

Yeni kuaterner azaftalosiyeninlerin sentez ve çözelti çalışmaları

Rabia Zeynep USLU KOBAK*, Ahmet GÜL

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

*Tetrapirazinoporfirazinin yaygın olarak kullanılan diğer isimlendirilmesi 'azaftalosiyenin'dir. Bu çalışmada, periferalde heteroatom olarak S-süstitüe simetrik metalli ve metalsiz azaftalosiyeninler ve suda çözünür katyonik türevleri sentezlenmiştir. Metalli AzaPc'ler ftalosiyeninler gibi sentezlenen ligandan doğrudan uygun metal tuzları mevcudiyetinde siklomerizasyonla ya da porfirazinler gibi metalsiz türeve metal girmesiyle kolaylıkla hazırlanabilir. Metalsiz AzaPc'ler dilyum veya magnezyum AzaPc'den zayıf veya kuvvetli asit kullanılarak elde edilebilir. Başlangıç maddesi olarak 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril **1** seçilmiştir ve diaminomaleodinitrilden (DAMN) iki adım reaksiyon ile kolaylıkla hazırlanmıştır. Elde edilen 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril **1**, pirazin-2,3-dikarbonitril kısmı ve klorür atomlarının güçlü elektron çekme özelliğinden dolayı 5 ve 6 pozisyonundan nükleofillerle kolay süstitüsyona uğrar. Hedeflenen ligandı sentezlemek için, **1** bileşiği 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür ile oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Azaftalosiyenin **3**, magnezyum propanolat varlığında yüksek verimde sentezlenen **2** bileşiğinin tipik siklotetramerizasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Metalsiz AzaPc **4**, magnezyum AzaPc **3**'ün trifloroasetik asit ile muamelesiyle hazırlanmıştır. Çinko AzaPc **5**'in sentezi, metalsiz AzaPc **4**'ün, çinko (II) asetat ile reaksiyonundan elde edilirken, kobalt AzaPc **6** ftalosiyeninlerdeki olduğu gibi 5,6-bis(2-dimetilaminoetilsülfanil)-2,3-disiyanopirazin **2** bileşiğinin direkt kobalt (II) asetat ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu azaftalosiyeninler suda çözünür kuaternize ürünlere metil iyodür ile reaksiyon sonucu dönüştürülmüştür. Agregasyon olayı, belirli bir pH aralığında dimetilamino süstitüe magnezyum azaftalosiyenin için incelenmiştir. Elde edilen bu bileşikler FT-IR, ¹H NMR, kütle ve UV-Vis spektral değerleriyle karakterize edilmiştir.*

Anahtar Kelimeler: Azaftalosiyenin, agregasyon, pirazin.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Rabia Zeynep USLU KOBAK. uslur@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 72 81.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı'nda tamamlanmış olan "Yeni pirazinoporfirazininlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 27.04.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 18.06.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Synthesis and solution studies of new quaternary azaphthalocyanines

Extended abstract

Tetrapyrazinoporphyrazines (TPyPzs) are the structures that are formed from the annulation of four pyrazine rings to the porphyrazine (Pz) framework. Other extensively denomination use of TPyPz is "azaphthalocyanine" (AzaPc). In comparison to phthalocyanines (Pcs), the eight additional nitrogen atoms in TPyPzs induce large electronic effects on the structure. AzaPcs are formed by cyclotetramerisation of pyrazine-2,3-dicarbonitrile or its substituted derivatives. Like Pcs, AzaPcs can be substituted in their peripheral 2,3-positions. This situation may further enhance their solubility of substituted TPyPzs and their metal complexes in organic solvents and also influence the electronic excitation energies of these compounds. The TPyPzs have specific optical properties because they have symmetrical rich 18 π -electron aromatic macrocycle, which can play host to different metal ions in its central cavity. Therefore, they have been extensively used in optical recording media, photosensors, optical filters and copy preventing inks.

In this work, octasubstituted symmetric metallo and metal-free azapcs containing sulphur as heteroatom on the periphery and their cationic derivatives that are soluble in water were synthesized. Metallo azapcs can be readily prepared either by a direct cyclotetramerisation of dinitrile precursors like Pcs or by a metal insertion into metal-free derivative as Pzs in the presence of corresponding metal salts. Metal-free azapcs can be obtained from either dilithium or magnesium azapc using weak or strong acid. For this purpose, 5,6-dichloropyrazine-2,3-dicarbonitrile **1**, that is easily accessible from diaminomaleodinitrile (DAMN) in a two step reaction, was chosen as a starting material.

Because of the strong electron withdrawing ability of cyano and chlorine atoms, this compound undergoes ready substitution in positions 5 ve 6 with nucleophiles like primary and secondary amines, alcoholates, thiolates. Consequently, treating **1** with 2-dimethylaminoethanthiol hydrochloride at room temperature afforded **2** in rather high yield. In order to convert to ligand **2** into azapc **3**, we made use of its template reaction in the presence of magnesium propanolate. Mg azapc **3** was crystallized from ethanol/water. Treatment of Mg azapc **3** with trifluoroacetic acid gave the metal-free azapc **4**. Zinc azapc

5 was prepared through the insertion of Zn ion into metal-free azapc **4**. However, the cobalt azapc **6**, was directly synthesized by cyclotetramerization of **2** in the presence of anhydrous cobalt acetate. When azapcs **3** and **4** were treated with methyl iodide in chloroform, the hygroscopic azapc products **7** and **8** with eight quaternary ammonium groups were obtained.

