10–C9	−174.69(19)	C55–O16–C54–C53	−179.1(8)	C18–O1–C19–C20	79.1(10)	C28–O5–C29–C30	−173.5(13)	C45–O12–C44–C43	166.1(14)
C10–O4–C11–C12	−171.87(18)	C54–O16–C55–C56	−177.2(8)	C19–O1–C18–C17	158.9(7)	C29–O5–C28–C27	−66(2)	C44–O12–C45–C46	103.6(18)
S1–C3–C4–O1	58.58(18)	S7–C47–C48–O13	−79.0(9)	O4–C25–C26–S2	62.9(10)	O8–C35–C36–S4	54.7(14)	S5–C37–C38–O9	63.7(11)
O1–C5–C6–O2	−75.2(2)	O13–C49–C50–O14	−63.4(10)	O3–C23–C24–O4	−81.1(11)	O7–C33–C34–O8	−168.2(14)	O9–C39–C40–O10	−73.9(12)
O2–C7–C8–O3	172.36(17)	O14–C51–C52–O15	75.0(10)	O2–C21–C22–O3	72.6(10)	O6–C31–C32–O7	−67.7(17)	O10–C41–C42–O11	54.3(15)
O3–C9–C10–O4	−73.0(2)	O15–C53–C54–O16	−60.0(9)	O1–C19–C20–O2	−65.0(10)	O5–C29–C30–O6	−71.0(18)	O11–C43–C44–O12	50(3)
O4–C11–C12–S2	65.1(2)	O16–C55–C56–S8	66.0(9)	S1–C17–C18–O1	170.5(6)	S3–C27–C28–O5	178.2(11)	O12–C45–C46–S6	−56.6(11)

ii) Tablo 2.3'de görüldüğü gibi, bükülme açıları taç eterler için Wolf'un kuralına uyar. C-S ve C-C bağları etrafında konformasyonlar solda olmasına rağmen, bunlar C-O bağları etrafında transtır. Soldaki 03-C9 bağı etrafındaki konformasyon ve trans durumdaki S2-C12 ve C7-C8 bağları etrafındaki konformasyonlar istisnadır.

iii) Taç eterlerin x-ışını yapılarında oksijen atomları genellikle endodentat olarak, sülfür atomlarıda ekzodentat olarak yönlenmiştir, fakat **62(2)**'nin yapısında 03 ekzodentattir ve iki sülfür atomuda endodentattir. En son durum alışılmamıştır ve disiyanoditiaeten düzlemi ve taç eter parçası arasındaki en geniş açıya bağlanmıştır.

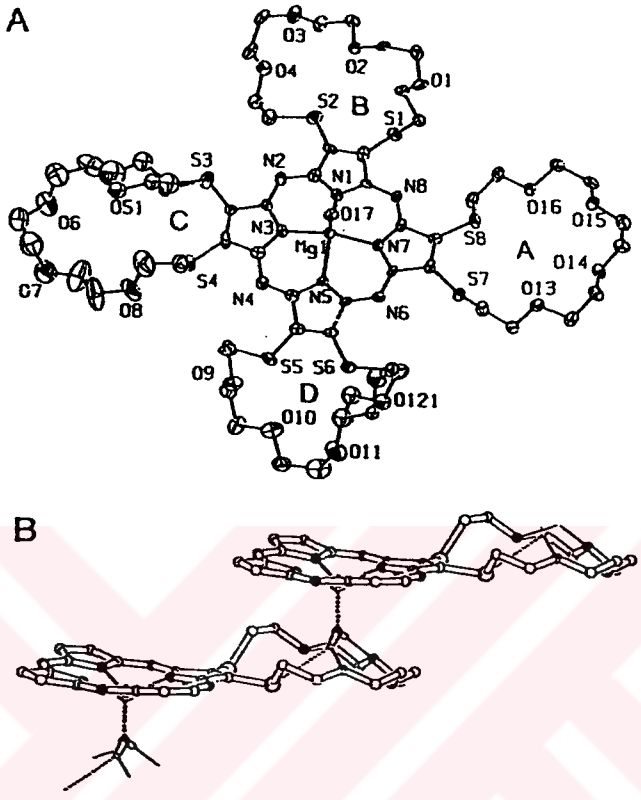


Şekil 2.7 62(2) bileşiğinin moleküler konformasyonu

2.2.1.2. Ditia-18-Crown-6 Porfiruzin MgPz(18)

Direkt olarak aromatik çekirdeğe bağlanmış periferal taç etere sahip birkaç ftalosiyanin ve porfirin türevleri sentez edilmesine rağmen, bugüne kadar tek kristal olarak hiçbir yapısal bilgi yayınlanmamıştır. X-ışını yapısını belirlemek için yeterli özellikteki kloroform-metanolden MgPz(18)'in tek kristalleri elde edilebilmiştir. Kristal veriler Tablo 2.2'de sıralanmıştır. Şekil 2.8A'da bileşiğin moleküler yapısı gösterilmiştir. A(su) molekülü, porfirazin halkasının merkezi magnezyum iyonu varlığında ve iki çatallanmış hidrojen bağı üzerinden ikinci bir porfirazin molekülünün taç eter (A) halkalarından birinin sülfür ve oksijen atomlarına bağlandığı saptanmıştır. Şekil 2.8B'de görüldüğü gibi moleküllerin polimerik zinciri

bu yolla oluşturulmaktadır. Su molekülü, kristal fazında geniş ve esnek porfirazin kompleksinin kararlılığına etki edebilir.



Şekil 2.8 MgPz(18)'in moleküler konformasyonu (A) ve polimerik zinciri (B)

Su molekülünün koordinasyonunun bir sonucu olarak, porfirazin halkasının aromatik çekirdeği tam düz değildi ve magnezyum iyonu N1-N3-N4-N7 düzleminde 0.570 A° yer değiştirmiştir. Taç eter halkalarının (A ve C) en küçük kareler yöntemiyle belirlenen düzlemi ve porfirazin halkasının düzlemi arasındaki dihedral (iki düzlemsel) açılar sırasıyla 177, 99 ve 176, 39°'dir.

Bu küçük fark, disiyano taç eterlerin **62(n)** tek-kristal yapılarından kaynaklanır. Taç eter halkalarının en küçük kareler düzlemi B ve D çok daha eğiktir ve 62(2) bileşiğinde bulunan porfirazin düzlemiyle sırasıyla 115, 66 ve 110, 02° açılar yaparlar. A ve D halkalarının sülfür atomları, porfirazin düzleminin bir kenarına yönlendirilir, B ve C halkalarının sülfür atomlarıda diğer kenara yönlenir. Su molekülüne bağlanmış hidrojenden dolayı en iyi sıralı halka taç eter A'dır. Tablo 2.3'dende görülebildiği gibi, A halkasının tüm C-C ve C-O bükülme açıları Wolf'un kuralına uyar. C-C bağları gauche konformasyona sahiptir ve C-O bağları etrafındaki

konformasyonda transtır. Gauche yerine trans konformasyona sahip S2-C12 ve S1-C3 bağları bu kurala uymaz. D halkasının konformasyonları gauche olan 04-C11 ve 03-C8 bağlarında Wolf kuralından sapar. Diğer iki halkadan, C halkası birinciden daha çok sapar: 8'in dışındaki 5 C-0 bağı gauche konformasyona sahiptir ve C5-C6; C11-C12 bağlarının konformasyonları gauchetan transa dönüşür.

MgPz(18) için bulunan hidrojen bağlı polimerik yapı, klorofil ve türevi için rapor edilen yapıya çok benzemektedir. Buna bağlı olarak, tek-boyutlu zincir, komşu klorofil molekülünün karbonil oksijen atomuna, bir klorofil molekülünün magnezyum merkezine bağlanmasıyla oluşan su molekülü tarafından oluşturulmuştur. Suyun, bir çözeltideki bir klorofilin dimerleşmesinde çok önemli rol oynadığı bilinmektedir.

2.2.2 Elektron Absorpsiyon Spektrumu

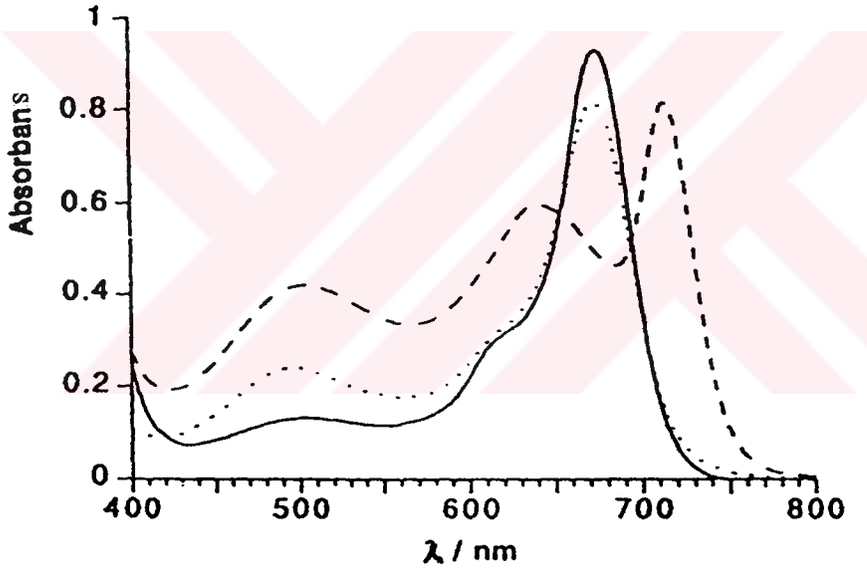
Porfirazinlerin elektron spektral özellikleri, ftalosiyaninkilerden çok daha az araştırıldı. Bazı spektral veriler literatürde bulunabilmektedir. Elektronik geçişler, merkezi metal iyonun çeşidine ve sübstitüentlerin varlığına bağlıdır.

Yeni porfirazinler MgPz(7), MgPz(15) ve MgPz(18)'in maksimum ve ekstinksiyon absorbsiyon katsayıları Tablo 2.4'te sıralanmıştır. (Kloroformdaki çözeltileri) Bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumları, oktaalkiltia sübstitüe porfirazinkilerle aynıdır [17].

Tablo 2.4 Porfirazinlerin UV / Vis verileri

Bileşik	λ_{max}/nm (log ϵ/L mol^{-1} cm^{-1})			
MgPz(7)	669 (4.98)	616 (sh)	542 (4.29)	371 (4.96)
MgPz(15)	675 (4.97)	619 (sh)	503 (4.07)	378 (4.89)
MgPz(18)	675 (4.97)	622 (sh)	503 (4.12)	377 (4.91)
H_2Pz(15)	715 (4.63)	642 (4.48)	501 (4.30)	345 (4.67)
H_2Pz(18)	714 (4.62)	640 (4.48)	504 (4.33)	351 (4.69)
CuPz(15)	675 (4.80)	618 (sh)	496 (4.23)	341 (4.66)
CuPz(18)	675 (4.79)	622 (sh)	497 (4.26)	355 (4.69)

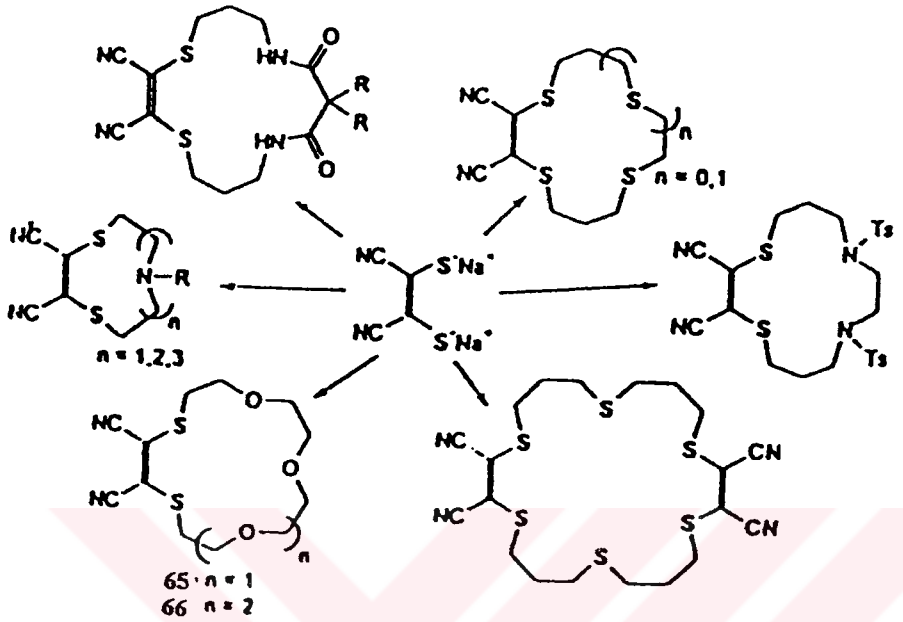
MgPz(7), MgPz(15) ve MgPz(18) magnezyum türevlerinin verilerinden, taç eter halka büyüklüğünün, elektronik özellikler üzerinde hiçbir etkisi olmadığı sonucuna varılabilmektedir. 3-ditia-18-taç-6 türevlerinin spektrumu Şekil 2.9 gösterilmiştir. MgPz(18) metalli bileşiği, maksimum 675 nm'de bir tek Q bandı gösterir. Metalsiz $H_2Pz(18)$ ise, maksimum 714 nm ve 640 nm iki geniş band halinde görülür. Metalli porfirazinlerde olduğu kadar metalsiz porfirazinlerde de görülen 500 nm civarındaki geniş bandın, bir n => π^* geçişinden kaynaklandığı bilinir. (n: sülfürün bağ yapmamış elektronudur. 350 – 380 nm.deki yoğun absorpsiyon N-bandı ismini alır, B (Soret) bandıyla karışık konfigürasyonu nedeniyle, B Soret bandına göre daha kuvvetlidir. Diğer porfirazinlerin spektrumu, sübstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında çok daha geniştir .



Şekil 2.9 Ditia- 18- taç-6 porfirazin türevlerinin absorpsiyon spektrumu

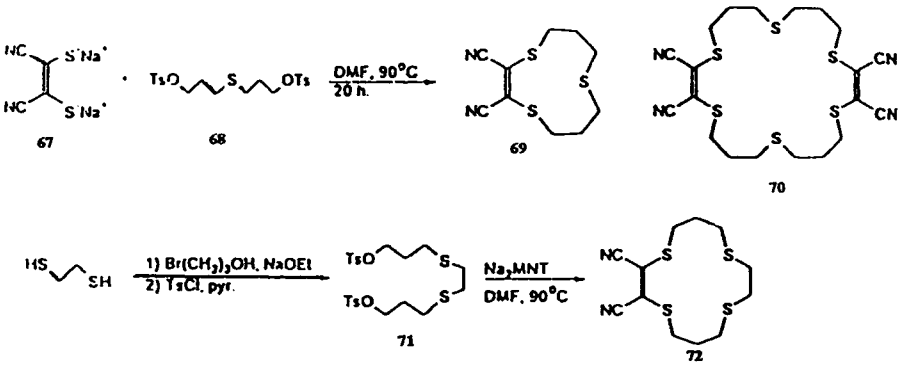
2.3 Aza, Tia ve Oksa Makrohalkaları İçeren Ditiamaleonitril Türevleri

2.3.1 Ditiamaleonitrilin Tia Taç Eter Türevleri [18].



Şekil 2.10 MNT'in taç eter türev sentezleri

Sadece sülfür donör atomları içeren makrosiklik **69, 70** ve **72** bileşiklerini hazırlamak için Şekil 2.11'de gösterilen genel prosedür uygulanmıştır. Bu prosedür son yıllarda yayınlanan taç eterli **65** ve **66** için geliştirilmiş sentezlere benzemektedir. N, N^1-dimetilformamid (DMF) de disodyum ditiamaleonitril (Na_2MNT) ile tosilat **68**'in reaksiyonu, %47 verimle makrosiklik **69**'ü verir. Ek olarak ürünler ikili katılma ürünü (2+2) ve %12 verimle **70** oluşur. Tetratia taç **72,** öncelikle etanditiyolle 3-brom propanolun reaksiyonu ve sonra **71** ürününü vermek için sonuç diol'un p-toluensülfonil klorürle reaksiyonundan elde edildi. Büyük halka oluşumuna yol açmaksızın **71**'le Na_2MNT'in reaksiyonu %45 verimle **72**'i vermiştir. ^{1}H-NMR ölçümleri, daha büyük hekzatia taç eterlerin oda sıcaklığında konformasyonel serbestliğe sahip olmasına karşılık, **69** ve **72**'de konformasyonel gerginliğin 140 °C'ye kadar devam ettiğini göstermiştir.



