

## Yeni porfirazinlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi

**Behice Şebnem SESALAN\*, Ahmet GÜL**

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

### Özet

*Bu çalışmada, porfirazin sentezinde kullanmak amacıyla beş farklı dinitril türeviden elde edilmiştir. Bis(p-nitrobenzil)maleonitril, 6-okso-6,7-dihidro-5H-[1,4]ditiopin-2,3-dikarbonitril ve Bis(2-siyano-etiltiyo) maleonitril optimum şartlarda dahi porfirazin vermemiştir. Ancak 6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b] piran-2,3-dikarbonitril (L1) ve 5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino-2,3-dikarbonitril (L2) ligandlarının magnezyum butanol içerisinde siklotetramerize olmasıyla hedeflenen magnezyum porfirazinler elde edilmiştir. Sentezlenen bu porfirazinler trifloroasetik asit ile reaksiyona sokularak metallsiz hale dönüştürülmüşlerdir. Çinko ve bakırın asetilasetonat kompleksleri, istenen metalli türevleri vermiştir. Tüm yeni bileşikler <sup>1</sup>H NMR, Kütle, IR ve UV-Görünür Bölge spektroskopik yöntemleriyle ve elementel analiz sonuçlarıyla karakterize edilirken, porfirazinlerin elektrokimyasal davranışları CV kullanılarak incelenmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Makrohalka, porfirazin, dönüşümlü voltmetre, elektrokimya

### Synthesis of new porphyrazines and investigation of their properties

#### Abstract

*In this study five dinitrile derivatives were synthesized in order to prepare novel porphyrazines. Bis(p-nitro benzylthio) maleonitrile, 6-oxo-6,7-dihydro-5H-[1,4]dithiopyrroline-2,3-dicarbonitrile and bis(2-cyano-ethylthio) maleonitrile did not yield porphyrazines under different conditions. However, magnesium porphyrazines were obtained by the cyclotetramerization of 6,7,8,8a-tetrahydro-4aH-[1,4]dithiopyrroline-2,3-dicarbonitrile (L1) and 5-ethoxy-5,6-dihydro-[1,4]dithiopyrroline-2,3-dicarbonitrile (L2) ligands (which include cis-cyano groups) in the presence of magnesium butanolate. These porphyrazines were treated with trifluoroacetic acid to demetallize. Due to low solubility of metal-free porphyrazine derivatives, metallization process was unsuccessful with copper and zinc acetates. So acetylacetonate complexes of copper and zinc were prepared. Since these complexes were dissolved in organic solvents, they were refluxed with metal-free porphyrazines in THF to yield zinc and copper derivatives. However, elemental analysis results indicated that additional eight Cu(acac)<sub>2</sub> units are present in the case of both CuPz1 and CuPz2. All novel compounds were characterized by using <sup>1</sup>H NMR, Mass, IR and UV-VIS spectrophotometric methods as well as elemental analysis results. The electrochemical behaviours of all porphyrazines were investigated by Cyclic Voltammetry. While electrochemical behaviour of magnesium, metal-free and zinc derivatives were quite similar, those of copper derivatives showed additional features resulting from coordinated copper acetylacetonates.*

**Keywords:** Macrocycle, porphyrazine, cyclic voltametry, electrochemistry.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: B. Şebnem SESALAN. sungurs@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 03.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "Hacimli gruplar içeren tetrapiroller" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 12.09.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 30.01.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Son yıllarda ftalosiyanimlere alternatif olarak düşünülen porfirazinler üzerinde oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile farklı özellikler kazandırılan bu tetrapireol sınıfı çok geniş kapsamlı araştırma konuları arasındadır. Porfirazin sentezinde öncelikle bir dinitril bileşiği elde edilip, bunun magnezyum alkolat içinde siklotetramerize olması beklenir. Bu başlangıç maddelerinin kolay, verimi yüksek, alkolat şartlarına dayanabilen ve kolay türevlendirilebilir olması gerekir. Maleonitril türevleri porfirazin sentezlerinde en çok kullanılan başlangıç maddeleridir (Kobayashi, 2000). Bu doymamış 1,2-dinitril türevlerine farklı grupların ilavesiyle elde edilen çıkış bileşikleriyle porfirazinlerin periferik konumlarda değişik fonksiyonlar kazanması sağlanabilir. Porfirazinlere kıyasla ftalosiyanimlerin sentezindeki en büyük avantaj başlangıç maddesinin sentezindeki kolaylıktır. Örneğin ftalonitrilin türevlendirilmesi maleonitrile göre daha kolaydır (Ricciardi vd., 1996). Maleonitril türevlerinin elde edilmesi için sentetik metotların geliştirilmesine rağmen, (örn. Alkinlerin alkil ve/veya aril süstitüe doymamış 1,2-dinitrillere dönüştürülmesi (Fitzgerald vd., 1992), arilmetil siyanürlerin I<sub>2</sub> ile dimerizasyonu (Anderson vd., 1999), gibi ürünler genellikle cis ve trans izomerlerinin bir karışımı olmaktadır ve cis izomerin karışımdan izole edilmesi zordur.

Porfirazin çalışmalarındaki artışın sebebi, Schramm ve Hoffman (1980) tarafından sentezlenen ditiyomaleonitrilin disodyum tuzundan dialkiltiyomaleonitrilin elde edilmesidir. Çözünürlüğe ilave olarak periferik konumdaki elektron donör tiyoeter gruplarının bulunması görünür bölge spektrumunda makrohalkadaki elektron yoğunluğunu ftalosiyanimlerle kıyaslanacak ölçüde arttırır.