The new compounds were characterized by using standard spectral methods (elemental analysis, ^1H NMR, UV/Vis, IR and Mass spectroscopy). From the FT-IR spectrum of **2**, the characteristic stretching vibrations of $\text{C}\equiv\text{N}$ group was observed at 2232 cm^{-1} . When the precursor **2** was converted into new metallo or metal-free azapcs (**3**, **4**, **5**, **6**), this sharp peak disappeared as a proof of the cyclotetramerization reaction of dinitrile. IR spectra of azapcs **3**, **5** and **6** is similar to the IR spectrum of dinitrile compound **2**. In the IR spectrum of **4** the NH groups in the inner core give absorption at 3292 cm^{-1} . Besides, no major change in the IR spectra was found after quaternization.

In the ^1H NMR spectrum of compound **2** (CDCl_3), the aliphatic protons are observed at $3.38(\text{S-CH}_2)$, $2.63(\text{N-CH}_2)$ and $2.30(\text{CH}_3)$ ppm. ^1H NMR spectra of **3** and **4** are almost the same as compound **2**. However, ^1H NMR spectrum of metal-free azapc **4** shows an additional peak at -3.32 ppm due to NH groups in the inner core. Furthermore, in the mass spectrum, we observed the molecular ion peaks at m/z : 337.10 for **2** and at m/z : 1410.7 for **5** which confirm the proposed structures.

In the electronic absorption spectra of the complexes (**3**, **5** and **6**), Q bands were observed at 644, 644 and 648 nm, respectively in CHCl_3 . The D_{2h} symmetry of the metal-free azapc **4** is verified by two broad absorptions in the visible region (633-658 nm). A second intense and broad π - π^* transition in the range 358-373 nm which is called Soret or B band is also a characteristic band as expected for tetrapyrroles. When the UV-Vis spectra of quaternized products **7** and **8** were analyzed in aqueous solution. Besides, in this study aggregation properties that can be observed at UV-vis spectrum of Mg azapc **3** were investigated by the dropwise addition of 0.01 M HCl to their THF solution.

Keywords: Azaphthalocyanine, aggregation, pyrazine.

Giriş

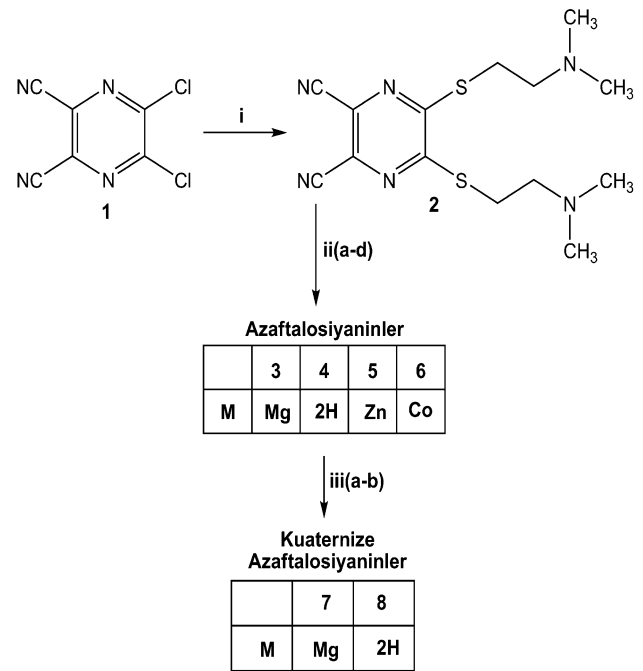
Tetrapirazinoporfirazinler, porfirazin iskeletine dört pirazin halkasının birleşmesinden oluşan yapılardır. Tetrapirazinoporfirazinin yaygın olarak kullanılan diğer ismi “azaftalosiyenin”dir. Azaftalosiyeninler (AzaPcs), azotlar tarafından makrosiklik sistemdeki bazı karbon atomlarının yerdeğiştirdiği ftalosiyeninlerin (Pc) aza analoglarıdır (Zimcik vd., 2006). Sübstitüe AzaPc’ler, 2,3-disiyanopirazinlerin sübstitüe türevlerinin siklotetramerizasyonundan oluşturulur. Pirazin-2,3-dikarbonitril türevlerinin spesifik özellikleri, pirazin halkası üzerindeki iki güçlü elektron çekici siyano gruptan kaynaklanır. Bu durumda oldukça yüksek işlevselliğe sahip 2,3-disiyanopirazin türevleri, boyar maddeler, elektrolüminesans malzemeler gibi uygulamaları içeren geniş bir kimya alanında çok önemlidir (Lee vd., 2005).

AzaPc’ler yapısal olarak ftalosiyenlere çok benzedikleri için, Pc’lere çok benzer uygulamalarda kullanılabilir (Cook ve Heeney, 2000; Zimcik vd., 2003; Dinçer vd., 2007). Sübstitüe AzaPc’ler genel olarak uygun Pc’lerden daha çözünür oldukları için endüstriyel boya ve pigment, mikroorganizmaların kontrollü büyümesi, oksijen indirgenmesinde elektrokatalizör, elektrokromik göstergelerde malzeme, optik veri depolama ortamı ve potansiyel algılayıcı olarak fotodinamik terapi gibi teknolojinin çeşitli alanlarında daha fazla uygulanabilir (Grund vd., 1992; Spikes, 1986; Rosenthal, 1991; Morkved vd., 1999; Morkved vd., 1996).

