

Alkil ftalodinitril türevlerinin sentezi ve ftalosiyanınlarının hazırlanması

Hatice AKIN DİNÇER*, Makbule BURKUT KOÇAK, Esin HAMURYUDAN

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

Özet

Bu çalışmada, 4,5-dikloro-ftalonitril ve dietilmalonatın yerdeğiştirme reaksiyonuyla 4-kloro-5-alkil-ftalonitril türevlerinin sentezi için yeni bir yöntem gösterilmektedir. Ayrıca 2 bileşiğindeki klor grubunun reaktivitesini göstermek amacıyla n-hekzantiyol ile reaksiyon gerçekleştirilmiş ve 3,4- pozisyonunda bir alkilsülfanil ve bir dietilmalonil grubu taşıyan 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksümetil)benzen (3) isimli yeni ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. 1-Kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi)benzen (2) ve 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksümetil)benzen (3)'in metal tuzları ile çözücüsüz ortamda siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanınlar elde edilmiştir. Reaksiyon hekzanol içerisinde ve DBU varlığında gerçekleştirildiğinde transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmiş ve metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar elde edilmiştir. 6 bileşiğinin hidrolizi ile kısmen dekarboksile olmuş 2,9,16,23-tetra(karboxümetil)-3,10,17,24-tetrakloro-ftalosiyanınatopalladyum (II) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, ftalonitril, paladyum, kobalt, bakır, çinko.

Synthesis of the alkylphthalodinitrile derivatives and phthalocyanines

Abstract

In this study, we described for the first time the displacement of chloro group with an acidic -CH group in 4,5-dichlorophthalonitrile and show the affect of this substitution pattern in spectral properties after phthalocyanine formation. A new route to the synthesis of 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile (2) derivatives was shown by the displacement reaction of 4,5-dichloro-phthalonitrile and diethylmalonate, a CH-acidic precursor, in the presence of K₂CO₃. In order to verify the reactivity of the remaining chloro-group in 2, it was reacted with n-hexane-thiol in DMF by addition of anhydrous K₂CO₃. The product (3), was a phthalonitrile derivative carrying an alkylsulfanyl and a diethylmalonyl moiety at 3,4-positions. Cyclotetramerization of (2) and (3) with the metal salts without any solvent gave the corresponding metallophthalocyanines (M= Co, Cu, Zn or Pd). Transesterification occurred when the reaction was carried out in hexanol in the presence of DBU to obtain metal-free and metallophthalocyanine derivatives. Treatment of compound (6) with sodium ethoxide at ambient temperature and further acidification resulted with 2,9,16,23-tetra(carboxymethyl)-3,10,17,24-tetrachloro-phthalocyaninapalladium (II) (15) with partial decarboxylation. Its electronic spectrum in aqueous solution indicated no appreciable change in a pH range from 7 to 12. All compounds have been characterized by using elemental analyses, IR, UV-VIS, ¹H NMR, and FAB-MASS spectral data.

Keywords: Phthalocyanine, phthalonitrile, palladium, cobalt, copper, zinc.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hatice AKIN DİNÇER. dincerhat@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 35.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Alkil ftalodinitril türevlerinin sentezi ve ftalosiyanınlarının hazırlanması' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 07.07.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 28.07.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Ftalosiyanimlerde renklerin yani elektronik geçiş dalga boylarının değişimine imkan sağlayan en iyi yol periferel konumlardaki sübstitüentlerin değiştirilmesidir (Claessens vd., 2001; Wohrle, 2001). Amin, eter, tioeter gibi elektron verici gruplar kırmızı bölgeye kaymaya, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise Q bandında mavi bölgeye kaymaya neden olurlar (Stillman ve Nyokong, 1989). Bu nedenle, istenilen sübstitüentleri içeren ftalonitrillerin eldesi ftalosiyanim sentezi için önemli bir adımdır. 4 nitro ve 4,5-dihalo ftalonitriller bir çok başlangıç maddesi arasında sıklıkla kullanılan maddelerdir. Çünkü bu bileşikler alkil/aryl eter veya tioeter türlerine kolayca dönüştürülebilirler (George ve Snow, 1995, Gürol vd., 1994, Wohrle vd., 1993, Gürek ve Bekaroğlu, 1994). Ayrıca 4-nitro ftalonitrildeki nitro grubunun asidik -CH içeren bileşiklerle örneğin malonik ester gibi yer değiştirebildiği de literatürde gösterilmiştir (Kahl ve Li, 1996; Koçak vd., 2000; Şener vd., 2003; Roze vd., 1992).

Biz ağırlıklı olarak 4-nitro ftalonitril veya 4,5-dikloroftalonitrilden başlayarak makrosiklik veya asiklik gruplar içeren çeşitli ftalosiyanimlerin senteziyle ilgilenmekteyiz (Bekaroğlu, 2000; Gürsoy vd., 2001; Gürek ve Bekaroğlu, 1994; Dabak vd., 1996; Yıldız vd., 2001; Gök vd., 2003). Bu bileşikler alkali metal veya geçiş metallerine bağlanma ve ayrıca moleküller arası etkileşimlerle molekül yapımları oluşturma eğilimindedirler.

Bu çalışmada, ilk kez, 4,5-dikloroftalonitrildeki klor grubunun bir asidik -CH grubuyla yer değiştirmesi gösterilmiş ve bu değişimin ftalosiyanim oluşumundan sonra ftalosiyanimin spektral özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalar

IR spektrumları Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresinde KBr pellet kullanılarak kaydedilmiş, elektronik spektrumlar için Unicam UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. ¹H NMR spektrumları Bruker 250 MHz spektrometresi ve Mass spektrumları VG Zabspec GC-MS spektrometresi ile kaydedilmiştir. 1,2-Dikloro-

4,5-disiyanobenzen (1) daha önce literatürde belirtilen prosedüre göre hazırlanmıştır (Wohrle vd., 1993).

