

139703

YENİ t-BUTİL BENZİL BROMÜR GRUPLAR İÇEREN
POLİFONKSİYONEL PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI

- 139703 -

Bahadır KESKİN

F. B. E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA



Prof. Dr. Ahmet Gül



Prof. Dr. Sabiha Manow Yalçın



Prof. Dr. Ulvi Avcıata

Y.Ö. YÜKSEK LİSANS
F. B. E. KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI
139703
13.05.2003

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Tetrapirel Makrohalkalarının Genel Tanıtımı	3
2.1.1 Makrosiklik Halkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı	5
2.1.2 CN iskeletinin geometrisi Azaporfirin.....	5
2.2 Azaporfirin.....	5
2.3 Porfirazinler	6
2.3.1 Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri	9
2.3.1.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	9
2.3.1.2 Taç Eter Sübstitüe Porfirazinlerin Sentezi.....	12
2.3.2 Porfirazinlerin Sentezindeki Yeni Gelişmeler	13
2.3.3 Metalli ve Metalsiz Porfirazinlerin Sentezi	16
2.3.3.1 Magnezyum (II) Porfirazinler.....	16
2.3.3.2 Metalsiz Porfirazinler	16
2.3.3.3 Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Palladyum (II) Porfirazinler	17
2.3.3.4 Rutenyum ve Osmiyum Porfirazinler	18
2.3.3.5 Vanadyum Porfirazinler.....	18
2.3.3.6 Mangan ve Demir Porfirazinler	19
2.3.4 Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri.....	19
2.3.5 Şiş-kebab Şeklindeki Porfirazinler	21
2.3.6 Polimer Porfirazinler.....	22
2.3.7 Heteroatom Sübstitüe Porfirazinler	25
2.3.7.1 Solitaire Porfirazinler.....	25
2.3.7.2 Gemini Porfirazinler	26
2.3.7.3 Star Porfirazinler.....	27
2.3.7.4 Hemi Porfirazinler	28
2.3.8 Spektral Özellikleri.....	28
2.3.9 Pozisyon İzomerleri	31
2.3.10 Çözelti İçindeki Porfirin ve Porfirazinlerin Asit İyonizasyonu.....	33
2.3.11 Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri	35
2.3.12 Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası	36
2.3.13 Kompleksleşme Mekanizmaları	37
2.3.13.1 Bimoleküler Mekanizma.....	37
2.3.13.2 Monomoleküler Mekanizma.....	38
2.3.14 Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	42

2.4	Porfirinler.....	43
2.5	Ftalosiyanimler	44
3.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR	
3.1	Kimyasal Maddeler	49
3.2	Kullanılan Cihazlar	49
4.	DENEYSEL KISIM	
4.1	Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi.....	50
4.1.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi	50
4.1.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi.....	50
4.1.3	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril sentezi.....	51
4.1.4	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato magnezyum (II) sentezi	52
4.1.5	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazin sentezi	53
4.1.6	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato bakır (II) sentezi	53
4.1.7	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato çinko (II) sentezi	54
4.1.8	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirozinato kobalt (II) sentezi.....	55
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	57
	KAYNAKLAR	76
	ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMA LİSTESİ

ClFeMAPEt ₈	Oktaetilmonoazaporfirinatokloro demir (III)
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPz	Bakır porfirazin
CuPPz	Bakır polimer porfirazin
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
ESR	Elektron spin rezonans
EAS	Elektron Absorpsiyon Spektrumu
E.N.	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
H ₂ MATBP	Monoazatetrabenzoporfirin
H ₂ OEP	Oktaetilporfirin
H ₂ P	Metalsiz Porfirin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
H ₂ Pz ^t	Metalsiz tetratersiyer butil porfirazin
H ₂ TBP	Metalsiz Tetrabenzoporfirin
H ₂ TPP	Tetrafenilporfirin
H ₂ TPrP	Tetrapropilporfirin
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
M	Metal, Molar
MCO	Magnetic circular dichroism
MgPc	Magnezyum ftalosiyanin
MgPz	Magnezyum porfirazin MPc Metalli ftalosiyanin
MO	Moleküler Orbital
MPz	Metalli porfirazin
MPz ^t	Metalli tetratersiyer butil porfirazin
MS	Kütle Spektroskopisi
Na ₂ MNT	Disodyum Ditiamaeonitril
Nc	Naftalosiyanin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	Ftalosiyanin
PPz	Polimer porfirazin
Pz	Porfirazin
Pz ^t	Tetratersiyer butil porfirazin
TAP	Tetraazaporfirin
t-Bu	Tersiyer-butil
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
TSE	Tetrasiyanoetilen
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Şekil 2.1 (a) Porfirin, (b) Porfirazin (Tetraazaporfirin), (c)Tetrabenzoporfirin, (d) Ftalosiyanin .	3
Şekil 2.2	Monoazaporfirin (MAP), diazaporfirin (DAP) ve tetraazaporfirinin (TAP) iskelet yapıları	5
Şekil 2.3	Metalsiz ve metalli porfirazin	7
Şekil 2.4	Porfizinlerin genel görüntüsü	9
Şekil 2.5	Porfirazin genel yapısı ve türevleri	11
Şekil 2.6	Taç eterli porfirazin	12
Şekil 2.7	Metalsiz porfirazin sentezi	13
Şekil 2.8	Porfirazin sentezi	14
Şekil 2.9	Porfirazin sentezi için 2,3-disiyan(5,6,7,8) dibenzbarralen hazırlanması	16
Şekil 2.10	İki porfirazin halkası arasındaki ayrılığı açık şekilde gösteren molekül yapısı	20
Şekil 2.11	Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve Eu ₂ (III) sandviç porfirazinleri	20
Şekil 2.12	Şiş kebab türü porfirazinler	21
Şekil 2.13	PMPzS ₄ polimerinin yapısı	23
Şekil 2.14	PMPzS ₄ polimerinin sentez reaksiyonu	23
Şekil 2.15	Şerit (ribbon) polimer porfirazinler	24
Şekil 2.16	Tabaka (sheet) polimer porfirazinler	24
Şekil 2.17	Periferal modifiye porfirazin	25
Şekil 2.18	Solitaire porfirazin	26
Şekil 2.19	Gemini porfirazin	26
Şekil 2.20	İki çekirdekli (Cp ₂ V)Pz sentezi	27
Şekil 2.21	Star porfirazinler	27
Şekil 2.22	Hemiporfirazin	28
Şekil 2.23	Randomer karışımı	32
Şekil 2.24	DMSO içindeki porfirinlerin NH-proton kimyasal kayması δ_{NH} ve asitlik sabitleri pK_1^{298K} arasındaki ilişkisi	34
Şekil 2.25	İlk sentezlenen Pz lerden biri	37
Şekil 2.26	Piridinde metal asetatlar ile H ₂ Pz nin kompleksleşme için $\log[M(OAc)_2]^\circ$ dan $\log k_{eff}^{298K}$ ın bağımlılığı	38
Şekil 2.27	Monomoleküler mekanizma	39
Şekil 2.28	Piridin de metal asetatlar ile H ₂ PzPh ₈ ın kompleksleşme için $\log[M(OAc)_2]^\circ$ dan $\log k_{eff}^{298K}$ ın bağımlılığı	41
Şekil 2.29	Porfirin ve ftalosiyanin yapıları (a) metalsiz ftalosiyanin (b) porfirin	45
Şekil 4.1	Sodyumsiyanonoditiyoformiyat	50
Şekil 4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu	51
Şekil 4.3	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril sentezi	51
Şekil 4.4	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato magnezyum (II) sentezi	52
Şekil 4.5	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazin sentezi	53
Şekil 4.6	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato bakır (II) sentezi	54
Şekil 4.7	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato çinko (II) sentezi	55
Şekil 4.8	Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato kobalt (II) sentezi	56
Şekil 5.1	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril	57
Şekil 5.2	MgPz sentezi	58
Şekil 5.3	H ₂ Pz sentezi	59
Şekil 5.4	Metal porfirazinler	61

Şekil 5.5	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitrilin IR spektrumu	62
Şekil 5.6	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitrilin ¹ H NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.7	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato magnezyum IR spektrumu.....	64
Şekil 5.8	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato magnezyum ¹ H NMR spektrumu	65
Şekil 5.9	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato magnezyum UV- Görünür Bölge spektrumu	66
Şekil 5.10	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinin IR spektrumu	67
Şekil 5.11	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinin ¹ H NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.12	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinin a) CH ₂ Cl ₂ b) CHCl ₃ içindeki UV-Görünür Bölge spektrumları	69
Şekil 5.13	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato bakır IR spektrumu	70
Şekil 5.14	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato bakır UV- Görünür Bölge spektrumu	71
Şekil 5.15	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato çinko IR spektrumu.....	72
Şekil 5.16	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato çinko UV- Görünür Bölge spektrumu	73
Şekil 5.17	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato kobalt IR spektrumu	74
Şekil 5.18	Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato kobalt UV- Görünür Bölge spektrumu	75