AzaPc’ler son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir ve bazı suda çözünür AzaPc bileşikleri (örneğin, karboksilik asit içeren sübstitüe türevler) fotodinamik terapide kullanılmak için hazırlanmıştır (Mitzel vd., 2004; Mitzel vd., 2003). Bazı S-sübstitüe AzaPc’ler Morkved ve grubu tarafından bildirilmiştir. Ancak, sülfür içeren yan zincirlerin bazıları kararsızdır ve siklotetramerizasyon için kullanılan alkoksit nükleofilleri ile yer değiştirmiştir (Morkved vd., 1996). Zimcik ve grubu, çözeltide katyonik yük içeren bazı yeni AzaPc’ler çalışmıştır (Zimcik vd., 2006). AzaPc’ler görünür bölgede şiddetli absorpsiyon gösterdikleri için, bu çalışmanın amacı sübsti-

tüent olarak geniş bir pH aralığında çözünürlük sağlayan yararlı kuaternize amonyum grupları içeren yeni suda çözünür türevler hazırlamak olmuştur. Bu türevler kızıl ötesi absorplayıcılar ve fotoalgılayıcılar gibi sayısız uygulamalar için önemlidir (Ahsen vd., 1991; Bekaroğlu, 1996; Gürsoy vd., 2001). Trimetil-aminoetilsülfanil grupları AzaPc’nin sudaki çözünürlüğünü artırırken, dimetilaminoetilsülfanil sübstituentler genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır (Gürsoy vd., 2001; Polat ve Gül, 2000; Dinçer vd., 2008).

Bu çalışmada, amacımız periferalde sekiz 2-dimetilaminoetilsülfanil veya geniş bir pH aralığında suda çözünürlük sağlayan 2-trimetilamonyumetilsülfanil taşıyan çözünür AzaPc bileşiklerini sentezlemek olmuştur. İlâveten, magnezyum azaftalosiyenin (MgAzaPc) spektroskopik ve agregasyon özellikleri bildirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Azaftalosiyeninlerin sentezi
(i) 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür, piridin, aseton, 18 saat. (ii) (a) magnezyum, propanol, 24 saat, reflaks; (b) AzaPc 3, kloroform, p-toluen sülfonik asit; (c) AzaPc 4, çinko asetat, DMF; (d) kobalt asetat, DMF. (iii) (a) AzaPc 3, metiliyodür, kloroform; (b) AzaPc 4, metiliyodür, kloroform

Deneysel çalışma

Ekipman ve malzemeler

Elektronik spektrumlar için Scinco SD-1000 double-beam UV-Vis spektrofotometresi, IR spektrumları için Perkin Elmer Spektrum One Fourier Transform (FT-IR) kullanılmıştır. ^1H NMR spektrumları, Bruker 250 MHz NMR spektrometresi kullanılarak döteryum kloroform-da (CDCl_3) incelenmiştir. Kütle spektrumları Bruker Daltonics MicroTOF kütle spektrometresinde ölçülmüştür. Bütün başlangıç malzemeleri büyük tedarikçilerden satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma olmaksızın kullanılmıştır. Dimetilformamid 4 Å moleküler elekler üzerinden kurutulmuştur. 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitril (1) literatürde tanımlanan prosedüre göre diaminomaleonitril-den iki adım sentezde elde edilmiştir (Morkved vd., 1999; Morkved vd., 1996).

Sentez

-5,6-Bis(2-dimetilaminoetilsülfanil)-2,3-disiyanopirazin (2) 1.23 g (6.18 mmol) 5,6-dikloropirazin-2,3-dikarbonitrilin (1) 60 ml asetonadaki çözeltisine öncelikle 1.75 g (12.36 mmol) 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür ve sonra da 1.16 ml (14.42 mmol) piridin ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 18 saat süre boyunca karıştırılır. Karışım süzülür ve süzüntü yavaş yavaş sulu NaOH (5%) çözeltisi ile muamele edilir. Bu işleme tamamen çözünme gerçekleşinceye kadar devam edilir. Karışım kloroform ile ekstrakte edilir ve ekstrat Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve eluent olarak diklormetan kullanılarak silikada kısa bir kolon kromatografisinden geçirilir. Verim: 1.12 g (% 54), E.N.: 114-119 °C. IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2975-2778 (CH, alifatik), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1471, 1287, 1132, 985, 759. MS (m/z) : 337.10 [M^+]. ^1H NMR (CDCl_3 , δ), ppm : 3,38 (t, 4H, S- CH_2), 2.63 (t, 4H, N- CH_2), 2.30 (s, 12H, CH_3). $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2$ (336.48 g/mol) için Teorik: C 49.97; H 5.99; N 24.97 %. Pratik: C 50.23; H 6.16; N 24.63 %.

-Oktakis(2-dimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyaninatomagnesium(II) (3) 0.05 g (2.22 mmol) magnezyum, bir iyot kristali ve 10 ml 1-propanol karışımı azot ortamı altında 24 saat boyunca reflaks edilir. 5,6-bis(2-dimetil-

aminoetilsülfanil)-2,3-disiyanopirazin 2 eklenir ve reflaks altında ısıtmaya 18 saat daha devam edilir. Koyu mavimsi yeşil reaksiyon karışımı kuruluğa kadar evapore edilir. Kalan katı madde bol miktarda su, hekzan ve dietileter ile birkaç defa yıkanır. Ürün etanol/su'dan kristallendirilir. Verim 0.65 g (%14.4). E.N. >200 °C. IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2956-2768 (CH, alifatik), 1638, 1516, 1439, 1236, 1038, 749. ^1H NMR (CDCl_3 , δ) ppm: 3.44 (t, 16H, S- CH_2), 2.63 (t, 16H, N- CH_2), 2.29 (s, 48H, CH_3). UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ): 370 (4.98), 644 (4.94) nm. $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_{24}\text{S}_8\text{Mg}$ (1370.24 g/mol) için Teorik : C 49.08; H 5.88; N 24.53 %. Pratik : C 49.23; H 5.68; N 24.75 %.

-Oktakis(2-dimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyanınin (4) 0.1 g (0.073 mmol) magnezyum AzaPc 3 5 ml CF_3COOH 'de çözülür ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilir. Karışım derişik NaOH çözeltisi ile nötralize edilir ve sonra kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı birkaç defa su ile yıkanır ve Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırılır ve ürün etanol/su'dan kristallendirilir. Verim 0.051 g (51.02 %). IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3292 (NH), 2933-2816(CH, alifatik), 1637, 1515, 1335, 1230, 1157, 1039, 743. ^1H NMR (CDCl_3 , δ) ppm : 3.75 (t, 16H, S- CH_2), 3.02 (t, 16H, N- CH_2), 2.60 (s, 48H, CH_3), -3.32 (br s, 2H, NH, D_2O). UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ) : 362 (5.02), 633 (4.73), 658 (4.83) nm. $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{N}_{24}\text{S}_8$ (1347.95 g/mol) için Teorik: C 49.89; H 6.13; N 24.93 %. Pratik : C50.20; H 6.31; N 24.65 %.

