

Porfirazin esaslı süpramoleküler yapılar

Ayhan NAZLI*, Ahmet GÜL

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

Özet

Porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzo-porfirinler ve porfirazinler tetrapireol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyeninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Fonksiyonel substitüent taşıyan porfirazinler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu tetrapireol türevlerinin birçok açıdan ftalosiyeninlere alternatif olabileceği düşünülmektedir. Porfirazinlerin makrohalkaları oldukça işlevsel makro moleküllerin oluşturulmasını sağlar. Bu tür makrohalkalı bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada peripheral konumlarında sekiz adet naftil grubu bulunan magnezyum porfirazin 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin'nin magnezyum butanolat mevcudiyetinde halkalaşması sonucu elde edilmiştir. Bu madde trifloroasetik asit ile işleme tabi tutularak metalsizleştirilmiştir. İşlem sonucunda kısmi oksitlenmiş bir bileşik olan oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion'un oluştuğu belirlenmiştir. Metalsiz seko-porfirazin bakır(II) asetat, çinko(II) asetat ve kobalt(II) asetat ile reaksiyonundan metalli türevleri olan [oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksopor-firazinat]M(II) bileşikleri elde edilmiştir (M=Cu, Zn, Co). Oluşturulan yeni bileşikler FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis ve kütle spektrumları alınarak elementel analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seko-porfirazin, porfirazin, pirolin, bakır, çinko, kobalt.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayhan NAZLI. ayhannazli@gmail.com; Tel: (216) 522 09 85.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Programında tamamlanmış olan "Porfirazin esaslı süpramoleküler yapılar" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 07.05.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 20.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Supramolecular structures based on porphyrazines

Extended abstract

Porphyrins, phthalocyanines, tetrabenzo porphyrins and porphyrazines which are tetrapyrrole derivatives. Because of both theoretical studies and applications in advanced materials science, tetrapyrrole derivatives receive extensive attention. Porphyrins are important not only from biological aspect but also for coordination chemistry as catalysis and material science. Phthalocyanines which are used in electro-photography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology and the photodynamic therapy of tumors as well as their classical fields as pigments and dyes, are completely synthetic materials. Porphyrazines that have functionalized groups at peripheral positions have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties. They also maintain some additional features superior to the values met in related materials. Additions of the transition metal ion in the inner core of a porphyrazine offer new ways to induce, modify and control molecular properties. The starting point for a novel porphyrazine structure with eight (1-naphthyl) groups bound to the periphery is 1,2-bis(1-naphthyl)dinitrile which was obtained by oxidative coupling of 1-naphthylacetonitrile in the presence of I_2 . The solid product was obtained in a yield of 21%. It was a mixture of maleo- and fumaro-nitriles and the latter was present in higher ratio as expected from the presence of bulky naphthyl substituents. The mixture of maleo- and fumaro-nitrile reluctance to turn into porphyrazine under the usual conditions (i.e. $Mg(OR)_2$ in refluxing propanol or butanol) points out the lower ratio of the maleonitrile component. This problem was solved by activation of the fumaronitrile derivative to the corresponding pyrroline derivative 3,4-(1-naphthyl)pyrroline-2,5-diimine which cyclizes quite easily to porphyrazine at reflux temperature of propanol or butanol. Conversion of 3,4-(1-naphthyl)pyrroline-2,5-diimine into porphyrazine was achieved by the template effect of magnesium butanolate. Cyclotetramerization gave green-colored octakis(1-naphthyl) porphyrazinato magnesium in yield (70%). It is soluble in chloroform, dichloromethane and acetone, but insoluble in apolar hydrocarbon solvents such as n-hexane. Intensive research interest on peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrrole derivatives should be considered in many respects as an alternative to

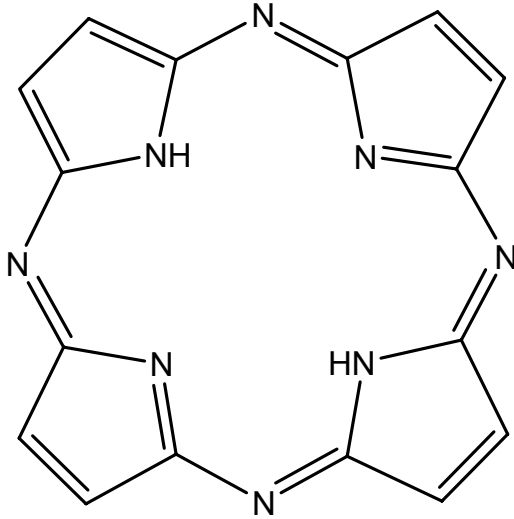
phthalocyanines. The porphyrazine macrocycles afford a skilful platform to build up detailed molecular superstructures and this property coupled with a full and well-improved synthetic chemistry has surpassed to the synthesis of different catalytically essential metallo porphyrazines and original model compounds of various functions. In this study magnesium porphyrazinato substituted with eight (1-naphthyl) groups on the peripheral positions has been synthesized by cyclotetramerization of 3, 4-(1-naphthyl)pyrroline-2,5-diimine in the presence of magnesium butanolate. Its demetallation by treatment with trifluoroacetic acid result with a partially oxidized product, namely, octakis(1-naphthyl)-2-seco-porphyrazine-2,3-dione. Further reaction of this product with copper(II) acetate, zinc (II) acetate and cobalt (II) acetate led to the metallo derivatives, [octakis(1-naphthyl)-2-seco-2, 3-dioxoporphyrazinato] M (II) ($M = Cu, Zn, Co$). These new compounds have been characterized by elemental analysis, together with FT-IR, 1H NMR, UV-Vis and mass spectral data. Since naphthyl groups are comparable with dimethylamino groups as electron donors to 18- π electron system of the inner core, in the demetallation reaction, relatively strong acids (e.g. trifluoroacetic acid) inhibits the electron donating strength of the dimethylamino groups much more than naphthyls. Sterical tension due to the presence of eight bulky naphthalene units around the core might be another reason for the cleavage of one of pyrrole rings. These should be taken together with the oxidation resulting from singlet oxygen cycloaddition reactions as described in early works.