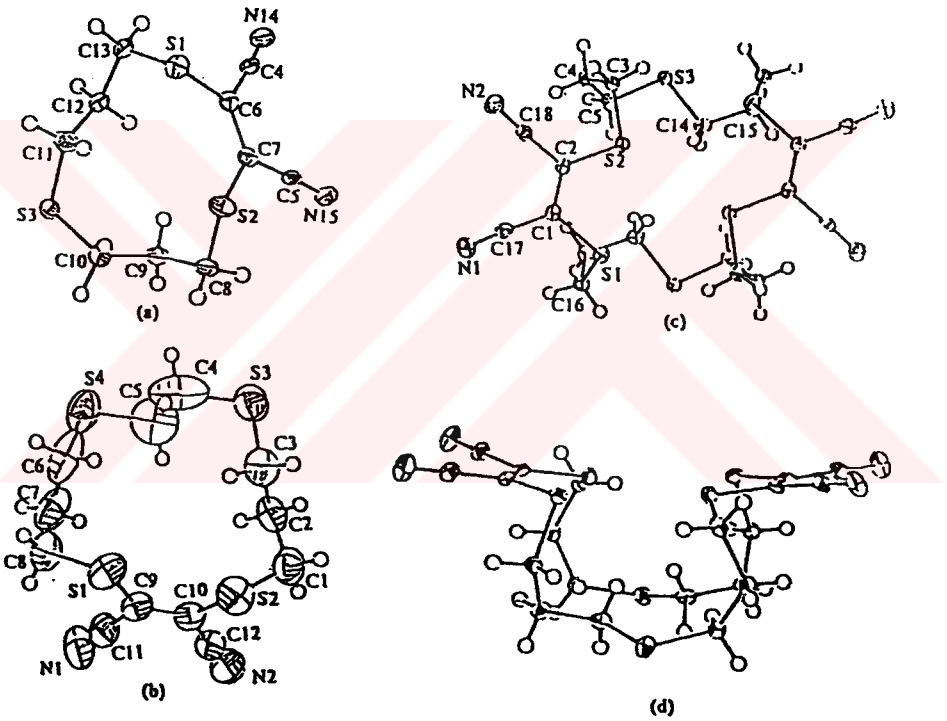
Şekil 2.11 69, 70 ve 72'nin sentez reaksiyonları

2.3.2 Ditiamaleonitril Taç Eter Türevlerinin Yapı Tanımlamaları

69, 70 ve **72** bileşiklerinin X-ışını yapıları çözümlenmiştir. Bağ uzunlukları, basit C-S bağında ortalama 1.82 A° iken, taç eter yapısındaki Colefin-S tipli karbon-sülfür bağları ortalama 1.75 A°'a tekabül eder. Makrosiklik tiaeter yapıları, ayrı çiftlerdeki sülfür atomlarının, makrosiklik halkaların içine veya dışına doğru yönlenmesine göre, endo ve ekzosiklik konformasyonlar olarak belirtilmiştir. Kompleks oluşturmamış alifatik makrosiklik tiaeterler genellikle ekzo konformasyonu benimser ve endosiklik metal kompleksler formuna geçebilmek için büyük konformasyonel değişikliklere ihtiyaç duyar. Bir endo konformasyona yönlendirmek için taç eteri zorlayan uygun halka sübstitüentler olmasına karşın, Ni^{II} ve Cu^{II} metal iyonlar için artan afiniteleri gözlenmiştir.

Taç eterlerdeki maleonitril birimlerinin büyüklüğü ve katılığı, makrosiklikleri kısmen önceden endo konformasyona göre kısmen düzenlenmeye yönlendirmektedir. 11 üyeli bir taç eter olan **69**'da üçüncü sülfür donör atomu ortaklanmamış elektron çiftlerinin uzağa doğru yönlenmesiyle, ekzo konformasyonunu tercih ederken, maleonitril birimlerine bağlı sülfür atomlarının herbiri makrosiklik halkanın merkezine çevrilmiş bir ortaklanmamış çifte sahiptir. (Şekil 2.12a) Bu bir benzen halkasıyla yer değiştirmiş maleonitril birimine sahip taç eterin yapısına tekabül eder.

Tetratia molekülü **72**, tam olarak doygun analog [14] ane S_4'e benzer kutu şeklinde kristallenir. Maleonitril biriminin karşısındaki sülfür atomları S_3 ve S_4, ekzosikliktir ve kutunun 2 köşe pozisyonunu işgal eder. Tüm S atomları ekzosiklik olan [14] ane S_4 yapısıyla karşılaştırıldığında maleonitril birimindeki sülfür atomları, halkanın merkezine doğru olan herbir ortaklanmamış çift ile katkıda bulunur. Köşedeki sülfür atomları için bükülme açıları, anti konformasyonu sağlamak için S-C-C-S bağını, gauche konformasyonu tercih etmek içinde C-S-C-C bağını gösterir. Bu durum, gauche konformasyonunu tercih eden C-S bağı olarak tiaeter halkaları için tipiktir.



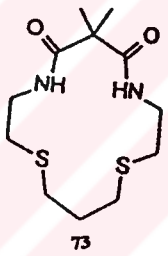
Şekil 2.12 69 (a), 72 (b) ve 70 (c,d) bileşiklerinin yönlenme konformasyonları

Hekzadentat tia taç eter, **70** bileşiği, sandalye konformasyonunu benimsemiş dibenzo 18 ane S_6 ile karşılaştırıldığında sepet yapısını tercih eder. (Şekil 2.12 c,d) Molekül, kristalografik olarak, makrosiklik oyuğun merkezinden geçerek oluşmuş C_2 eksenine sahiptir. İki maleonitril birimi, makrosiklik merkezine doğru çevrilmiş S atomlarıyla aynı düzlemdedir. S1 ve S2'den C2 ekseni merkezine uzaklıklar sırasıyla 1.78 ve 2.98 A°'dır. Bu konformasyonlar makrosiklik koordinasyon kimyası için önemli olabilir. Ligand oktahedral şeklindeki komplekse geçebilmek için önemli

konformasyonel değişikliklere gereksinim duyulabilecektir. Bununla birlikte, maleonitril birimlerine bağlı S donörları arasından kare düzlem şeklindeki komplekse geçebilmek için daha az konformasyonel değişikliğe ihtiyacı vardır.

2.3.3 Ditiamaleonitrilin Amid İçeren Taç Eter Türevleri

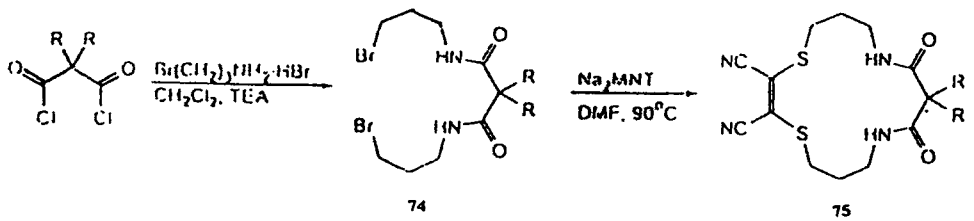
Ditiadioksosiklam, **73**'ün (Şekil 2.13) metal bağlama özellikleri ve sentezleri Kimura ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında Cu^{11}, Ni^{11} ve Co^{11} metalleri azot analoguna kantitatif olarak bağlanmasına karşılık yüksek pH'da Pt^{11}, Pd^{11}, yi, Cu^{11}, Ni^{11} ve Co^{II} ye tercihen bağlayabilmek için sert amido donörle, yumuşak tia donörün kombinasyonu gerekmiştir. Ligand, cis-platinden Pt'i almak için de kullanılabilir. İki adımda, uygun başlangıç maddelerinde hazırlanarak maleonitril birim içeren 75 ürünü, aynı şekilde sentez edilmiştir



73

Şekil 2.13 Ditiaokzosiklam

Diklormetan ve trietilamindeki, dietilmalonil diklorürün 3-brompropilaminin hidrobromür tuzuyla reaksiyonundan %95 verim, **74** asiklik ürünü elde edildi. Siklizasyon için tercih edilen çözücü, etanol / su (1:1) karışımıdır. %25-30 verimle **75** bileşiği üretilir. Siklizasyonlar DMF gibi tipik bir solventte yapılırsa sadece %5-8'lik verime ulaşabilir.



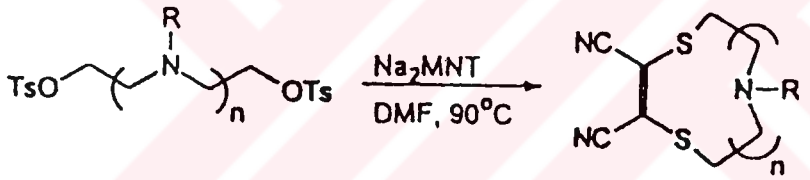
74 75

Şekil 2.14 MNT'nin amid içeren taç eter türevlerinin sentez reaksiyonları

2.3.4 Korunmuş N İçeren Taç Eter Bileşikleri

Ditiamaleonitrilin aza-taç eter türevlerinin sentezi, N atomlarının korunmasıyla başarılır. Toluen-4-sülfonil(tosil) ve dietilfosforil koruyucu grupların kullanımı araştırılmıştır. Her iki koruyucu grupta, porfirazin oluşumu için kullanılan temel şartlara kararlıdır. Tosil grubu, çeşitli aza-crown sistemlerinde başarılı olduğu iyi bilinir. Fakat koparılması zor şartları gerektirir. Bu yüzden, dietilfosforil grubu içeren daha çok makrosiklik yapılar hazırlanmıştır.

Bu makrosiklik yapıların hazırlanmasındaki ilk adım, asiklik **76-80** ürünlerinin sentezini içerir. Asiklik aminler **76, 78** ve **80** literütürdeki metodlardan kolayca hazırlanabilir. Zayıf anorganik baz varlığında alkanoaminlerin fosforilazasyonu tam olarak kemoselektiftir. İlk önce N'u korunmuş dioller elde edilir. Sonra bunlar uygun ditosilatlara dönüştürülür (**77** ve **79**).



76: n=1, R=Ts
77: n=1, R=PO(OEt)$_2$
78: n=2, R= Ts
79: n= 2, R=PO(OEt)$_2$
80: n=3, R= Ts

81: n=1, R= Ts
82: n=1, R= PO(OEt)$_2$
83: n= 2, R= Ts
84 : n=2, R= PO(OEt)$_2$
85: n= 3, R= Ts

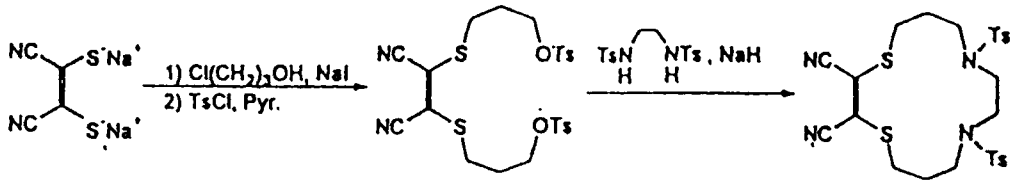
Şekil 2.15 Korunmuş N içeren taç eter sentezleri

Tia taç eter türevleri için tanımlanan siklizasyon şartları kullanılarak asiklik **76-80** ürünleri, Na_2 MNT ile reaksiyona girerse %22-38 verimle **81-85** makrosiklik yapılar elde edilir. Sadece %16 verimle oluşan **82** bir istisnadır. İlginç olarak, **81** ve **82**'nin sentezinde tetranitril içeren makrosiklik (2+2 katılımları) yapının oluşumu çok az miktarlarda elde edili. Bu **69**'ün sentezine benzemektedir.

Araştırılmış tüm taç eter sentezleri, uygun asiklik ürünlerin sentezlerini ve bunların nükleofil Na_2MNT ile reaksiyonunu içerir. Şekil 2.16'da gösterilen, aza-taç

T.C. YÜKSEK
DOKÜMAN

sentezleri için Richman ve Atkins'in klasik metodu alternatif bir metod olarak sunulabilir.Bu işlemi kullanabilmek için, maleonitril-içeren birimi aşağıda görüldüğü gibi siklizasyon reaksiyonun elektrofilik komponentine çevrildi. İlk olarak, disodyum ditiamaleonitril 3-klor-1-propanol ile alkillendirildi, sonra asiklik ürünü, **86,** verebilmek için p-toluensülfonil klorürle reaksiyona sokuldu. **86**'nın, N, N^1-bis(p-toluensülfonil) etilendiaminin disodyum tuzuyla reaksiyonundan %33 verimle tosil koruyuculu makrosiklik **87** elde edilmiştir.



86 87

Şekil 2.16 Aza-taç eter sentezleri

Ditiamaleonitrilin oksa-taç eter türevleri için bir sentez yöntemi daha önce anlatılmıştı. Bu yöntem, sadece kükürt veya kükürt-azot heteroatomlarını içeren ditia maleonitrilin makrosiklik türevleri için genelleştirilmiştir.

Maleonitril birimlerinin S atomlarının tia taç eterlerinin X-ışını kristalografisinde, önceden endosiklik şekilde metal koordinasyonu için düzenlendiğini göstermektedir. Gerçekte, basit alifatik S atomları ekzo olmasına rağmen, ditiamaleonitril birimlerinin S atomları, bütün üç durumda da endo konformasyonu tercih eder.

2.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tetrapirol türevlerinin önemli bir alt grubu olan porfirazinler üzerindeki araştırmalar son yıllarda büyük ölçüde artmıştır. Yine de ftalosiyanin kimyasında olduğu kadar geniş ölçüde incelendiği söylenemez.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar, porfirazin çekirdeği üzerinde tosilamino-etil sübstitüentleri içeren yeni türevlerin sentezi yönünde olmuştur. Zira

bu grup bir yandan porfirazine pekçok çözücüde yeterince çözünürlük kazandırırken, öte yandan tosilamin grubunun reaktivitesi nedeniyle pekçok değişik reaksiyonun gerçekleşmesine de imkan sağlayacaktır.

3. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

3.1 Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbon sülfür, isobütanol, kloroform, metanol, dietileter, etanolamin, tosil klorür, piridin, asetik asit, karbon tetraklorür (CCl_4), aseton, hekzan, n-propanol, toluen, Mg talaşı, iyod, trifluro asetik asit, sodyum karbonat, sodyum sülfat, kobalt (II) asetat.