1-Kloro-3,4-disiyano-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (2)

1 (5.076mmol, 1g) bileşiği 14 ml kuru DMF'te, 50°C'de ve N₂ atmosferinde çözülür ve dietil malonat (25.38mmol, 4.065g) ilave edilir. 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (43.65mmol, 6.026g) 2 saat boyunca, porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı 50°C'de, 48 saat, N₂ atmosferinde karıştırılır. Sonra karışım 200 cm³ buzlu suya dökülür. Elde edilen açık sarı renkli çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Hezanda kristallendirilir ve vakum etüvünde kurutularak istenilen ürün elde edilir. Verim: 1.14g (%70.3); Erime noktası: 98°C. Elde edilen bileşik CHCl₃, CH₂Cl₂, MeOH, THF ve asetonda çözünmektedir. ¹H NMR (CDCl₃, δ, 250 MHz): 8.04 (s, H, Ar-H), 7.85 (s, H, Ar-H), 5.22 (s, H CH), 4.33-4.20 (q, 4H, CH₂), 1.31-1.23 (t, 6H, CH₃). MS: (m/z) 321.1 ([M+H]⁺, %100), IR (KBr): γ_{max} (cm⁻¹): 3080 (CH, aromatik), 2953-2851 (CH, alifatik), 2238 (C≡N), 1733 (C=O), 1295 (C-O ester), 1190-1115 (C-O-C). C₁₅H₁₃N₂O₄Cl Analiz %: C 56.63, H 4.46, N 8.69, teorik %: C 56.17, H 4.09, N 8.73.

1-Hekziltiyo-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (3)

2 (6.2mmol, 2g) bileşiği 13 ml kuru DMF'te, 47°C'de ve N₂ atmosferinde çözülür ve hekzantiyol (6.2 mmol, 0.87 ml) ilave edilir. 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (10.54 mmol, 1.46g) 2 saat boyunca, porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı 47°C'de, 48 saat, N₂ atmosferinde karıştırılır. Sonra karışım 400 cm³ buzlu suya dökülür. Elde edilen krem renkli çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Hezanda kristallendirilir ve vakum etüvünde kurutularak istenilen ürün elde edilir. Verim: 2 g (%80.14); Erime noktası: 58°C. Elde edilen bileşik CHCl₃, CH₂Cl₂, etanol ve asetonda çözünmektedir. ¹H NMR (CDCl₃, δ, 250MHz): 7.83 (s, H, aromatik H), 7.57 (s, H, aromatik H), 5.17 (s, H, CH), 4.33-4.15 (q, 4H, CH₂), 3.02-2.97 (t, 2H, S-CH₂), 1.75-1.38 (m, 2H, S-CH₂-CH₂), 1.31-1.24 (m, 6H, S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.04-0.85 (m, 3H, S-

CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); IR (KBr), γ_{\max} (cm⁻¹): 3080 (CH, aromatik), 2953-2851 (CH, alifatik), 2238 (CN), 1727 (C=O), 1295 (C-O ester), 1190-1115 (C-O-C). C₂₀H₂₄N₂O₄S. Analiz %: C 61.52, H 6.15, N 6.97, teorik %: C 61.83, H 6.23, N 7.2

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatokobalt (II) (4)

2 (0.31mmol, 100mg) bileşiği ve CoCl₂ (0.078 mmol, 0.010 g) kuru kuruya bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 110 °C'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 160 °C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 10 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkli madde kolon kromatografisi ile (Silika jel, CCl₄/THF 1:1) saflaştırılarak sonuç ürün elde edilir. Verim: 39 mg (%37.2). MS(m/z): 1342 (M⁺,10%); IR(KBr): γ_{\max} (cm⁻¹): 1753 (C=O), 1295 (CO, ester); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 669 (8.46), 331 (6.35). C₆₀H₅₂N₈O₁₆Cl₄Co. Analiz %: C 53.89, H 4.39, N 7.91, teorik %: C 53.70, H 3.90, N 8.35.

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatobakır (II) (5)

2 (0.31mmol, 100mg) bileşiği ve CuCl₂ (0.078 mmol, 0.01050 g) kuru kuruya bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 110°C'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 160°C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 22 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkli karışım metanolla yıkanır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir (Silika jel, THF:CHCl₃=10:1) Verim: 60mg (%57). IR (KBr): γ_{\max} (cm⁻¹): 1753 (C=O), 1295 (C-O, ester); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 679 (8.88), 632 (7.04), 343 (8.46). C₆₀H₅₂N₈O₁₆Cl₄Cu. Analiz %: C 53.76, H 4.05, N 8.10, teorik %: C 53.52, H 3.89, N 8.32.

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetra kloroftalosiyanimatopaladyum (II) (6)

2 (0.31 mmol, 100mg) bileşiği ve PdCl₂ (0.103 mmol, 0.0183 g) kuru kuruya bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 110°C'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 170°C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir Elde edilen koyu mavi karışım metanolla yıkanır ve kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir (Silikajel, CHCl₃:CH₃OH

=50:1). Verim: 15 mg (%13.8). ¹H NMR (CDCl₃, δ , 250MHz): 8.85-7.84 (br, Ar-H), 5.21 (s, CH), 4.29-4.24 (q, CH₂), 1.32-1.23 (t, CH₃); MS:(m/z) 1390.6 (M⁺,10%); IR (KBr): γ_{\max} (cm⁻¹): 1753 (C=O), 1295 (CO, ester); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 662 (9.17), 335 (2.49). C₆₀H₅₂N₈O₁₆Cl₄Pd. Analiz %: C 52.05, H 3.62, N 8.25, teorik %: C 51.87, H 3.77, N 8.06.