The presence of an electron donating group on the periphery causes a bathochromic shift on Q bands. UV-Vis spectra of porphyrazines (1, 3-5 in $CHCl_3$) prepared in the present work exhibited intense single Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions around 632-644 nm and B bands in the UV region around 340-348 nm. For metal-free derivative (2), Q band is split into two peaks at 620 and 676 nm as a consequence of the lowering of the symmetry of porphyrazine core. In conclusion, new seco-porphyrazines with eight naphthyl groups have been described; Together with their high electron donating property, steric requirements of the eight bulky naphthyl substituents can be the reasons leading to oxidized seco-porphyrazines.

Keywords: Seco-porphyrazine, porphyrazine, pyrroline, copper, zinc, cobalt.

Giriş

Porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler (Şekil 1), tetrapirrol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda temel bilim ve uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyeninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır (Anderson vd., 1999, Araki vd., 1998, Polat ve Gül, 1999, Thomas ve Allen, 2002).



Şekil 1. Porfirazin

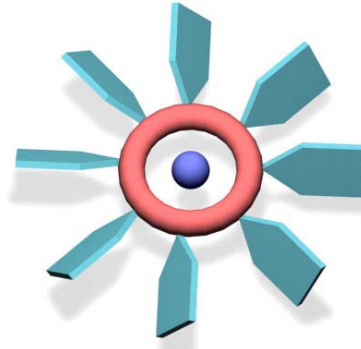
Periferal konumlarında fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptir (Kobayashi 2000). Bununla beraber porfirazin türevlerinin elde edilmesindeki bazı kolaylıklar, bu tür maddelere olan ilginin artışına neden olmuştur. Çekirdeğe farklı geçiş metal iyonlarının bağlanması ile, porfirazin molekülünün özelliklerini kontrol etme ve değiştirme imkanı elde edilebilmektedir.

Supramoleküler yapıdaki porfirin, ftalosiyenin ve porfirazin moleküllerinin sentezlenmesi ve

değişik alanlardaki uygulamaları son zamanların üzerinde çalışılan önemli konularından olmuştur (Toma vd., 2000, Sağlam ve Gül, 2001, Akkuş ve Gül, 2001, Öztürk ve Gül, 2004, Gonca, 2004).

Bu çalışmada İTÜ Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında sürdürülmekte olan tetrapirrol türevleri üzerindeki çalışmaların bir devamı olarak merkezde bir porfirazin ünitesi ve buna bağlı fonksiyonel gruplar içeren moleküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Supramoleküllerin oluşumunda pi-pi etkileşimleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk aşamada porfirazin çekirdeğinin aromatik pi-elektronlarına doğrudan bağlı naftalen birimlerinin istenilen pi-elektron yoğunluğunu sağlayabileceği düşünülerek yeni bir sentez programı hazırlanmıştır. Çıkış maddesinin 1-klorometil naftalen olduğu bu şemada önce siyanometil türevi elde edilip bu ürünün I₂ ile oksidasyonu fumaro ve maleonitril türevlerini verecektir. Porfirazin sentezi için gereken maleonitril türevi magnezyum alkolat ile siklotetramerizasyon reaksiyonuna sokulacaktır (Şekil 2).



Şekil 2. Periferal konumlarda sekiz adet naftil bulunduran MgPz modeli

Deneyisel çalışmalar

IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrofotometresi, elektronik spektrumlar için Unicam UV-Görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yapılmıştır. ¹H NMR spektrumları Bruker 250 MHz spektrometresi (TMS

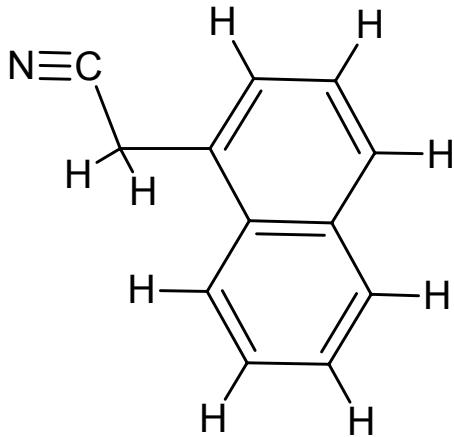
referansıyla) kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları için Varian 711 ve VG Zabspec spektrometresi kullanılmıştır.