Ftalosiyanimlerdeki pirol halkalarıyla kaynaşan benzen halkalarının porfirazinlerde hetero halkalarla yer değiştirdiği düşünülerek yeni tetrapireolik makrohalkalar sentezlenmiştir (Donzello vd., 1999). Sırasıyla tiyadiazol ve selenodiazol adı verilen 5-üyeliler S ve Se içeren hetero halkalar, bu elektronca zengin ve yumuşak donörlerin

makrohalkanın elektronik yapısı üzerindeki etkisini incelemek için pirol halkalarıyla kaynaştırılmışlardır (Morkved vd., 1995; Angeloni vd., 2000; Stuzhin vd., 1998). 5-pozisyonunda O ve S içeren 7-üyeliler heterohalkalı porfirazinler sentezlenmişlerdir (Pullen vd., 1999).

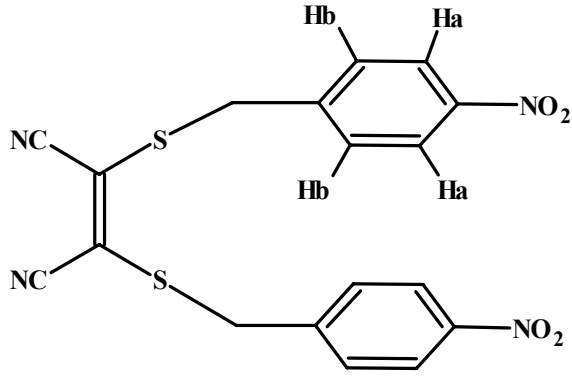
Bu çalışmada bazı dinitril türevleri sentezlenmiş; bazılarında porfirazin elde edilirken bazılardan sonuçlar ve tartışma bölümünde belirtilen sebeplerden dolayı porfirazin elde etmesi mümkün olmamıştır. **L1** ve **L2** ligandlarının magnezyum butanolat varlığında siklotetramerize olmasıyla iki farklı porfirazin elde edilmiştir. Sözü edilen yapılar IR, <sup>1</sup>H NMR ve Kütle spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Maddelerin elektrokimyasal davranışları ise CV ile incelenmiştir.

## Deneysel kısım

IR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrofotometresinde KBr pellet kullanılarak kaydedilmiş, elektronik spektrumlar için Unicam UV-Görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yapılmıştır. <sup>1</sup>H NMR spektrumları Bruker 250 MHz spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları için VG Zab-Spec spektrometresi kullanılmıştır.

### Bis(p-nitrobenziltiy) maleonitril sentezi (1)

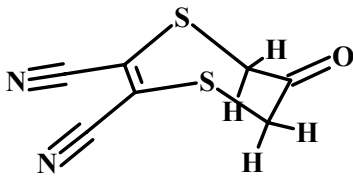
1.86g (10 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 4.32 g (20 mmol) p-nitro benzilbromür 50 ml metanolde dıştan buzla soğutularak 5 saat karıştırılır. Karışım daha sonra süzülür. Çökelti 25 ml kloroformda çözülür ve çözünmeyen kısımları uzaklaştırmak için tekrar süzme işlemi yapılır. Süzüntü 15 dakika kaynatılır. **1** ürünü oda sıcaklığında bekletmek suretiyle, kristallenir. Verim: 3.4g (83%). C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> için hesaplanan: C, 52.43; H, 2.91; N, 13.59 %. Bulunan: C, 52.28; H, 3.05; N, 13.42%. IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3190, 3063, 3000 (ArH), 2937 (SCH<sub>2</sub>), 2250 (C≡N), 1586 (C=C), 1523, 1313 (NO<sub>2</sub>), 1250, 1187, 1125, 1084, 670. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ppm: 8.19 (4H, s, Ha), 7.61 (4H, s, Hb), 4.58 (4H, s, Hc) (Şekil 1).



Şekil 1. Bis(p-nitrobenziltiyo)maleonitril

### 6-okso-6,7-dihidro-5H-[1,4]ditiopin-2,3-dikarbonitril sentezi (2)

0.635 g (50 mmol) dikloroaseton ve 0.930 g (50 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu 130 ml metanol içerisinde azot ortamında 7 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Süzme işleminden sonra çökelti 30 ml kloroformda çözülür ve çözünmeyen safsızlıklar süzme işlemiyle ayrılır. Kloroform kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kahverengi yağmsı madde 1 ml asetonda çözülür ve soğuk etere damlatılır. 5 dakikalık karıştırma sonra karışım süzülür ve çökelti eterle yıkanır, vakumda kurutulur. E.n. 100°C (dec). Verim: 0.380 g (38.77%)  $C_7H_4N_2OS_2$  için hesaplanan: C, 42.86; H, 2.04; N, 14.28 %; Bulunan: C, 42.75; H, 2.13; N, 14.35 %. IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2937, 2225 ( $C\equiv N$ ), 1626 ( $C=O$ ), 1563, 1437, 1370.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) ppm: 4.28 (4H, s,  $CH_2$ ) (Şekil 2).

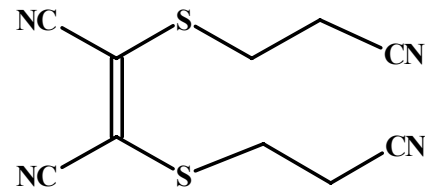


Şekil 2. 6-okso-6,7-dihidro-5H-[1,4]ditiopin-2,3-dikarbonitril

### Bis(2-siyano-etiltiyo)maleonitril sentezi (3)

0.372 g (20 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu ve 0.36 ml (40 mmol) 3-bromopropiyo nitril 25 ml asetonitrilde azot ortamında 7.5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon so-

nunda karışım süzülür. Süzüntü alınır. Çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra elde edilen kuru ürün 25 ml metanol ile oda sıcaklığında karıştırılır ve tekrar süzülür. Süzüntü 1 gece buzdolabında bekletilir. Daha sonra çökelti oda sıcaklığına getirilerek süzülür. Elde edilen çökelti eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. E.n. 90°C (dec). Verim: 0.254g (51.20%).  $C_{10}H_8N_4S_2$  (248) için hesaplanan: C, 48.39; H, 3.23; N, 22.58 %; Bulunan: C, 48.55; H, 2.94; N, 22.85. IR (KBr) $cm^{-1}$ : 2913, 2879 ( $CH_2$ ), 2229 ( $C\equiv N$ ), 2208 ( $CH_2-C\equiv N$ ), 1500, 1437, 1374, 1250, 1184, 1124, 687  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ) ppm: 3.46 (4H,t,  $CH_2-CN$ ), 3.00 (4H, t,  $SCH_2$ ) (Şekil 3).



