

Makrosiklik Bileşimin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri

Tuncay KARAKURT^{1*}, Erbil AĞAR², Ceren CAN³, Tenzile ALAGÖZ⁴

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği, 40100, Kırşehir, Türkiye; tuncaykarakurt@gmail.com

²Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55271, Samsun, Türkiye; erbagar@omu.edu.tr

³Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55271, Samsun, Türkiye; cerencan_90@hotmail.com

⁴Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55271, Samsun, Türkiye; tenzilealagoz55@gmail.com

* Sorumlu Yazar; tuncaykarakurt@gmail.com

Gönderme tarihi: 05/05/2019

Kabul tarihi: 20/06/2019

ÖZET

N,N'-(etan-1,2-diol)bis(*N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metilbenzensülfonamid yeni bir makrosiklik yapıda olan bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşimin yapısı IR spektroskopik yöntem kullanılarak deneysel olarak aydınlatılmıştır. Teorik çalışmalar da ise B3LYP metodu ve 6-31G(d) temel seti kullanılarak IR, NMR spektrumları ve bazı yapısal parametreler hesaplanmıştır. Moleküller arası etkileşimleri belirlenmesi için de bileşimin, HOMO-LUMO frontier orbitalleri ve moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) gaussian 09 programı ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik; B3LYP; HOMO-LUMO; MEP

Synthesis and Spectroscopic Properties of Macrocyclic Compound

ABSTRACT

A new macrocyclic structure *N,N'*-(ethane-1,2-diol)bis(*N*-(3,4-dicyanophenyl)-4-methylbenzenesulfonamide compound was synthesized. The structure of the synthesized compound was experimentally elucidated using IR spectroscopic method. To support experimental studies, IR, NMR spectra and some structural parameters were calculated by using B3LYP method with 6-31G(d) basic set. For better understanding of intermolecular interactions, HOMO-LUMO frontier orbitals and their molecular electrostatic potential (MEP) were obtained by gaussian 09 program.

Keywords: Macrocyclic; B3LYP; HOMO-LUMO; MEP

1. GİRİŞ

Makrosiklik bileşikler biyolojik sistemlerde iyon taşıyıcı molekül olarak kullanılmaktadırlar (Liotta, 1978). 1967 yılında makrosiklik bileşikler adı altında taç eterlerle ilgili ilk çalışma yapılmıştır (Pedersen, 1967). Biyolojik fonksiyonlarda özellikle fotosentez, depolama, moleküler oksijen taşınması ve bazı solunum sistemlerinde makrosiklik bileşiklerin türevleri tercih edilmektedir (Zhao, 2004). Taç eterdeki oksijen, kükürt veya azot atomunun konumları ve halkada farklı fonksiyonel grupların bulunması ile biyolojik sistemler için protein-metal bağlı modeller yapılabilmektedir (Rajakumar ve Rasheed, 2005). Önceki yıllarda yapılan çalışmalarla 14-15 üyeli makrosiklik içeren bileşiklerin metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri gösterilmiştir (Gürek ve ark., 1991). Donör atomları olarak kükürt ve azot atomları içeren makrosikliklerin, bazı geçiş metal iyonları ile birlikte yüksek kompleksleşme özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir (Gok ve ark., 2007). Selektif ekstraksiyon reaktifleri olarak katyonların kolorimetrik tayini için de kullanılabilirler (Durmuş ve ark., 2009).