Periferal konumlarından bağlanmış sekiz adet naftil birimi içeren yeni bir porfirazin elde edebilmek için başlangıç maddesi olarak 1-(klorometil)naftalen kullanılmıştır.

1-naftilasetonitril'in sentezi

Maddeyi oluşturabilmek için 5 g 1-(kloro-metil) naftalen 20 mL sıcak etanol içinde çözüldü. Ayrıca 8 mL su ve 4 mL etanol karışımı hazırlanarak içinde 2 g KCN tuzu çözüldü. Daha sonra bu iki karışım geri soğutucu altında 7 saat süreyle kaynatıldı. Sonuçta kırmızı renkli iki ayrı fazı olan bir madde oluştu. Karışım süzülükten sonra oluşan madde etanol fazına alındı. Etanol fazı Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra tekrar süzülük ve elde edilen süzüntünün etanolü uçuruldu.

Sonuçta oluşan madde dietil eterde çözüldü ve aktif karbon ile geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Aktif karbon süzülerek ayrıldı ve karışımdan dietil eter uçuruldu. Geride kalan madde soğutuldu ve beyaz kristallerin çöktüğü gözlemlendi (Şekil 3). Bu maddenin IR'si çekildiğinde 1-naftilasetonitril'in elde edildiği görüldü.



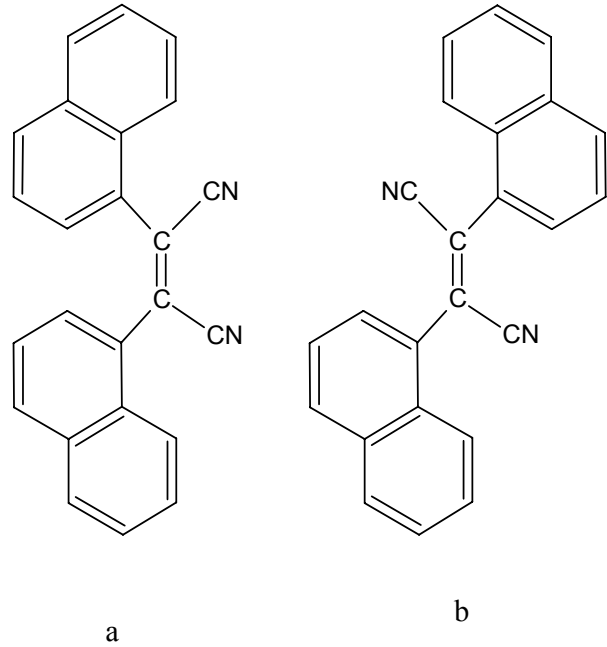
Şekil 3. 1-naftilasetonitril

1,2-bis(naftil)dinitril türevleri

2.10 g (12.56 mmol) 1-naftilasetonitril ve 3.19 g I_2 (12.56 mmol) alınarak 10 mL (1:1) Et_2O -MeOH içerisinde çözüldü. Daha sonra bu

karışım azot ortamında ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra taze hazırlanan 2.0 M 14 mL NaOMe (2.2 eşdeğer) çözeltisi 30 dakika içinde damla damla azot ortamında eklendi. Elde edilen yeni karışım azot ortamında ve geri soğutucu altında 3-4 saat kaynatıldı. Bu süre içerisinde oluşan çökelek miktarı arttı. Daha sonra oluşan çökelti oda koşullarında filtre edilerek karışımdan ayrıldı. Elde edilen katı oda koşullarında su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Elde edilen katının IR'si çekildiğinde 1,2-bis(naftil)maleonitril'in (Şekil 4) elde edildiği görüldü. Ancak madde maleonitril ve fumaronitril karışımıdır.

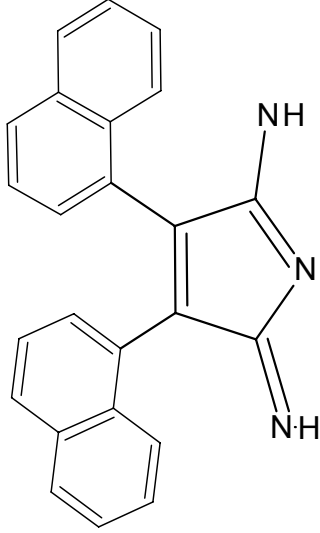


Şekil 4. 1,2-bis(naftil)maleonitril türevleri

3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin

0.5 g (1.51 mmol) 1,2-bis(naftil)maleonitrile 30 mL etilen glikol ilave edildi. Karışım 115°C a kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta karışıma küçük bir parça (~0.12 g) Na metali eklendi. Daha sonra karışımın içerisinde NH_3 gazı baloncuklar oluşturacak şekilde gönderildi ve karışım karıştırılarak 1.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen karışım sıcak olarak süzülük. Oluşan süzüntü buz (~200 mL) üzerine döküldü. Açık kahverengi renkli çökeltinin oluştuğu gözlemlendi. Çökelti süzülük ve suyla

yıkandı. Elde edilen katı kloroform içinde çözülerek istenen maddenin kloroform ortamına geçmesi sağlandı. Çözelti daha sonra Na₂SO₄ kullanılarak kurutuldu. Çözücü olan kloroform vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan ürünün sarı-kahverengi bir madde olduğu gözlemlendi (Şekil 5).