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetra heksiltiyoftalosiyanimatokobalt (II) (7)

3 (0.298 mmol, 120 mg) bileşiği ve CoCl₂ (0.085 mmol, 0.0115 g) kuru kuruya bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 110°C'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 165°C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 10 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen mavimsi yeşil madde hegzanla kaynatılarak ortamda kalan ligand uzaklaştırılır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir (Silika-jel, CHCl₃:THF= 100:2). Verim: 40 mg (% 28). IR(KBr): γ_{\max} (cm⁻¹): 2978-2876 (CH alifatik), 1727 (C=O), 1295 (C-O, ester), 1165-1114 (C-O-C); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 686 (11.86), 319 (7.34). MALDI teorik (analiz) m/e: 1523.84 (1523.5) [M+H-2(CO₂C₂H₅) % 100]. C₈₄H₁₀₄N₈O₁₆S₄Co. Analiz %: C 60.25, H6.42, N6.53, teorik %: C 60.45, H 6.28, N 6.71.

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetraheksiltiyoftalosiyanimatobakır (II) (8)

3 (0.298 mmol, 120 mg) bileşiği ve CuCl₂ (0.085 mmol, 0.0114 g) kuru kuruya bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 110°C'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 190°C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 8 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir Elde edilen koyu yeşil madde hegzanla kaynatılarak ortamda kalan ligand uzaklaştırılır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir (Silika jel, CHCl₃:THF= 100:2). Verim: 24 mg (%16.8). IR (KBr): γ_{\max} (cm⁻¹): 2978-2876 (CH alifatik), 1727(C=O), 1295 (C-O, ester) 1167-1115 (C-O-C); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 698 (13.79), 344 (4.56). MALDI teorik (analiz) m/e:1529.47 (1529.5) [M+H-2(CO₂C₂H₅) %100]. C₈₄H₁₀₄N₈O₁₆S₄Cu. Analiz %: C 60.45, H 6.11, N 6.87, teorik %: C 60.28, H 6.26, N 6.69.

2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyoftalosiyaninato çinko (II) (9)

3 (0.298 mmol, 120 mg) bileşiği ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0.085 mmol, 0.0154 g) kuru kuruya bir tüp içeri-sinde, N_2 atmosferinde önce $110^\circ C$ 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık $170^\circ C$ 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu yeşil madde hegzanla kaynatılarak ortamda kalan ligand uzaklaştırılır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir (Silika jel, $CHCl_3:THF=100:2$). Verim: 6 mg (% 4.2). 1H NMR ($CDCl_3$, δ , 250 MHz): 8.05-7.52 (br, Ar-H), 5.28 (s, CH), 4.41-4.06 (q, CH_2), 3.05-2.91 (t, S- CH_2) 1.80-0.87 (m, CH_2 ve CH_3); IR (KBr): γ_{max} (cm^{-1}): 2978-2876 (CH alifatik), 1727 (C=O), 1295 (C-O, ester) 1165-1114 (C-O-C); UV-VIS ($CHCl_3$): λ/nm ($10^{-4} \epsilon/l mol^{-1} cm^{-1}$) 699 (10.29), 363 (7.22). $C_{84}H_{104}N_8O_{16}S_4Zn$. Analiz %: C 60.46, H 6.41, N 6.50, teorik %: C 60.22, H 6.26, N 6.69

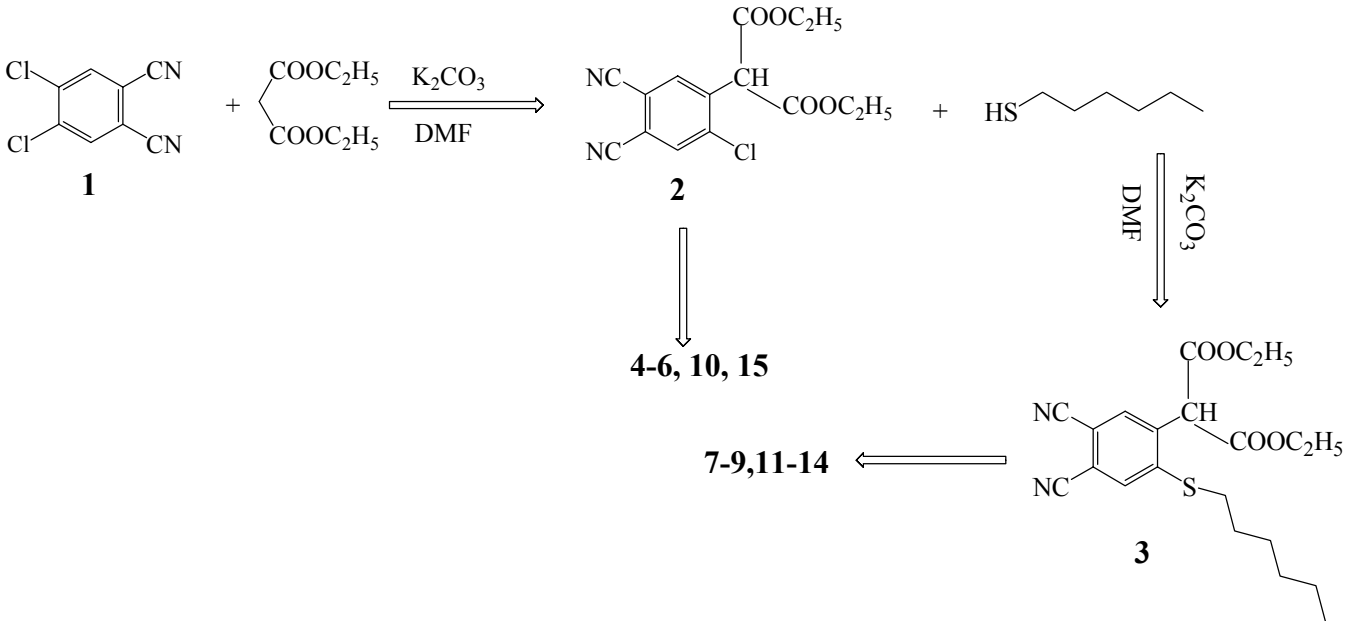
2,9,16,23-Tetra(diheksoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanin (10)