-Oktakis(2-dimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyanınatoçinko(II) (5) 0.27 g, (0.2 mmol) metallsiz AzaPc 4 5 ml susuz dimetilformamid (DMF)'de çözülür ve 0.36 g (2.0 mmol) kuru çinko asetat eklenir. 110 °C'de ısıtmaya 24 saat boyunca devam edilir. Bu süreden sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve 5 ml metanol ilave edilir. Karışım süzülür ve kalıntı metanol, dietileter ve sıcak su ile yıkanır. Ürün vakumda kurutulur. Verim 0.05 g (%17.85). IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2956-2769(CH, alifatik), 1635, 1517, 1440, 1337, 1241, 1104, 1040, 759. MS (m/z) : 1410.7

[M⁺]. ¹H NMR (CDCl₃, δ) ppm : 3.75 (t, 16H, S-CH₂) , 3.02(t, 16H, N-CH₂) , 2.60 (s, 48H, CH₃). UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (log ε) : 373 (4.74), 644 (4.61)nm. C₅₆H₈₀N₂₄S₈Zn (1411.33 g/mol) için Teorik: C 47.65; H 5.71; N 23.81 %. Pratik: C 47.82; H 5.51; N 23.55 %.

-Oktakis(2-dimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyaninatokobalt(II) (6) 0.17 g (0.506 mmol) 5,6-bis(2-dimetilaminoetilsülfanil)-2,3-disiyanopirazin **2**, 0.5 ml susuz DMF ve 0.022 g (0.126 mmol) susuz Co(CH₃COO)₂ karışımı ısıtılır ve 140 °C'de 24 saat boyunca ısıtılır. Sonuç yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulur. Ürün minimum miktarda çözülür ve suya dökülür. Koyu yeşil kalıntı santrifüj edilir ve su ile yıkanır, vakumda kurutulur. Verim 0.069 g (% 38.1). IR, ν_{max} (cm⁻¹): 2956-2794(CH, aliphatic), 1623, 1506, 1402, 1254, 1093, 787. UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} (log ε) : 358 (4.16), 648 (3.88) nm. C₅₆H₈₀N₂₄S₈Co (1404,87 g/mol) için Teorik: C 47.87; H 5.73; N 23.92 %. Pratik: C 47.60; H 5.45; N 24.12 %.

-Oktakis(2-trimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyaninatomagnesium(II)oktaiyodür (7) 0.05 g (0.035 mmol) bileşik **3**, 2 ml CHCl₃'da çözülür ve 0.052 g CH₃I (0.023 ml, 0.373 mmol) eklenir. 24 saat süren reflakstan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutulur ve sonuç yeşil kalıntı öncelikle filtre edilir, CHCl₃ ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim 0.027 g (%31.0). IR, ν_{max} (cm⁻¹): 2956-2875(CH, alifatik), 1623, 1470, 1325, 1233, 1033, 745. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ)ppm: 3.37 (t, 16H, S-CH₂) , 3.64 (t, 16H, N-CH₂), 3.30 (s, 72H, CH₃). UV-Vis (H₂O) λ_{max} (log ε): 356 (4.94) , 645 (4.67) nm. C₆₄H₁₀₄N₂₄S₈I₈Mg (2505.72 g/mol) için Teorik: C 30.67; H 4.18; N 13.41 %. Pratik: C 30.17; H 4.48; N 13.08 %.

-Oktakis(2-trimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyanin oktaiyodür (8) 0.047 g (0.035 mmol) bileşik **4**, 2 ml CHCl₃'da çözülür ve 0.052 g CH₃I (0.023 ml, 0.373 mmol) eklenir. 24 saat süren reflakstan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutulur ve sonuç kalıntı öncelikle filtre edilir, CHCl₃ ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim 0.05 g (%58.13). IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3296 (NH), 2997-2865(CH, alifatik), 1635,

1517, 1467, 1168, 1017 , 742. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ)ppm: 3.39 (t, 16H, S-CH₂) , 3.66 (t, 16H, N-CH₂), 3.32 (s, 72H, CH₃). UV-Vis (H₂O) λ_{max} (log ε) : 351 (5.12), 637 (4.73) nm. C₆₄H₁₀₆N₂₄S₈I₈ (2483.43 g/mol) için Teorik: C 30.95; H 4.3; N 13.53 %. Pratik: C 30.48; H 4.65; N 13.21 %

-Oktakis(2-dimetilaminoetilsülfanil)

azaftalosiyaninatomagnesium(II) (3)'nin asit titrasyonu THF'de çözünmüş olan **3**'ün UV-Vis spektrumu 2.42- 1.04 pH aralığında 0.01 M HCl ilavesi ile ölçülür. **3**'ün stok çözeltisi başlangıç konsantrasyonu 1.75. 10⁻⁵ M olmak üzere THF'de hazırlanır. Bu stok çözelti 1×4.5 mm boyutundaki kuartz bir küvete dökülür. Bu küvet spektrofotometredeki hücre bölümüne yerleştirilir. Absorpsiyon spektrumları 0.01 M HCl'in damla damla ilavesinden sonra ölçülür. Ayrıca, kuaternize metal AzaPc ürünü **7** suda çözülür ve bileşiğin UV-Vis spektrumları farklı pH'a sahip tampon çözeltileri kullanılarak tespit edilir.