Şekil 5. 3,4-(1-naftil)pirolin-2,5-diimin

Etilen glikoldan filtre edilen ve tepkimeye girmeyen fumaronitril tekrar kullanılmak üzere kurutuldu ve saklandı.

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II)

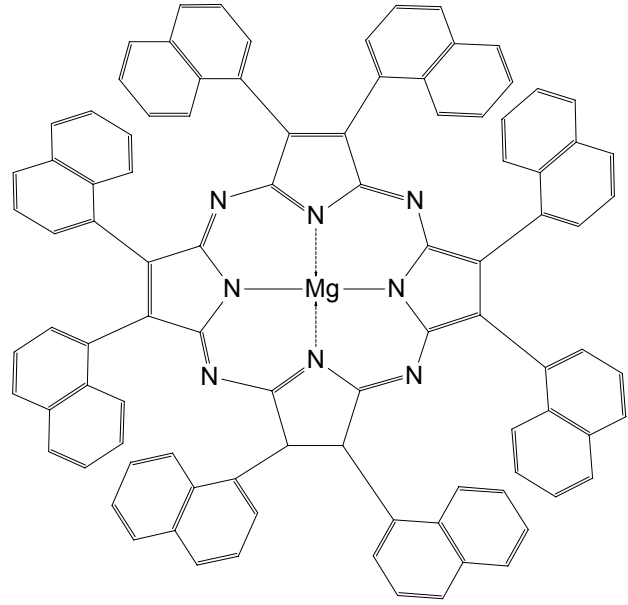
6 mg (0.25 mmol) Mg ve küçük bir I₂ kristali 20 mL n-bütanolde yaklaşık 8 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılarak. Mg'un çözünerek magnezyum butilat oluşturması sağlanmıştır. Magnezyum butilat çözeltisine 174 mg (0.5 mmol) 3,4-(1-naftil)prolin-2,5-diimin azot altında ilave edildi ve 10 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemine devam edildi.

Oluşan yeşil renkli ürün süzülme ve çöken kısım alındı. Ham ürün etanol ve saf su ile yıkandı. Kalıntı kloroform fazına alınarak süzülme. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutularak, uçuruldu.

Sonuçta koyu yeşil renkli ürün olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil) porfira-

zinato] Mg(II) elde edildi (Şekil 6). Son olarak saf porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:20) karışımı ile kromatografi ile elde edildi. Ürün kloroformda çok iyi çözünmektedir.

Bu bileşiğe ait FT-IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumları alındı. Elde edilen ürün kloroform, diklorometan ve asetonunda çözünmemektedir.

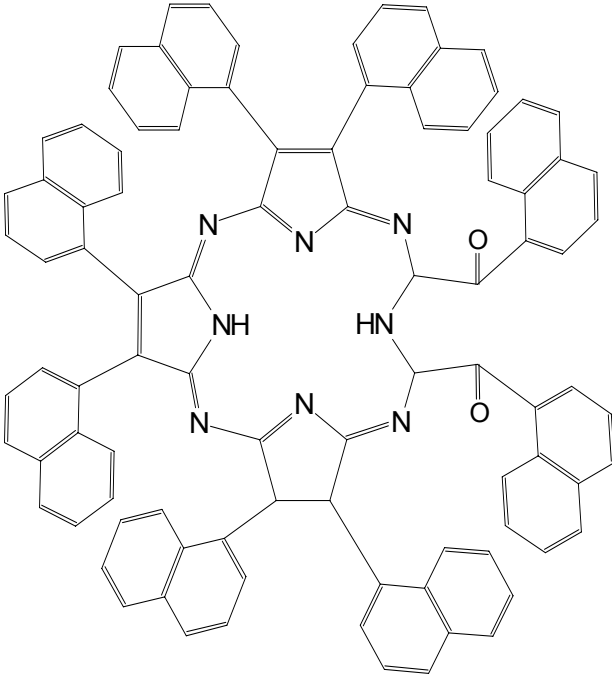


Şekil 6. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato magnezyum(II)]

[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion]

2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazin] magnezyum(II) bileşiğinden 135 g (0.1 mmol) minimum miktardaki trifloroasetik asitte (~3 mL) çözüldü ve oda sıcaklığında azot altında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı damla damla buzun üzerine eklendikten sonra %25'lik amonyak çözeltisiyle nötrale edildiğinde çökelek oluşmuştur.

Karışım filtre edildi. Çökelek kloroform fazına alındı ve kloroform çözeltisi iki kere su ile ekstrakt edildi. Organik fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uçuruldu ve yeşil renkli metallsiz seko-porfirazin elde edildi (Şekil 7).