3.2 Aletler

Infrared spektrofotometresi : ATI UNICAM FTIR
Ultraviole-visible spektrofotometresi : UNICAM UV-2
NMR spektrometresi : Bruker AC –250 Mhz
Elementel analizler: Carlo-Erba 1106

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Sodyumsiyanoditiaformiyat [19-21]

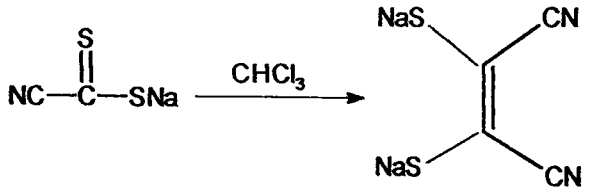
9.8 g (0.2 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 60 ml DMF içersinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 12,5 ml (~ 15.2 g; 0.2 mol) CS_2 10 dk içersinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp, katılaşıncaya kadar karıştırılır. Koyu kırmızı kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 70 ml'ye kadar isobütanol ile doldurulup, geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'den kurtarmak için çözelti sıcakken süzülür. 1 gece derin dondurucuda (-20 °C de) bekletilir. Süzüntü soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallenir. Çıkarılınca çözülmesi beklenip, süzülür, çökelti eterle (20-30 ml) yıkanır. Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir. ($C_2NS_2Na.3DMF$) Verim 61.7 g (%90).

Şekil 4.1 Sodyumsiyanoditiaformiyat

4.2 Ditiamaleonitril Disodyum Tuzu [19-22]

61,7 gr (0,18 mol) sodyumsiyanoditiaformiyat 100 ml. kloroformda çözülüp, süzüldüğünde koyu kırmızı kahverengi bir çözelti oluşur. 4-5 gün oda sıcaklığında kendi halinde bırakıldığında ürün ve kükürtten oluşan çökelti süzülerek ayrılır.

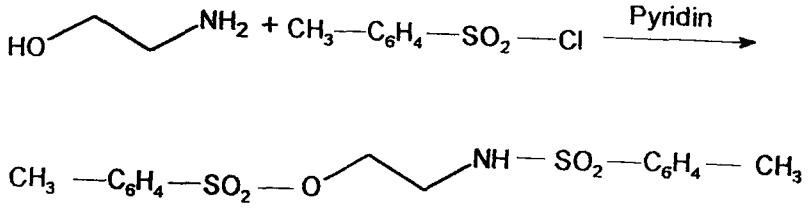
Kloroform ve eterle yıkanır. Çökelti mümkün olduğu kadar az MeOH'de çözülür. Çözünmeyen kükürt süzülerek ayrılır ve süzüntüdeki MeOH'ün 3 / 4'ü uçurulur. Kalan kısım (30-40 ml'yi geçmesin) eterle kristallendirilir. Bulanıklık görülünce karışım derin dondurucuda bir gece bekletilir, süzülür. Limon sarısı kristaller elde edilir. Madde çabuk bozunduğu için 25 °C'de vakum etüvünde korunur. Su ve MeOH'de hafif, etanolde iyi, isopropanolde az çözünür; dietil eter, benzen kloroformda çözünmez. 300 °C erimeden bozunur. Maddenin IR spektrumu ektedir ($C_4N_2S_2Na_2$) Verim 15, 416 gr (%92).



Şekil 4.2 Ditiamaleonitril disodyum tuzu

4.3 Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin [23]

12 g (0.196 mol) etanolamin 15 ml. piridinde çözülüp, tuz-buz banyosunda 0°C veya altına soğutulur. İnce toz halindeki 80 gr (0.42 mol) toluen-p-sülfonil klorür, 50 ml. piridin içersinde süspande edilip, -50 °C'ye kadar soğutulur. Etanolamin çözeltisi 5 porsiyon halinde tosil klorür çözeltisi üzerine ilave edilip sıcaklığın 10 °C yi geçmemesi sağlanır. Karışım oda sıcaklığında 6 saat, +4°C de (buzdolabında) bir gece bekletir. 2 ml. su ilave edilerek tosil klorür fazlası imha edilir ve sonra karıştırılarak 500 gr. buz üzerine dökülür. Asetik asit (20 ml) ile asitlendirilir, bu sırada yağımsı ürün katılaşır. Katı ürün suda bulamaç haline getirilir, süzülür, asetik asit veya piridin kokusu kalmayıncaya kadar su ile yıkanır. Sülfat asidi yanında kurutulan ürün 67.4 g'dır. Ürünün sıcak kloroformdan (50 ml), soğuk CCl_4 (200) ml. ilavesiyle rekristalizasyonu ürünün tabakalar halinde kristallenmesini (50 g) sağlar. E-N = 84-86 °C Metanolden tekrar kristalizasyonla (0°C ye soğutarak) E-N = 86-87 °C olan ürün elde edilebilir. Ürün kloroform, aseton, metanol ve etanolde çözünür, CCl_4 ve heptanda çözünmez, dietil eter de çok az çözünür. Verim 48, 45 g (%66.7) Maddenin IR spektrumu ektedir. ($C_{16}H_{19}O_5NS_2$)



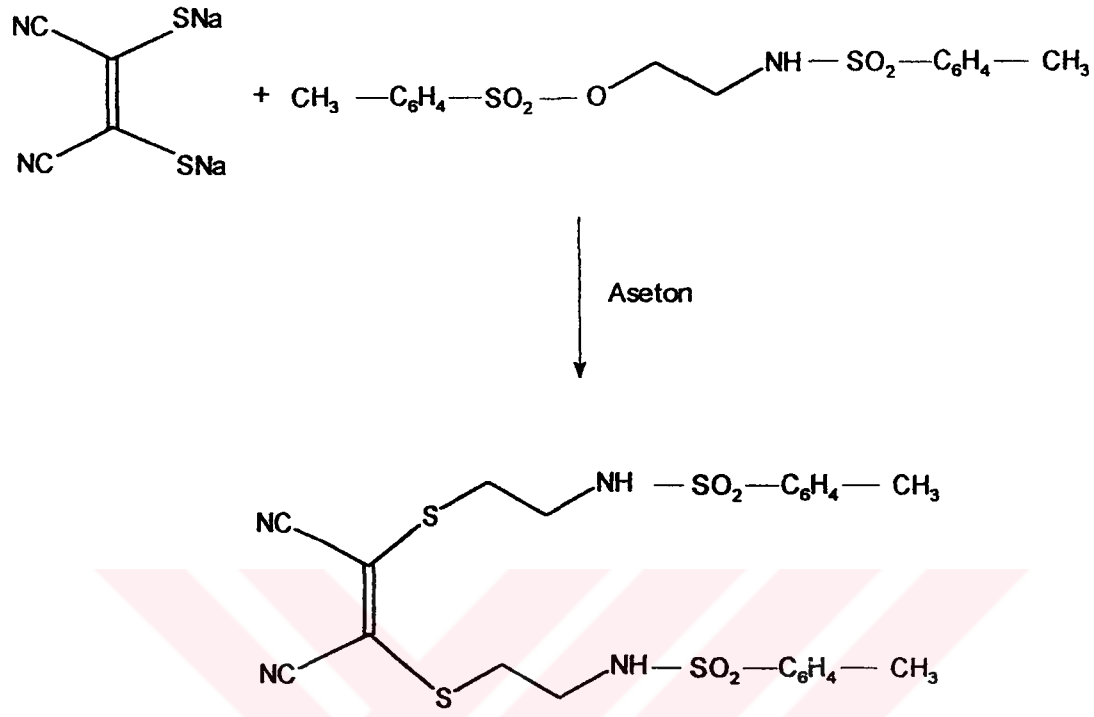
Şekil 4.3 Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin

4.4 1, 2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril

2 mmol (0.372 g) ditiamaleonitril disodyum tuzu, 4.2 mmol (1.5498 g) di(toluen-p-sülfonil) etanol aminle 40 ml asetonda N_2 gazı altında 3,5-4 saat kaynatılır. Oluşan gri-beyaz çökelti ve kırmızı çözelti süzülerek ayrılır. Süzüntü alınarak aseton uçurulur. Balonda koyu kahverengi yağımsı bir madde kalır. Bu madde toluende geri soğutucu altında kaynatılarak çözünmeyen yan ürünlerden kurtarılır. Çözeltinin tolueni uçulur. Kalan yağımsı madde, istenilen üründür. Kloroform, aseton, metanol, diklormetan ve piridinde çok iyi, toluen ve n-propanolde sıcakta iyi çözünür. Hekzan, dietileter ve heptanda çözünmez. Maddenin IR ve NMR spektrumları ektedir. Verim 1.021 g (%95) ($C_{22}H_{24}N_4S_4O_4$) MA: 536.72 g/mol.

Tablo 4.1 Ligandın elementel analiz sonuçları

Elementler	C	H	N
Teorik	49.23	4.51	10.44
Pratik	49.68	4.33	10.10



Şekil 4.4 1, 2- Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril

4.5.Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum

1.33 mmol (0.032 g) Mg talaşı ve 1-2 I_2 taneciği 6 ml. n-propanolde çözününceye kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Çözünme işlemi tamamen gerçekleştiğinde 2 mmol (1.072 g) ligand ilave edilir ve reaksiyon N_2 gazı altında sürdürülür. 3-4 saat sonra reaksiyon durdurulur. Renk koyu mavidir. Balon muhtevası süzülmeden önce yarı yarıya seyretilmiş HCl ile (pH = 4-5) asitlendirilir. Süzme sonucu elde edilen yağımsı çökelti önce su, sonra soğuk metanol ile yıkanır. Yağımsı çökelti mümkün olduğu kadar az kloroformda çözülüp, hegzan üzerine damlatılırsa, Mg-Pz çökelti halinde elde edilir. Kloroform, aseton, diklormetan, piridinde iyi; metanol, etanol ve toluende sıcakta az çözünür. Hegzan, dietileter ve karbon tetraklorür de

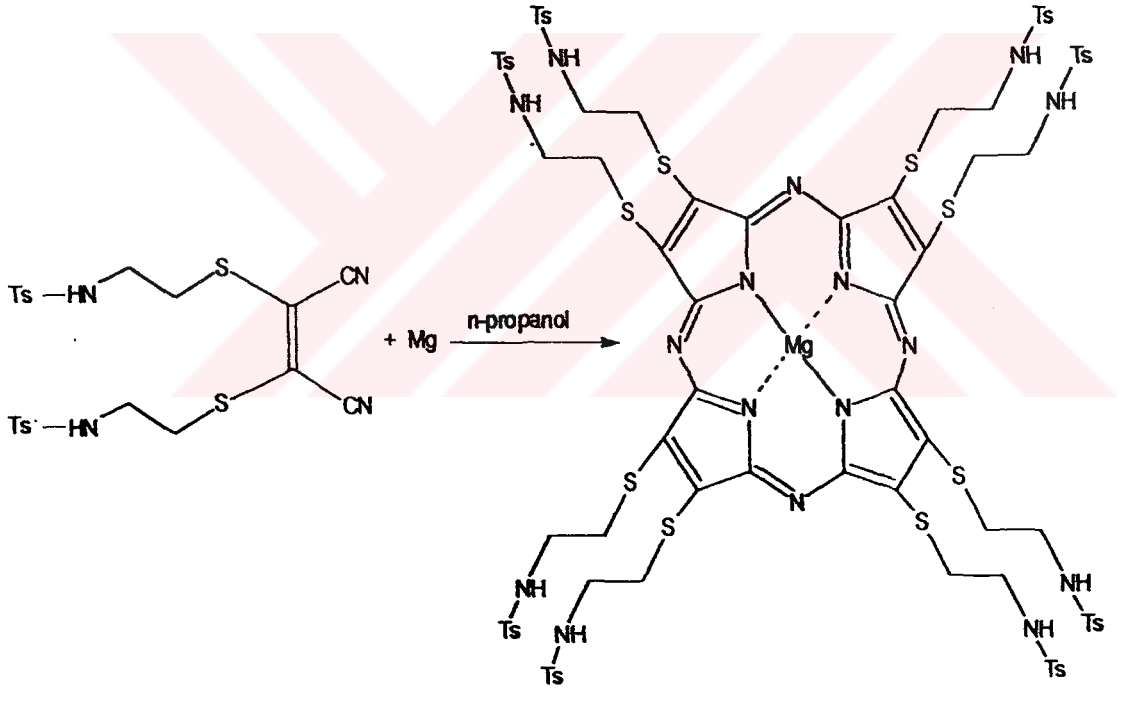
çözünmemektedir. IR, UV ve NMR spektrumları ektedir. Verim 1.072 g (%98,8)

($C_{88}H_{96}S_{16}O_{16}N_{16}Mg$) Ma: 2171.19 g/mol

λ ($\varepsilon.10^{-3}$) ($CHCl_3$): 374 (133.2), 670 (105.2) nm.

Tablo 4.2 Mg-Pz'in elementel analiz sonuçları

Elementler	C	H	N
Teorik	48.68	4.46	10.32
Pratik	48.51	4.25	10.65



Şekil 4.5 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum

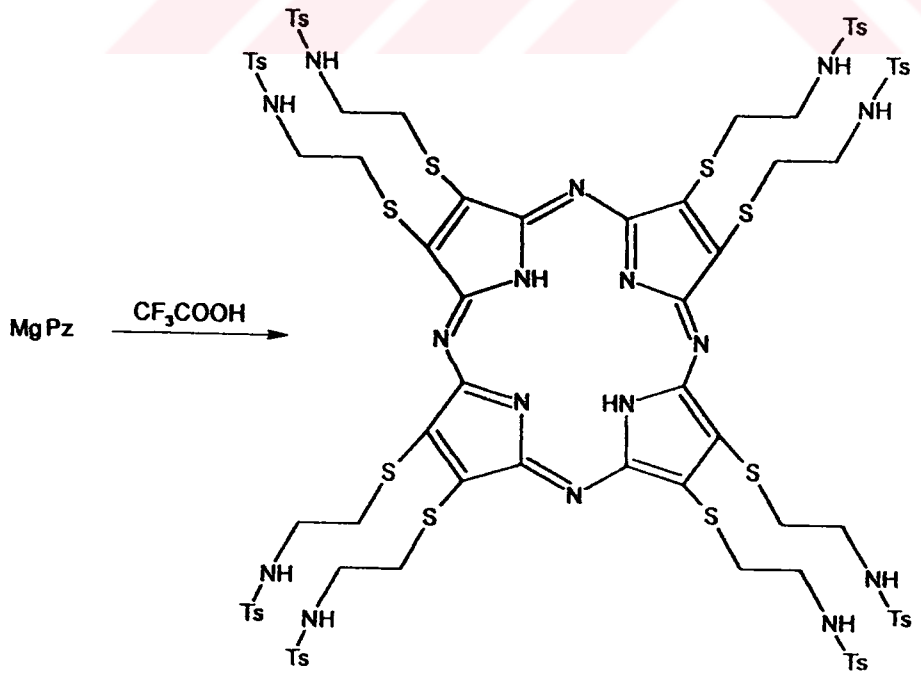
4.6 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin

1.072 g (0.494 mmol) MgPz ~ 4-5 ml CF_3COOH'de çözülür, oda sıcaklığında bir gece bekletilir. Sabah buzlu su üzerine damlatılır. Bundan sonra karışım $CHCl_3$ fazına çekilir. Kloroform fazı su, %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır. Kloroform fazı Na_2SO_4 ile kurutulur. Solvent uçulur. Kalan yağımsı madde çok az kloroformda çözülüp, hegzana damlatılırsa, süzme sonucu metalsiz porfirazin katı olarak elde edilir. Verim 0.461 g (%43,44) Kloroform, aseton ve piridinde çözünür. Metanol, etanol, hegzan, CCl_4 ve benzende çözünmemektedir. IR ve UV spektrumları ektedir. ($C_{88}H_{98}S_{16}O_{16}N_{16}$) MA= 2148.90 g/mol

λ ($\varepsilon.10^{-3}$) ($CHCl_3$): 356 (80.4), 638 (44.2), 705 (49.8) nm.