2 (100mg, 0.31 mmol) bileşiği ve 25 μl DBU n-hekzanolde (1 ml), $150^\circ C$ 'de, 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen karışımın çözücüsü uçurulur ve sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO_2 ,

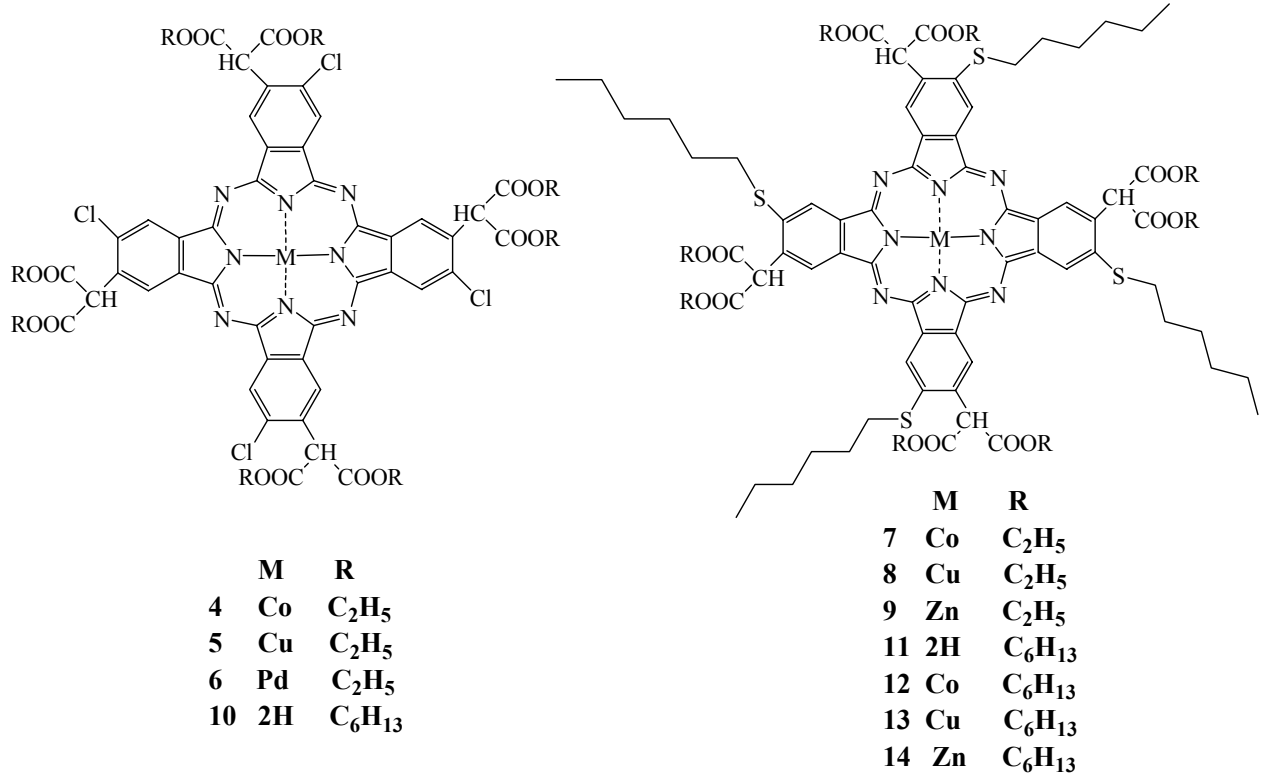
$CHCl_3:Me-OH$ 100:1). Elde edilen mavi renkli saf ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çözünmektedir. Verim: 20 mg (%14.8) 1H NMR ($CDCl_3$, δ , 250 MHz): 7.53-7.33 (br, Ar-H), 4.37 (s, CH), 0.86-1.82 (m, CH_2 ve CH_3), -7.68 (br NH); IR (KBr): γ_{max} (cm^{-1}): 3280 (N-H), 2978-2876 (CH, alifatik), 1753 (C=O), 1295 (C-O ester); UV-VIS ($CHCl_3$): λ/nm ($10^{-4} \epsilon/l mol^{-1} cm^{-1}$) 700 (10.6), 663 (10.9), 632 (9.86), 340 (12.4) $C_{92}H_{118}N_8O_{16}Cl_4$. Analiz %: C 63.48, H 6.73, N 6.64, teorik %: C 63.73, H 6.86, N 6.46.