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1	Porfirin ve azaporfirin ligandları için CN iskeletinin ortalama geometrik parametreleri.....	8
Tablo 2.2	H ₂ Pz ^t de ¹³ C NMR kimyasal kaymanın değerleri (δ, ppm)	31
Tablo 2.3	Piridin içindeki Cu ve Zn asetatları ile alkil ve benzo-sübstittüeli kompleksleşmelerine ait kinetik parametreler üzerindeki aza sübstitüsyonun etkisi	41
Tablo 4.1	1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitrilin elementel analiz sonuçları	51

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmamın gerçekleşmesinde başından itibaren bana her konuda bilgi ve desteği sağlayıp değerli önerileriyle yol gösteren, ilgi ve anlayışla yardımcı olan Kimya Bölüm Başkanı, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Çalışma süresince bana yol gösteren, her türlü konuda destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Labaratuvar çalışmalarına katkıda bulunan Doç. Dr. Nebahat DEMİRHAN, Doç. Dr. Mahmure Ü. ÖZGÜR, Öğr. Gör. Basri DEMİRYÜREK, Ertan SELİMOĞLU ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini gördüğüm değerli Anneme, kardeşlerim ve yaşamı boyunca bana ışık tutup yol gösteren saygıdeğer Babama;

Sevgili Eşime;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2003

Bahadır KESKİN

ÖZET

Tetrapiol türevi olarak tanımlayabileceğimiz tetraazaporfirinler (TAP), 1952'den sonra kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Porfirinler ve ftalosiyaninlere göre porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edildikleri tarihten beri daha az incelenen grup olmuştur. Çözünür türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentez edilmesi ile, porfirazinlerin yapı türevleri önem kazanmaya başladı.

Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve geniş π sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleri ile çok metalli komplekslerin geniş bir çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Birçok organik solventte ftalosiyaninlere kıyasla daha çözünür özellik gösteren porfirazinlerin, periferel süstituentlerinde yapılacak değişiklikler, bu niteliklerini iyileştirmeyi mümkün kılmaktadır. Periferel süstitüe porfirazinlerin değişik optik, manyetik ve elektronik özellik sergileme potansiyelleri vardır. Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapiol türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyaninlere alternatif olacağını malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddeler alanlarında göstermiştir.

Bu çalışmanın amacı, periferel pozisyonda 4-tert-butilbenziltiyo grupları bulunduran metalsiz porfirazini sentezleyip, bu molekülden yola çıkarak farklı metalli türevlerini hazırlamaktır.

Amaçlanan bileşiği elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu karbondisülfür ve NaCN den iki kademedeki sentezlendi. Daha sonra; ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 4-tert-butilbenzilbromürün alkilendirilmesi sonucu bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril elde edilerek, magnezyum alkolat yardımıyla siklotetramerizasyon sonucunda oktakis(4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato magnezyum (MgPz) sentezlenmiştir. MgPz hegzan, kloroform, DMF, THF iyi çözünmekte metanol, etanol, benzende ise çözünmemektedir. Bis(4-tert-butilbenziltiyo) maleonitrilin IR spektrumunda, karakteristik gerilme titreşimi değerlerinde görülmüş ve elementel analiz sonuçları formülüne çok iyi uyum göstermiştir. Elde edilen MgPz nin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait $C\equiv N$ gerilme titreşimleri porfirazin oluşumundan sonra kaybolmuştur. 1H NMR spektrumunda beklenildiği şekilde kimyasal kaymaları gözlenmiştir.

MgPz in metalsiz türevine dönüştürülmesi CF_3COOH ile oda sıcaklığında gerçekleştirilerek, diğer metal türevlerinin sentezlenmesinde H_2Pz başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Metalsiz porfirazinde merkezde bulunan protonlar metal iyonu ile yer değiştirmesine örnek olarak, H_2Pz ve $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Co(II)$ asetatın etanol + THF karışımında uzunca bir süre kaynatılması ile $ZnPz$ ve Co asetat ile $CoPz$ hazırlanmıştır. Metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinin elektronik spektrumları birbirinden oldukça farklı olarak Q bandı H_2Pz lerde iki pik verirken MPz lerde aynı absorpsiyonda tek bir pik gözlenmiştir. Elde edilen ligandın ve komplekslerinin yapıları, FT-IR, UV, 1H NMR, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin, tetraazaporfirin, ditiyomaleonitril disodyum tuzu, ftalosiyanin, porfirin.

ABSTRACT

A range of different substituents provides porphyrazine ligands with interesting new features such as greatly enhanced organic solubility compared to their phthalocyanine counterparts. Indeed, peripherally-functionalised porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties.

The design of novel substituted tetrapyrrol derivatives closely follows the requirements of their intended applications. Execution of minor changes on the nature and position of side groups or using different metal ions in the inner core can be considered as practical methods of tuning the properties of these materials. Intensive research interest in peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrrol derivatives should be considered as alternatives to the phthalocyanines that have found extensive applications in material science and the photodynamic therapy of tumors as well as pigments and dyes.

In the present work our aim has been to prepare different metallo porphyrazines which include 4-tert-butylbenzylthio groups. The starting point for all these compounds is sodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbondisulfide and NaCN. After that, this salt was alkylated with 4-tert-butylbenzylbromide and by using template effect of magnesium butanolate and cyclotetramerization; it was converted to MgPz which is soluble in chloroform, DMF, THF, hexane and insoluble in benzene, methanol and ethanol.

In the IR spectrum of bis(4-tert-butylbenzylthio)maleonitrile, characteristic stretching vibrations are observed. Elemental analysis results closely follow the values calculated. In the IR spectrum of MgPz, as expected the $C\equiv N$ stretching of the starting material are lacking after Pz formation. In the 1H NMR spectrum of MgPz, chemical shifts for all groups found as expected.

In the present case, MgPz has been treated with trifluoroacetic acid to reach metal-free porphyrazine, H_2Pz by removing Mg ion. Inner core protons can be exchanged with metal ions as examples of divalent metal Pz derivatives, CuPz, CoPz and ZnPz were obtained by the reactions of excess amount of copper(II), cobalt(II) and zinc(II) acetate and H_2Pz in THF + ethanol solvent mixture by long time heating. Electronic spectra can be used in order simply to differentiate H_2Pz and MPz how while Q band absorptions are split in two peaks at around 600-700 nm in the former, the same absorptions appear as a single peak in the MPz's (Cu, Zn, Co) latter. Molecular structure of metal free porfirazine and its metal complexes have been investigated and characterized by UV, FT-IR, 1H NMR, TLC and elemental analysis methods.

Keywords: Porphyrazine, tetraazaporphyrin, dithiomaleonitrile disodium salt, phthalocyanines, porphyrin.

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası en hızlı gelişen bilim dallarından biridir. İlk temelleri 1895 de Alfred Werner tarafından atılan bu bilim dalı hem anorganik kimyayı, hem de organik kimyayı yakından ilgilendiren pek çok noktayı kapsamına almakta ve iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırmaktadır.

Günümüzün gelişen teknolojisi, yeni uygulamalar için istenilen özelliklere sahip yeni malzeme üretilmesini gerekli kılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri, yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla molekülün elektrik, optik, magnetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklar taşımaktadırlar (Leznoff ve Lever, 1989; Bekaroğlu, 1996). Pek çok biyokimyasal mekanizmanın etkin bir şekilde gerçekleştirilmesini temin eden enzimlerin önemli bir bölümü metal-organik bileşikler grubuna girmektedirler. Bu yönüyle koordinasyon bileşiklerinin katalizör olarak önemi daha iyi bir şekilde anlaşılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri, ilaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayiinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidant ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır (Purcel ve Kotz, 1977).

Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül, şelat bileşiği olarak adlandırılır (Bekaroğlu, 1976). Metallo ftalosiyanınler şelat bileşiklerine verilecek örneklerden biridir. Tetrapirrol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyanınler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hemde uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur (Leznoff ve Lever, 1989; Leznoff ve Lever, 1993a; Leznoff ve Lever, 1993b; Leznoff ve Lever, 1996).

Gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu bunun en önemli nedenidir. Bu özellikler elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer

teknolojisi için kıvılcıkcısı boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır (Luk'yanets, 1992). Bunun dışında porfirinlerin biyokimyasal işlemlerdeki büyük önemi yanında, ftalosiyaninlerin katalitik ve fotokatalitik uygulamalarını özellikle belirtmek gerekir (Schipper, 1995).

Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyaninlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzerlikleri oktatiyo-porfirazinleri gündeme getirmiş ve çok sayıda makalenin konusu olmaya başlamıştır (Nostrum ve Nolte, 1996a; Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünlüklükleri periferel süstitüentlerde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275°C de reaksiyona sokup %92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözümlür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrikler ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazinler çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

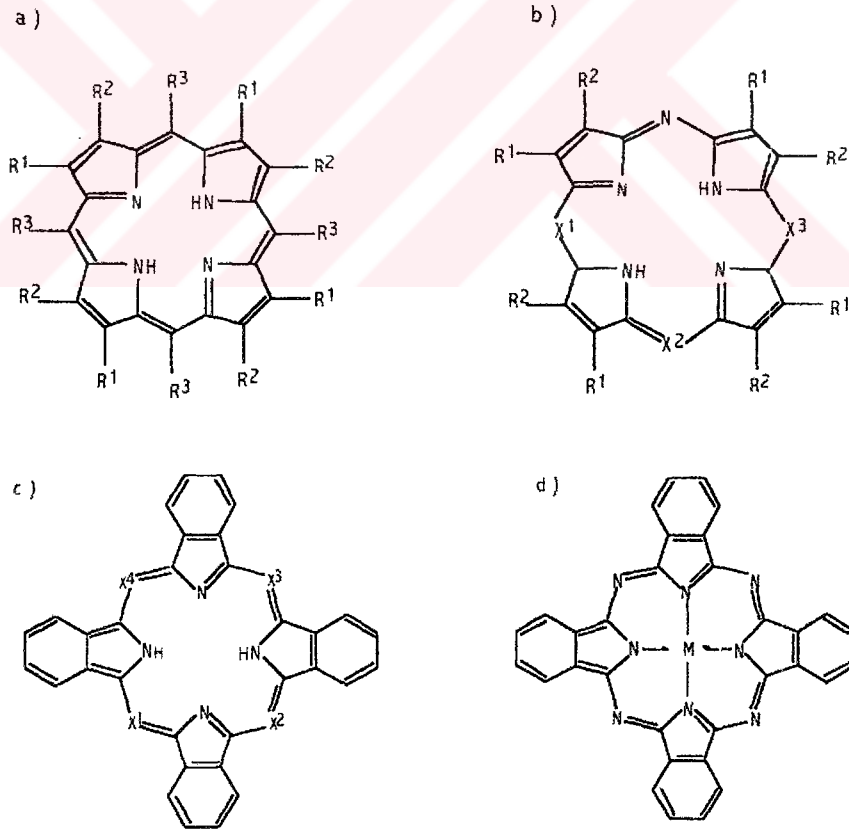
Bu çalışmada yeni metalli ve metallsiz porfirazin türevlerinin sentezi ve daha sonraki kullanımlar açısından incelenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Tetrapireol Makrohalkalarının Genel Tanıtımı

Makrosiklik tetrapireol türevleri doğal olarak pek çok biyokimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirini kapsar. Sentetik olarak elde edilen son üç ürün konusunda yoğun çalışmalar 2. Dünya Savaşından önce başarıyla sonuçlanmış ve ana ürünlerin sentezi ve karakterizasyonu başarılıdır (2.1).

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapireol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1). Stokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin, korrin ve ftalosiyanin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden çok ilgi çekmektedirler. Bu nedenle porfirin ve ftalosiyaninlerle ilgili çok sayıda çalışma vardır.

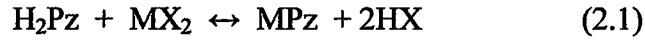


Şekil 2.1 a) Porphirin, b) Porphirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanin

İtalosiyaninde olduğu gibi porfirazinde de önceliği Linstead grubunun İngiltere de gerçekleştirdiği çalışmalar almıştır (Linstead ve Whalley, 1952; Ficken ve Linstead, 1952). Porfirazin sentezinde Linstead tarafından önerilip halen de geçerli olan yöntem maleik asit dinitril türevlerinin magnezyum alkolatlarla tetramerize olmasıdır.

İtalonitrile göre daha kolay hidrolizlenip dekompoze olan veya fumaronitril izomerine dönüşen maleonitril daha itinalı bir çalışmayı gerektirmektedir.

Ligand olarak porfirazinlerin en önemli özelliği metal tuzlarıyla, şelat komplekslerinin oluşumları suretiyle reaksiyona girebilmesidir (Stuzhin ve Khelevina, 1996).



Tetrapirel türevleri içinde porfirazinler, italosiyaninlerle aynı zamanlarda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır. Bu makrosiklik bileşikler, karedüzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri (çözünürlük özellikleri ve yüksek termal kararlılıkları gibi) açısından incelendiklerinde italosiyanin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler.

Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye (katalizör olarak) yatkın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonunda en belirgin özellikleridir. Bu özellikleri tetrapirel türevlerine elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanı açmıştır. Porfirinler biyokimyasal işlemler için büyük bir önem taşıırken, italosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer almışlardır. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment olarak kullanılan italosiyaninlerin aksine tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

Porfirin ligandlarına metal-iyonu sokulmasının mekanizması ve kinetiği hassas çalışma gerektiren bir konudur ve daha önceden elde edilen sonuçlar çeşitli eserlerde anlatılmıştır (Fleischer ve Webb, 1965; Hambright, 1971; Chen ve Tulinsky, 1972; Scheider, 1975; Berezin, 1981a). Bununla beraber, çok fazla sayıda değişik türden porfirin (hem doğal, hem yapay) ile yürütülen çalışmalara karşılık ne azaporfirinlerle ne de, italosiyaninlerle (tetraazatetrabenzoporfirin) reaksiyonları ayrıntılı şekilde ele alınmamıştır. Burada porfirin ligandlarının yapısı üzerinde aza grupları süstitüsyonunun, koordinasyon aktiviteleri ve metalloazaporfirin oluşum mekanizması özelliği üzerinde etkileri tartışılmıştır.

2.1.1 Makrosiklik Halkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı

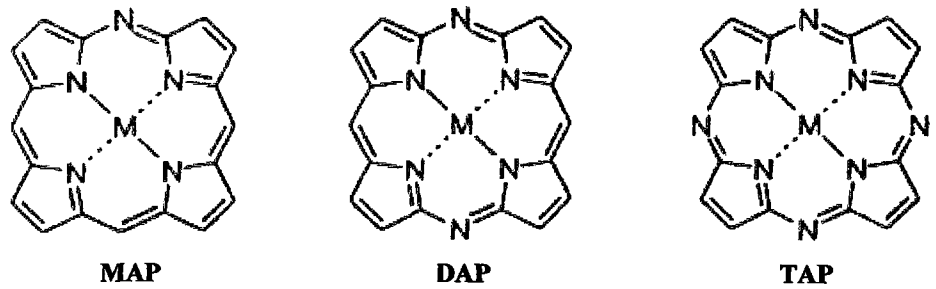
Bir porfirin ligandının N_4H_2 şeklindeki reaksiyon merkezinde 4-azot atomu ve kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarının 2-imino-hidrojen atomu dizilidir. Reaksiyon merkezinin yapısı, metalliporfirin oluşumunun (Berezin, 1981a) kinetik parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektron yapısı N-H bağlarının durumunu, stabilitesini ve reaksiyon merkezinin solvasyon derecesini belirler. Koordinasyon oyuğunun büyüklüğü, ligand ve metal iyonları arasındaki uyumluluğun derecesi ile bulunabilir.

2.1.2 CN iskeletinin geometrisi

X-ışını kristallografisi, katı hal moleküler geometrinin değerlendirilmesinde en güvenilir yöntemdir. X-ışını verileri üzerinde metallsiz porfirin (H_2P) (Fleischer ve Webb, 1965; Chen ve Tulinsky, 1972) ve bazı türevleri için çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; *meso* süstitüe tetrafenilporfirin (H_2TPP) (Hamor vd., 1964; Silvers ve Tulinsky, 1967) ve özellikle süstitüe oktaetilporfirin (H_2OEP) (Lauher ve Ibers, 1973) dir. Azaporfirinler içinde monoazatetrazabenzoporfirin (H_2MATBP) (Hamor vd., 1964) ile ftalosiyanın (H_2Pc) olarak adlandırılan tetrazabenzotetraazaporfirin bu yöntem kullanılarak incelenmiştir. Ortalama yapısal veriler Tablo 2.3 da gösterilmiştir.

2.2 Azaporfirin

Azaporfirin (AP) bileşikleri *meso*-pozisyonunda bir, iki veya dört azot atomuna sahip porfirin (P) bileşiklerini ve koplanır (eşdüzlem) biçimde makro halkanın pirol halkalarına doğrudan bağlı bir veya iki aromatik halkalı porfirinleri içerir (Şekil 2.2). AP lerin fizikokimyasal özellikleri Pc ve genel *meso*-azotları olmayan porfirinlerle kıyaslandığında her zaman iyi aydınlatılmamıştır (Kobayashi, 2000).