Tablo 4.3 H_2Pz'nin elementel analiz sonuçları

Elementler	C	H	N
Teorik	49.19	4.60	10.43
Pratik	49.65	4.41	10.15



Şekil 4.6 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin

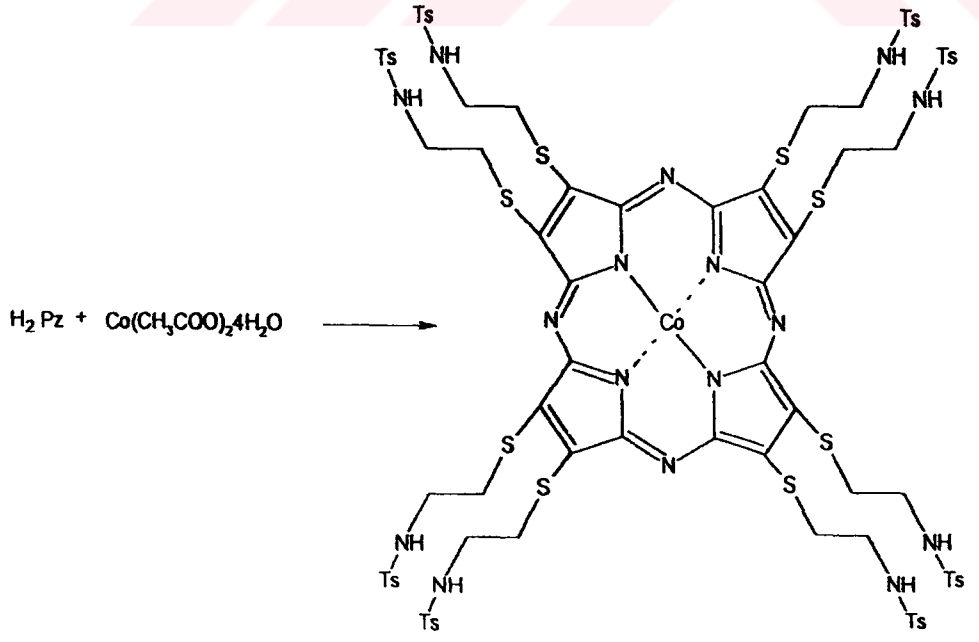
4.7 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II)

0,461 g (0,215 mmol) metalsiz porfirazinin (H_2Pz'nin) 30 ml. kloroformdaki çözeltisine 0,53 g (2,15 mmol) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ etanolde çözülüp ilave edilir. 18 saat geri soğutucu altında, N_2 gazı varlığında kaynatılır. Süzme yapılarak çözünmeyen $Co(CH_3COO)_24H_2O$ çökeltisinden ayrılır. Süzüntüden çözücü uçurulur. Kalan yağımsı madde, çok az kloroformda çözülür, 30-35 ml.lık hegzan çözeltisine karıştırmak suretiyle damla damla ilave edilir ve çökme olur. Katı madde süzülerek ayrılır. Mavi-yeşil renkli Co-Pz'nin IR ve UV spektrumları ektedir. Verim 0.43 gr (%90,90). Kloroform, aseton, piridin ve diklormetanda çözülür. Metanol, etanol, toluen, hegzan, dietileter ve CCl_4'da çözünmemektedir. Benzen de ise sıcakta az çözünür. ($C_{88}H_{96}S_{16}O_{16}N_{16}Co$) MA: 2205.82 g/mol

λ ($\varepsilon.10^{-3}$) ($CHCl_3$): 344(40.8), 647(32.3) nm

Tablo 4.4 Co-Pz'nin elementel analiz sonuçları

Elementler	C	H	N
Teorik	47.92	4.39	10.16
Pratik	48.15	4.58	9.95



Şekil 4.7 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II)

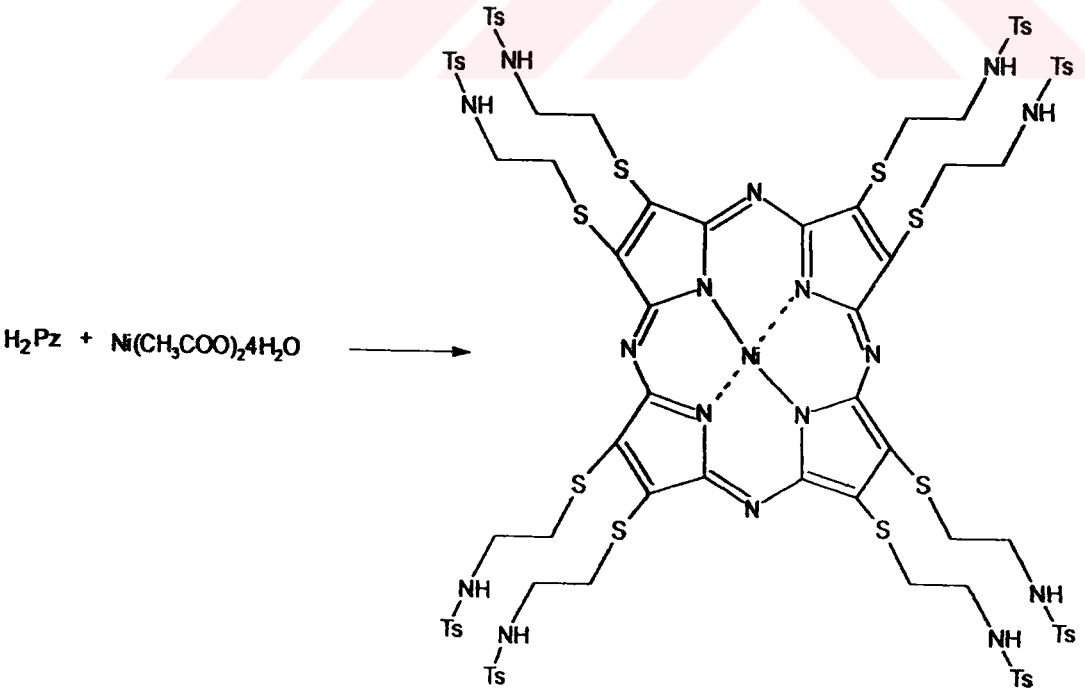
4.8 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirozinatonikel (II)

0.2 g (0.09 mmol) metalsiz porfirazin 10 ml. kloroformda çözülür. 0.223 g (0.9 mmol) $Ni(CH_3COO)_24H_2O$ 6 ml etanolde inert atmosferde kaynatılarak çözülür ve çözünme tamamlandıktan sonra kloroformda çözülen metalsiz porfirazin ilave edilir. 18 saat geri soğutucu altında kaynatılmaya devam edilir. Sonra reaksiyona girmemiş çözünmeyen $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ süzülerek ayrılır. Çözeltinin çözücüleri uçurulur. Kalan çökelti toz halinde elde edilir. NiPz kloroform, aseton ve piridinde çözünürken, metanol, toluen, hegzan ve CCl_4'de çözünmedi. 1, 4 dioksanda ise az çözündü. NiPz'nin IR ve UV spektrumları ektedir. Verim 0.187 g (%91.21) $(C_{88}H_{96}S_{16}O_{16}N_{16}Ni)$ MA= 2205.58 g/mol

λ ($\varepsilon.10^{-3}$) ($CHCl_3$): 343 (83.4), 657 (57.9) nm.

Tablo 4.5 Ni-Pz'nin elementel analiz sonuçları

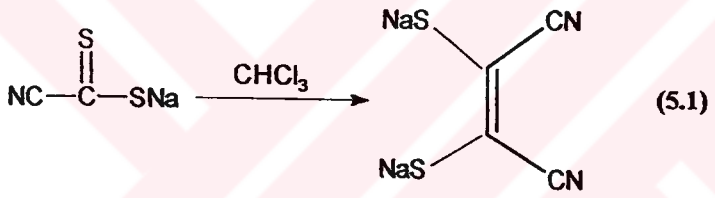
Elementler	C	H	N
Teorik	47.92	4.39	10.16
Pratik	48.21	4.12	10.56



Şekil 4.8 Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatonikel (II)

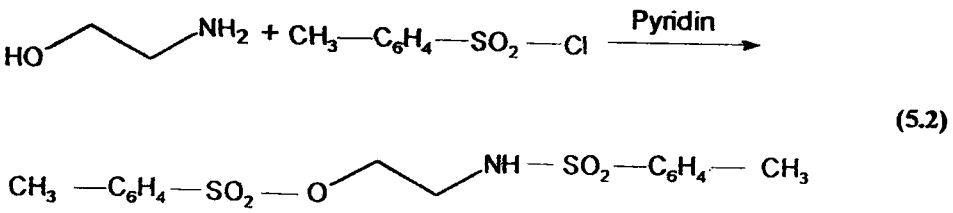
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada fonksiyonel gruplarla sübstitüe olmuş çözünür yeni porfirazinler sentezi için kullanılan doymamış 1,2-disiyano bileşiğinin eldesi için iki çıkış maddesi kullanılmıştır. Cis-1,2-disiyanoetilen türevlerinden biri olan ditiamaleonitril disodyum tuzu birinci temel çıkış maddesidir. Alkali siyanürlerin karbonsülfürle DMF deki reaksiyonundan siyanoditiaformik asid sodyum tuzu elde edilmiştir. Bu maddenin kloroform içerisinde dimerleştirilmesiyle ditiamaleonitril disodyum tuzuna geçilmiştir. Bu bileşik ilk defa 1955 yılında sentez edildiği bilinmektedir.



(5.1)

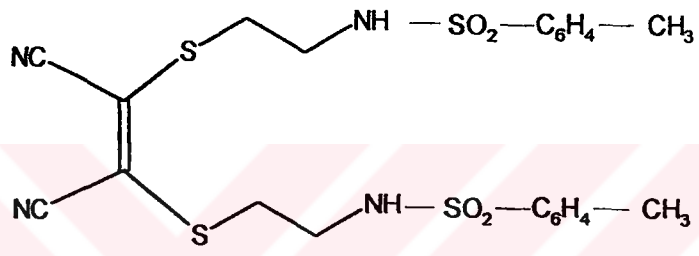
Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin ikinci çıkış maddesidir. Etanolaminin piridinde tosil klorürle etkileşmesi sonucu hazırlanmıştır. Burada hem alkol, hem de amin grubu tosillenmiştir. Elde edilen ham ürün CCl_4'den tabakalar halinde rekristalize edilerek E.N = 84-86 °C olan saf ürün elde edilmiştir.



(5.2)

Ditiamaleonitril disodyum tuzu alkil halojenürlerle olduğu gibi, tosilatlar etkisiyle de alkillenebilmektedir. Daha sonra verimlere ulaşmak mümkün olduğundan tosilat türevi başlangıç maddeleri tercih edilmiştir.

İki temel çıkış maddesinin asetondaki reaksiyonundan porfirazin sentezi için gerekli olan 1,2-bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril elde edilmiştir. Yağımsı ürün çok yüksek verimle sentezlenmiştir. Ürünün IR spektrumunda NH, CH ve C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 3285, 2927 ve 2213 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. Tosil gruplarına ait SO_2 gerilme titreşimleri 1370 ve 1191cm^{-1} de görülmüştür. Aynı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda S-CH_2, N-CH_2 ve N-H pikleri sırasıyla 3.25; 2.51 ve 5.71 ppm'de görülmüştür. Döteryumla değişebilen N-H protonuna ait sinyal D_2O ilavesi ile kaybolmuştur.

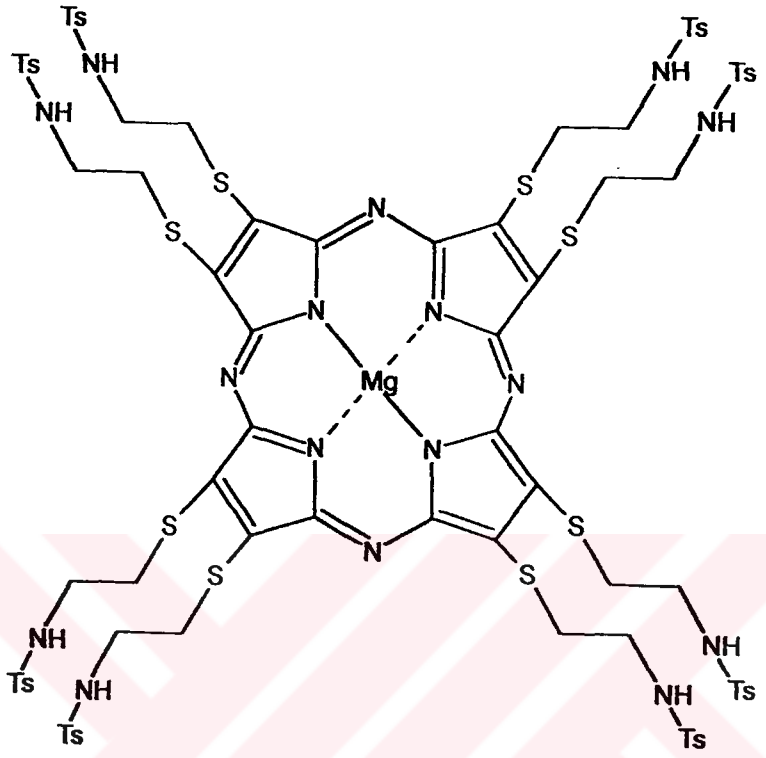


Şekil 5.1 Ligand

1,2-bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril'den porfirazine geçmek için makrohalka oluşumunda en etkin yöntem olan metal iyonunun template (yönlendirme) etkisinden yararlanılmış ve bu amaçla literatürde tetrapirol türevleri için yaygın bir şekilde kullanılan magnezyum iyonu tercih edilmiştir **[24]**.

MgPz sentezi, 1,2-bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitrilin magnezyum alkolat ile n-propanol gibi bir alkoldeki siklotetramerizasyonundan gerçekleştirilmiştir. Oktakis (2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum (MgPz) koyu mavi renkli bir üründür.Kloroform, aseton, diklormetan ve piridinde çok iyi çözünmekte, hegzan, dietileter ve karbontetraklorür de çözünmemektedir.

MgPz'nin IR spektrumunda başlangıç maddesinde C≡N titreşimlerine ait karakteristik 2213 cm^{-1} deki pikin kaybolması porfirazin oluşumunu desteklemektedir. Porfirazin çekirdeğine has bir titreşim olmamakla birlikte, SO_2, NH, alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri beklenilen yerlerde ortaya çıkmaktadır. Elementel analiz sonuçları $C_{88}H_{96}S_{16}O_{16}N_{16}Mg$ formülüne çok iyi uyum göstermektedir.

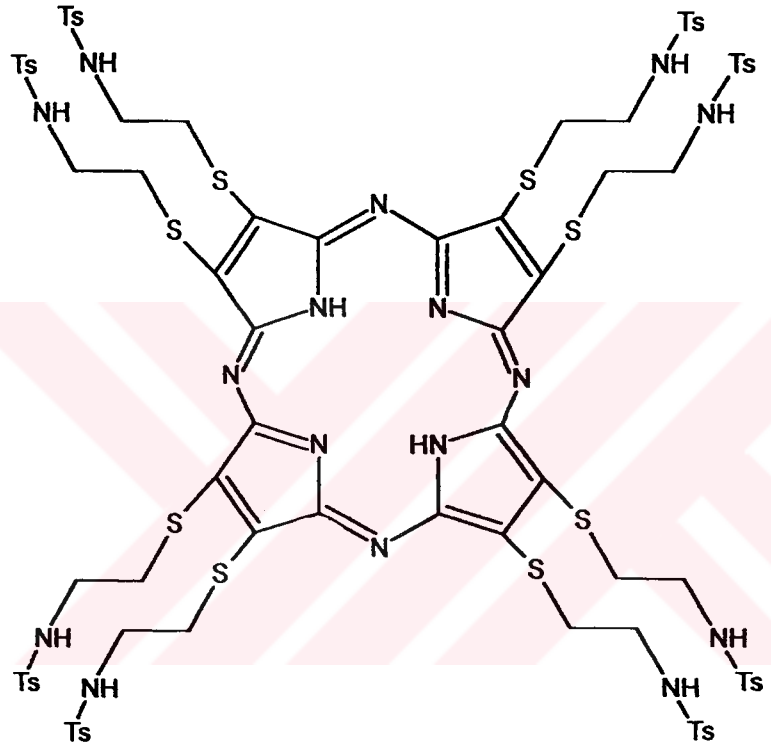


Şekil 5.2 MgPz

MgPz'nin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda 7.8 – 6.7 ppm bölgesinde aromatik protonları, 6.28 ppm'de geniş bir singlet halinde NH protonunu görmek mümkündür. NH protonunun D_2O ilavesinde kaybolması, bu grubun karakterizasyonunu kolaylaştırmıştır.