Şekil 3. Bis(2-siyano-etiltiyo)maleonitril

### 6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b]piran-2,3-dikarbonitril sentezi (L1)

3.68 ml (0.0405 mol) dihidropiran, 8.85 g (0.027 mol)  $K_3Fe(CN)_6$  40 ml distile su ve 5 ml dioksan ile dışardan buzla soğutulularak karıştırılırken, 40 ml distile suda çözülmüş 2.5 g (0.0134 mol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu 40 dakika içinde karışıma ilave edilir. Reaksiyon karışımı eterle ekstrakte edilir. Eter fazı susuz sodyum sülfatla kurutulur ve eter kuruluğa kadar buharlaştırılır. Yağmsı madde 1 ml asetonda çözülür ve soğuk hegzana damlatılır. 15 dakikalık karıştırma sonra karışım süzülür ve çökelti eterle yıkanır, vakumda kurutulur. E.n: 105°C Verim 1.13g, % 37.5.  $C_9H_8N_2OS_2$  için hesaplanan : C, 48.21; H, 3.57 ; N, 12.50 %. Bulunan: C, 47.95; H, 3.87; N, 12.32. IR (KBr),  $v(cm^{-1})$ : 2978, 2902, 2876, 2238, 2212,1523, 1446, 1344, 1165, 1140, 1063, 1038, 910, 834, 706, 553, 502, 476.  $^1H$  NMR (d-kloroform): 5.76 (s, 1H, Ha); 4.06 (m, 1H , Hb); 3.73 (t, H, He);3.49 (t, 1H ,Hf), 2.04 (m, 2H, Hc); 1.92 (m, 2H, Hd).

**Tetrakis-[(6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b]pirano)]porfirazinato magnezyum sentezi (MgPz1)**

6 mg (0.25 mmol) magnezyum talaşı 1-2 I<sub>2</sub> kristali varlığında 5 ml BuOH içerisinde kaynatılarak magnezyum butanolat oluşturulur ve daha sonra 100 mg (0.446 mmol) **L1**, karışıma ilave edilir. N<sub>2</sub> altında gerçekleşen 8 saatlik reaksiyon sonunda koyu mavi bir süspansiyon elde edilir. Karışım süzülür. Çökelti 50 ml THF ile 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır, süzülür. Süzüntü alınır. Çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Elde edilen katı madde önce metanol sonra hegzanla yıkanıp vakumda kurutulur. Sentezlenen **MgPz1** piridin ve DMSO'da çok az çözünmektedir. Verim: 58 mg, 56.48%. C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Mg için hesaplanan: C,46.96; H, 3.48; N, 12.17 %. Bulunan : C,47.22; H,3.55 ; N,11.92. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2953, 2876, 1472, 1319, 1242, 1089, 1063, 1038, 910, 808. <sup>1</sup>H NMR (d<sub>5</sub>-piridin): 6.17 (br s, 1H, Ha); 4.29 (br s, 1H, Hb); 4.02 (br s, 1H, He); 3.82 ( br s, 1H, Hf); 2.21 (br s, 2H, Hc); 1.99 (br s, 2H, Hd). UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 662 (4.48), 522 (3.74), 370 (4.44).

**Tetrakis-[(6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b]pirano)] porfirazin sentezi (H<sub>2</sub>Pz1)**

100 mg (0.446 mmol) **MgPz1**, 5 ml CF<sub>3</sub>COOH ile 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra damla damla buzlu suya ilave edilir. Çökelti süzülerek önce su sonra metanol ve dietil eterle yıkanarak vakumda kurutulur. Elde edilen **H<sub>2</sub>Pz1**, piridin, THF ve DMSO'da çok az çözünmektedir. Verim: 47.5mg, 48.66 %. C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> için hesaplanan: C, 48.11; H, 3.79 ; N, 12.47 %. Bulunan : C, 48.35; H,3.52 ; N,12.65. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3298, 2927, 2876, 1497,1319, 1242, 1063, 1038, 885, 808, 757. UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 702 (3.55), 622 (3.43), 517(3.45), 357(.3.79). Kütle spektrumu (CI), (M)<sup>+</sup> 898.5 .

**Tetrakis-[(6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b]pirano)] porfirazinato çinko sentezi (ZnPz1)**

100 mg (0.11 mmol) **H<sub>2</sub>Pz1**, 131.5 mg (0.5 mmol) Zn(acac)<sub>2</sub> ile 50 ml THF içerisinde geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Süzme

işleminden sonra süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalan madde önce metanol sonra dietil eterle yıkanarak vakumda kurutulur. Elde edilen **ZnPz1** piridinde çok az çözülmemektedir. Verim: 50 mg, 46.72 %. C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn için hesaplanan : C, 44.94; H, 3.32 ; N, 11.65 %. Bulunan: C, 44.72 ; H, 3.48 ; N,11.48. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2953, 2876, 1498, 1319, 1242, 1089,1063, 1038, 987, 910, 805. <sup>1</sup>HNMR (d<sub>5</sub>-piridin): 5.85 (br s, 1H, Ha); 3.95 (br s, 1H, Hb); 3.72 (br s, 1H, He); 3.44 (br s, 1H, Hf); 1.87 (brs, 2H, Hc); 1.65 ( br s, 2H, Hd). UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 662 (4.24) , 528 (3.60), 366 (4.20).