Şekil 2.2 Monoazaporfirin (MAP), diazaporfirin (DAP) ve tetraazaporfirinin (TAP) iskelet yapıları, M: metal atomu

2.3 Porfirazinler

Porfirazinler (Tetraazaporfirinler) ve türevleri tetrapirel çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır. Hemoglobin, miyogloblin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluşturdıklarından, tabiatda fotosentez, hücreleri oksijen ile besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirdiklerinden insan hayatında ilmi ve pratik ilgiye sebep olmaktadır (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995).

Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment olarak pratikte kullanılmaktadır. Son yıllarda bu maddeler lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak, elektrokromik ve elektrografik malzeme olarak, radyasyon malzemelerinde katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde yeni uygulama alanları bulmaktadır. Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi bilim adamlarının önüne çıkan ekoloji problemlerini iyileştirmek için bu tür yeni maddelerin sentezini gerektirmektedir. Bu maddeler otomobil ekzoslarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının, ya da fabrika bacalarından havaya bırakılan azot oksitlerin zararlı etkilerinin yok edilmesinde, petrolün ve doğal gazın kükürttten temizlenmesinde önemli roller üstlenirler.

Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler lazımdır. Porfirazinlerin (Pz) ve ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksidleyici olmalarıdır. Porfirazinler, ftalosiyaninler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazinler üzerinde çalışmalar artmıştır (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Nemunkin vd.,1995; Stuzhin vd., 1995; Eichhorn vd., 1996; Nostrum vd., 1996a; Fitzgerald vd., 1996).

Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane mezo-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Stuzhin ve Khelevina, 1996).

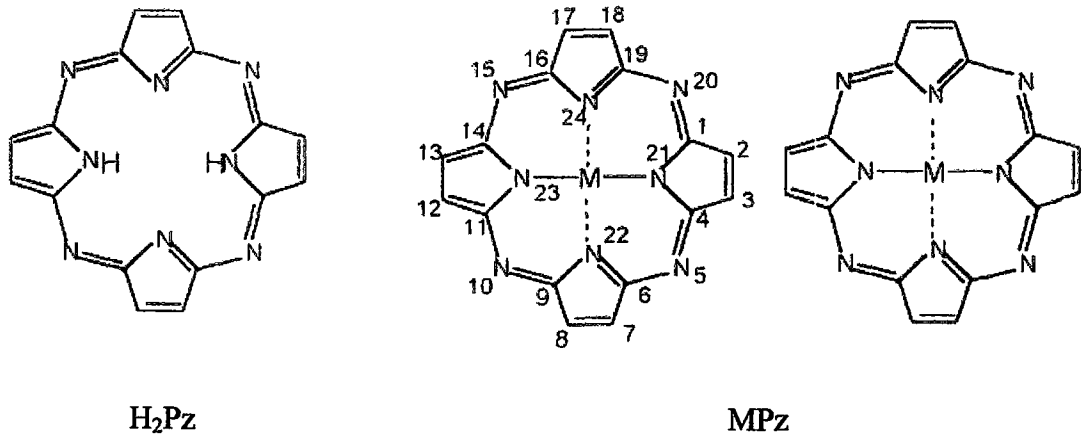
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275 °C de 10 dakika süren bir reaksiyonla %92 verimle Mg-porfirazin elde

etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazini elde etmeyi başarmıştır.

Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil (metil (Brown vd., 1957), ter-butil (Shushkevich vd., 1987), uzun alkil (Konratenko vd., 1992)), tetraalkoksi (veya fenoksi) (Kopranenkov vd., 1982), tetraalkil-(veya fenil)tiyo (Kopranenkov vd., 1982), tetraalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), tetrafenil (Kopranenkov vd., 1979), ve bu bileşiğin siyano (Kopranenkov vd., 1979), nitro (Shushkevich vd., 1987), karboksi (Kopranenkov vd., 1979) türevleri, oktaalkil (metil (Bugaley vd., 1995), etil (Fitzgerald vd., 1991), siklik (Ficken ve Linstead, 1952) veya kümeleşmiş alkil (Kopranenkov ve Rumyantseva, 1975)), oktaalkiltiyo (Konratenko vd., 1992), oktaariltiyo (Konratenko vd., 1992), oktaalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), oktaalkoksi (Cook vd., 1997), oktafenil (Shushkevich vd., 1987) ve karışık süstitüentli (Goldberg vd., 1998) türevleri olarak sayılabilir.

Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinler de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek olarak rastlanmaktadır (Kopranenkov vd., 1982). Pirol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyanınlar den daha azdır.

Metalsiz porfirazinin (H_2Pz), porfirin ve ftalosiyanın arasında özellikler taşır. Molekölünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoforunun 18 π -elektronu vardır.

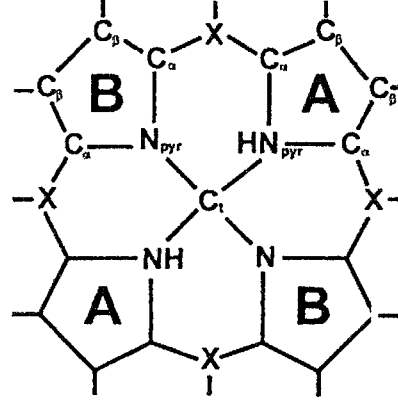


Şekil 2.3 Metalsiz ve metalli (MPz) porfirazin

Metalsiz porfirazin (Şekil 2.3) molekülünün geometrisi, metalsiz porfirinlerin (H_2P) yapısına benzer (Tablo 2.1). Aynı H_2P deki gibi, bütün $C_\alpha - C_\beta$ bağları (1,30- 1,31 Å) aynıdır. $C_\alpha - C_\beta$ bağları (1,44-1,47 Å) tipik aromatik bağlar C-C (1,39 Å) ile kıyaslanabilecek uzunluktadır. $C_\alpha - N - C_\alpha$ açısı protonlu azot atomunda (106,9°), protonlu azot atomu (111,7°) na göre daha

fazladır. H₂Pz nin H₂P den önemli farkı, C_α - N_μ bağı H₂Pz de (1.31 Å) olup, H₂P den (1,38 Å) kısa olmasıdır.

Tablo 2.1 Porfirin ve azaporfirin ligandları için CN iskeletinin ortalama geometrik parametreleri



A : Pirel halkaları

B : Piridin halkaları (pyr: piridin)

Geometrik Parametre	H ₂ P ^a (Webb ve Fleischer, 1965)	H ₂ OEP ^a (Lauher ve Ibers, 1973)	H ₂ TPP ^a (Hamor vd., 1964)	H ₂ MATBP (Das ve Chandhuri, 1972)	H ₂ Pc (Robertson, 1936)	H ₂ Pc (Hoskins vd., 1969)	H ₂ Pz (Stuzhin ve Khelevina, 1996)
C _α -X (nm)	0.1376 0.1387	0.1394 0.1390	0.1400	0.125 0.139	0.1335	0.132	0.133
C _α -N _{pyr} (nm)	0.1377 0.1380	0.1364 0.1367	0.1364 0.1374	0.145	0.1340	0.137	0.136
C _α -C _β (nm)	0.1452 0.1431	0.1462 0.1438	0.1455 0.1428	0.147	0.1490	0.147	0.144
C _β -C _β (nm)	0.1345 0.1365	0.1353 0.1373	0.1347 0.1355	0.152	0.1390	0.140	0.134
N _{pyr} -C _t (nm)	0.2051	0.2062	0.3060		0.1913		0.194
C _α - X-C _α (°)	126.9	127.7	125.6	111(N) 143(C)	115 119	122 125	122
C _α - N _{pyr} - C _α (°)	106.1 108.5	105.7 109.6	106.2 109.2	109	109	109	108
X- C _α - N _{pyr} (°)	125.1	125.0	126.2	132 (N) 123 (C)	131	127 130	128

^a Pirelenin ve pirol halkalarına ait verilerdir.

Pz halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane μ-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun

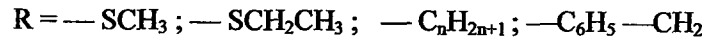
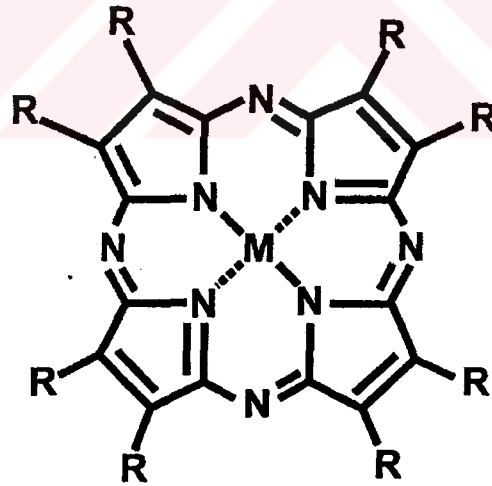
iyonlaşmasına dayanır. H_2Pz periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995; Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Porfirazinler pek çok özellikleri ile ftalosiyaninlere benzeyen tetrapirel bileşik grubudur. Ftalosiyaninlerden daha hafif şartlarda sentez edilebilmeleri, daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlükler taşıyan porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukla ele alınmaya başlanmıştır.