Şekil 7. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil-2-seko-porfirazin-2,3-dion)]

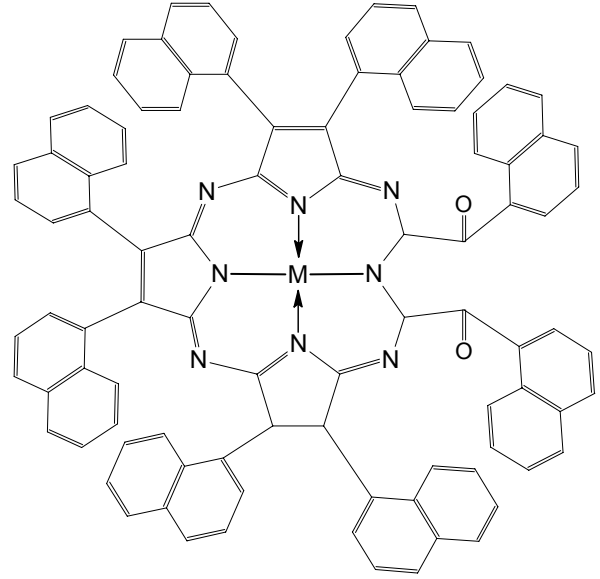
Son olarak ham seko-porfirazin silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:20) karışımı ile kromatografi yapılarak saflaştırıldı. Bu bileşiğe ait FT-IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumları eklerde verilmiştir.

Metalli seko-porfirazinlerin genel elde yöntemleri

132 g [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] bileşiği 10 mL CHCl₃ içerisinde [Cu(OAc)₂ (181.6 mg, 1 mmol), Zn(OAc)₂ (183.4 mg, 1 mmol) veya Co(OAc)₂ (177 mg, 1 mmol)] metal tuzlarıyla 15 mL etanolde karıştırılır ve yaklaşık 4 saat süreyle azot altında geri soğutucu ile kaynatılır. Karışımın süzülmesiyle elde edilen çökelekte ham ürün ve fazla olan metal tuzu bulunur.

Çözünmeyen metal tuzları filtre edilerek ayrılır. Süzüntünün düşük basınçta hacmi minimum yapılır ve 100 mL n-heksana damla damla eklenir.

Son olarak ham seko-MPz (Şekil 8) silika jel üzerinde metanol/kloroform (1:50) karışımı ile kromatografi yapılarak saflaştırılır.



Şekil 8. [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-diokso-porfirazinato]M(II) (M=Cu, Zn ve Co)

Sonuçlar ve tartışma

Simetrik porfirazin türevleri genel olarak cis-konumundaki doymamış 1,2-dinitril türevlerinin uygun bir metalin (genellikle magnezyum)kalıp (template) etkisiyle oluştuğu bilinmektedir. 1937 yılında ilk defa Linstead tarafından sentezi yapılan porfirazin bileşiği de difenilmaleo-nitrilin siklotetramizasyonu ile elde edilen oktakis (fenil) porfirazinatomagnezyum bileşiği oluşmuştur.

Porfirazin bileşikleriy aynen ftalosiyanimlerde olduğu gibi Linstead'ın bu yoğun ve bilinçli araştırmaları ile literatüre kazandırılmış bileşiklerdir. Porfirazin üzerindeki araştırmaların ftalosiyanimlerin ölçeğine varmamasının en önemli nedenlerinden biri ve hatta birincisi doymamış cis-1,2-dinitril başlangıç maddesinin elde edilmesindeki güçlük olmuştur. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu gibi istenilen yapıyı sağlayan başlangıç maddeleri daha sonra sentez edilmeye başlanmış ve bir ölçüde de olsa porfirazin kimyasında önemli bir canlanma sağlanmıştır. Ancak bu bileşiklerin hepsinde yer alan 8-S-süstitüenti bir ölçüde birbirine benzer kimyasal ve spektral özelliklerine sahip ürünlerin oluşmasına yol açmıştır.

Doymamış 1,2-dinitril bileşiğini elde edebilmek için uygulanabilecek yöntemlerden biri

arilasetonitril'in I2 ile yükseltgen kapling (kenetlenme) reaksiyonudur. Bu reaksiyon piridin-4-asetonitril dimerleştirilmesinde başa-rıyla uygulanmış 1,2-bis(4-pridil)maleonitril iyi bir verimle elde edilebilmiştir.

Porfirazinlerdeki düzlemsel yapı nedeniyle agregasyon çok önemli olmakta ve moleküllerin spektral etkilerini büyük ölçüde etkilemektedir. Periferel konumlardaki süstitüentler bu noktada önem kazanmakta ve yerine göre agregasyonu asgariye indirebilmektedir. Oktakis(tiyoalkil veya aril) süstitüe türevlerde bu durum pek çok örnekle kanıtlanmıştır. Hacimli naftalen gruplarının doğrudan periferel konumlara eklenmesi sonucunda elde edilecek ürünlerin, naftalen birimlerinin porfirazin ile aynı düzlemde yer almamasından ötürü agregasyonun bozulacağı ve daha iyi çözünen bir porfirazin bileşiğinin ortaya çıkacağı düşünülerek bu çalışma başlatılmıştır.