**Tetrakis-[(6,7,8,8a-tetrahidro-4aH-[1,4]ditiino-[2,3-b]piran)] porfirazinato bakır(II) octakis bakır asetil asetonat sentezi (CuPz1)**

100 mg (0.11mmol) **H<sub>2</sub>Pz1**, 314 mg (1.2 mmol) Cu(acac)<sub>2</sub> ile 50 ml THF içerisinde geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Süzme işleminden sonra süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalan madde önce metanol sonra dietil eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Elde edilen **CuPz1** THF ve piridinde çok az çözünür. Verim 43 mg, 12.63 %. C<sub>116</sub>H<sub>144</sub>N<sub>8</sub>O<sub>36</sub>S<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub> için hesaplanan: C,45.61; H, 4.71; N, 3.67; Cu, 18.72 %. Bulunan: C, 45.89, H, 4.31; N; 4.19; Cu, 18.38. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2953, 2876, 2902, 1574, 1523, 1446, 1370,1293, 1089, 1063, 1038, 935, 808. UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 660 (4.05), 517 (3.75) , 353 (4.16).

**5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino-2,3-dikarbonitril sentezi (L2):**

2.5 g (0.0135 mol) ditiomaleonitril disodyum tuzu, 3.86 ml (0.0405 mol) etil vinil eterle 40 ml CH<sub>3</sub>CN içinde dışardan buzla soğutulmuş karıştırılırken, 9 ml CH<sub>3</sub>CN içinde çözünmüş 1 ml (0.0135 mol) SOCl<sub>2</sub> 30 dakika içerisinde ilave edilir. İlave işlemi bitince süzme yapılır. Süzüntü alınır, çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Katranımsı ürün 50 ml diklormetanda 2 saat aktif kömürle kaynatılır ve sıcak olarak süzülür. Süzüntü oda sıcaklığında bekletildiğinde **L2** ürünü beyaz kristaller halinde çöker. Verim: 800 mg, 28.16 % C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> için hesaplanan C, 45.28; H, 3.77; N, 13.20 %. Bulunan: C, 45.42; H, 3.57; N, 13.12. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2978,

2953, 2902, 2238, 2212, 1523, 1421, 1344, 1319, 1217, 1191, 1165, 1089, 1038, 987, 961 731, 655, 604. <sup>1</sup>H NMR (d-kloroform): 5.37 (t, 1H, Ha); 3.99 (d, 1H, Hb); 3.60 (d, 1H, Hc); 3.32 (q, 2H, Hd); 1.30 (t, 3H, He).

**Tetrakis-(5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino) porfirazinato magnezyum sentezi (MgPz2)**

6 mg (0.25 mmol) magnezyum talaşı 5 ml BuOH ile I<sub>2</sub> varlığında çözülür ve Mg butanolat oluşturulur. 100 mg (0.47 mmol) **L2** ilave edilir. Reaksiyon geri soğutucu altında 8 saat sürdürülür ve koyu mavi renkli süspansiyon elde edilir. Daha sonra karışım süzülür ve süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Yağimsı madde soğuk n-hegzanla muamele edilerek temizlenir, süzülür. Çökelti vakumda kurutulur. Sentezlenmiş olan **MgPz2** piridin, DMSO ve THF içerisinde çok az çözünmektedir. Verim: 68 mg, 33.06 %. C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Mg için hesaplanan: C, 44.04; H, 3.66; N, 12.84 %. Bulunan: C, 44.38; H, 3.51, N, 12.75. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2978, 2953, 2876, 1727, 1472, 1293, 1268, 1114, 1063, 1038, 960, 936, 808, 757. <sup>1</sup>H NMR (d<sub>5</sub>- piridin): 5.50 (br s, 1H, Ha); 3.78 (br s, 1H, Hb); 3.49 (q, 2H, Hd); 3.20 (br s, 1H, Hc); 0.94(t, 3H, He). UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 660 (4.53), 369 (4.54).

**Tetrakis-(5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazin sentezi (H<sub>2</sub>Pz2)**

100 mg (0.11 mmol) **MgPz2**, 5 ml CF<sub>3</sub>COOH ile 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra damla damla buzlu suya ilave edilir. Çökelti süzülerek önce su sonra metanol ve dietil eterle yıkanarak vakumda kurutulur. Elde edilen **H<sub>2</sub>Pz2** piridin, DMSO ve THF’de çok az çözünmektedir. Verim: 47.5 mg, 48.72 %. C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> için hesaplanan: C, 45.18; H, 4.00; N, 13.18 %. Bulunan: C,45.63, H, 3.40; N,13.05. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3298, 2953, 2851, 1497, 1310, 1063, 1038, 961, 808, 755. UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 699 (3.97), 531 (4.10), 353 (4.27).

**Tetrakis-(5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato çinko sentezi (ZnPz2)**

100 mg (0.12 mmol) **H<sub>2</sub>Pz2**, 131.5 mg (0.5 mmol) Zn(acac)<sub>2</sub> ile 50 ml THF geri soğutucu altında içerisinde 24 saat kaynatılır. Süzme işleminden sonra süzüntü kuruluğa kadar buhar-

laştırılır. Kalan madde önce metanol sonra dietil eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Elde edilen **ZnPz2** DMSO ve piridinde az çözünmektedir. Verim: 56 mg, 52.33 %. C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Zn için hesaplanan: C, 42.06; H, 3.50; N, 12.27 %. Bulunan: C, 42.28; H, 3.27 ; N, 12.05. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2928, 1498, 1421, 1038, 961. UV- VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 661 (4.26), 533 (3.70), 365 (4.27).