2.3.1 Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

2.3.1.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazin sentezinde en kritik nokta doymamış cis-konumunda dinitril bileşiğinin sentezi olmuştur. Bu engel ditiyomaleonitril disodyum tuzunun alkil türevleri yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanınca ortadan kalkmıştır. İlk olarak metiltiyo türevleri şeklinde sentezlenen porfirazinler daha sonra farklı zincir uzunluklarında alkil grupları bağlanarak özellikle sıvı kristal yapı oluşturma yönüyle ele alınmıştır (Schramm ve Hoffman, 1980; Doppelt ve Huille, 1990; Lelj vd., 1992; Velazquez vd., 1993; Ricciardi vd., 1996) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Porfirazinlerin genel görüntüsü

İlk TAP ler 1937 de sentez edildi. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 10 dk içinde reaksiyona sokmuşlar ve %92 verimle 1 ürününü elde etmişlerdi. 1 in %15 lik HCl de demetalizasyonu sonucu 2 üretildi (Şekil 2.5). Bakır, mangan, vanadil türevleri 1 gibi aynı şekilde hazırlandı. Bundan sonra, en basit TAP ler 6-8, tetrametilli 9, 10,

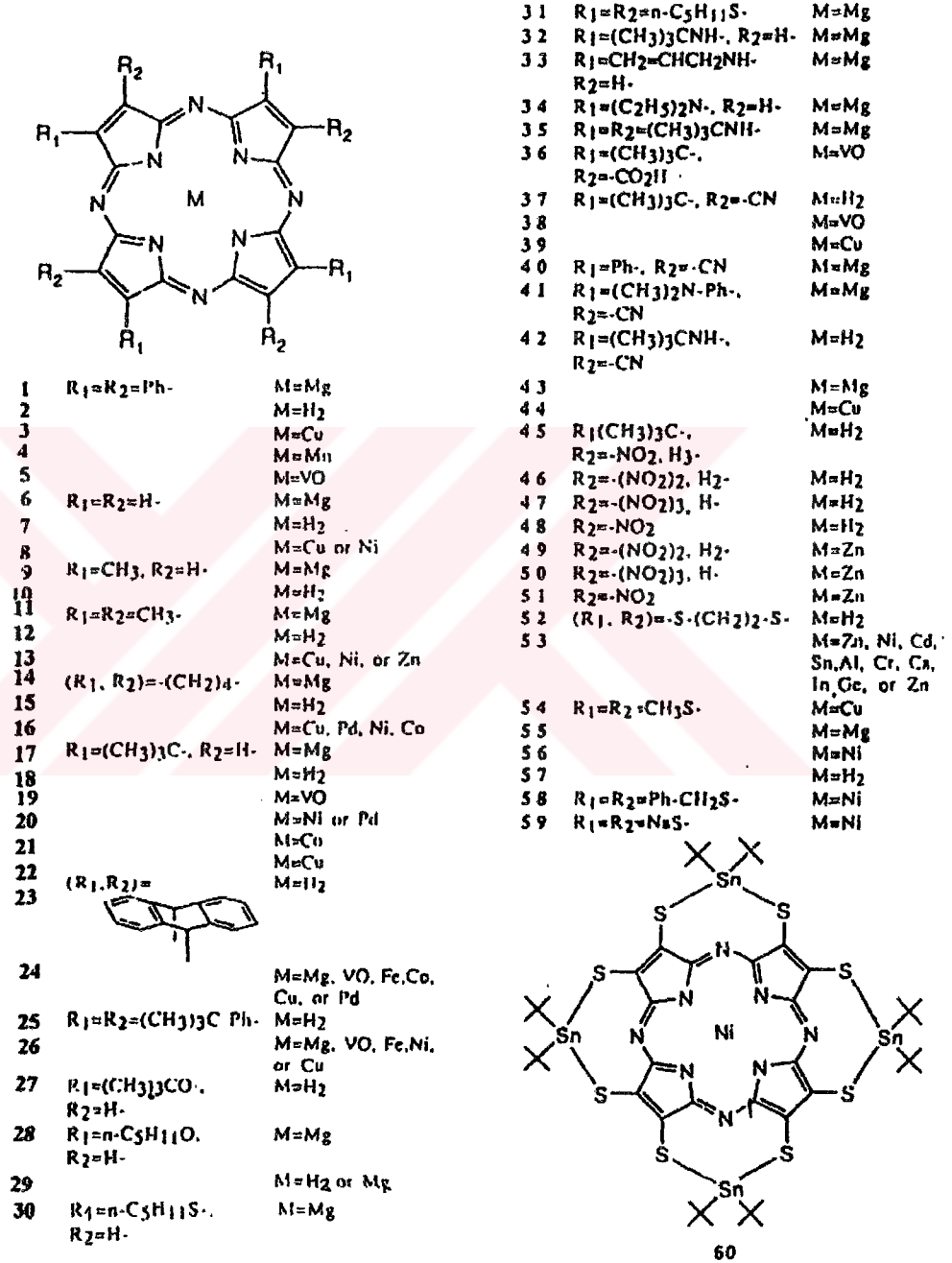
oktametilli 11-13, tetrasiklohekzen 14-16 TAP ler rapor edildi (Linstead ve Wnalley, 1952; Piçken ve Linstead, 1952). 1 hariç, magnezyum bileşikleri ilk olarak propil, amil yada pentil alkol gibi bir alkolde sübstittüe maleonitril veya succinonitrilin magnezyumla ısıtılması sonucu elde edildi, sonra magnezyum asitle muamele edilerek çıkarıldı. 8, 13 ve 6 bileşikleri, metalsiz 7, 12, 15 in metallendirme reaksiyonuyla elde edildi. Bu bileşiklerin organik çözücülerde çözünürlükleri çok sınırlı olduğundan, ayrıntılı özellikleri incelenememiştir. 1970 in başından itibaren özellikle Luk'yanets grubu bir çok çözünür TAP elde etmeyi başarmıştır.

17-51 bileşikleri Rus araştırmacılar tarafından sentez edildi. Tersiyer butilli 17, %70 verimle propil alkolde Mg ve tersiyer-butyl-maleonitrilin reaksiyonu sonucu elde edildi. Bunun asetik asitle kaynatılarak demetalizasyonu sonucu %80 verimle 18 üretildi. Luk'yanets 18 in çeşitli izomerlerini ayırmada başarılı oldu Bu bileşikler, birçok organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptiler ve bugüne kadar sentezlenen TAP lerden çok daha keskin absorpsiyon spektrumları vardı. Tetra-2-3(dibenzobarreleno) TAP ler 23 ve 24, antrasen ve asetilendikarbonitrilden elde edilen dibenzo(5,6,7,8)barrelene-2-3-dikarbonitril kullanılarak elde edildi. Bu ürünler bir çok solventte çözünür. Metal yada metal tuzları ile bis(p-tert-butilfenil) maleonitrilden direkt olarak elde edilen 26 bileşiği 1-5 den daha çözünürdür 27-35% 15-45 verimle elde edildi. Alkilamino, alkoksi, alkiltia-sübstittüe edilmiş maleonitriller gibi başlangıç maddeleri, monoklor ve diklormaleonitrillerle alkilamin, sodyum alkoksit ve sodyum alkilsüfürün reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Güçlü elektron çekici iki siyano grubu nedeniyle sübstitüsyon reaksiyonları oldukça kolay gerçekleşir. %23-67 verimle elde edilen 36-44 bileşikleri, molekül içinde elektron verici ve çekici grupların birlikte bağlanması açısından ilginçtir. Nitro grubu içeren 45-51 başlıca floresans özelliğini sınamak için sentez edildi. 8 sülfür içeren 52 ilk kez 1960 da sentez edildi, hemen ardından metal içeren 53 tetra(1,4-ditasiklohekzen) TAP ler elde edildi. Sadece oktalkiltia -sübstittüe TAP ler için (52, 53 değil, 45-57, 58 içinde) 1,2 dimercapto- 1-2 disiyanooetilenin disodyum ve dipotasyum tuzları sık sık kullanılır. Bu dinitriller oktaalkiltia-sübstittüe maleonitrilleri üretmek için alkil tuzlarıyla reaksiyon verirler. 53-56 elde etmek için metal tuzları veya metallerle doğrudan reaksiyona sokuldu veya 52 gibi metalsiz TAP, ürünü amonyak gazıyla diimino türevlerine dönüştürülerek elde edildi. 55 ten Mg un çıkarılmasıyla metal içermeyen, 57 elde edildi (Schramm ve Hoffman, 1980).