Metalsiz porfirazine geçiş işlemi inert ortamda yapılmasına karşın beklendiği şekilde metalsiz porfirazin oluşmamış seko-porfirazin oluşmuştur (Montalban vd. 1997). Bu da süstitüentleri naftil olan porfirazinlerin seko-porfirazin türevlerine yükseltgenme eğiliminin dimetilamino süstitüentleri içeren yapılara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kütle spektrumu sonuçlarından da magnezyum porfirazinattan metalsiz seko-porfirazine geçiş açık bir şekilde görülmektedir.

Metalsiz seko-porfirazinden diğer porfirazinler için uygulanan yöntemle Cu(II), Zn(II) ve Co(II) tuzları kullanılarak bu metallerin kompleksleri elde edilmiştir. Bunlarla ilgili elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir (Tablo 1).

IR spektrumları

3,4-(1-fenil)pirolin-2,5-dimin bileşiğinin FT-IR spektrumunda N-H gerilim titreşimi 3291 cm⁻¹ de, aromatik C-H pikleri 3054 cm⁻¹ de ve süstitüent naftalenlerin karakteristik piki 773 cm⁻¹ de olduğu gözlenmiştir. Bu değerler literatürlerde daha önceden belirtilen değerlerle ör-

tüşmektedir (Yenilmez vd., 2004, Gonca vd., 2004).

3,4-(1-fenil)pirolin-2,5-dimin yapısının porfirazine geçişinden sonra N-H titreşimi (3291 cm⁻¹) kaybolmaktadır. Metalsiz porfirazin çekirdeğindeki N-H gerilim absorpsiyonu 3286 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Magnezyum porfirazinin asidik ortamda metalsizleştirilmesinde periferel konumdaki bir pirol halkasında yükseltgenme olduğunu 1700 cm⁻¹'de absorpsiyon pikinin oluşması desteklemektedir (Şekil 9) (Montalban vd., 1997).

Bütün porfirazin türevlerinin FT-IR spektrumlarında aromatik C-H pikleri 3060-3040 cm⁻¹ ve süstituent naftatilin gruplarının karakteristik pikleri 773-750 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Yenilmez vd., 2004, Gonca vd., 2004). Bu sonuçlar da bize bu yapıların naftil süstituent içeren seko-porfirazinler olduğunu gösterir.

Tablo 1. Porfirazinlerin elementel analiz sonuçları*

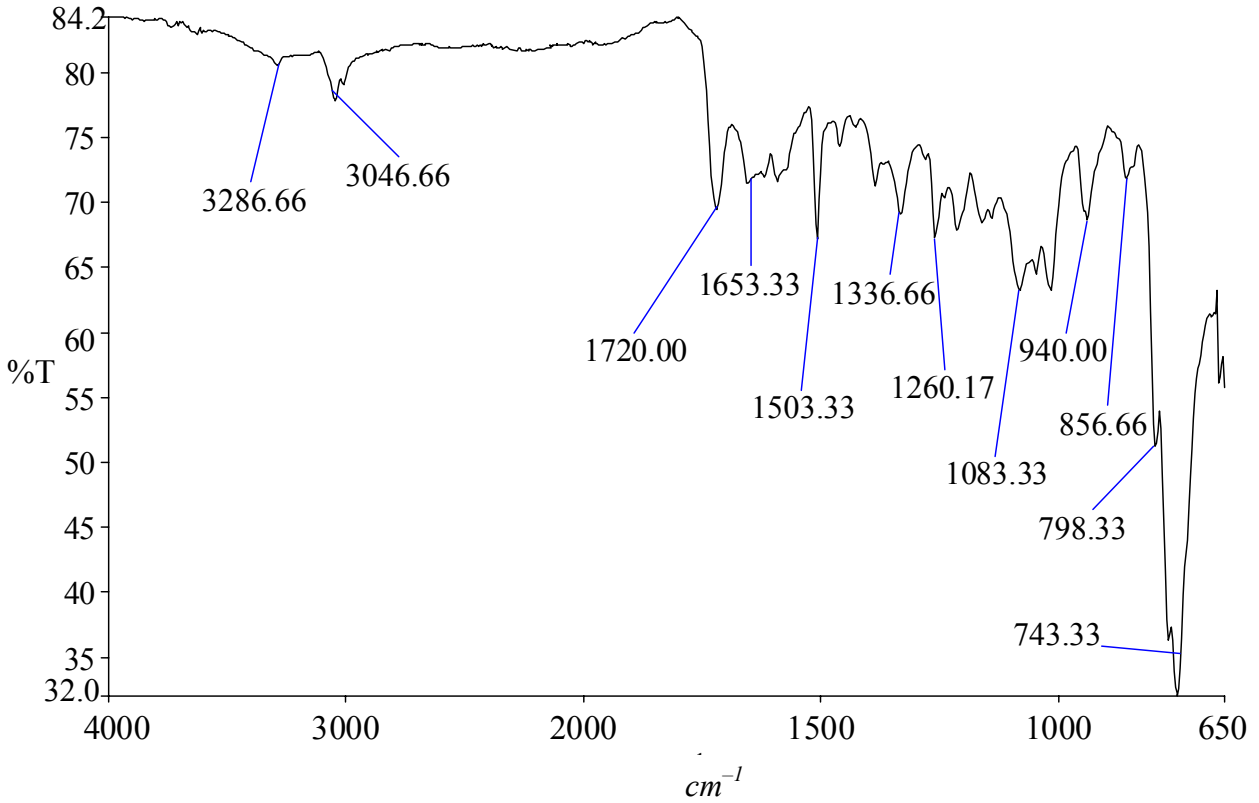
Bileşikler	C	H	N
MgPz	85.43 (85.67)	4.37 (4.19)	8.54 (8.33)
Seko-H ₂ Pz	87.25 (87.12)	4.30 (4.42)	8.32 (8.47)
Seko-CuPz	83.37 (83.25)	4.18 (4.07)	8.17 (8.09)
Seko-ZnPz	83.28 (83.14)	4.19 (4.07)	8.21 (8.08)
Seko-CoPz	83.40 (83.53)	3.98 (4.09)	8.01 (8.12)