**Tetrakis-(5-etoksi-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato bakır(II) oktakis bakır asetil asetonat sentezi (CuPz2)**

100 mg (0.12 mmol) **H<sub>2</sub>Pz2**, 314 mg (1.2 mmol) Cu(acac)<sub>2</sub> ile 50 ml THF içerisinde geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Süzme işleminden sonra süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalan madde önce metanol sonra dietil eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Sentezlenmiş olan **CuPz2** piridin, DMSO ve THF’te çok az çözünmektedir. Verim 37 mg, 10.47 %. C<sub>112</sub>H<sub>144</sub>N<sub>8</sub>O<sub>36</sub>S<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub> için hesaplanan: C, 46.34; H, 4.79 ; N, 3.73; Cu, 19.02 %. Bulunan: C, 43.06, H, 4.14; N; 3.15; Cu, 18.50. IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2978, 2927, 2902, 1574,1523, 1446, 1395, 1319, 1089, 1062, 1038, 961, 706, 655, 629, 476. UV-VIS  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$  (log  $\epsilon$ ) THF: 659 (4.09), 524 (3.85), 351 (4.23).

Elde edilen yeni porfirazinler ve başlangıç maddeleri Şekil 4’te verilmiştir.

**Elektrokimyasal ölçümler**

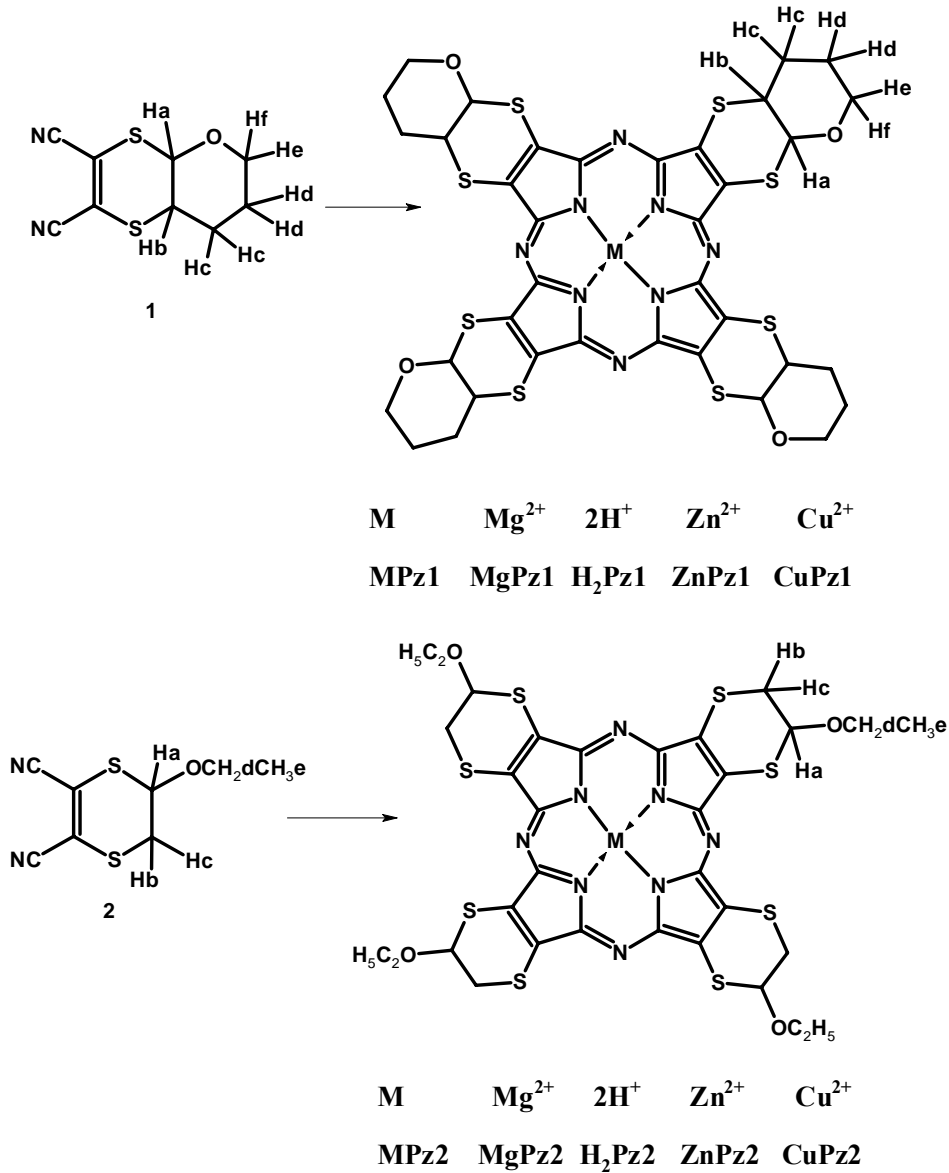
Dönüşümlü voltmetre, PC’ye bağlı Princeton Applied Research Model 273 potentiostat/galvanostat ile yapılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. İnternal referans olarak ferrosen kullanılmıştır. Çalışma elektrodu 1 cm<sup>2</sup>’lik alana sahip Pt telden ibarettir. Çalışma elektrodunun yüzeyi her çalışma öncesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su süspansiyonuyla temizlenmiştir.