Sonuçlar ve yorumlar

Sentez ve karakterizasyon

Genel olarak, tetrapirazinoporfirazinler pirazin-2,3-dikarbonitril veya süstitüe türevlerinden hazırlanmaktadır. Bu çalışmada 5,6-dikloro-2,3-dikarbonitril (**1**) başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Pahalı olmayan, ticari olarak mevcut diaminomaleodinitril literatürdeki metotlara göre dinitril **1**'in sentezi için kullanılmıştır (Morkved vd., 1999; Morkved vd., 1996). Dinitril **1**'deki CN ve klorür atomlarının kuvvetli elektron çekme özelliğinden dolayı, bu bileşik 5 ve 6 pozisyonlarından nükleofillerle çok kolay süstitüsyona uğrar (Zimcik vd., 2004). Bu çalışmada, nükleofil olarak tiyolatlar seçilmiştir. Sonuç olarak, **1**'in 2-dimetilamino-etantiyol hidroklorür ile oda sıcaklığında aseton ortamında baz olarak piridin ilavesiyle oldukça yüksek verimde **2** başarılmıştır.

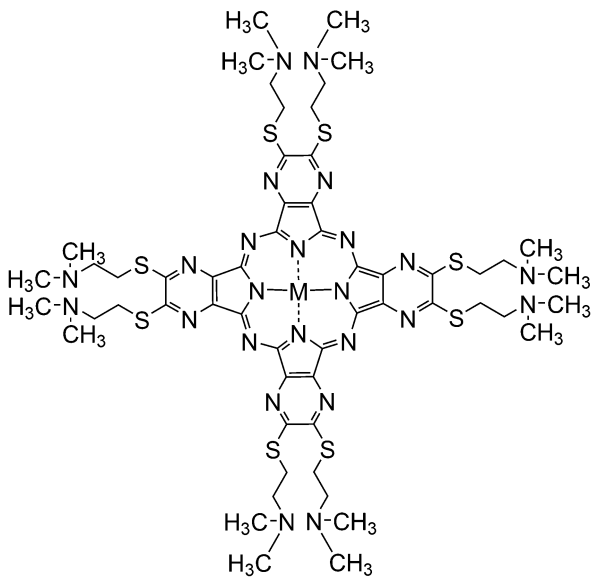
2 ligandını azaftalosiyanin **3**'e dönüştürmek için, bu tarz dikarbonitril türevlerinin siklotetramerizasyonunda genel olarak uygulanan tipik bir metot olan magnezyum propanolat varlığında template reaksiyonu kullanılmıştır. Elde edilen Mg türev **3** etanol/su'dan kristallendiril-

miştir. **3** bileşiği kolonda silika ve alumina sabit fazlara kuvvetlice adsorblandığı için, kromatografik izolasyon metotları bu durumda kullanılmamıştır.

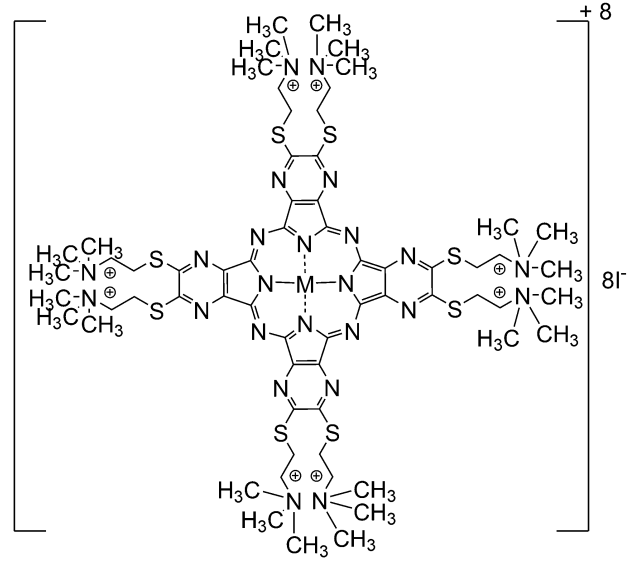
MgAzaPc **3**'ün trifloroasetik asit ile muamelesi metalsiz türev azaftalosiyanın **4**'ü vermiştir. P-toluensülfonik asit gibi zayıf asitlerle magnezyum türevden metalsiz türev **4**'ün sentezi de başarılı, fakat verim çok düşük olduğu için trifloroasetik asit ile dönüşüm tercih edilmiştir.

Magnezyum türevi hariç diğer metalli porfirazinler genel olarak metalsiz makro halkaya metal iyonunun girmesiyle hazırlanırken, ftalosiyanınların metal kompleksleri ise dinitril türevlerin template siklotetramerizasyonu ile direkt olarak hazırlanabilirler. Bu çalışmada çinko türev **5**, metalsiz azapc **4**'e Zn iyonunun girmesiyle hazırlanmıştır. Buna karşın, kobalt azapc **6** susuz kobalt asetat $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ varlığında **2**'nin siklotetramerizasyonu ile direkt sentezlenmiştir (Şekil 2).

Periferalde kuaterner amonyum gruplarının ilavesi geniş bir pH aralığında suda çözünür azaftalosiyanın türevlerine neden olmuştur. Azaftalosiyanın **3** ve **4** kloroformda metiliyodür ile muamele edildiği zaman, sekiz kuaterner amonyum gruplu hidroskopik azaftalosiyanın ürünleri **7** ve **8** elde edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. Azaftalosiyanınlar ($M = \text{Mg}, 2\text{H}, \text{Zn}, \text{Co}$)



Şekil 3. Kuaternize Azaftalosiyanınlar ($M = \text{Mg}, 2\text{H}$)

Yeni bileşikler standart spektral metotlar (UV-Vis, IR, ^1H NMR ve kütle spektrumları) kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektral değerler deneysel bölümde gösterildiği gibi tahmin edilen yapılar ile uyum içersindedir. **2** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında, $\text{C}\equiv\text{N}$, CH_3 ve CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 2232, 2778 and 2975 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **2** ligandı azaftalosiyanınlere dönüştüğü zaman; yaklaşık olarak 2232 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{C}\equiv\text{N}$ gubuna ait keskin pik, dinitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonunun bir kanıtı olarak kaybolmuştur. **3**, **5** ve **6**'nın FT-IR spektrumunda gözlenen pikler sübstituent gruplara uygun tipik titreşimler ve benzer frekanslar göstermiştir. **4** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, çekirdekdeki NH protonlarına ait titreşim bandı 3292 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İlâveten, kuaternizasyondan sonra komplekslerin IR spektrumlarında önemli bir değişiklik olmamıştır.