2,9,16,23-Tetra(diheksoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyoftalosiyanin (11)

3 (100mg, 0.25 mmol) bileşiği ve 25 μl DBU n-hekzanolde (1 ml), $150^\circ C$ 'de, 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen karışımın çözücüsü uçurulur ve sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO_2 , $CHCl_3:Me-OH$ 200:1). Elde edilen yeşil renkli saf ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çözünmektedir. Verim: 36 mg (%28). $C_{116}H_{170}N_8O_{16}S_4$. 1H NMR ($CDCl_3$, δ , 250 MHz): 9.37-8.45 (br, Ar-H), 4.41-4.25 (m, CH ve CH_2), 3.76-3.48 (m, S- CH_2), 2.16-0.78 (m, CH_2 and CH_3), -3.35 (br, NH); IR(KBr): γ_{max} (cm^{-1}): 3280 (N-H), 2978-2876 (CH alifatik), 1733 (C=O), 1295 (C-O, ester) 1191-1114 (C-O-C);



Şekil 1. Ftalonitrillerin, metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi



Şekil 2. 4-14 no'lu ftalosiyenin bileşikleri

UV-VIS (CHCl₃): λ /nm (10^{-4} ϵ , L. mol⁻¹. cm⁻¹) 718 (14.12), 684 (12.20), 348 (5.73). C₁₁₆H₁₇₀N₈O₁₆S₄. Analiz%: C 67.37, H 8.16, N 5.62, teorik %: C 67.60, H 8.31, N 5.44

2,9,16,23-Tetra(diheksoksimalonil)-3,10,17,24-tetraheksiltiyoftalosiyaninatobakır (II) (13)

3 (100 mg, 0.25 mmol) bileşiği ve 25 μ l DBU n-hekzanolde (1 ml), 150 °C'de, 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen karışımın çözücüsü uçurulur ve sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO₂, CHCl₃: THF 100: 2). Verim: 17 mg (%12.9). IR (KBr): γ_{max} (cm⁻¹): 2978-2876 (CH alifatik), 1733 (C=O), 1295 (C-O, ester) 1191-1114 (C-O-C); UV-VIS (CHCl₃): λ /nm (10^{-4} ϵ /l mol⁻¹ cm⁻¹) 698 (13.38), 345 (4.26). FAB-MASS karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen karışımın çözücüsü uçurulur ve sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO₂, CHCl₃:THF 100:2). Verim: 18 mg (%13.7). % IR (KBr): γ_{max} (cm⁻¹): 2978-2876 (CH alifatik).

2,9,16,23-Tetra(diheksoksimalonil)-3,10,17,24-tetraheksiltiyoftalosiyaninatokobalt (II) (12)

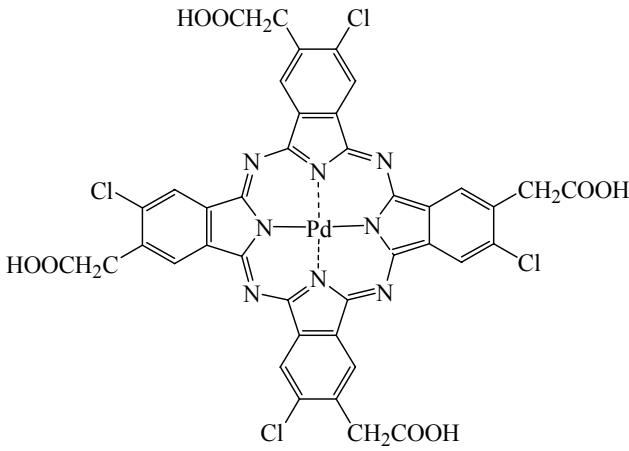
3 (100 mg, 0.25 mmol) bileşiği ve 25 μ l DBU n-hekzanolde (1 ml), 150 °C'de, 24 saat boyunca 1733 (C=O), 1295 (C-O, ester) 1191-1114 (C-O-C); UV-VIS (CHCl₃): λ /nm (10^{-4} ϵ , L. mol⁻¹ cm⁻¹) 687 (10.62), 317 (7.12). FAB-MASS analiz (teorik) m/e: 1604.15 (1604.7) [M+3H-4(CO₂C₆H₁₃) % 100]. C₁₁₆H₁₆₈N₈O₁₆S₄Co. Analiz %: C 66.03, H 8.12, N 5.09, teorik %: C 65.78, H 7.99, N 5.29

analiz (teorik) m/e: 1608.76 (1608.7) [M+3H-4(CO₂C₆H₁₃) % 49]. C₁₁₆H₁₆₈N₈O₁₆S₄Cu. Analiz %: C 65.83, H 7.82, N 5.47, teorik %: C 65.64, H 7.98, N 5.28

2,9,16,23-Tetra(diheksoksimalonil)-3,10,17,24-tetraheksiltiyoftalosiyaninatoçinko (II) (14)

3 (100 mg, 0.25 mmol) bileşiği ve 25 μ l DBU n-hekzanolde (1 ml), 150 °C'de, 24 saat boyunca

karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen karışımın çözücüsü uçurulur ve sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO₂, CHCl₃: THF 100: 2). Verim: 19 mg (%14.5). ¹H NMR (CDCl₃, δ, 250 MHz): 8.89-7.30 (br, Ar-H), 4.26-4.01 (m, CH ve CH₂), 3.84-3.39 (m, S-CH₂), 2.91-0.87 (m, CH₂ ve CH₃); IR(KBr): γ_{max} (cm⁻¹): 2978-2876(CH alifatik), 1733 (C=O), 1295 (C-O, ester) 1191-1114 (C-O-C); UV-VIS (CHCl₃): λ/nm (10⁻⁴ ε /l mol⁻¹ cm⁻¹) 695 (12.51), 358 (3.39). C₁₁₆H₁₆₈N₈O₁₆S₄Zn. Analiz %: C 65.76, H 8.11, N 5.07, teorik %: C 65.59, H 7.97, N 5.27