Porfirazinlerin UV-Görünür bölge spektrumları kırmızı bölgesinde Q bandı ve UV'ye yakın kısımda ise B bandı olarak adlandırılan iki şiddetli absorpsiyon bandı göstermektedirler **[25]**. Oktakis(alkil)tia sübstitüe MgPz'nin $CHCl_3$ içersinde alınan spektrumu D_{4h} simetrisine uygun bir şekilde 675 nm'de tek bir Q bandı, 381 nm'de ise bir B bandı vermiştir. Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum'un Q bandı 670 nm'de B bandı da 374 nm'de bir tek pik olarak görülmüştür. Alkil gruplarının doğrudan Pz çekirdeğine bağlı olduğu oktaetilporfirazinato magnezyumda bu absorpsiyonların 600 ve 346 nm'de olduğu dikkate alırsa, kükürt donör gruplarının absorpsiyon bandları üzerinde ne kadar etkili olduğu kolayca anlaşılabilir.

Metalsiz porfirazinlerin elde edilmesin de bilinen tek yöntem magnezyum türevinin asid çözeltileri ile muamele edilerek metalin protonlarla yer değiştirmesini sağlamaktır. Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyumdan metalsiz porfirazine (H_2Pz)'e geçmek için trifloroasetik asid tercih edilmiştir. Zira bu kuvvetli asitte porfirazin tamamen çözündüğü için daha homojen bir reaksiyon ortamı sağlanmıştır.



Şekil 5.3 H_2Pz

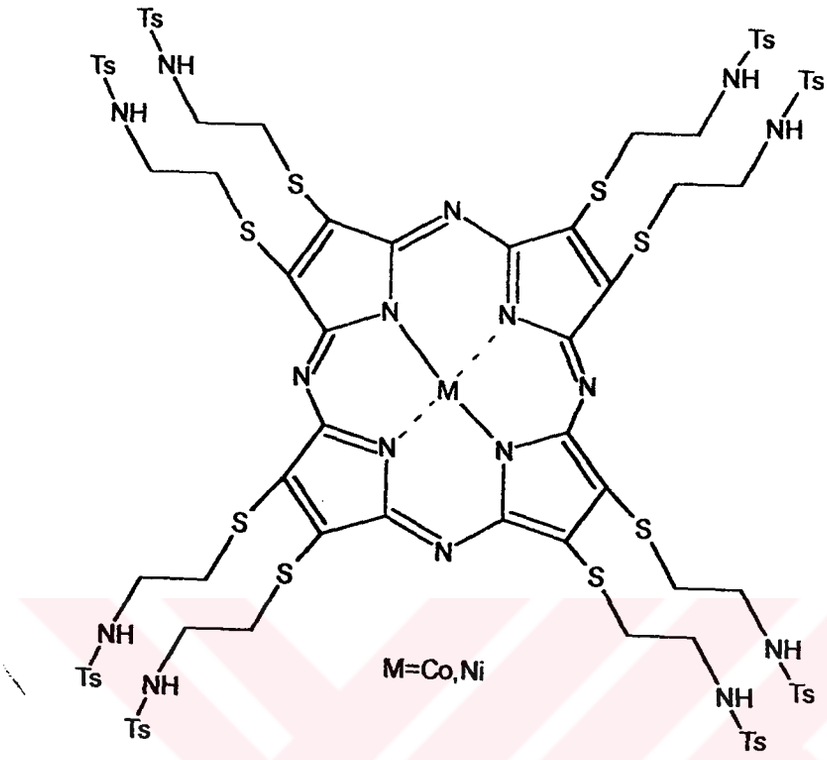
H_2Pz'nin IR spektrumunda porfirazin çekirdeğinde yer alan protonlara ait gerilme titreşimleri 3285.11 cm^{-1} de görülmektedir. Metalsiz porfirazin oluşumu daha net olarak elektron absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılmasıyla belirlenebilmektedir. MgPz'de 670 nm'de tek bir pik halinde olan Q bandı, H_2Pz'de bir tanesi daha yüksek enerjili bölgede, diğeri düşük enerjili bölgede olmak üzere iki adet pike ayrılmaktadır. Birincisi 638 nm'de, ikincisi 705 nm'de görülmektedir. Bu farklılığın nedeni MgPz'nin D_{4h} simetrisinde olmasına karşılık, H_2Pz'nin D_{2h} simetrisine sahip olmasındandır.

Porfirazinlerin Mg dışındaki diğer metal (M) türevlerine geçmek için, metalsiz porfirazinleri çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. H_2Pz uygun metal tuzları ile her iki reaktanı çözecek bir çözücü veya çözücü karşımı içerisinde oldukça uzun bir süre reaksiyona sokulmaktadır. Bunun sonucunda protonlar metal iyonu ile yer değiştirmektedir. Buna örnek olarak, CoPz ve NiPz hazırlanmıştır. CoPz, Co(II) asetat ile; NiPz'de Ni(II)asetat ile muamelesinden elde edilmişlerdir. Kloroform+etanol çözücü karışımı kullanılmıştır. Her ikisinin IR spektrumlarıda MgPz'nin spektrumuna benzer bir spektrum elde edilmiştir.

CoPz ve NiPz'nin UV-görünür bölge spektrumunda D_{4h} simetrisine uygun olarak Q bandı CoPz için 647 nm, NiPz için 657 nm'de tek bir pik olarak görülmüştür. B bandlarıda CoPz için 344 nm'de, NiPz için 343 nm.de ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada elde edilen oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin ve Mg, Co, Ni metalli türevleri kloroformda çok iyi çözünmektedirler. Bu porfirazin türevlerini katı halde elde etmek için az miktarda kloroformda çözülüp, hegzan üzerine damlatılmak en iyi yöntem olarak görülmüştür.

Sonuç olarak, oktakis(2-tosilaminoetiltia)sübstitüe porfirazinler organik çözücülerde çok iyi çözünmektedirler. Sübstitüetlerdeki tosilamino grupları, çok değişik kondenzasyon reaksiyonları yoluyla porfirazin sentezinden sonra moleküle farklı grupların bağlanmasını sağlayabileceği gibi, tosil gruplarının koparılmasıyla oluşacak primer aminler üzerinden de farklı özellikteki malzemelerin üretilmesinde kullanılabilecektir.



Şekil 5.4 CoPz ve NiPz

KAYNAKLAR

[1] Bekaroğlu, Özer, 1972. Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Yayınları, İstanbul.

[2] Huheey, J.E., Keiter, E.A. and R.L., 1993. Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity, London, Harper Collins College Publishers.

[3] Berezin, B.D., 1981. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, JohnWiley, Chichester.

[4] Linstead, R.P. and Wnalley, M., 1952. Conjugated Macrocycles. Part XXII. Tetraazaporphin and its Metallic Derivatives, J.Chem. Soc., 4839-4854.

[5] Ficken, G.E. and Linstead, R.P., 1952. Tetracyclohexeno-tetrazoporphin. Conjugated Macrocycles-Part XXIII, J.Chem. Soc., 4846-4854.

[6] Schramm, L.E.S. and Hoffman, B.M., 1980. Bis (alkylthio) tetraazaporphyrins, Inorg. Chem., 19, 383-385.

[7] Velazquez, C.S., Broderick, W.E., Sabat, M., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1990. Metal-Encapsulated Parphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure and Spectroscopy of a Tetratin-Star-Nickel (porphyrazines) S_8 comple, J.Am. Chem. Soc., 112, 7408-74,11.

[8] Whalley, M., 1961. Conjugated Macrocycles (XXXII). Absorption Spectra of Tetraazaporphines and Phthalocyanines Formation of Pyridine Salts, J.Chem. Soc., 866-898.

[9] Weiss, C., Kobayashı, H. and Gouterman, M., 1965. Spectra of Porphyrins (III) Self Consistent Molecular Orbital Calculations of Porphyrins and Related Ring Systems, J. Mol. Spectrosc., 6, 415-445.

[10] Schaffer, A.M. and Gouterman, M., 1972. Porphyrins XXV. Extended Heuckel Calculations on Location and Spectral Effects of Free Base Protons, Theor. Chim. Acta (Berl.), 25, 62-68.

[11] Berkovitch-Yellin, Z. and Ellis, D.E., 1981. Electronic Structure of Free-Base and Transtion-Metal Tetraazaporhyrins, J.Am.Chem.Soc., 103, 6066-6073.

[12] Melson, Gordon A., 1937. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, pp.467, Plenum Press, New York and London.

[13] Dvornikov, S.S., Knyukshto, V.N., Kuz'mitsky, V.A., Shul'ga, A.M. and Solovyov, K.N., 1981. Spectral-Polariaztion Study of the Luminescence of Mezopheophytin a Chlorin e_6 and Their Metal Complexes, J.Luminescence, 23, 373-380.

[14] Doppelt, P. and Huille, S., 1990. Mesogenic Octakis (octylthio) Tetraazametalloporphyrins, New J.Chem., 14, 607-609.

[15] Nostrum, C.F. Van,Benneker, F.B.G., Brussaard, H., Koeijman, H. Veldman, N., Spek, A.L., Schoonman, J., Feiters, M.C. and Nolte, R.J.M., 1996. Dithiacrown Ether Substituted Porphyrazines: Synthesis, Single –crystal Structure and Control of Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions, Inorg. Chem., 35, 959-969.

[16] Lelj, F., Morelli, G., Ricciardi, G., Roviello, A. and Sirigu, A., 1992. Discotic Mesomorphism of 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – Octakis (alkyl-thio) 5, 10, 15, 20 Tetraazaporphyrin and its Complexes with Some Divalent Transtion Metal Ions – Synthesis and characterization, Liquid Crystals, 12, 941-960.

[17] Velazquez, C.S., Fox, G.A., Broderick, W.E., Anderson, K.A., Anderson, O.P., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1992. Star-Porphyrazines: Synthetic, Structural and Spectral Investigation of Complexes of the Polynucleationg Porphyrazineoctathiolato Ligand, J.Am. Chem. Soc., 114, 7416-7424.

[18] Lange, S.J., Sibert, J.W., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M., 1995. Macrocyclic Dithiomaleonitrile Derivatives Containing Sülfür and Nitrogen Heteroatoms, Tetrahedron, 51, 8175-8188.

[19] Bahr, G. and Schleitzer, G., 1957. Die Kondensierende Sponton-entschwefelung von Salzen und Estern der Cyan-dithioameisensoure. Freie Cyan Dithioameisensaure, Chem. Ber., 90, 438-443.

[20] Davison, A. and Holm, R.H., 1967. Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and Bis (trifluoromethyl) –1,2-dithiete, Inorg. Synthesis, 10, 8-26.

[21] Simmons, H.E., Blomstrom, D.C. and Vest, R.D., 1962. Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaronitrile, J.Am. Chem. Soc., 84, 4756-4771.

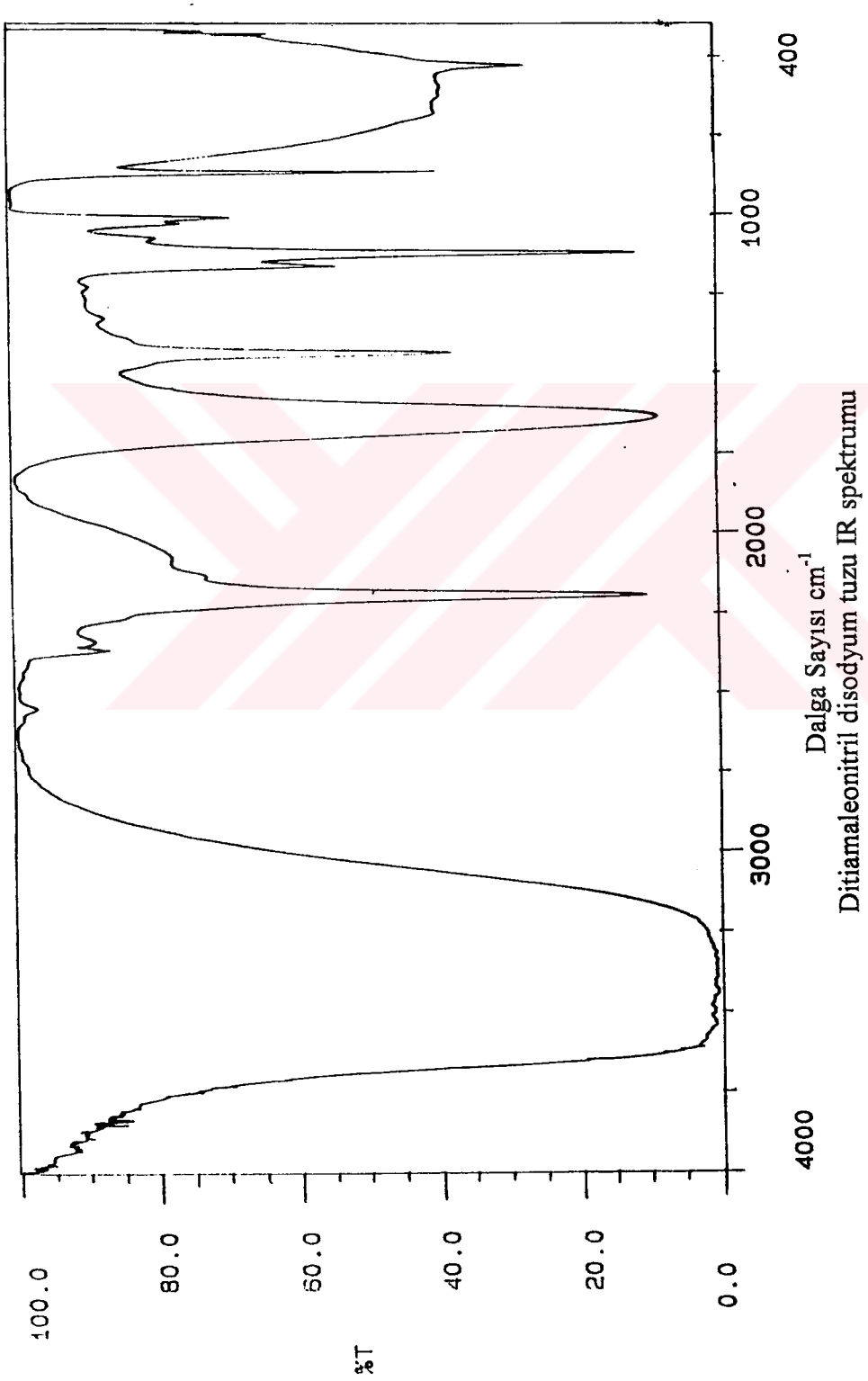
[22] Bahr, G., 1958. Newes aus der Chemie des Schwefelkohlenstoffs, Angew. Chem., 170, 606-607.