Sentezlenen *N,N'*-(etan-1,2-diol)bis(*N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metilbenzensülfonamid makrosiklik yapıdaki bu bileşimin deneysel çalışmalarıyla beraber teorik olarak IR, NMR, spektrumları, Frontier orbitalleri ve MEP yüzey analizi çalışmaları yapılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal ve Yöntem

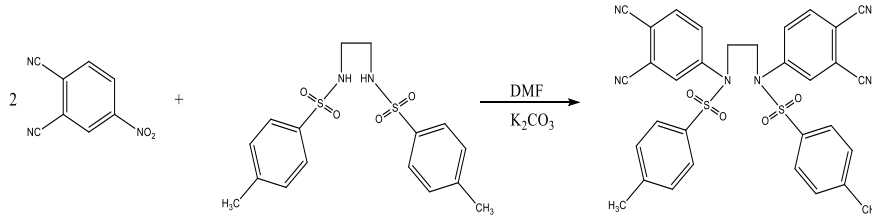
Bu çalışmada sentezi yapılan bileşiğin IR spektrumu Perkin Elmer Infrared Spektroskopi (FT-IR) cihazında alınmıştır.

2.2. Teorik Hesaplamalar

Tüm teorik hesaplamalar, B3LYP yöntemi ve 6-31G(d) temel seti kullanan Gaussian 09 programı ile yapılmıştır (Becke, 1993; Lee ve ark., 1988; Foresman ve Frisch, 1996; Frisch ve ark., 2009).

2.2. Bileşiğin Sentezi

10,38 g (60 mmol) 4-nitroftalonitril 100 ml kuru DMF (*N,N*-dimetil formamit) içerisinde çözüldü. Üzerine 11,04 g (30 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diol)bis(4-metilbenzensülfonamid) (Massah ve ark., 2006) ilave edildi. Daha sonra bu çözelti karışımına kısımlar halinde 20,7 g (150 mmol) susuz K_2CO_3 ilave edildi ve oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 1 L su ilave edildi ve çökelek oluştu. Çökelek bol su ile yıkandı. Daha sonra sırasıyla etanol ve metanol ile reflüks yapıldı, süzüldü. Son olarak çökelek eter ile yıkandı ve kurutuldu (Şekil 1). Verim: %81; EN: 160-162 °C olarak bulundu.

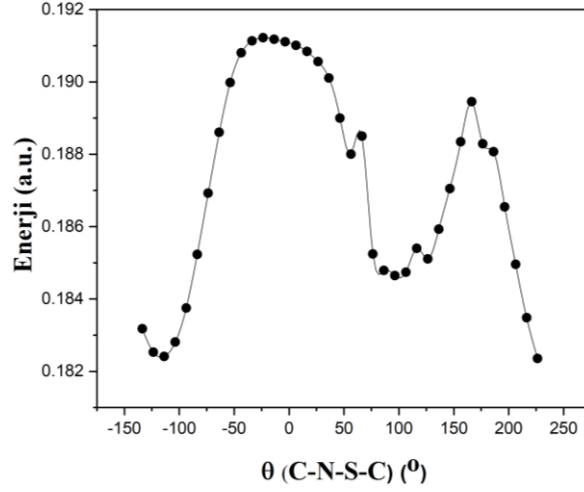


Şekil 1. Hedef bileşiğin sentezi için kullanılan sentetik prosedür

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

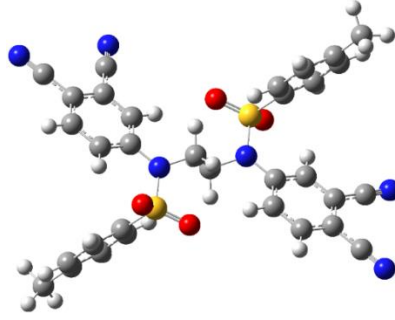
3.1. Molekülün Yapısal Analizi ve Spektroskopik Çalışmalar

Bileşiğin optimize yapısının belirlenmesi, potansiyel enerji yüzeyi taraması (PES) yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Molekülün iki boyutlu PES analizi