**Sonuçlar ve tartışma**

Ditiyomaleonitril disodyum tuzu kullanılarak öncelikle söz konusu sübstituentleri içeren beş yeni doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentez edilmiştir. Bunlardan birincisi olan **1** bileşiği FTIR spektrumunda benzen CH grubuna ait gerilme

titreşimleri  $3004\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  için  $2250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1523$  ve  $1313\text{ cm}^{-1}$  Ar- $\text{NO}_2$ 'ye ait gerilme titreşimleri görülürken  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda CH- $\text{NO}_2$ -CH, CH-C-CH ve  $\text{SCH}_2$  gruplarına ait tepe noktalarının sırasıyla  $8.19$ ,  $7.61$  ve  $4.58\text{ ppm}$ 'de gözlenmesi ile yapı kesinlik kazanmıştır. Bu bileşik magnezyum butanolat veya magnezyum propanolat ortamında azot altında 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmasına rağmen porfirazin oluşmamıştır. Daha sonra aromatik nitro bileşiklerinin alkolat ortamında ve yüksek sıcaklıkta bozunarak azoksi benzen türevlerine dönüşmelerinden dolayı siklotetramerizasyonun gerçekleşmemesi sonucu porfirazin elde edile-

memiştir. **2** bileşiğinin yapısı elementel analiz sonuçlarıyla beraber CN, C=O ve  $\text{SCH}_2$  gruplarına ait sırasıyla  $2225, 1626, 2937\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilim titreşimleri ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumundaki  $\text{SCH}_2$  protonlarına ait  $4.28\text{ ppm}$ 'deki singlet tepe noktası ile karakterize edilmiştir. Maddenin butanol veya propanolde çözünmediği gözlenince  $1\text{ ml}$  aseton veya kloroformda çözülerek ortama ilave edildiği denemelerde de renk kahverengi olmuştur. **2** maddesinin malonik asit dinitrili ve asetik asit ile katalitik miktardaki amonyum asetat varlığında, benzen içerisinde reaksiyona girmesi sağlanarak  $1\text{ mol}$  suyun çıkması suretiyle farklı bir fonksiyonel grup oluşturulmaya



Şekil 4. L1 ve L2'den elde edilen MPz1 ve MPz2

çalışılmıştır. Aynı reaksiyon toluen içinde de denenmiş, ancak sonuç alınamamıştır. Maleik asit dinitrili ile LiCl ve **2** çözücüsüz olarak reaksiyona girmiştir. Fakat herhangi bir fonksiyonel grup bağlanamamıştır. Renk kahverengi olmuştur. Bunun üzerine bozunma noktasının 60°C olmasından dolayı siklotetramerizasyonun magnezyum etanolat içinde 72 saat azot ortamda geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşmesi için çalışılmıştır. Fakat tüm denemeler başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

**3** bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda SCH<sub>2</sub> ile CH<sub>2</sub>-CN protonlarının kimyasal kaymaları 3.46 ve 3.00 ppm'de gözlenirken IR spektrumunda 2229 and 2208 cm<sup>-1</sup>'de iki gerilim titreşiminin olması farklı karakterde iki siyano grubunun olduğunu göstermiştir. Magnezyum propanolat veya butanolat ortamında azot altında siklotetramerizasyon gerçekleşmemiştir. Gerek katalitik miktardaki iyot olsun gerekse reaksiyon süresi olsun pek çok değişken ele alınmıştır. Bundan başka doğrudan çinko veya bakır ortamında metal bağlanmasıyla porfirazin denemeleri yapılmış, fakat sonuç alınamamıştır.

**L1** veya **L2** dinitrillerinden herhangi birinin magnezyum butanolat varlığında butanol içinde siklotetramerizasyonu sonucu **MgPz1** ve **MgPz2** türevleri hazırlanmıştır. Bu magnezyum bileşiklerinin kuvvetli bir organik asitle (örneğin; trifloroasetik asit) oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmasıyla metalsiz **H<sub>2</sub>Pz1** ve **H<sub>2</sub>Pz2** maddeleri elde edilmiştir. Magnezyum ve metalsiz türevler arasındaki belirgin fark, koyu maviden morumsu maviye geçiş ve çözünürlükteki azalmadır.

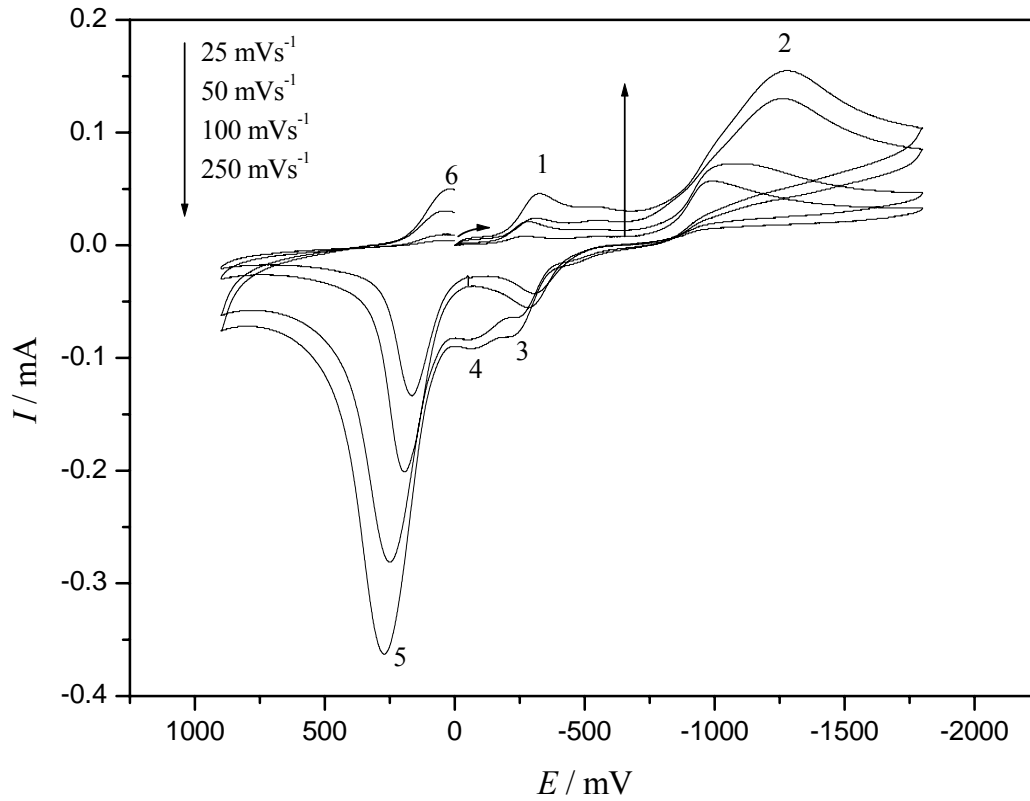
Metalsiz türevlere metal bağlanması bu makrohalkaların metalle edilmesiyle gerçekleşir. (Sağlam vd., 2000; Akkuş vd., 2000). Çözünür metal reaktan elde etmek amacıyla bakır ve çinkonun asetil asetonat kompleksleri hazırlanmıştır. Ürünler istenen metalli porfirazinleri vermiştir. Fakat elementel analiz sonuçları **CuPz1** ve **CuPz2** maddelerinde 8 adet Cu(acac)<sub>2</sub> olduğunu göstermiştir.