[23] Hope, D.B. and Horncastle, K.C., 1966. Synthesis of Some Dibasic Sülfhür-containing Amino-acids related to L-Lysine, J.Chem.Soc. (c), 1098-1101.

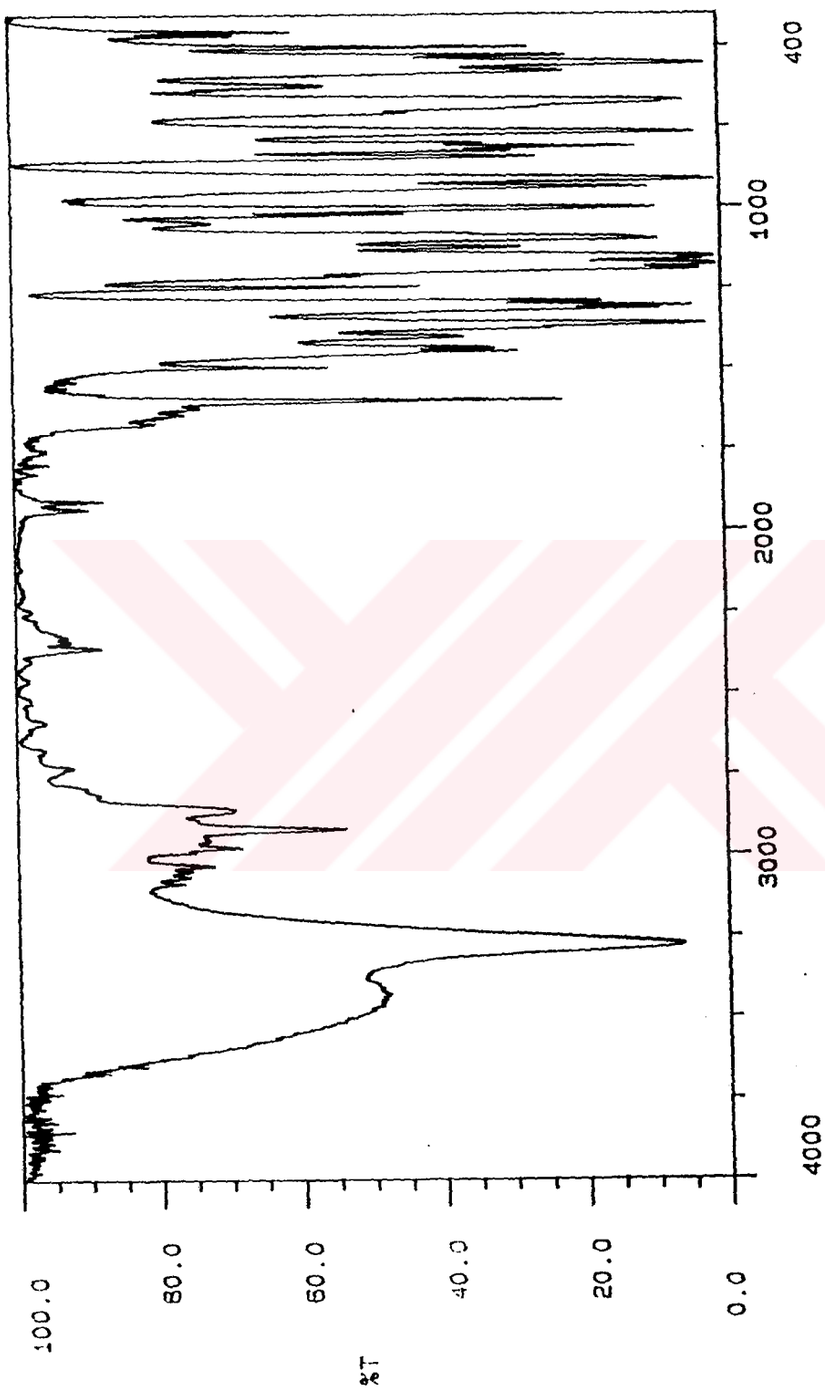
[24] Constable, E.C., 1990. Metals and Ligand Reactivity, Ells Harwoud, pp.236, New York.

[25] Kopranenkov, V.N., Lukyanets, E.A., 1995. Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications, Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim, 12, 2320-2336.

EKLER

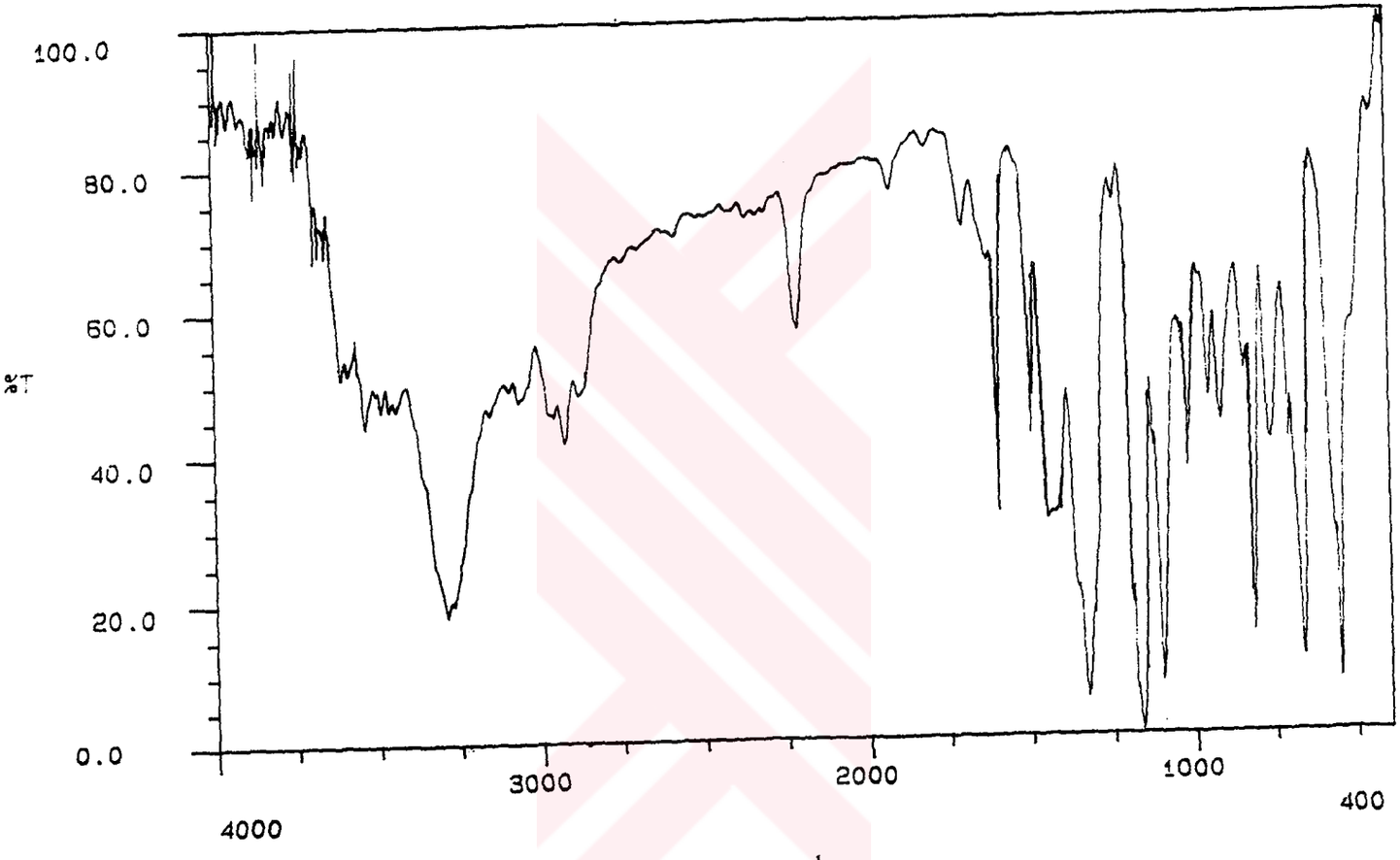


Ditiamaleonitril disodyum tuzu IR spektrumu

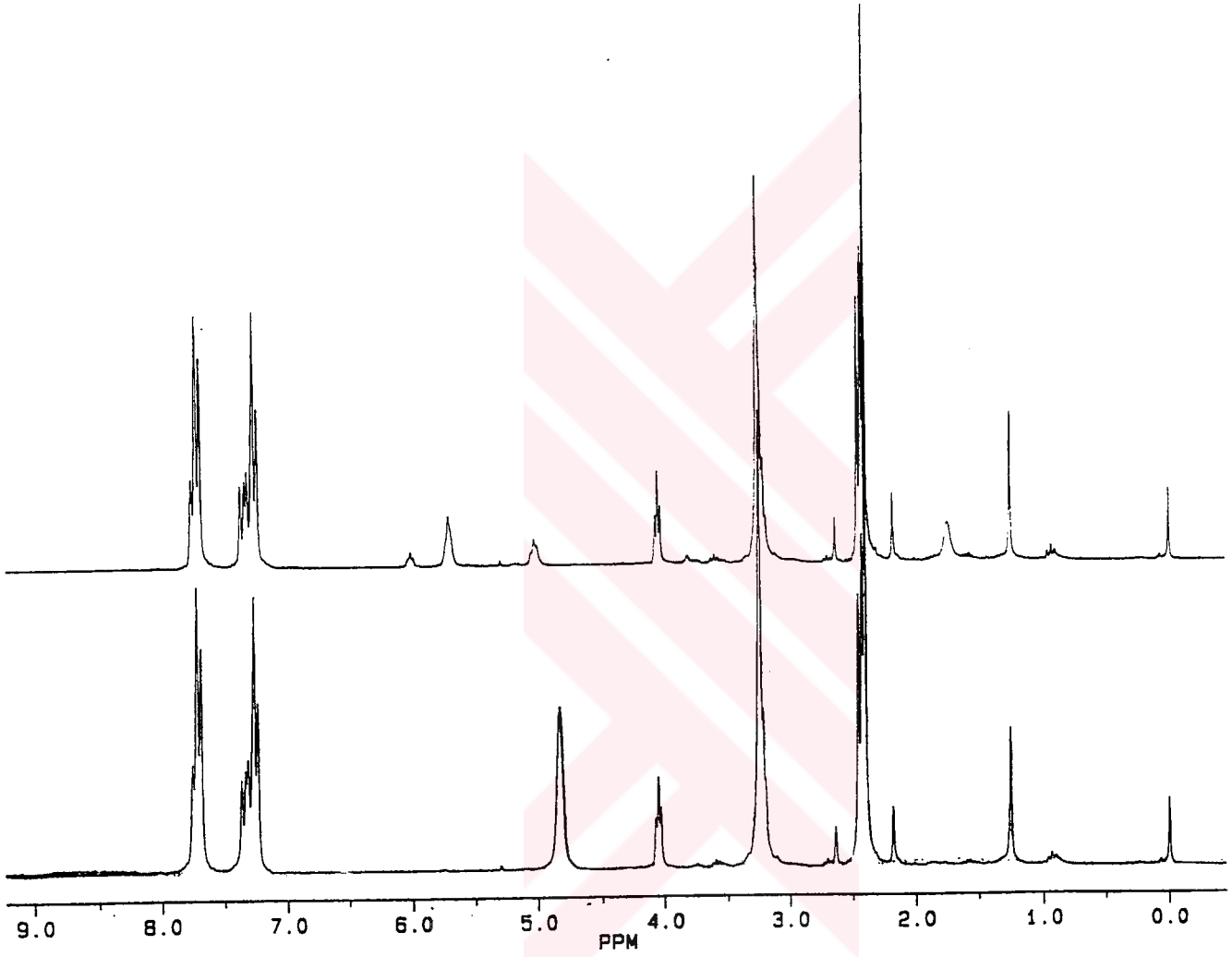


Di(toluen-p-sülfonil)etanolamin IR spektrumu

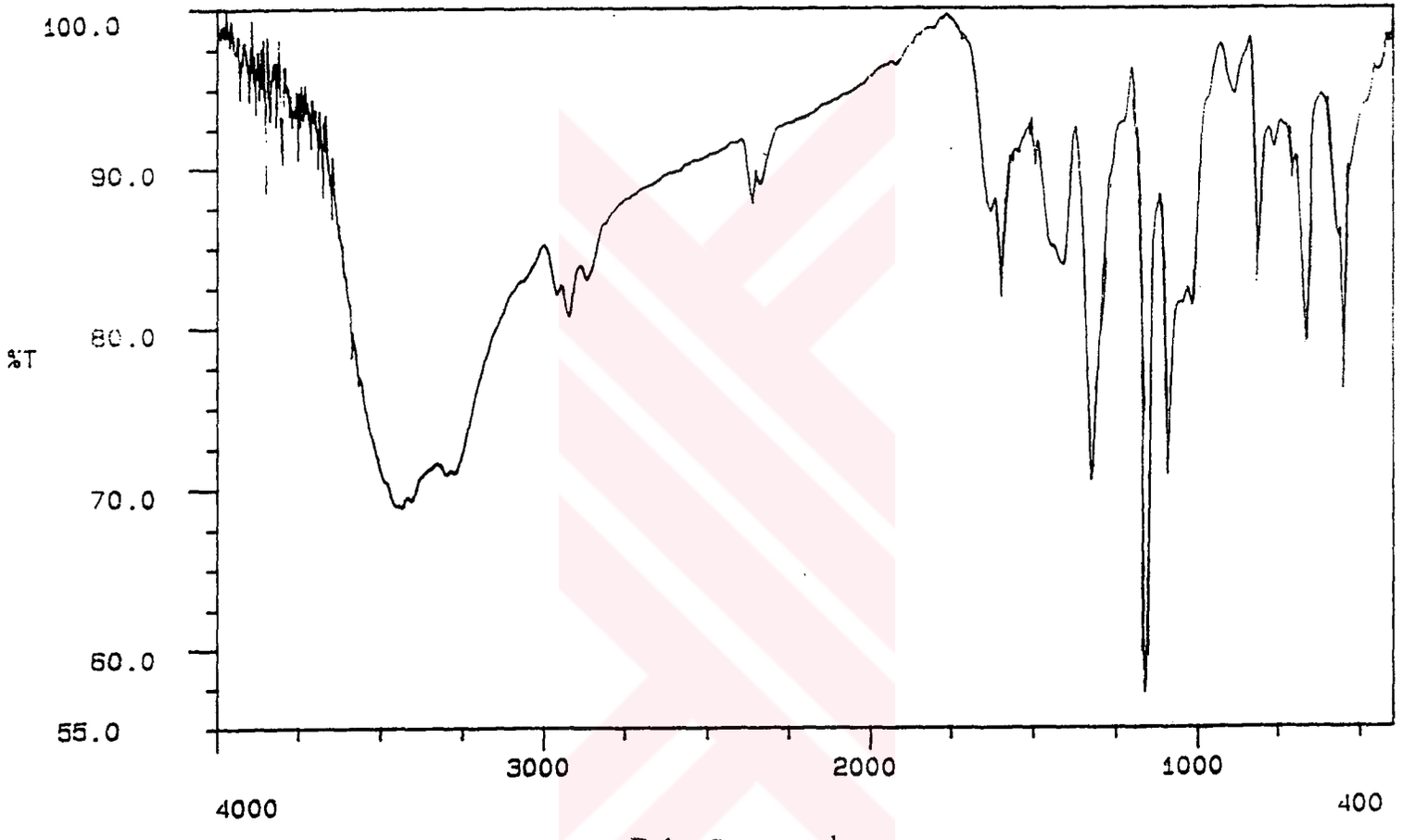
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