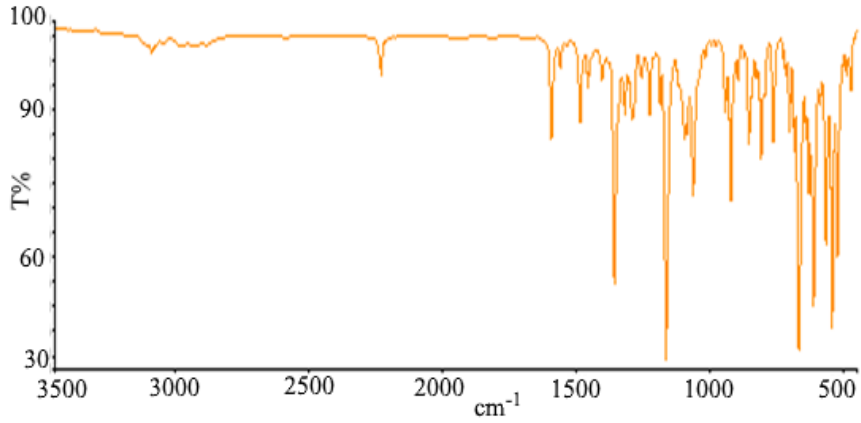
PES analizi için, molekülün $\theta(\text{C-N-S-C})$ dihedral açısı 10° 'lik açılarla değiştirilerek bu noktalara karşılık gelen toplam enerjileri hesaplandı. Bu tarama sonucu, bileşiğe ait 2 minimum enerji konformasyonu elde edildi. Bu iki konformasyonun optimize işlemleri yeniden yapılarak bileşiğe ait en kararlı yapı elde edilmiştir (Şekil 3).



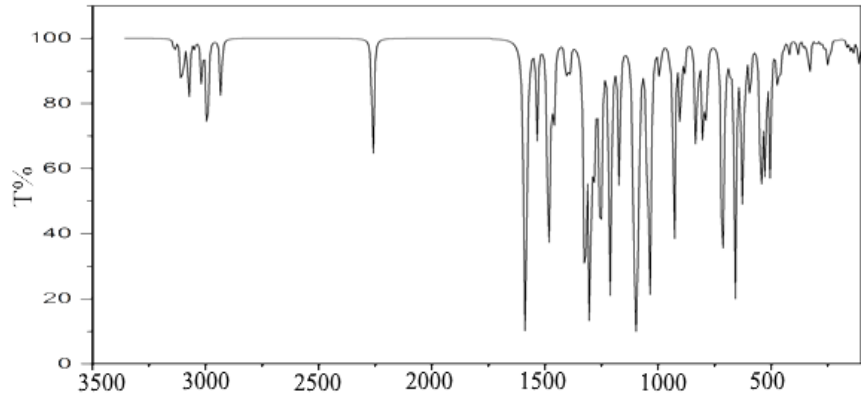
Şekil 3. Molekülün en kararlı optimize yapısı

Tüm hesaplamalar bu yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Moleküle ait $\text{C}\equiv\text{N}$, C-N (benzen), C-N (CH_2), N-S , S=O ve C-S bağ uzunluklarının ortalama değerleri sırasıyla, 1.16, 1.42, 1.48, 1.72, 1.47 ve 1.79 Å olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde S-N-C (benzen), S-N-C (CH_2), O-S-O ve N-S-C bağ açıları ise 122.15, 116.04, 119.42 ve 103.64° olarak hesaplanmıştır. FT-IR, spektroskopisi analiz tekniği kullanılarak sentezlenen bileşiğin yapısı deneysel olarak aydınlatılmıştır. Deneysel ve hesaplanan spektrumlar Şekil 4'de verilmiştir. *N,N'*-(etan-1,2-diol)bis(*N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metilbensülfonamid'in IR spektrumunda, 3088 cm^{-1} CH gerilmeleri, 2231 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1157 cm^{-1} SO_2 gerilme, 1596 cm^{-1} C=C (Aromatik) gerilme, 1487 cm^{-1} C-H düzlem içi (Aromatik) gerilme, 924 cm^{-1} CH düzlem dışı (Aromatik) gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda ise, C-H gerilme titreşimleri 3341 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aromatik CH simetrik gerilme titreşim frekans değerleri ise $3138\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. Asimetrik CH_2 ve CH_3 titreşimleri sırasıyla, 3047 ve 2988 cm^{-1} olarak hesaplanırken bu gruplara ait simetrik titreşim frekansları ise 2993 ve 2932 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Son olarak, Aromatik C-C , S=O , aromatik düzlem içi CH ve düzlem dışı CH titreşim frekansları sırasıyla, 1589 , 1252 , 1484 ve 943 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında aromatik CH protonları $7.02\text{-}7.60\text{ ppm}$ 'de, CH_3 ve CH_2 protonlarına karşılık gelen pikler ise sırasıyla, $1.81\text{-}2.25$ ve $3.79\text{-}4.37\text{ ppm}$ değerlerinde gözlenmiştir. Benzen halkasında N atomlarına komşu C atomlarına ait karbon pikleri 49 ppm , CH_2 grubuna ait karbon pikleri 141 ppm , $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait

karbon pikleri 83 ppm ve S atomuna komşu olan C atomlarına ait pikler ise 58 ppm olarak hesaplanmıştır.



(a)

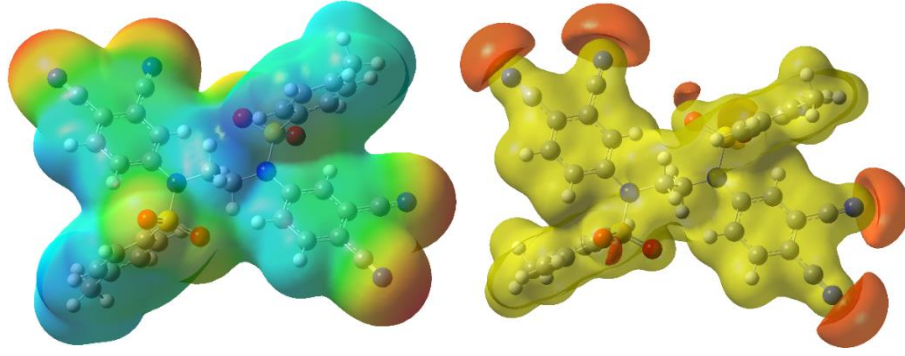


(b)

Şekil 4. Molekülün (a) deneysel (b) hesaplanan IR spektrumları

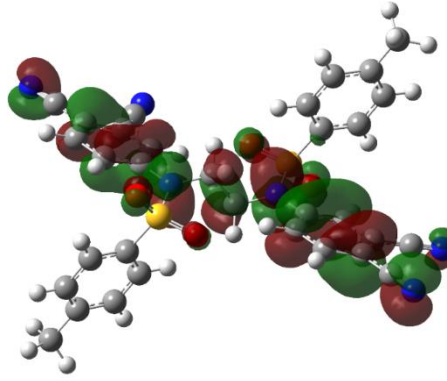
Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi (MEP) ve Frontier Moleküler Orbitalleri (FMO)

Moleküllere ait elektronların ürettiği net elektrostatik etki ve yük dağılımı MEP yüzeyi gösterir (Murray ve Sen, 1996). MEP yüzeyi moleküller arası etkileşimlerin yerini belirleyebileceği gibi nükleofillik ve elektrofillik atak bölgelerini de göstermektedir (Luque ve ark., 2000). Molekül üzerindeki kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla elektronca zengin ve fakir bölgeleri olan bölgeleri göstermektedir. Moleküler arası etkileşimlerde akseptör atomu kırmızı ve sarı, donör atomu ise mavi renk ile atom etrafında temsil edilir. Şekil 5’de bileşiğin MEP yüzeyi, N ve O atomlarının kırmızı renk ile gösterilen bölgede olup nükleofillik atağa, CH₃ grupları ise mavi renk ile gösterilen bölgelerde olup elektrofillik atağa maruz kalabileceğini göstermektedir.