Dört kalay atomu içeren yıldız şeklinde TAP, 60, 58 den 59 a geçerken %55 verimle koyu yeşil-siyah iğne kristaller şeklinde elde edildi ve yapısı X-ışını kristalografisiyle tayin edildi

(Velazquez vd., 1990). Sandalye konformasyonunun bir sonucu olarak herbir kolay atomu, farklı pirol halkalarındaki iki kükürte bağlıdır ve iki kalay TAP kükürt düzleminin 0.73 Å üzerinde, diğer iki kalayda bu düzlemin 0,54 Å altında yer alır (Şekil 2. 5).



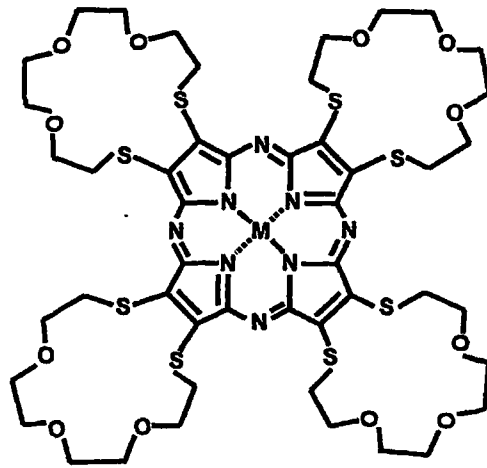
Şekil 2.5 Porphrazin genel yapısı ve türevleri

2.3.1.2 Taç Eter Sübstitüe Porfirazinlerin Sentezi (Kopranenkov ve Rummyantseva, 1975)

Ditia taç eter sübstitüe porfirazinlerin magnezyum, bakır ve metalsiz türevleri cis-1,2-disiyano-1,2-etilenditiyolattan sentezlenmeye başlanmıştır. Disiyano taç eter (Leznoff vd., 1989; 1993) ve ürünleri elde edildi.

Alkiltia sübstitüe porfirazinlerin sentezinin tanımlandığı işleme göre uygun magnezyum porfirazinler (Leznoff vd., 1989;1993) bileşiklerinden sentez edilmiştir. Ditia-15-taç-5 türevli MgPz (Kopranenkov ve Rummyantseva, 1975) %32 verimle, ditia-18-taç-6 türevli MgPz (Stuzhin ve Khelevina, 1996) %52 verim ve ditia-7-taç-2 türevli MgPz (Velazquez vd., 1990) %12 verimle, hepside koyu-mavi toz olarak elde edilmiştir. MgPz in triflorasetik asitle muamele edildiğinde kantitatif olarak metalsiz türevleri mor tozlar olara H₂Pz vermektedirler (Cook vd., 1997). Bakır türevleri CuPz (Kopranenkov ve Rummyantseva, 1975) ve CuPz (Stuzhin ve Khelevina, 1996), etanol ve kloretanol bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Koyu-mavi renkli CuPz lerin verimi, saflaştırıldıktan sonra yaklaşık %85 e yükselmiştir. Elementel analizler, bir metanol molekülünün CuPz lere koordine olduğunu göstermiştir. Aza, tia ve oksa makrohalkaları içeren ditiamaleonitril türevleri sentezleri (Stuzhin ve Khelevina, 1996) yapılmıştır.

Ftalosiyeninlerle gerçekleştirilen makro halka ile sübstitüsyon işlemi, porfirazinlere de son yıllarda uygulanmıştır. Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun farklı 1, ω-diklorooligoetilen glikollerle reaksiyonundan ele geçen başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonundan taç eter sübstitüe porfirazinler elde edilmiştir, çeşitli metal iyonları ile etkileşimleri incelenmiştir (Nostrum vd., 1994, 1996a, 1996b) (Şekil 2.6).

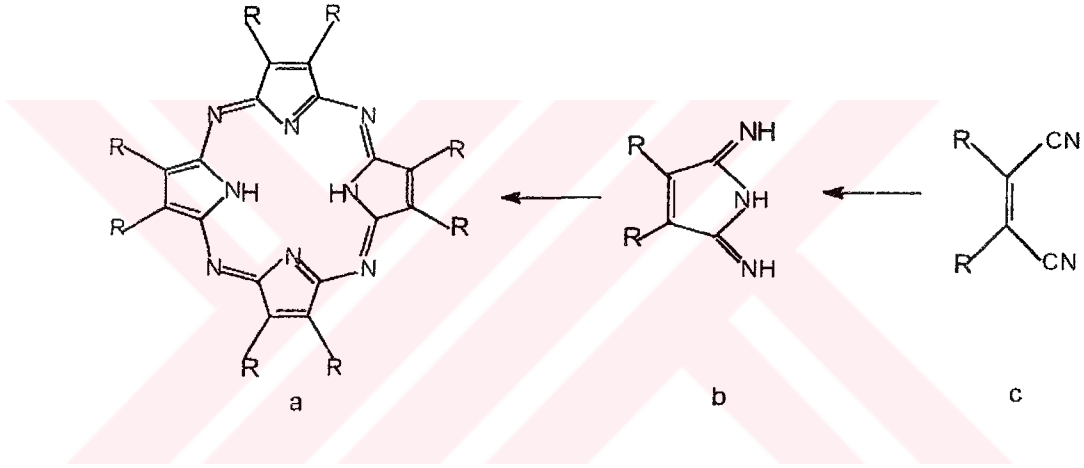


Şekil 2.6 Taç eterli porfirazin

2.3.2 Porfirazinlerin Sentezindeki Yeni Gelişmeler

Porfirazinler D_{4h} simetrisine sahip olmaları ve bitişik benzen birimleri içerenler hariç ftalosiyaniinlere benzer yapılarıdır. Bu nedenle, ftalosiyaniinlerin sentezlenme yöntemlerine benzer metodlar sık sık porfirazinler içinde kullanılabilir. Bazı metalsiz porfirazinler (Şekil 2.7 a) (H_2Pz) süksinoimidinlerin (Şekil 2.7 b) klorobenzen ve nitrobenzen gibi kaynama sıcaklığı yüksek çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla doğrudan elde edilebilir (Ficken ve Linstead, 1955). Ancak, günümüzde metalsiz türevler genellikle magnezyumlu porfirazinin asit kullanarak metalsizleştirilmesiyle elde edilmektedir (Ficken ve Linstead, 1952).

Magnezyum porfirazin ($MgPz$) maleonitrillerin (Şekil 2.7 c) Mg tozu ile veya magnezyum alkoksitlerle ısıtılmasıyla elde edilebileceği gibi, düşük verimle süksinoimidinlerin (Şekil 2.7 b) magnezyum format ile ısıtılmasıyla da sentezlenebilir (Elvidge ve Linstead, 1995).



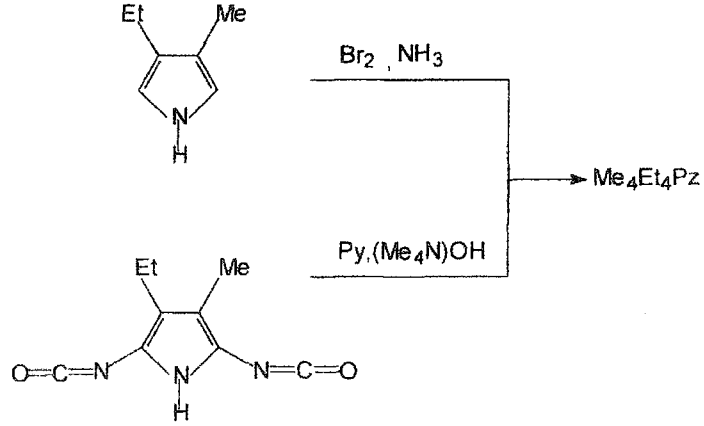
Şekil 2.7 Metalsiz porfirazin sentezi

Porfirazin metal komplekslerini Pz nin türevlerinden çıkarak hazırlamanın birkaç yöntemi bilinmektedir. Porfirazin sentezinde 1,2-disiyanoetilen başlangıç maddesini göz önüne alırsak:

- Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitrilin metaller ya da tuzları ile reaksiyona girmesi. Bazen bu reaksiyonlarda ürenin katılması da gerekir.
- Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitril çözeltisinin metaller ile kaynatılması. (mesela Mg) Bazen bu reaksiyonlarda amonyum molibdat gibi maddeler katalizör olarak kullanılmaktadır.
- H_2Pz çözeltisinin metal tuzları ile kaynatılması.
- Pz metal komplekslerinin başka bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda istenilen

metal kompleks halinde Pz elde edilir.

Diğer bir yöntemle aşağıda pirol türevlerinin tetramerleşmesi sonucunda sentezlenen Pz açıklanmaktadır (Şekil 2.8):



Şekil 2.8 Porfirazin sentezi

Bugüne kadar porfirazinler genellikle 1,2-dikarboksilikasit-dinitril (maleik asidi) (Z-1,2-disiyanoetilen) ya da bu bileşiğin amonyak ile oluşturduğu 2-amino-5-iminopirrolenin tetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir.