2, **3** ve **4** bileşiğinin çalışmaları, beklenen yapılar için karakteristik kimyasal kaymalar göstermiştir. **2** bileşiğinin (CDCl_3) ^1H NMR spektrumunda, alifatik protonlar S- CH_2 ve N- CH_2 için iki triplet olarak 3.38 ve 2.63 ppm'de gözlenmiştir. CH_3 protonları ise singlet olarak 2.30 ppm'de ortaya çıkmıştır.

3 ve **4**'ün ^1H NMR spektrumları beklenildiği gibi, hemen hemen **2** bileşiği ile aynıdır. Ancak,

metalsiz AzaPc **4**'de çekirdekdeki NH protonlarından dolayı -3.32 ppm'de bir pik daha göstermiştir. **3** ve **4**'ün ^1H NMR spektrumları sübtitüe diğer analogları ile karşılaştırıldığında, NMR ölçümleri için kullanılan konsantrasyonlarda bile düşük de olsa agrage olma eğilimini içeren keskin pikler göstermiştir. İlâveten, kütle spektrumunda ligand **2** için moleküler iyon piki m/z: 337.10'de, çinko AzaPc **5** için moleküler iyon piki m/z 1410.7'de görülmüştür. Bu spektral veriler, bileşiklerin yapısı ile uyum içersindedir.

Bileşiklerin kloroformda alınan elektronik spektrumları Q band bölgesinde **3** ve **5** için 644 nm'de, **6** bileşiği için 648 nm'de karakteristik absorpsiyon pikleri göstermiştir. Metalsiz azaftalosiyenin **4**'ün D_{2h} simetrisi, UV-vis spektrumunda görünür bölgede (633-658 nm) iki geniş absorpsiyonla doğrulanmıştır. Tetrapir-oller için karakteristik Soret veya B bandı diye adlandırılan, $\pi-\pi^*$ geçişine ait şiddetli ve geniş bir absorpsiyon piki, bu bileşikler için yaklaşık olarak 358-373 nm aralığında görülmüştür (Dinçer vd., 2004). Literatürde gösterildiği gibi, ftalosiyeninlerin makrosiklik sisteme ilave azotların girmesi Q bandın hipsokromik kaymaya uğramalarına neden olur (Kostka vd., 2006; Petrik vd., 2007). Bu yüzden, metalli azapc **5** ve **6**'nın λ_{max} değerlerinin, uygun metalli ftalosiyeninler ile karşılaştırıldığında yaklaşık 50 nm kadar maviye kaydığı görülmüştür (Gürsoy vd., 2001).

Bu çalışmada, B ve Q band bölgesi arasında 464-474 nm aralığında yeni bir band görülmüştür. Bu bandın heteroatomun bağ yapmayan orbitalinde çiftleşmemiş elektronlarının $n-\pi^*$ geçişinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

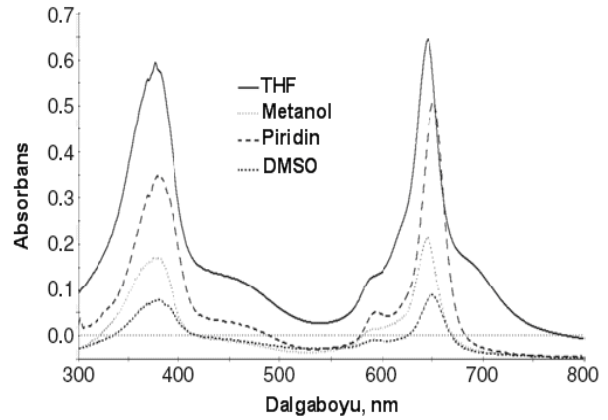
Kuaternize ürünlerin (**7** ve **8**) sulu çözeltideki UV-vis spektrumları analiz edildiğinde, bazı tipik farklılıklar gözlenmiştir. Öncelikle, Q band absorpsiyonunun daha kısa dalga boylarına kayması solvent etkisinin bir sonucudur. İkinci olarak, metalsiz azaftalosiyenin **8** için 646 nm'de tek keskin bir Q band göstermesi ilginçtir, bu kompleksin genel olarak D_{2h} simetrisinden dolayı düşük enerji bölgesinde iki band oluşturması beklenir. Bu sonuç, polar ortamda iyonik ürünlerin moleküler birleşmesinin bir

göstergesi olarak alınabilir. İlâveten; **3**, **4**, **7** ve **8** bileşikleri için DCM, THF, piridin, metanol ve DMSO gibi farklı organik çözücülerdeki elektronik spektrumları kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 1 ve Şekil 4'te gösterilmiştir.