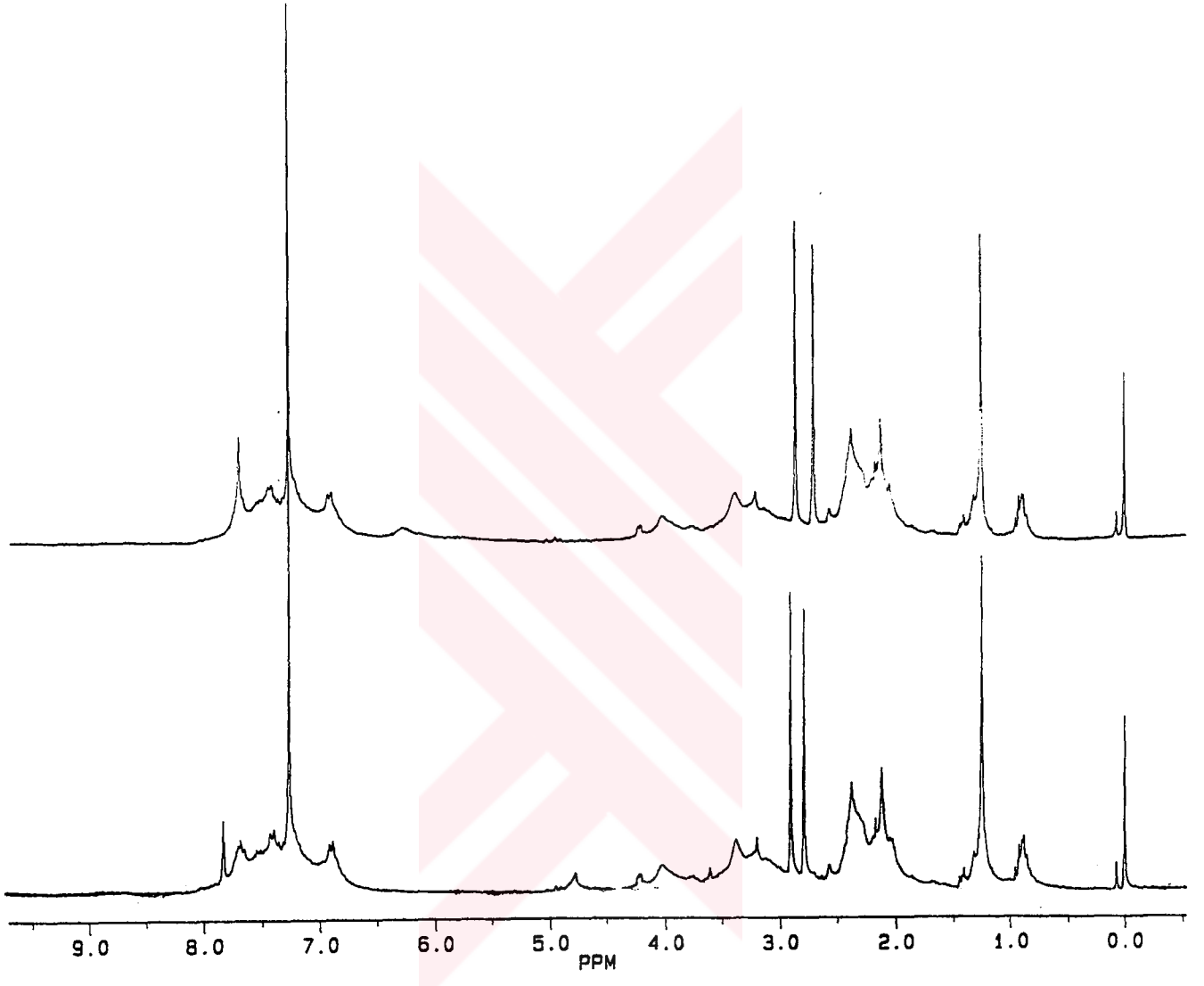
1,2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril IR spektrumu



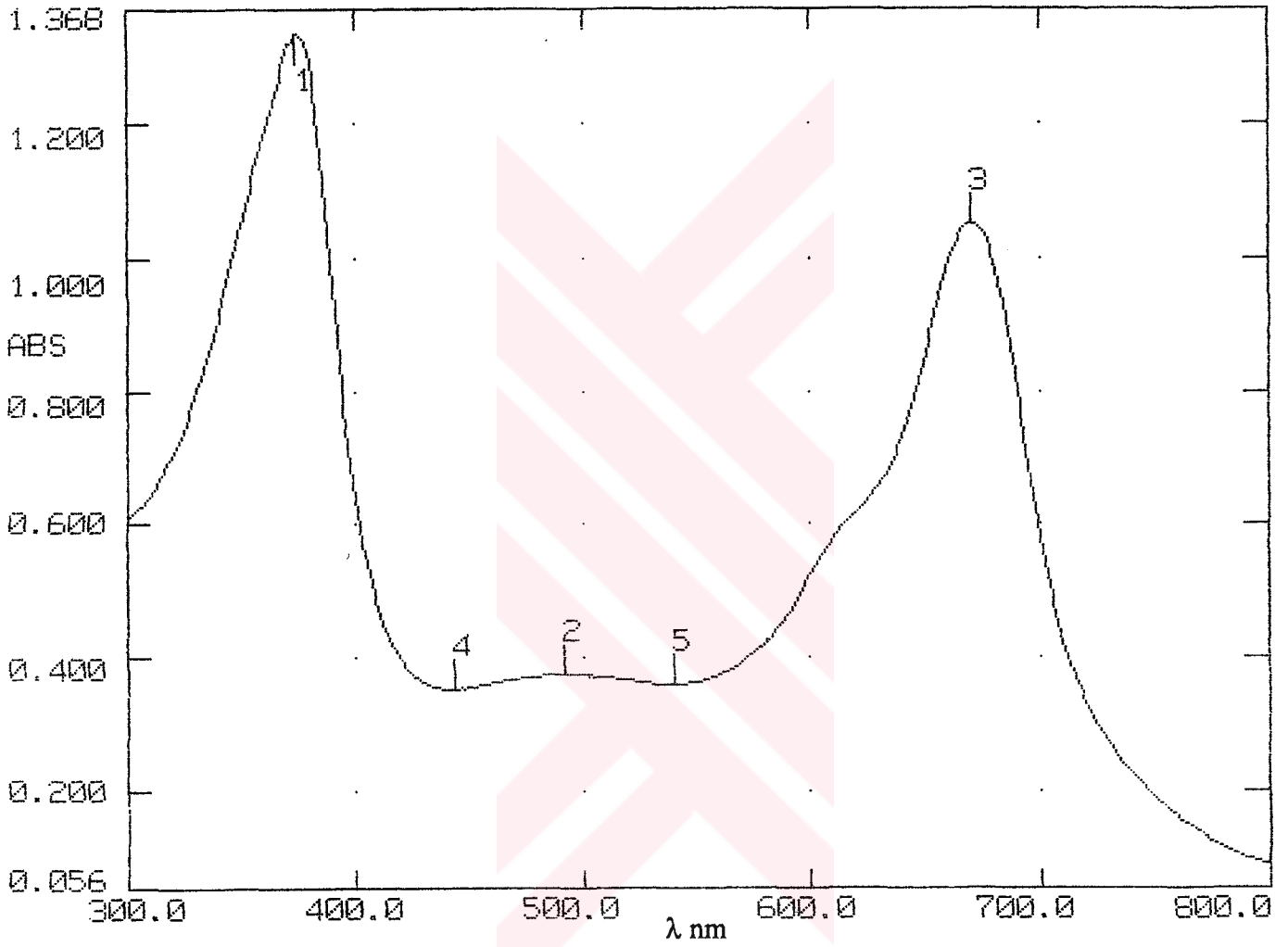
1,2-Bis(2-tosilaminoetiltia)maleonitril ^{1}H-NMR spektrumu



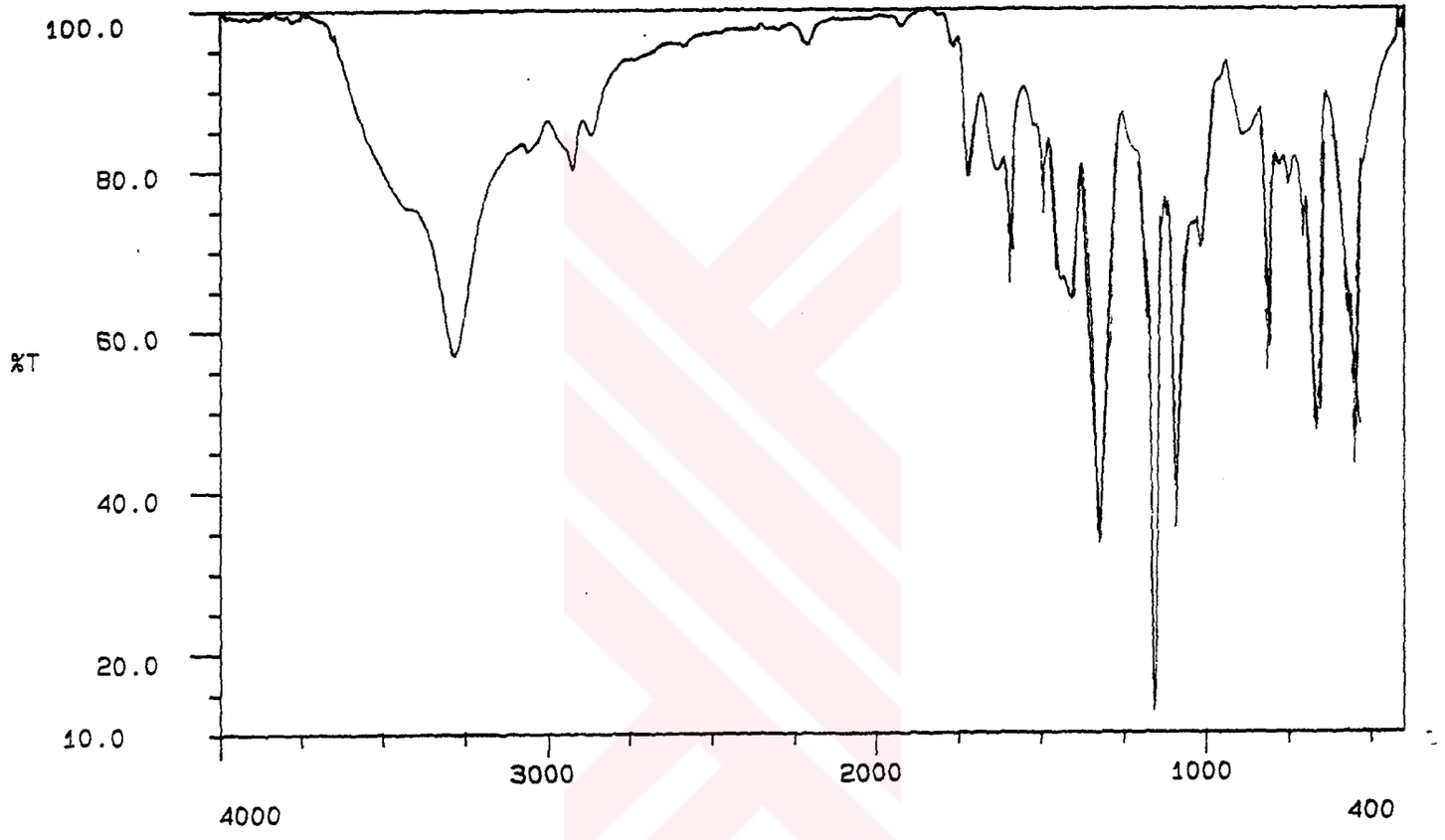
Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum
IR spektrumu



Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinotomagnezyum
^{1}H-NMR spektrumu

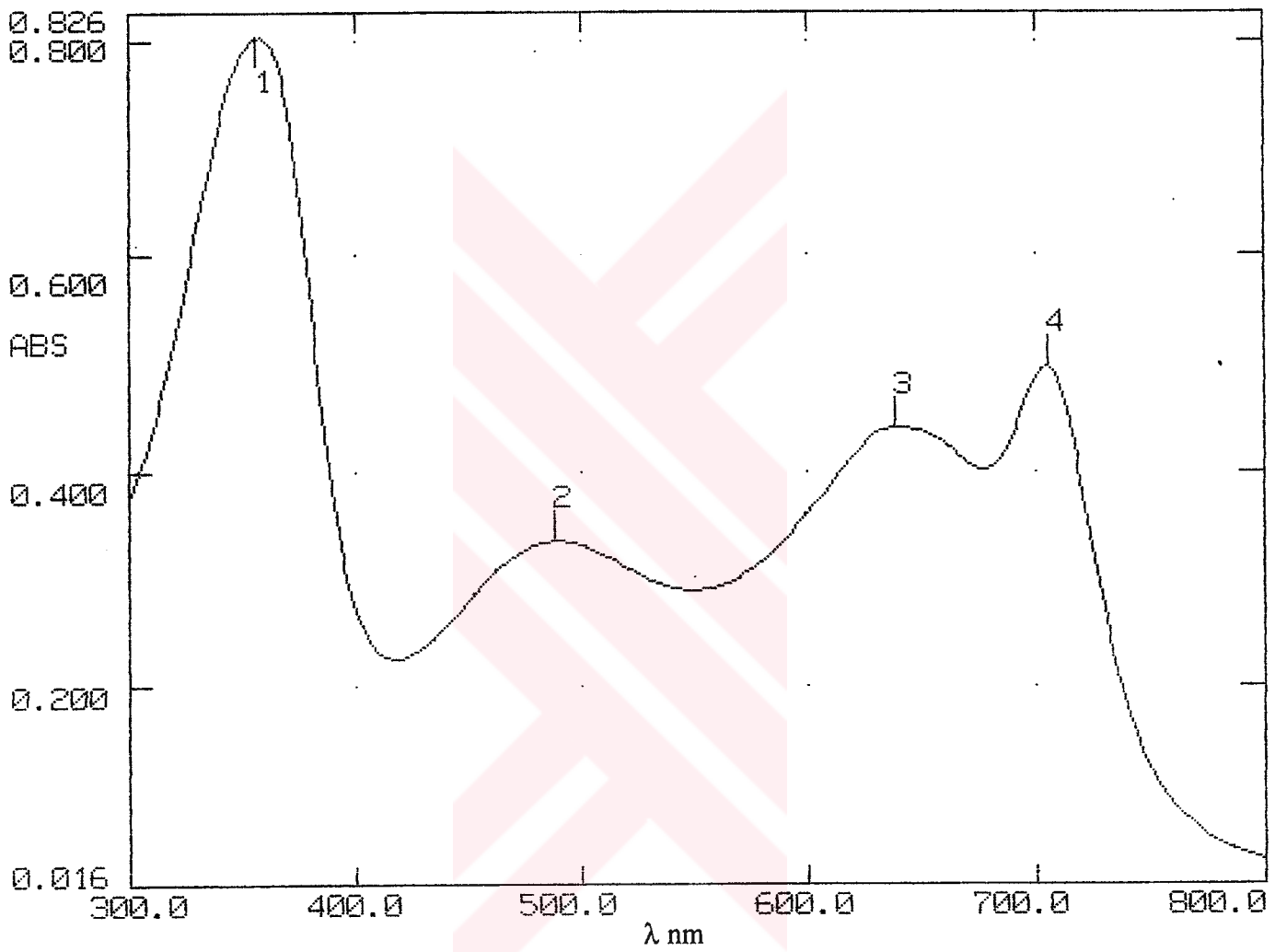


Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatomagnezyum
UV /VIS spektrumu