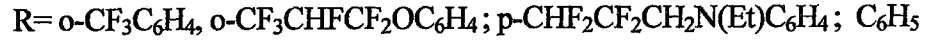
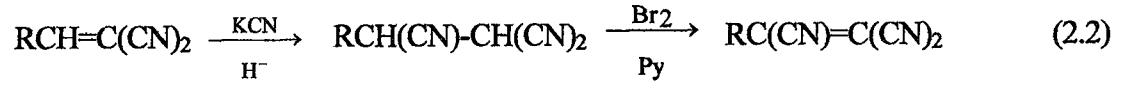
Porfirazin türevleri maleonitrillerin tetramerizasyonu sonucunda hidrojen atomu ya da makrohalkadaki atomların reaksiyonu sonucunda elde edilir. Mesela H_2Pz ni bromlamak, brom ya da kompleksinin dioksan ile asetik asitteki reaksiyon sonucunda 2,7,12,17-tetrabrom- H_2Pz elde edilir. Aynı madde %40 verim ile 20-25 $^{\circ}C$ de bromun MPz ile asetik asit ortamındaki reaksiyonunda oluşabilmektedir. Metal kompleksler MPz ($M=Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Cr$) H_2Pz nin metal tuzları ile reaksiyonundan elde edilir. H_2Pz nin klorlanması sonucunda (tionilklorür ya da sülfonilklorür) % 53 ve % 43 verim ile tetraklor türevi elde edilmiştir.

Porfirazini yüksek verimle elde etmek için başlangıç maddesi olan 1,2-disiyano etilenin saf olması gerekmektedir. 1,2-disiyano etilenin sentezi için aşağıdaki reaksiyonlar düşünülebilir (2.2).

- Asit diamidlerin dehidratasyonu,
- Alifatik mononitrillerin oksidatif dimerleşmesi,
- Disiyanoetilende üçlü bağın kısmen doyurulması.

Yalnız zor elde edildiği, stabil olmadığı ve bu metodların hepsinde istenilmeyen E-izomerlerin oluşması yüzünden bu yöntemler Pz kimyasında kullanılmamaktadır. Pz sentezi amacı ile 1,2-disiyano etilen eldesinde yeni yöntemlerden bazıları:

- 1,2-dihaloetilenle halojen atomunu siyan grubu ile değiştirmek.
- 1,2-dinitril grubunu içeren moleküle süstitüyon reaksiyonu ile değişik grupların bağlanması (Kopranenkov vd., 1979).



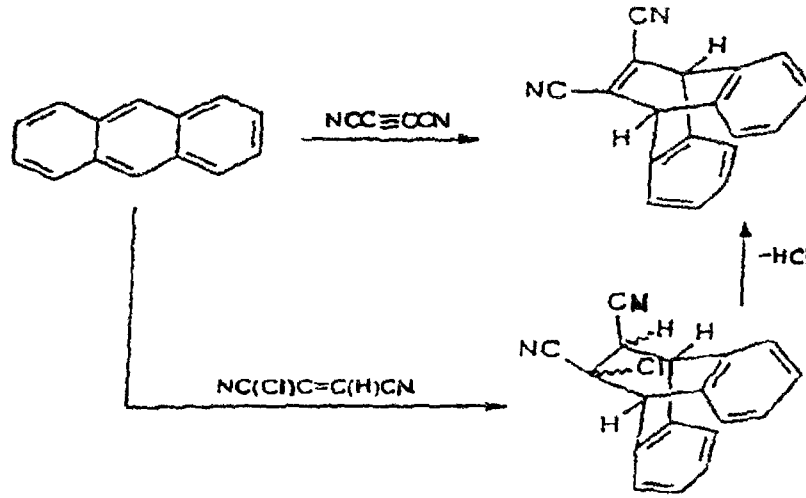
Süstitüe porfirazinin kolay sentezlenmesinde en uygun başlangıç maddesi olarak tetra (tert-butil)-Pz (Pz^t) kullanılmaktadır. Sebebi, polar olmayan organik solventlerde (hekzan, benzen, kloroform) hacimli tert-butil grubunun çözünürlüğü hızlandırmasıdır. 20-25°C de H₂Pz^t ve N-brom süksinimidin (NBS) ekimolar miktarı kloroformda reaksiyona sokulduğunda %47 monobrom ve %27 dibrom türevi oluşur.

NBS miktarını çoğalttığımızda elde edilen maddenin süstitüsyon derecesi artmaktadır. H₂Pz ve Cu²⁺, Co²⁺ kompleksleri dumanlı nitrat asidi ile asetik asidi karışımında veya diazotetraoksit (N₂O₄) ile heksanda nitrolandırılmıştır.

Metalsiz porfirazinler birçok değişik metalli porfirazinlere (MPz) çoğunluka sıcak DMF veya diklorobenzenle, bazıları düşük verim olmasına rağmen doğrudan maleonitrilin metallerle veya metallerin tuzlarıyla birleştirilmesiyle dönüştürülebilir (Ficken ve Linstead, 1952; Fitzgerald vd., 1991; Bugaley vd., 1995). Yapılan çalışmalara göre Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO kompleksleri doğrudan sentezlenebilir. Metallerin koordinasyon küresi içerisindeki düzlemsel yapının korunmasının güçlüğü yöntemin verimini düşürmektedir. Zn ve Ni kompleksleride difenilmaleonitrilin metallerle karıştırılmasından kolayca elde edilebilir (Kobayashi, 2000).

Trisiyanoetilenen Pz sentezi çok kolaydır. Zira molekülde cis-dinitril grubu vardır. Trisiyanoetilen sentezinin en kolay yöntemi trisiyanovinilleme reaksiyonunu kullanmaktır. Porfirazin sentezinde 2,3-disiyano (5,6,7,8) dibenzbarralen de kullanılmaktadır (Şekil 2.9). Bu madde 120 °C de disiyanoasetilen ile antrasenin kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir.

Bundan başka DMF ortamında diamidin tiyonil klorür ile dehidratasyonu sonucunda da oluşabilir.



Şekil 2.9 Porfirazin sentezi için 2,3-disiyano(5,6,7,8) dibenzbarralen hazırlanması

2.3.3 Metalli ve Metalsiz Porfirazinlerin Sentezi (Kobayashi, 2000)

2.3.3.1 Magnezyum (II) Porfirazinler

a. Mg^{II} (Tetra-tert-butilporfirazin), tert-butilmaleonitril (1.5 g) ve magnezyum propoksit (0.134g Mg dan) 10 ml propanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım alkol ile hacimce 1:1 oranında seyreltilir. Mg-porfirazin çökelti halinde %79 verim ile 1.13 g olarak elde edilir.

b. Mg^{II} (okta-tert-amiltiyoporfirazin), 0.7 g di-tert-amiltiyomaleonitril ve 0,1 g magnezyumdan elde edilen magnezyum amiloksit in 10 ml amil alkol içerisindeki karışımı 4 saat kaynatılır (eğer reaksiyon başlamaz ise iyot başlatmaya yardım eder). Karışım hacimce 1:1 oranında etanol ile seyreltilir. Kloroform ile alüminyum oksit üzerinde kromatografik çöktürülmesiyle 0.25 g ürün %35 verim ile elde edilir.

2.3.3.2 Metalsiz Porfirazinler

a. H_2 (Tetra-tert-butilporfirazin), 0,03 g tert-butil Mg-porfirazin 3 ml derişik asetik asit içerisinde 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilir. %80 verim ile 0.022 g H_2Pz elde edilir.

b. H_2 (Tetrametilporfirazin), 202 mg metilsüksinimid in 5 ml nitrobenzen ve 5 ml butanol içerisindeki karışımı 6.5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 153 mg katı madde süzülür ve benzen ile ekstrakte edilir.

Ürün toz haline getirilmiş tartarik asit üzerinde kromatografi ile saflaştırılır. Eluat kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı benzenden defalarca kristallendirilir. H_2 -(tetrametilporfirazin) elde edilir. Ürün verimi belirtilmemiştir.

c. H_2 [Tetra (siklo-3,6-ditiyahegzeno) porfirazin], 1,2-Disiyano-3,6-ditiasiklohegzen metanol içerisinde sodyum varlığında NH_3 gazı ile reaksiyona sokularak süksinoimid analogu olan 1-amino-3-imino-4,7-ditiya-4,5,6,7-tetrahidro-izoidolin elde edilir. Bu bileşiğin diklorbenzen ve dimetilanilin karışımı içerisinde $180^\circ C$ de 10 dakika ısıtılması istenen ürünü verir.