15

Şekil 3. 15 No.lu ftalosiyanın bileşiği

2,9,16,23-Tetra(karboksümetil)-3,10,17,24-tetra kloroftalosianinatopaldyüm (II) (15)

10 ml'lik tek boyunlu bir balona azot atmosferde 5 ml kuru etanol ve (30.5 mg, 1.32 mmol) metalik sodyum konulur. Sodyum parça-cıkları tamamen çözüldükten sonra 6 No.lu madde (40 mg, 0.028 mmol) bu karışıma ilave edilir. Mavi renkli karışım oda sıcaklığında 7 gün boyunca karıştırılır. Daha sonra elde edilen karışımın evaporatörde çözücüsü uçurulur ve oluşan katı madde suda çözülür. Eser miktardaki çözünmeyen parçacıkları uzaklaştırmak için süzme işlemi yapıldır. Suda çözünmüş halde olan bu madde 0.1 M HCl ile asitlendirilerek istenilen ürünün çökmesi sağlanır. Bu çökelti santrifüje edilerek alınır ve suyla yıkanır. Ardından vakum etüvünde kurutularak istenilen ürün elde edilir. Verim: 15 mg (%53) IR (KBr): γ_{max} (cm⁻¹): 3438. UV-VIS (DMSO): λ/nm (10⁻⁴ ε/l mol⁻¹

cm⁻¹) 660 (2.47), 603 (5.32), 335 (3.77). C₄₀H₂₀N₈O₈Cl₄Pd. Analiz %: C, 49.04; H, 2.25; N, 10.96, teorik %: C 48.58; H, 2.04; N, 11.33.

Sonuçlar ve tartışma

4-nitro ftalonitrilin dietilmalonat ile yer değiştirme reaksiyonunda olduğu gibi (Kahl ve Li, 1996; Koçak vd., 2000; Şener vd., 2003; Roze vd., 1992), biz bu çalışmada iki ester grubu arasında bulunan CH₂ grubunun asidik özelliğinden faydalanarak 4, 5-dikloroftalonitrildeki klor grupları ile yer değiştirmesini sağladık. En iyi sonuçlar çözücü olarak DMF kullanıldığında ve 50°C'de elde edilmiştir. 1/dietil malonat oranı 1:5 olarak seçildiğinde bile sadece bir klor grubu dietil malonat ile yer değiştirebilmiş ve 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbo-toksümetil) benzen (2) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin uzatılması ve sıcaklığın değiştirilmesi hiçbir şekilde iki klor grubunun da dietilmalonat ile yer değiştirmesine olanak sağlamamıştır. Sonuç olarak hacimli dietil malonat grubunun sterik engellemesiyle diğer klor grubu dietil malonat ile yer değiştirememiştir. Bu durum daha önce de 1 No.lu bileşiğin 2-(2-pridilettilamino)-benzentiol ile 1-kloro-3,4-disiyano-6-[2-(2-pridilmetilamino) fenilsülfanil]-benzen (Merey ve Bekaroğlu, 1999) bileşiğinin sentezi sırasında da rapor edilmiştir. Ayrıca 1 No.lu bileşiğin klor gruplarının her ikisinin de alkil veya aril merkaptanlarla yer değiştirebildiği de bilinmektedir (Wohrle vd., 1993).

Biz yine bu çalışmada, 2 No.lu bileşikteki diğer klor grubunun reaktivitesini doğrulamak için, bu bileşiğin n-hekzantiyol ile DMF'te ve susuz K₂CO₃ tuzu varlığında reaksiyonunu gerçekleştirdik. Bu reaksiyon sonucu 1-hekzantiyo-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbeto-toksümetil)-benzen (3) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik 3, 4 pozisyonlarında alkil sülfanil ve dietil malonil gruplarını birlikte ihtiva eden bileşiktir. Böylece 2 No.lu bileşiğin sentezi sırasındaki klor grubunun reaktivitesinin sebebinin büyük ihtimalle sterik engellemeden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

2 ve 3 No.lu ftalonitril türevlerinin metalli ftalosiyaninlerine dönüştürülmesi (4-9), susuz metal

tuzlarının varlığında (CoCl_2 , CuCl_2 , PdCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve azot atmosferinde kapalı bir tüpte gerçekleştirilmiştir. **2** ve **3** No.lu bileşiklerin yüksek kaynama noktalı alkoller varlığındaki reaksiyonları istenen metal ftalosiyanın bileşikleri yerine farklı ürünlere yol açmıştır. Bunun sebebi yüksek kaynama noktalı alkoller (pentanol, hekzanol, etilenglikol) varlığında transesterifikasyon gibi yan reaksiyonların birlikte gerçekleşmesidir (Koçak vd., 2000; Şener vd., 2003; Roze vd., 1992). Ftalosiyanınler (**4-14**) kloroform-THF, kloroform-Me-OH veya kloroform gibi çözücü karışımlarının ve silikajelin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmışlardır. **2** ve **3** No.lu bileşiklerin 4 ve 5 konumlarında iki farklı sübstitüentin bulunmasından dolayı elde edilen ftalosiyanınler doğal olarak pozisyon izomerlerinin bir karışımı şeklinde bulunmaktadır.