### Elektrokimyasal sonuçlar

Metal porfirazinlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları, halkayla metal arasında oluşmakta-

dır (Kadish vd., 1999a; Kadish vd., 1999b). Metal porfirazinlerin tipik iki halka yükseltgenmesi, dört halka indirgenmesi ve elektroaktif metalle süstituentlerin redoks işlemlerini içermektedir (Kadish vd., 1998; Koca vd., 2002; Yıldız vd., 2001; Koca vd., 2003; Berezin, 1976). İlk iki indirgenme genellikle tersinir, diğer indirgenme ve yükseltgenme işlemleri tersinir değildir. Bu çalışmada metalsiz türevlerin voltametrik verileri metalli olanlarıyla karşılaştırıldığında, metalsiz porfirazinlerin metallenmesi sonucu indirgenme potansiyellerinin yaklaşık 0.3 V daha negatife kaydığı görülmektedir (Yıldız vd., 2001; Kissenger vd., 1996; Sakamoto vd., 1998; Ikechi vd., 2000). Periferik konumda bulunan süstituentlerin porfirazinlerin elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkisini incelemek için **MPz1** ve **MPz2** yapıları karşılaştırılmıştır. Voltamogramlar genel görünüm olarak beklendiği gibi birbirine benzerken, iki grup arasındaki asıl fark elektron-verici grup içerdiği için **MPz2**'lerin indirgenme potansiyellerinin **MPz1**'lere göre daha negatif potansiyellere kaymasıdır.

Bakır türevleri hariç bu çalışmada incelenen her kompleks ayrıca halka merkezli indirgenmelerden kaynaklanan iki tersinir ve bir tersinir olmayan işlemler içermektedir. Magnezyum, çinko ve metalsiz porfirazinler benzer voltamogramlar göstermişlerdir. DMSO/TBAP solvent karışımının potansiyel sınırları içinde 0.1 Vs<sup>-1</sup> tarama hızı-DKE grafiğinde -0.367, -0.780 ve -1.193 V olmak üzere **H<sub>2</sub>Pz1** üç adet indirgenme dalgası göstermiştir. Tepe noktası akımı (I<sub>p,c</sub>) – tarama hızının karekökü (v<sup>1/2</sup>) grafiğinde **H<sub>2</sub>Pz1**'in I<sub>c</sub> ve I<sub>lc</sub> redoks işlemlerinin difüzyon-kontrollü kütle transfer mekanizmasıyla yürüdüğü gözlenmiştir. **MgPz1**, -0.673, -1.097 ve -1.351 V'ta iki tersinir, bir tersinir olmayan indirgenme dalgaları verir. **MgPz1** kompleksinde, I<sub>c</sub> ve I<sub>lc</sub> işlemlerinde I<sub>p,c</sub>'nin v<sup>1/2</sup> ile değişiminde difüzyon kontrollü kütle transferi olduğu III<sub>c</sub> işleminde ise kimyasal reaksiyon gerçekleştiği görülmüştür. **ZnPz1**, **H<sub>2</sub>Pz1** ve **MgPz1**'e benzer tersinir voltamogramlar vermiştir. Dönüşümlü voltmetrik davranışlar açısından bakır porfirazinler farklı yapısal özellikler göstermişlerdir. **CuPz1** kompleksi oldukça ilginç ve farklı grafik vermiştir (Şekil 5). Geri



Şekil 5.  $5.5 \cdot 10^{-4}$  M CuPz1'in CV grafiği

tarama ve yüksek tarama hızlarında 4 tepe noktası kaydedilir. Dalga 2, tepe noktası 1'e göre yaklaşık 4 kat daha şiddetlidir ve çok geniştir. Bu davranış, genel porfirazin halkalarının indirgenme işlemlerinden farklıdır. Tepe noktası 5'in adsorpsiyon karakterine sahip olduğu görülmüştür. Voltamogramların başlangıç potansiyellerini değiştirdiğimizde, kompleks çok farklı davranışlar göstermiştir. Tepe noktası 2 kaydedilirse, tepe noktası 3 ve tepe noktası 4 geri taramada görülmekte ve tepe noktası 5'in akımı potansiyelin fonksiyonu olarak artmaktadır. Bu, sadece tepe noktası 2'nin  $E_{p,c}$  değerinden daha negatif potansiyellerinden sonra, tepe noktası 3 ve tepe noktası 4'ün görüldüğünü ve tepe noktası 5'in kütle transfer mekanizmasının adsorpsiyon karakterine dönüştüğünü göstermektedir. Bu farklı ve ilginç davranışlar sekiz adet bakır asetilasetonatla porfirazin halkasına koordine olmuş bakır iyonlarının ikinci işlemde, kompleksten ayrıldığı düşünülmektedir.