Tablo 1. Farklı organik çözücülerdeki **3**, **4**, **7** ve **8** bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	Çözücü	B band(nm) ^a	Q band(nm) ^a
3	THF	376.5 (5.17)	645.3 (5.20)
	Piridin	378.5 (4.93)	651.1 (5.10)
	Metanol	374.8 (4.62)	645 (4.72)
	DMSO	374.8 (4.27)	649.8 (4.34)
4	DCM	363.5 (5.27)	634.6 (5.10), 666.8 (5.19)
	THF	360.9 (4.95)	638.4 (4.67), 660.5 (4.63)
	Piridin	369.7 (5.17)	639.7 (5.04), 666.6 (5.08)
	Metanol	354.6 (4.81)	604.3 (4.20), 643.9 (4.30)
7	Metanol	364.8 (5.15)	643 (5.10)
	DMSO	372.8 (5.29)	646.5 (5.23)
8	Metanol	357.1 (4.79)	647.3 (4.71)
	DMSO	375(5.36)	647.9 (5.37)

^aParantez değerleri: $\log \epsilon$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

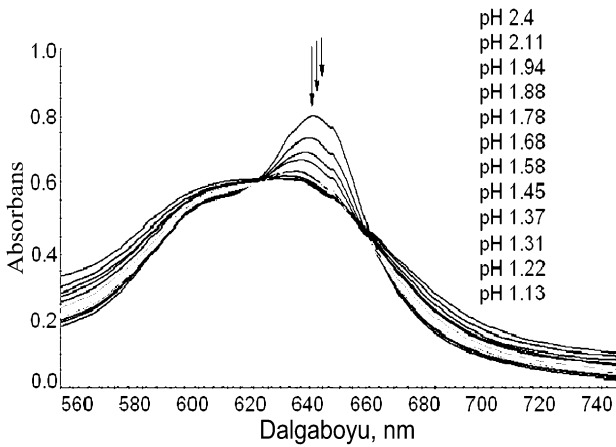


Şekil 4. Farklı çözücülerde çözünmüş mgazapc (**3**)'ün UV-vis spektrumları

Organik çözücüde bileşik **3**'ün agregasyon eğilimi

Bileşik **3** genel organik çözücülerde iyi çözünür; örneğin, kloroform, diklormetan, toluen, piridin ve THF. THF çözeltide azaftalosiyeninlerin agregasyon eğilimini azalttığı için, çözücünden ortaya çıkabilecek herhangi bir etkiyi minimize etmek üzere tercih edilmiştir (Petrik vd., 2007). Bu çözücüü tercih etmemizin başka bir sebebi

kloroform, diklormetan ve toluen gibi diğer çözücülerden daha fazla su ile karışabilmesidir. 0.01 M HCl'in yavaş yavaş ilavesi ile UV-vis spektrumunda meydana gelen değişimler takip edilmiştir. Kompleks 3'ün saf çözücündeki elektronik spektrumu 644 nm'de Q band bölge-sinde karakteristik absorpsiyon göstermiştir. Spektrum kloroform ve THF'de hemen hemen hiç agregasyon göstermemiştir. Agregasyonun metal iyonları, sübstitüentler, çözücü ve konsantrasyona bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Durmuş ve Nyokong, 2007). Bu çalışmada, AzaPc 3'ün agregasyon davranışı 0.01 M HCl kullanılarak ölçülmüştür. 3'ün THF'deki çözeltisine yavaş yavaş 0.01 M'lik HCl ilavesi 644 nm'deki absorpsiyonda önemli bir azalma-ya sebep olmuştur. Değişimler pH 2.42-1.04 aralığında gözlenebilmiştir. pH değeri 1.04'e ulaştığı zaman Q bandta dikkate değer bir düzleşme meydana gelmiştir (Şekil 5). Genelde, Pc'ler gibi tetrapireol türevlerinin agregasyon eğilimlerinin ortamın pH'nın artmasına paralel olarak arttığı bilinmektedir (Bergami vd., 2005).

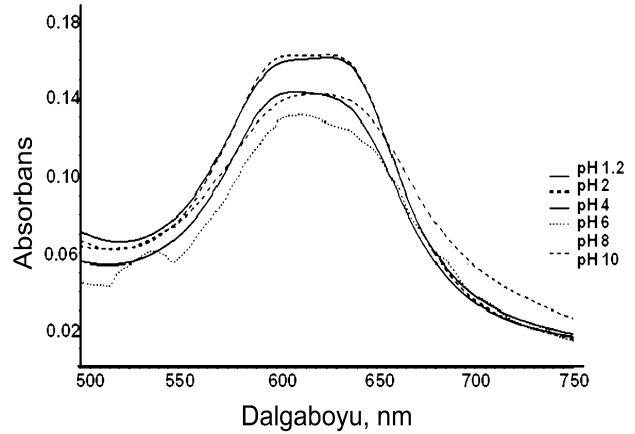


Şekil 5. Farklı pH değerlerinde THF'de 3'ün UV-vis spektrumu (baş. kons. 1.75×10^{-5})

Bu durum, çözeltide monomerik türlere yol açan ftalosiyanın molekülünün etrafındaki tüm aynı pozitif yüklerin oluşumunun bir sonucudur. Şaşırtıcı bir derecede, bu çalışmada pH değeri azaldıkça agregasyon artmıştır, bir başka deyişle tersi durum söz konusu olmuştur. Bu olay Pc'ler ve AzaPc'lerin yapısal farklılığı dikkate alınarak açıklanabilir. pH azaldıkça buna bağlı olarak asitlik arttığı zaman, porfirazin çekirdeğinin

meso-N grupları veya pirazino kısımların N-vericilerinden daha ziyade, daha bazik olan dimetilamino gruplarının protonlanması gerçekleşmiştir. Bunun sonucunda, protonlanmış kısımlar ile protonlanmamış pirazin N atomları arasında H-köprüleri kaçınılmaz olmuştur. Sübstitüe Pc molekülleri arasında benzer bir etkileşime rastlanılmadığı için, meso-N gruplarıyla herhangi bir H bağlanması elimine edilmiştir (Durmuş ve Nyokong, 2007).