*Gerekli değerler parantez içinde verilmiştir.

NMR spektrumları

Metalsiz seko-porfirazin çekirdeği içindeki N-H'taki proton ¹H NMR spektrumunda geniş bantta δ= -0.85 ppm'de belirlenmiştir. Çekirdekdeki protonların tipik perdelenmesi metalsiz porfirazinlerin ¹H NMR spektrumundaki karakteristik özelliğidir.

Burada porfirazinin aromatik yapıda bir 18-π elektron sistemine sahip olması ana nedendir. Molekülün tam ortasında yer alan iki protonun π-elektronlarınca perdelenmesi normal organik bileşiklerde karşılaşılan bir durum olmayıp; ftalosiyanın, porfirazin ve porfirin gibi



Şekil 9. Metalsiz seko-porfirazin FT-IR spektrumu

tetrapirel türevlerinin karakterizasyonunda büyük ölçüde yardımcı olur. Tetrametilsilan (TMS)'dan daha kuvvetli alandaki bu protonlar porfirazin ve ftalosiyanimlerde çözücü ve konsantrasyona bağlı olmakla birlikte genellikle -5.0 ile -10.0 ppm arasında bir kimyasal kayma değeri gösterirler. Burada iç N-H protonları için gözlenen $\delta = -0.85$ ppm değeri aromatik yapının seko-porfirazine dönüşüm sonucu kısmen deformasyonuna dayanabilir.

^1H NMR spektrumlarında diamagnetik olan 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-porfirazin] magnezyum(II), [2,3,7,8,12,13, 17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion] 2,3,7,8,12, 13,17,18-oktakis(1-naftil) porfirazin] çinko(II) bileşiklerinde beklendiği şekilde sadece bir kimyasal kayma açıkça görülmüştür. Naftil protonuna ait bir multiplet 7-8 ppm civarında gözlenmiştir.

Elektronik spektrumlar

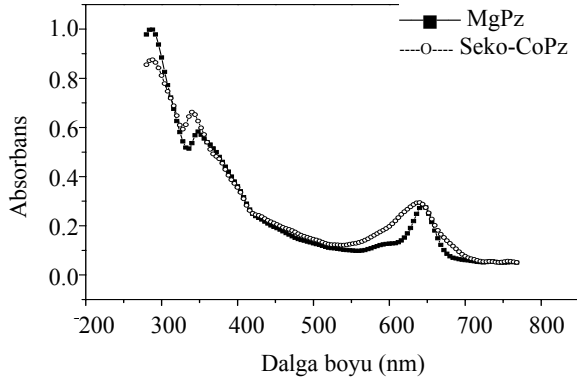
Elektronik spektrum özellikle porfirazinlerin yapısını belirlemek için kullanılır. Porfirazinlerin UV-Vis spektrumunda Q ban-

dında 640 nm ve B bandında UV bölgesine yakın yerlerde 348 nm civarında $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen yoğun absorpsiyonlar baskın olarak bulunur (Pullen vd., 1999, van Nostrum ve Nolte, 1996).

Periferik konumlarda elektron verici grupların bulunması Q bandında betakromik kaymaya neden olur. Bu çalışmadaki porfirazinlerin (CHCl_3 içinde) UV-Vis spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen tek B band absorpsiyonu 340–348 nm civarında gözlenmiştir. Metalsiz seko-porfirazin türevinde ise Q bandı porfirazin çekirdeğinin simetrisindeki azalmadan dolayı 620 ve 676 nm'de bulunan iki pike ayrılmıştır.

Uzun dalga absorpsiyonundaki Q bandında hemen hemen hiçbir anlamlı kaymanın olmaması naftil sübstituent içeren seko-porfirazinler ile dimetilamino sübstituent içeren porfirazinler arasındaki önemli farklardanır (Şekil 10).