### Semboller

CV	:dönüşümlü voltametre
$v$	:tarama hızı
THF	:tetrahidrofur
DKE	:doymuş kalomel elektrot
$I_{p,c}$	:tepe noktası akımı
$E_{p,c}$	:tepe potansiyeli
$I_c$	:katodik akım

### Kaynaklar

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001). Octakis (ferrocene) substituted porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 689-694.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999). Super-charged porphyrazines: Synthesis and physical properties of octacationic tetraazaporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **8**, 6143-6151.
- Angeloni, S. ve Ercolani, C. (2000). New classes of porphyrazine macrocycles with annulated heterocyclic rings, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 474-485.



- Berezin, B. D. (1976). Coordination Compounds of Porphyrines and Phthalocyanines, Wiley, Chichester.
- Donzello, M. P., Ercolani, C., Stuzhin, P. A., Chiesi-Villa, A. and Rizolli, C., (1999). Porphyrines with annulated diazepine rings, 1 synthesis and characterization of tetrakis-2,3-(5,7-diphenyl-6H-1,4-diazepino)pz and its Mg-II, Cu-II, and Zn-II complexes - X-ray crystal structure of 2,3-dicyano-5,7-diphenyl-6H-1,4-diazepine, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2075-2084.
- Fitzgerald, J. P., Haggerty, B. S., Rheingold, A. L., May, L. ve Brewer, G. A., (1992). Iron Octaethyltetraazaporphyrins. The synthesis, characterization, coordination chemistry and comparisons to related iron porphyrins and phthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **31**, 2006-2013.
- Ikeuchi, H., ve Kanakubo, M., (2000). Determination of diffusion coefficients of the electrode reaction products by the double potential step. Chronoamperometry of small disk electrode, *J. Electroanalytical Chemistry*, **493**, 93-99.
- Kadish, K. M., Caemelbecke, E. V., D'Souza, F., Lin, M., Nurco, D. J., Medforth, C. J., Forsyth, T. P., Krattinger, B., Smith, K. M., Fukuzumi, S., Nakanishi, I. ve Shelnutt, J. A., (1999a). Synthesis and electrochemical studies of a series of fluorinated dodecaphenylporphyrins, *Inorganic Chemistry*, **38**, 2188-2198.
- Kadish, K. M., Ou, Z. P., Tan, X. Y., Boschi, T., Monti, D., Fares, V. ve Tagliatesta, P., (1999b). Synthesis and electrochemistry of Cobalt beta-halogenated mesotetraphenyl porphyrins containing a nitrosyl axial ligand. Crystal structure of (TPPBr<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)Co(NO), *Journal of Chemical Society Dalton Transaction*, **10**, 1595-1601.
- Kadish, K. M., Tabard, A., Caemelbecke, E. Van, Aukauloo, A.M., Richard, P. and Guillard, R., (1998). Physicochemical characterization of sigma bonded aryl iron(III) porphyrins. X-Ray structures of (Etiopc) Fe(3,5-C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) and (Etiopc) In(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), where Etiopc is the dianion of 2,7,12,17-tetraethyl-3,6,13,16-tetramethylporphyrin, *Inorganic Chemistry*, **37**, 6168-6175.
- Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2<sup>nd</sup> edn. Dekker, New York.
- Kobayashi, N., (2000). *The Porphyrin Handbook* in Kadish, K. M. and Smith K. M. eds, *meso-azaporphyrins and their analogues*, 302-333, Academic Press, New York, USA.
- Koca, A., Sağlam, Ö. G. ve Gül, A. (2003). Electrochemical investigation on porphyrines with peripheral crown-ether groups, *Monatshefte für Chemie*, **134**, 11-21.
- Koca, A., Şahin, M., Gül, A. ve Uslu, R.Z., (2002). Electrochemical investigation of metal-free and nickel containing porphyrines carrying eight tosylaminoethylthia groups, *Monatshefte für Chemie*, **133**, 1135-1145.
- 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 tetraaza porphyrin and its complexes with some divalent transition-metal ions - synthesis and characterization, *Liquid Crystal*, **12**, 941-960.
- Morkved, E. H., Neset, S. M., Bjorlo, O., Kjoson, H., Hvistendahl, G. ve Mo, F., (1995). Preparations and template cyclotetramerisations of 2,1,3-benzothia(selena)diazole-5,6-dicarbonitriles, *Acta Chemica Scandinavia*, **49**, 658-662.
- Polat, M. ve Gül, A., (2000). Synthesis of new porphyrines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, **45**, 195-199.
- Pullen, A. E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., (1999). Synthesis and investigation of chalcogen atom substituted dinitriles and porphyrines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 269-276.
- Ricciardi, G., Bavoso, A., Bencini, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996). Synthesis, structure, magnetic, spectroscopic and electro chemical behaviour of chloro-iron(III) and manganese (III) complexes of 2,3,7, 8,12,13, 17,18-octakis (ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetra azaporphyrin, *Journal of Chemical Society Dalton Transaction*, 2799-2807.
- Sağlam, Ö., ve Gül, A., (2000). Octakis (crown ether) substituted porphyrines, *Polyhedron* **20**, 269-275.
- Sakamoto, W. R. ve Ohno, E., (1998). Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives, *Dyes and Pigments*, **37**, 291-306.
- Schramm, C. ve Hoffman, B., (1980). Oktakis (alkylthio) porphyrines, *Inorganic Chemistry*, **19**, 383-385.
- Stuzhin, P. A., Bauer, E. M. ve Ercolani, C., (1998). Tetrakis(thiadiazole)porphyrines. 1. Syntheses and properties of tetrakis (thiadiazole) porphyrine and its magnesium and copper derivatives, *Inorganic Chemistry*, **37**, 1533.
- Yıldız, G., Akkuş, H. ve Gül, A., (2001). A cyclic voltametric study of some porphyrines, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 659-667.