Kuaternize sübstitüent içeren AzaPc'ler geniş bir pH aralığında dikkate değer bir değişim göstermeksizin kullanılabilen bu tarz malzemelere örnek teşkil eder. Suda çözülmüş kuaternize trimetilamonyum etiltiyo-sübstitüentli magnezyum azapc 7'nin elektronik spektrumu pH 1.2'den 10.0 kadar geniş bir aralığa sahip tampon çözeltilerde incelenmiştir. Q band absorpsiyonları solventin yüksek polaritesinden dolayı çok geniştir, fakat çözeltinin pH'na bağlı olarak bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Suda farklı pH'larda 7'nin UV-vis spektrumları

Sonuç

Bu çalışmada, yeni periferik oktakis-sübstitüe metal (magnezyum, çinko, kobalt) ve metalsiz AzaPc'ler ve suda çözünür katyonik magnezyum ve metalsiz türevler sentezlenmiştir. Bileşik 3 için THF'de, 7 için suda yapılan çözelti çalışmaları birincinin asidik ortamda agrağe olduğunu, ikincinin ise geniş bir pH aralığında benzer spektrumlar verdiğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, İTÜ ve Tübitak araştırma fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 105T367)

Kaynaklar

- Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E. ve Bekaroglu, Ö., (1989). Novel Phthalocyanines with aza crown ether moieties, *Chemische Berichte*, **122**, 6, 1073-1074.
- Bekaroğlu, Ö., (1996). Phthalocyanines containing macrocycles, *Applied Organometallic Chemistry*, **10**, 8, 605-622.
- Bergami, C., Donzello, M.P., Ercolani, C., Monacelli, F., Kadish, K.M. ve Rizzoli, C., (2005). Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with externally appended pyridine rings. 3. A new highly electron-deficient octacationic macrocycle: Tetrakis-2,3-[5,6-di{2-(N-methyl) pyridiniumyl} pyrazino]porphyrazine, [(2-Mepy)₈TPyzPzH₂]⁸⁺, *Inorganic Chemistry*, **44**, 26, 9852-9861.
- Cook, M.J. ve Heeney, M.J., (2000). Phthalocyaninohydroannulenes, *Chemistry A European Journal*, **6**, 21, 3958-3967.
- Diñçer, H.A., Koca, A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2008). Novel phthalocyanines bearing both quaternizable and bulky substituents, *Dyes and Pigments*, **76**, 3, 825-831.
- Diñçer, H.A., Koca, A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2007). Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 3, 545-550.
- Diñçer, H. A., Koca, A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2004). A novel route to 4-chloro-5-alkylphthalonitrile and phthalocyanines derived from it, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **8**, 10, 1204-1208.
- Durmuş, M. ve Nyokong, T., (2007). Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, **26**, 12, 2767-2776.
- Grund, A., Kaltbeitzel, A., Mathy, A., Schwarz, R., Bubeck, C., Vernmehren, P. ve Hanack, M., (1992). Resonant nonlinear optical properties of spin-cast films of soluble oligomeric bridged (phthalocyaninato)ruthenium(II) complexes, *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 18, 7450-7454.
- Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroglu, Ö., (2001). Synthesis of new metal-free and metal-containing phthalocyanines with tertiary or quaternary aminoethyl substituents, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 7, 813-819.
- Kostka, M., Zimcik, P., Miletin, M., Klemnera, P., Kopecky, K. ve Musil, Z., (2006). Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **178**, 1, 16-25.
- Lee, B.H., Jaung, J.J., Jang, S.C. ve Yi, S.C., (2005). Synthesis and optical properties of push-pull type tetrapyrazinoporphyrazines, *Dyes and Pigments*, **65**, 2, 159-167.
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust, R., (2004). The synthesis of arylalkyne-substituted tetrapyrazinoporphyrazines and an evaluation of their potential as photosensitizers for photodynamic therapy, *European Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 5, 1136-1142.
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust, R., (2003). Acetylenic quinoxalinoporphyrazines as photosensitizers for photodynamic therapy, *Chemistry A European Journal*, **9**, 5, 1233-1241.
- Mørkved, E.H., Osletten, H. ve Kjösen, H., (1999). Preparation of octa(alkoxy)azaphthalocyanines, *Acta Chemica Scandinavica*, **53**, 1117-1121.
- Mørkved, E.H., Holmaas, L.T., Kjösen, H. ve Hvistendahl, G., (1996). Preparation of magnesium azaphthalocyanines by cyclotetramerisation of S-substituted 4,5-disulfanylpyrazine-2,3-dicarbo-nitriles, *Acta Chemica Scandinavica*, **50**, 1153-1156.
- Petrik, P., Zimcik, P., Kopecky, K., Musil, Z., Miletin, M. ve Loukotova, V., (2007). Protonation and deprotonation of nitrogens in tetrapyrazinoporphyrazine macrocycles, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **11**, 487-495.
- Polat, M. ve Gül, A., (2000). Synthesis of new porphyrazines with tertiary or quaternized aminoethyl substituents, *Dyes and Pigments*, **45**, 3, 195-199.
- Rosenthal, I., (1991). Phthalocyanines as photodynamic sensitizers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **53**, 6, 859.
- Spikes, D.J., (1986). Phthalocyanines as photosensitizers in biological-systems and for the photodynamic therapy of tumors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **43**, 6, 691-699.
- Zimcik, P., Miletin, M., Musil, Z., Kopecky, K., Kubza, L. ve Brault, D., (2006). Cationic azaphthalocyanines bearing aliphatic tertiary amino substituents-Synthesis, singlet oxygen production and spectroscopic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **183**, 1-2, 59-69.
- Zimcik, P., Miletin, M., Kostka, M. Schwarz, J., Musil, Z. ve Kopecky, K., (2004). Synthesis and comparison of photodynamic activity of alkylheteroatom substituted azaphthalocyanines, *Journal*

- of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 1-2, 21-28.
- Zimcik, P., Miletin, M., Ponec, J., Kostka, M. ve Fiedler, Z., (2003). Synthesis and studies on photodynamic activity of new water-soluble azaphthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **155**, 1-3, 127-131.