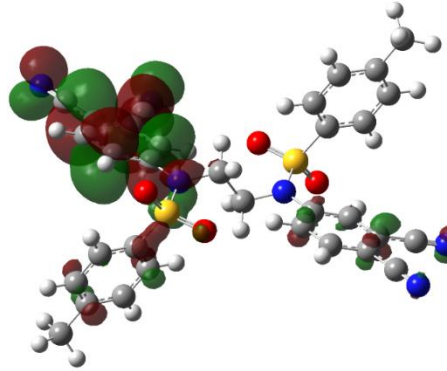


Şekil 5. Kristalin gaussian 09 programı ile elde edilen MEP yüzey analizleri

HOMO-LUMO orbitalleri moleküllerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir belirleyicidir. Bu iki enerji seviyesi arasındaki fark molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Ayrıca moleküllerin kimyasal ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinde bir göstergedir (Atkins, 1992). Hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirilmiş olup, molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -6.89 ve -2.29 eV olarak hesaplanmış (Şekil 6) ve bu orbitaller arasındaki enerji farkı ise ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), 4.60 eV değerinde bulunmuştur.



(a) HOMO (-6.89 eV)



(b) LUMO (-2.29 eV)

Şekil 1. Molekülün (a) HOMO (b) LUMO orbitalleri ve enerjileri

3. SONUÇ

N,N'-(etan-1,2-diol)bis(*N*-(3,4-disiyanofenil)-4-metilbensensülfonamid) makrosiklik yapıdaki bileşiğin moleküler yapısı deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak, IR ve NMR spektrumları incelenmiştir. Ayrıca bileşiğin bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları DFT/B3LYP/6-31G (d) teoremi kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün HOMO-LUMO orbitallerinin yerleştiği bölgeler belirlenmiş olup, iki enerji seviyesi arasındaki farkın 4.60 eV olduğu hesaplanmıştır.

Son olarak, MEP yüzey analizi, N ve O atomlarının nükleofilik, metil gruplarının ise elektrofilik atağa eğilimli olduğunu göstermiştir.

Teşekkür: Bu çalışma, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi (PYO-MYO.4001.14.002) tarafından finansal olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Atkins P.W. (1992). The elements of physical chemistry (Oxford University Press Oxford United Kingdom).
- Becke A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, The Journal of Chemical Physics, 98, 5648-52.
- Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. & Kantekin, H. (2009). Synth. Met. 159, 1563–1571.
- Frisch M., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B. & Petersson, G. (2009). Gaussian 09, revision a. 02, gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200.
- Foresman J.B. & Frisch A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. & Bekaroglu, Ö. (1991). Synthesis and Characterization of a new Copper(II) Phthalocyaninato Substituted With Four 15 Membered Tetraaza Macrocycles its Water-Soluble Pentanuclear Complexes. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 3367– 3371.
- Gok, H.Z., Ocak, U., H. Kantekin, H. & Alp, H. (2007). Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.)32,1073–1078.
- Liotta, C. L. (1978). Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Pres, New York.
- Lee C., Yang, W. & Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical review B, 37, 785.
- Luque, F.J., López, J.M., & Orozco, M. (2000). Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”. Theoretical Chemistry Accounts, 103, 343-345.
- Massah A. R., Kazemi, F., Azadi, D., Farzaneh, S., Aliyan, H., Naghash, H.J. and Momeni A (2006). A mild and chemoselective solvent-free method for the synthesis of N-aryl and N-alkylsulfonamides. Letters in Organic Chemistry, 3(3), 235-241.
- Murray, J.S., & Sen, K. (1996). Molecular electrostatic potentials: concepts and applications. Elsevier.
- Pedersen, C.J. (1967). Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. J. Am. Chem. Soc. 89, 2495.
- Rajakumar, P., & Rasheed, M.A. (2005). Synthesis, Characterization and ion transportation studies of some novel cyclophane amides. Tetrahedron, 61, 5351-5362.
- Zhao, M. (2004). Peripherally Functionalized Porphyrazines: Synthesis and Characterization of Schiff Base Tetraazaporphyrins. Northwestern University, Evanston, Illinois, 205s (2-17s).