2 No.lu bileşiğin hekzanolde, DBU varlığındaki reaksiyonu sonucu transesterifikasyon gerçekleşmiş ve **10** No.lu metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir. Ayrıca **3** No.lu bileşiğin yine hekzanolde ve DBU varlığındaki transesterifikasyon reaksiyonuyla da metali ve metalsiz ftalosiyanınleri **11-14** elde edilmiştir. DBU'nun bazikliği transesterifikasyon için yeterli olmuş ve böylece **2** ve **3** No.lu bileşiklerdeki etil grupları ftalosiyanınlerin oluşumu sırasında hekzanoldeki heksil grupları ile yer değiştirmiştir.

4-14 No.lu ftalosiyanın bileşiklerinin yaygın organik çözücülerde (THF, CHCl_3 , etanol v.s.) iyi bir şekilde çözümlerine ek olarak, periferik pozisyonlardaki ester gruplarının hidrolizi ile (Kahl ve Li, 1996), sulu fazda da çözünürlük sağlanmıştır. Bütün bu ftalosiyanınler içinde (**4-14**), palladyum ftalosiyanın türevi **6** bazik ortamda hidroliz edilmiştir. Kısmen dekarboksilasyona uğrayan **15** No.lu ürün sulu fazda pH arttıkça daha iyi bir çözünürlüğe sahip olur.

Elde edilen bileşikler FAB-MASS, MALDI, elementel analiz, IR, UV-VIS ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleriyle analiz edilmişlerdir. **2** ve **3** No.lu bileşiklerin IR spektrumları arasındaki fark açıkça görülmektedir. 2900 cm^{-1} civarında alifatik CH grupları için görülen absorpsiyon pikinin **3**

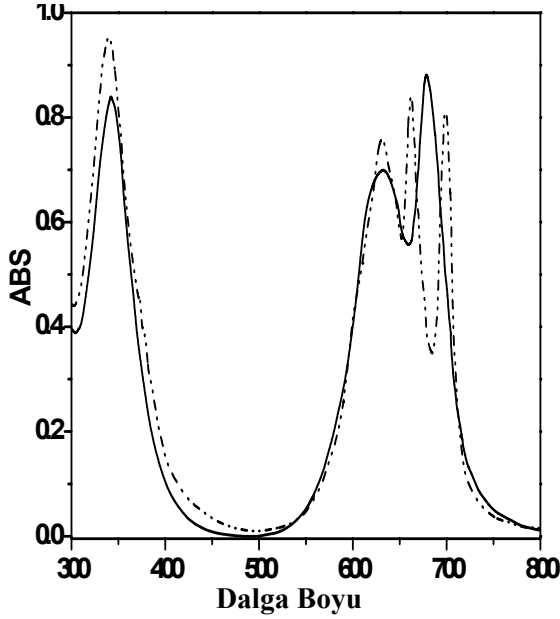
No.lu bileşik durumunda **2** No.lu bileşiğe göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Dinitril bileşiklerinin siklotetramerizasyonu 2238 cm^{-1} 'deki keskin CN pikinin kaybolmasıyla doğrulanmaktadır. Metalsiz ftalosiyanınlerin (**10**, **11**) merkezdeki NH grupları da 3280 cm^{-1} 'de absorpsiyon piki vermektedir.

Ftalonitrillerin (**2**, **3**) ve ftalosiyanınlerin (**4-15**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları da önerilen yapılarla uyum içindedir. **2** No.lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu **6** No.lu bileşiğinki ile karşılaştırıldığında, **6** No.lu bileşiğin spektrumu **2** No.lu bileşiğe göre daha geniş pikler vermektedir.

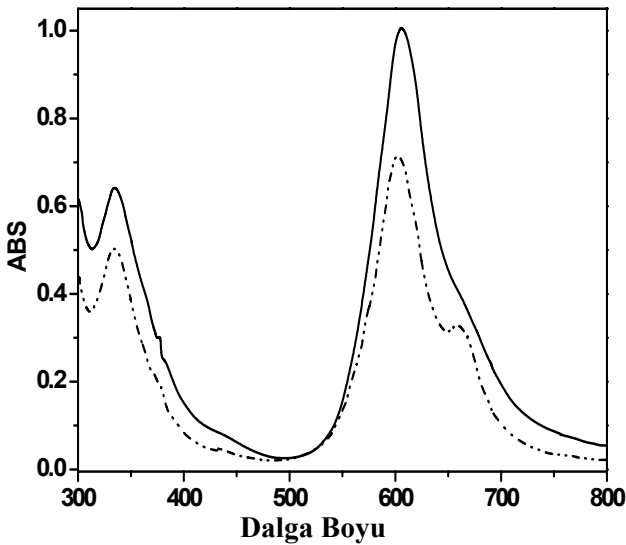
Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır ve gerçekten bu reaksiyondan elde edilen ürün birbirinden ufak farklılıklar gösteren kimyasal kaymalara sahip olan 4 farklı pozisyonel izomerin bir karışımıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahiptirler. Bu sonuçlar bize pik genişlemesinin sebebinin izomerik karışımların varlığı olduğunu gösterir.