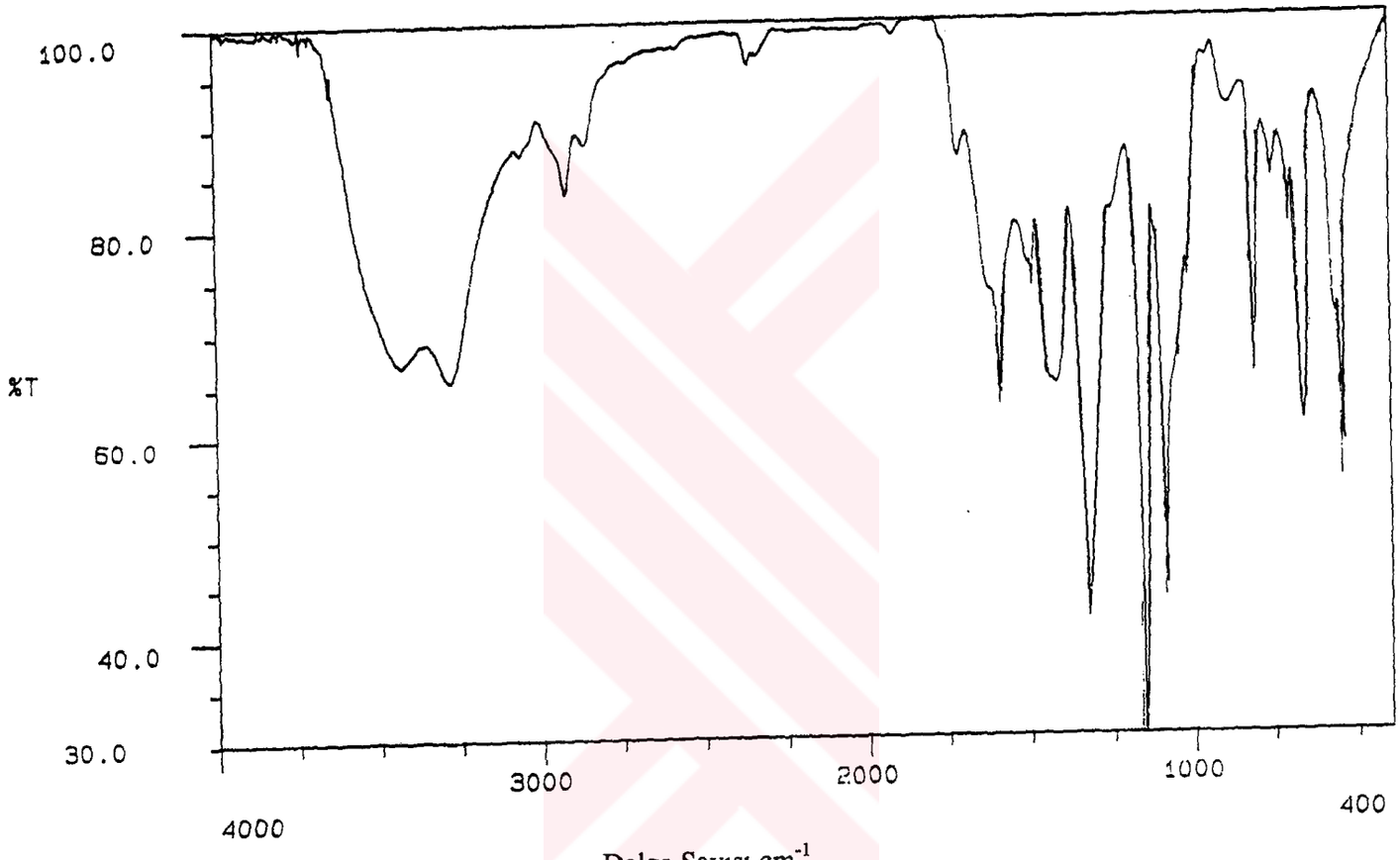


Dalga Sayısı cm^{-1}

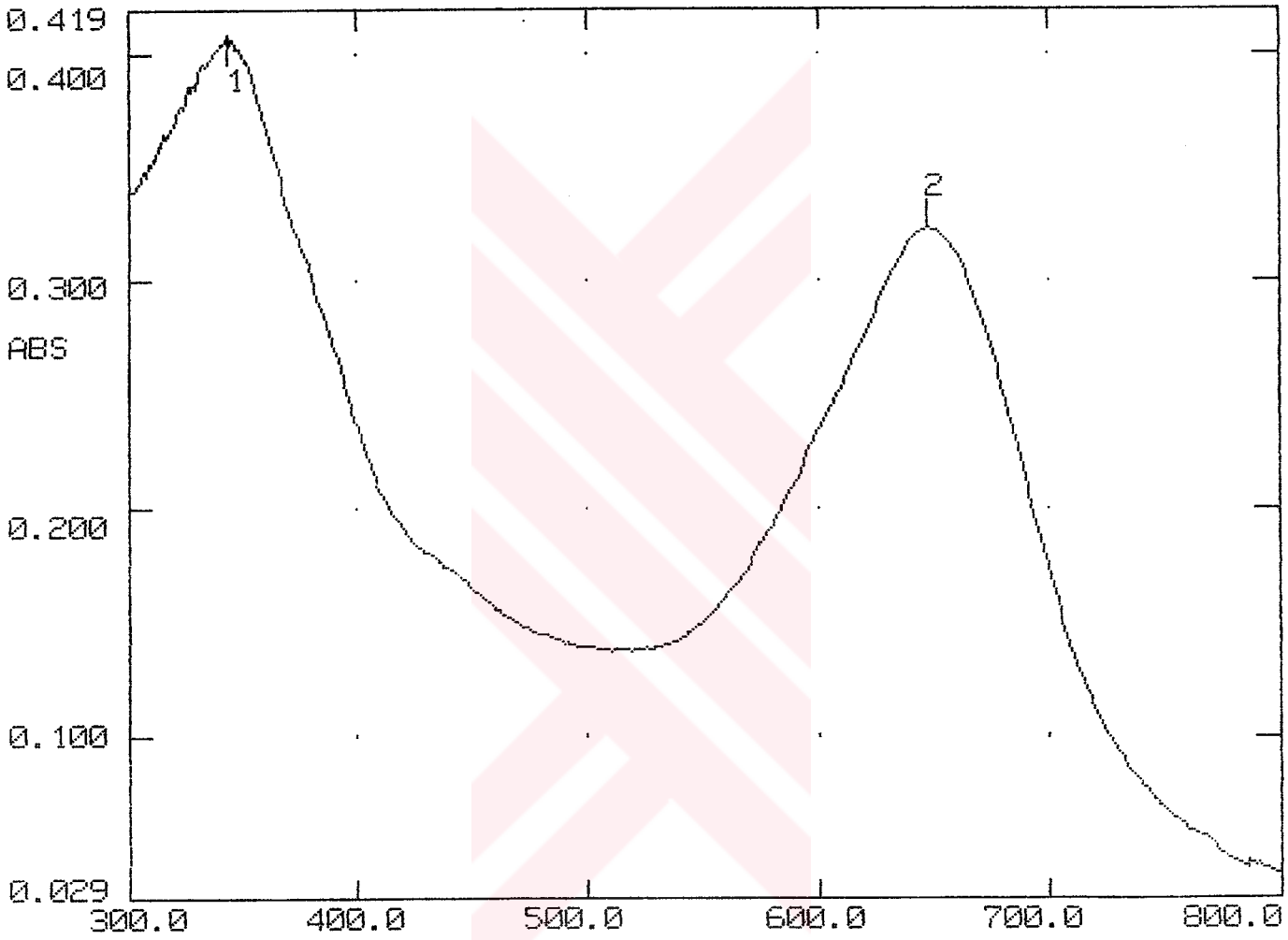
Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin IR spektrumu



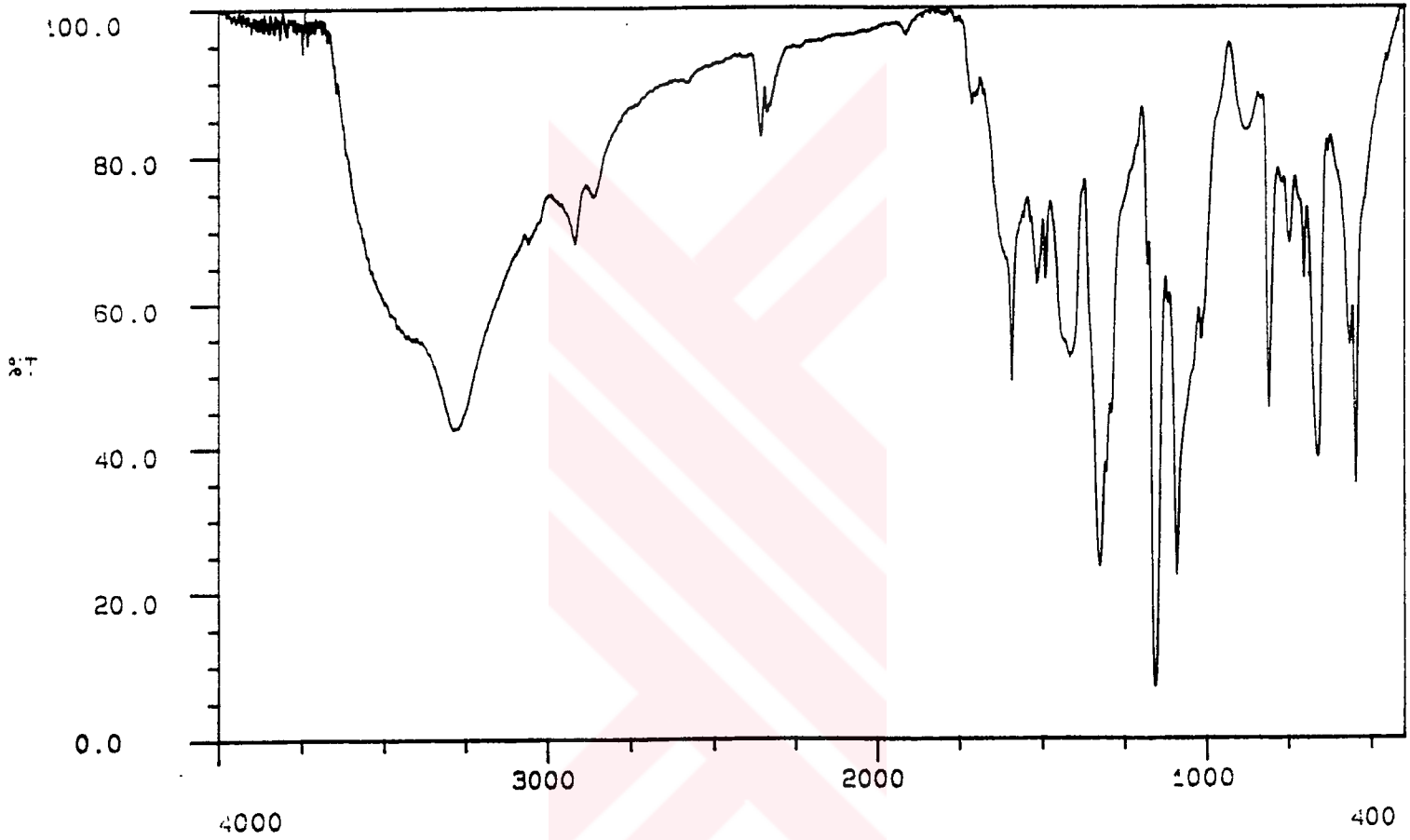
Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazin UV / VIS spektrumu



Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II) IR spektrumu

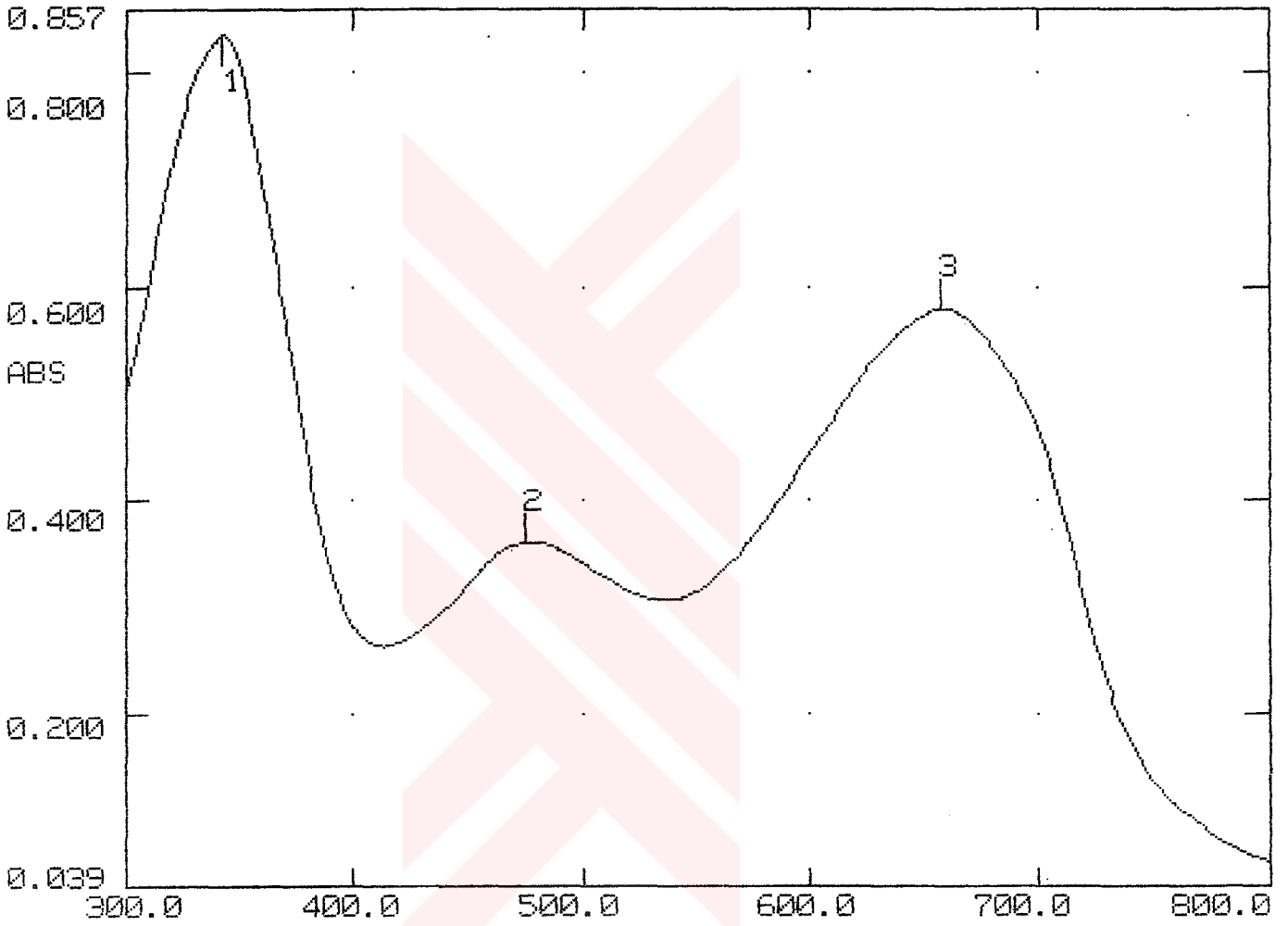


Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatokobalt (II) UV / VIS spektrumu



Dalga Sayısı cm^{-1}

Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatonikel (II) IR spektrumu



Oktakis(2-tosilaminoetiltia)porfirazinatonikel (II) UV / VIS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul'da doğdu. 1992 yılında İstanbul Fatih Kız Lisesi'nden mezun oldu. 1992 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1993'te İstanbul Teknik Üniversitesine yatay geçiş yaptı. 1996 yılında Kimyager ünvanını alarak mezun oldu. 1996 yılından itibaren Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir. 1998 Aralık ayında Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