Değişik konsantrasyonlara karşılık gelen absorpsiyon çalışmaları büyük naftalin grupla-

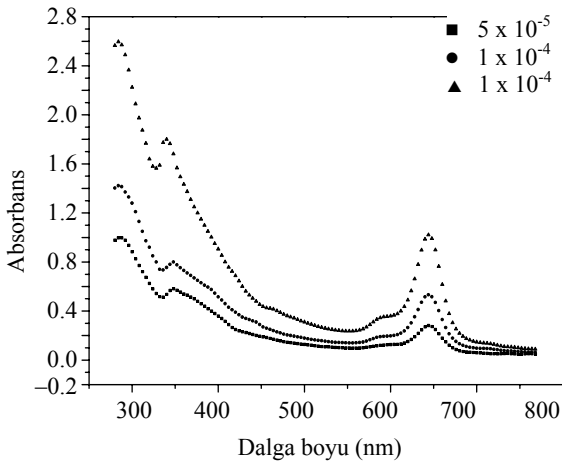


Şekil 10. MgPz ve seko-CoPz'nin kloroformda UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

rından dolayı 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (1-naftil) porfirazin]magnezyum(II), [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-sekoporfirazin-2,3-dion] bileşiklerinde bir agre-gasyon gözlenmemiştir.

Beklendiği gibi elde edilen porfirazin türevlerinde, 1-naftil substituenti bulunan porfirazinlerde çekirdeğin absorpsiyonun yanı sıra naftil gruplarının $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen UV-Vis bölgesinde 284-288 nm aralığında yoğun bir absorpsiyon oluşmuştur.

Magnezyum porfirazinin 2×10^{-4} – 5×10^{-5} M aralığındaki elektronik spektrumları alındığında çalışılan bu konsantrasyon aralığında periferik büyük naftil gruplarından dolayı egre-gasyona uğramadığı belirlenmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. MgPz nin kloroformda değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları

Sonuç olarak periferik konumlarda sekiz naftil grubu bulunan yeni bir magnezyum porfirazin tanımlanmıştır. Metalsiz türevine dönüştürme aşamasında porfirazinin seko-porfirazine yükseltgenmesine neden olan en önemli faktör sekiz tane büyük yapılı naftil grubunun sterik etkisidir.

Semboller

MgPz: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)porfirazinato]magnezyum(II)

Seko-Pz: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-porfirazin-2,3-dion]

Seko-MPz: [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-naftil)-2-seko-2,3-dioksoporfirazinato]M(II)

(M=Cu, Zn ve Co)

Kaynaklar

Akkuş, H., Gül, A., (2001). Octakis(ferrocene) substituted porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 689-694.

Anderson, M.E., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., (1999). Super charged porphyrazines: synthesis and physical properties of octacationic tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **38**, 6143-6151.

Araki, K., Araujo, L.A., Toyama, M.M., Franco, M., Azavedo, C.M.N., Angnes, L., Toma, E.H., (1998). Spectroscopic and electrochemical study of tetrapiridylporphyrin modified with four bis(1,10-phenanthroline)chlororutenium(II) complexes, *Journal of Porphyrins Phthalocyanine*, **2**, 467-472.

Collman J. P., Gagne R. R., Reed C. A., Robinson W. T. ve Rodley G. A., (1974). Structure of an Iron(II) Dioxygen Complex: A Model for Oxygen Carrying Hemoproteins, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 1326.

Gonca E., (2004). Periferik konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Gonca E., Köseoğlu Y., Aktaş B. ve Gül A., (2004). Octakis (1-naphthylmethylthio) substituted porphyrazine derivatives, *Polyhedron*, **23**, 1845.

Gonca E. ve Gül A., (2005). Magnesium porphyrinate with eight triphenylphosphonium moieties attached through (2-sulfanyl-ethoxycarbonyl-2-propyl) bridges, *Inorganic Chemistry Communications*, **8**, 343.

James G. B., Molinaro F. S., Ibers J. A., Collman J. P., Brauman J. I., Rose E. ve Suslick K. S.,

- (1980). Models for the active-site of oxygen-binding hemoproteins - dioxygen binding-properties and the structures of (2-methylimidazole)-meso-tetra (alpha,alpha,alpha, alpha-ortho-ivalamidophenyl)porphyrinatoiron(II)-ethanol and its dioxygen adduct. *Journal of American Chemical Society*, **102**, 3224.
- Kobayashi N., in: Kadish K. M., Smith K. M. ve Guillard R. (Eds), (2000). *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, NY, Vol. **2**, 301.
- Montalban A. G., Lange S. J., Beall L. S., Mani N. S., Williams D. J., White A. J. P., Barrett A. G. M. ve Hoffman B. M., (1997). Secoporphyrazines: Synthetic, structural, and spectroscopic investigations, *Journal of Organic Chemistry*, **62**, 9284.
- Öztürk, R. ve Gül, A., (2004). Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters*, **45**, 947-949.
- Polat, M., Gül, A., (1999). Synthesis of new porphyrazines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, **45**, 195-1999.
- Pullen A. E., C. Faulmann ve Cassoux P., Eur. J. (1999). Synthesis and investigation of chalcogen atom substituted dinitriles and porphyrazines. *Inorganic Chemistry*, 269.
- Sağlam, Ö. ve Gül, A., (2001). Porphyrazines with appending eight crown ethers, *Polyhedron*, **20**, 269-275.
- Thomas, J.L., Allen, N.S., (2002). The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye, *Dyes and Pigments*, **53**, 195-217.
- van Nostrum C. F. ve Nolte R. J. M., (1996). Functional Supramolecular Materials: Self-assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines. *Chemistry Communications*,. 2385.
- Yenilmez, H. Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül, A., (2004). Synthesis and characterisation of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.