Tetrapirel sistemleri için en uygun veriler çözeltilerdeki elektronik spektrumları ile verilmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin (**4-6**, **10**) Q bandları genellikle karşılaşılanlardan oldukça farklıdır. Hacimli sübstitüentlere sahip ftalosiyanınlerden beklenen, monomerik ünitelerin varlığını gösteren tek pik burada görülmemektedir. Bakır (II) (**5**) ve metalsiz ftalosiyanınlere (**10**) ait iki tipik spektrum Şekil 4'te görülmektedir. Burada 632 nm 'deki şiddetli pik her iki durumda da agregasyonun varlığını gösterir. **5** No.lu bileşik için 679 nm 'deki tek pik veya **10** No.lu bileşik için 663 ve 700 nm 'deki yarılmış pik monomerlerin varlığını gösterir. Be-zer spektral veriler karboksilik asit türevleri içeren ftalosiyanınler için de literatürde bulunmaktadır (Kobayashi ve Nishiyama, 1985, Nevin vd., 1986). Karboksilik asit sübstitüentleri içeren suda çözünür ftalosiyanın bileşiği **15**, DMSO'da monomerler için olan 660 nm 'deki zayıf absorpsiyon pikine göre 603 nm 'de daha yoğun bir agregasyon pikine sahiptir (Şekil 5). Bu bileşiğin sudaki spektrumu 603 nm 'de sadece dimerik veya agregat olmuş türleri içeren tek

şiddetli bir absorpsiyona sahiptir. Bir başka çalışmada süksinik asid içeren bir ftalosiyanın türevinde, Q bandı absorpsiyonunun pH'ı 11'e değişmesine karşı çok hassas olduğu gösterilmiştir. Ancak burada, pH'ın 7'den 12'ye değişmesiyle, her bir benzo ünitesinde bir klor ve bir CH₂COOH grubu içeren ftalosiyanın spektrumunda farkedilebilecek derecede bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4. 5 (düz çizgi) ve 10 (noktalı çizgi) No.lu bileşiklerin UV-VIS spektrumlarının değişimi



Şekil 5. 15 No.lu bileşiğin sudaki (düz çizgi) ve DMSO'daki (noktalı çizgi) UV-VIS spektrumlarının değişimi

Sonuç olarak biz bu çalışmada asidik -CH içeren bileşiklerin, 4,5-dikloroftalonitril ile reaksiyonunu ispatladık ve bu reaksiyonun ftalosiyanın özelliklerini değiştirme ve kontrol etmede etkin bir yol olan ftalonitril başlangıç maddelerinin sentezinde etkili bir şekilde kullanılabilirliğini gösterdik.

Semboller

DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
THF	: Tetrahidrofur
IR	: İnfra-red
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür
FAB-MASS	: Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi

Kaynaklar

- Bekaroğlu, Ö., (2000). Synthesis of phthalocyanines and related compounds, *Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines*, **4**, 465-473.
- Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J. M., Torres, T., Wohrle, D., (2001). Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties *Monatshefte Fur Chemie*, **132**, 3-11
- Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö. (1996). Synthesis and properties of new phthalocyanines with tertiary or quaternarized aminoethylsulfanyl substituents, *Journal Of Coordination Chemistry*, **38**, 287-293.
- George, R. D., Snow, A. W., (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **32**, 495-498
- Gök, Y., Kantekin, H., Değirmencioglu, I., (2003). Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines substituted with tetrathiadiazamacrobicyclic moieties, *Supramolecular Chemistry*, **15**, 335-343.
- Gürek, A. G., Bekaroğlu, Ö., (1996). Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy, *Inorganic Chemistry*, **35**, 3878-3880.
- Gürek, A. G., Bekaroğlu, Ö., (1994). Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to 4 13-membered tetrathia macrocycles, *Helvetica Chimica Acta*, **77**, 1616-1622.

- Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, **4**, 497-500.
- Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M. B., Bekaroğlu, Ö., (1994). Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions, *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, **9**, 1419-1423.
- Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M. B., Bekaroğlu, Ö., (2001). Synthesis and complexation of a novel soluble vic-dioxime ligand, *Monatshefte Fur Chemie*, **132**, 967-972.
- Kahl, S. B., Li, J., (1996). Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy, *Inorganic Chemistry*, **35**, 3878-3880.
- Kobayashi, N., Nishiyama, Y., (1985). Catalytic electroreduction of molecular-oxygen using iron or cobalt 4,4',4''-tetracarboxyphthalocyanine, *Journal Of Physical Chemistry*, **89**, 1167-1170.
- Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. I., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (2000). Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes And Pigments*, **45**, 9-14.
- Merey, Ş., Bekaroğlu, Ö., (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four tridentate NNS substituents and four chloro groups, *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, **24**, 4503-4510.
- Nevin, W. A., Liu, W., Melnik, M., Lever, A. B. P., (1986). Spectroelectrochemistry of cobalt and iron tetrasulfonated phthalocyanines, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, **213**, 217-234.
- Roze, M. P., Berzinsh, E. L., Neiland, O. Y., (1992). Synthesis of 3,4-dicyanomalonate esters and preparation of soluble phthalocyanines based on them, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **28**, 827-830.
- Stillman, M. J. ve Nyokong, T. (1989). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1. Leznoff C. C., A. B. P. (Eds). V. C. H.: New York,; 133-291.
- Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B., (2003). Synthesis of tetra(tricarboxy)-and tetra(dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **7**, 617-622.
- Wohrle, D., (2001). Phthalocyanines in macromolecular phases-Methods of synthesis and properties of the materials, *Macromolecular Rapid Communications*, **22**, 68-97
- Wohrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10, 16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis-Stuttgart*, **2**, 194-196.
- Yıldız, S. Z., Kantekin, H., Gök, Y., (2001). Synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 24-membered tetra oxatetraaza macrocycles, *Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines*, **5**, 367-375.