2.3.3.3 Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Palladyum (II) Porfirazinler

Bu bileşikler çeşitli yöntemlerle sentezlenirler;

- Maleonitril veya süksinimidin direkt olarak kondenzasyonu ile,
- $MgPz$ in metal- değişim reaksiyonu ile,
- Metalsiz porfirazin türevlerine DMF içerisinde metal yerleştirilmesi ile.

Bazı sentez reaksiyonları aşağıdaki verilmiştir:

a. Ni^{II} (Tetrasiklohegzenoporfirazin) (Ficken vd., 1952), 167 mg H_2 (Tetrasiklohegzeno porfirazin) 50 ml diklorobenzen içerisinde 1.45g susuz $NiCl_2$ ile 3.5 saat kaynatıldıktan sonra çözelti soğutulur. Kalıntı süzülür, alkol, seyreltik HCl ve tekrar alkol ile yıkanır. Klorobenzenden yeniden kristallendirilir. %85 verimle 156 mg ürün elde edilir.

b. Co^{II} (Tetrasiklohegzenoporfirazin) (Ficken vd., 1952), Ni^{II} (terasiklohegzenoporfirazin) e benzer bir şekilde yürütülen bir reaksiyon ile Co^{II} (terasiklohegzenoporfirazin), 121 mg H_2 (terasiklohegzenoporfirazin) ve 1.0 g kobalt asetatın 50 ml diklorobenzen içerisinde 40 dak. kaynatılması sonucu %75 verimle 100 mg olarak elde edilir.

c. Cu^{II} (tetrasiklohegzenoporfirazin) (Ficken vd., 1952), 112 mg Mg^{II} (tetrasiklohegzeno porfirazin) 20 ml piridin içerisinde 100 mg bakır bronz ile beraber 12 saat kaynatılır. Çökelti süzülür. Tanecikler alkolle yıkanır. Reaksiyona girmemiş bakırı ayırmak için klorobenzen ile ekstrakte edilir. Ürünün neredeyse tamamı ekstraksiyon çözeltisinden kristallendirilmek

suretiyle ele geçer. Kristaller süzülür, benzen ve etanol ile yıkanır. %87 verimle 98 mg Cu^{II} ((terasiklohegzenoporfirazin) elde edilir.

d. Pd^{II} (Tetra-ter-bütilporfirazin) (Kopranenkov vd., 1977), 30 mg Mg^{II} (tetra-ter-bütilporfirazin) ve 0.93 g PdCl_2 katalitik miktarda amonyum molibdat varlığında triklorobenzen (5 ml) - asetik asit (2 ml) karışımı içerisinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntıya benzen ile kolon kromatografisi uygulanır. %30 verimle 10 mg ürün elde edilir.

2.3.3.4 Rutenyum ve Osmiyum Porfirazinler

a. Ru^{II} (oktafenilporfirazin)(Py)₂ (Stuzhin ve Homborc, 1997), 0.27 g (1 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ya 3 ml hidrazinhidrat dikkatlice ilave edilir. Ekzotermik reaksiyon bittiğinde 1 ml piridin katılır ve karışım saat camı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Oluşan pembemsi kahverengi $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N})]\text{Cl}_2$ ve 1 g (4.3 mmol) difenilfumaronitril, 10 ml bromonaftalen ile 2 saat karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulup hegzan ilave edilir. Oluşan çökelti safsızlıklardan ayırmak amacıyla Soxhlet ekstraktöründe aseton ile ekstrakte edilir. Son ekstraksiyon piridin ile gerçekleştirilir. %38 verimle 0.45 g ürün elde edilir.

b. Os^{II} (oktafenilporfirazin)(Py)₂ (Stuzhin ve Homborc, 1997), iyi karıştırılmış 0.48 g (1 mmol) $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, 1.2 g (5.2 mmol) difenilfumaronitril ve 10 mmol (1.45 g) N_2H_4 eriyene kadar dikkatlice ısıtılır. Şiddetli reaksiyon sona erdiğinde sıcaklık 275°C ye çıkartılır ve karışım bu sıcaklıkta 40 dakika beklemeye alınır. Daha sonra soğutulur. Katılaşıp eriyik aseton ile ekstrakte edilip safsızlıklardan arındırıldıktan sonra 20 ml piridin ile 20 dakika kaynatılır. Çözelti bazik alümina kolondan geçirilir. Kolondan alınan çözeltinin solventi uçurulunca %30 verimle 0.38 g ürün elde edilir.

2.3.3.5 Vanadyum Porfirazinler

a. $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ (Okta-p-tert-butilfenilporfirazin) (Mannina vd., 1973), 0.2 g bis(p-tert-butilfenil)maleonitril, 0.7 g üre, 0.03 g VCl_3 ve 0.001 g amonyum molibdat karışımı yavaş yavaş 245°C ye kadar ısıtılır ve eriyik katılaşıp kadar bu sıcaklıkta tutulur. Alümina ile kromatografi uygulanarak %57 verimle ürün elde edilir.

b. $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ (Tetra-ter-butilporfirazin) (Kopranenkov vd., 1977), 268 mg cis-1,2-disiyano-3,3 dimetil-1-büten, 96.8 mg VCl_3 490 mg üre ve 1 mg amonyum molibdat ağzı kapalı bir tüpte

140°C de 1 saat daha sonra 200°C de 2 saat ısıtılır. Hegzan ile kolon kromatografisi uygulanarak %14 verim ile 42 mg ürün elde edilir.

2.3.3.6 Mangan ve Demir Porfirazinler

a. Mn^{III} ve Mn^{II} (Oktaetilporfirazin) (Sellers vd., 1998), H_2 (oktaetilporfirazin) ve susuz $MnCl_2$, DMF içerisinde 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra NaCl ile doyurulmuş su/buz karışımı içerisine dökülür. Çökelti kromatografi ile saflaştırıldıktan sonra %10 luk HCl ve suyla yıkanır. Mn^{III} (oktaetilporfirazin) %43 verimle elde edilir. Ürün THF:toluen (1:1, hacimce) içerisinde çinko tuzu ile oda sıcaklığında 2 saat muamele edilir. Nötral alümina ile kromatografi uygulanır. Havaya karşı hassas Mn^{II} (oktaetilporfirazin) elde edilir.

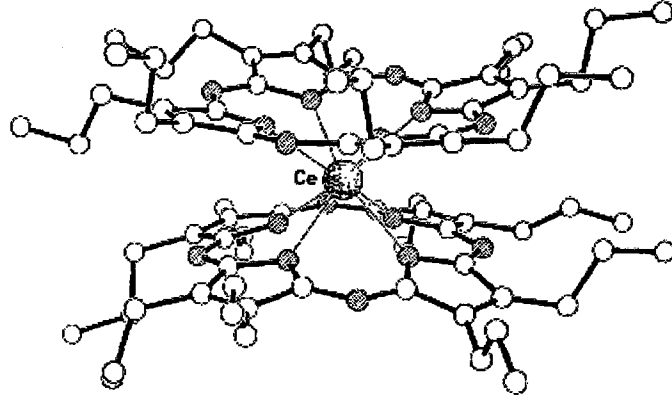
b. Mn^{II} [Oktakis(dimetilamino)porfirazin] (Goldberg vd., 1998), içi azot gazı ile dolmuş eldivenli kutu içerisinde 0.455 mmol (0.160 g) Mn (dietilkarbomato)₂, 0.456 mmol (0.300 g) H_2 [oktakis(dimetilamino)porfirazin] nin metanoldeki mor renkli süspansiyonuna ilave edilerek 12 saat karıştırılır. Çözelti süzülür ve çözücü uzaklaştırılır. Kalan kalıntı toluen-hegzan karışımından kristallendirilir. %40 verimle 0.150 g koyu mavi kristal halde Mn^{II} [oktakis(dimetilamino)porfirazin] elde edilir.

c. Fe^{II} ve Fe^{III} (Oktafenilporfirazin) (Mannina vd., 1973; Stuzhin vd., 1989; 1995), 0.03 mol (4.6 g) difenilmaleonitril 40 ml 1-bromonaftalen içerisinde çözülür ve geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra 2 ml $Fe(CO)_5$ (0.015 mol) yavaş yavaş ilave edilir. Karışım soğutulduktan sonra çöktürme amacıyla 1 ml hegzan ilave edilir. Bromla karışık Fe^{III} (oktafenilporfirazin) piridin/eter karışımı kullanılarak alümina kolonda saflaştırılır. İki piridin halkası ile koordine olmuş Fe^{III} (oktafenilporfirazin) %54 verimle ele geçer. Eğer brom-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) önce bazla sonra HX ile ($X=F^-$, Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , N_3^-) muamele edilirse X-koordine Fe^{III} (oktafenilporfirazin) elde edilir. Porfirazinlerin demir kompleksleri DMF içerisinde H_2Pz boşluğuna demir yerleştirilerek de elde edilebilirler.

2.3.4 Sandviç Şeklindeki Porfirazin Dimerleri

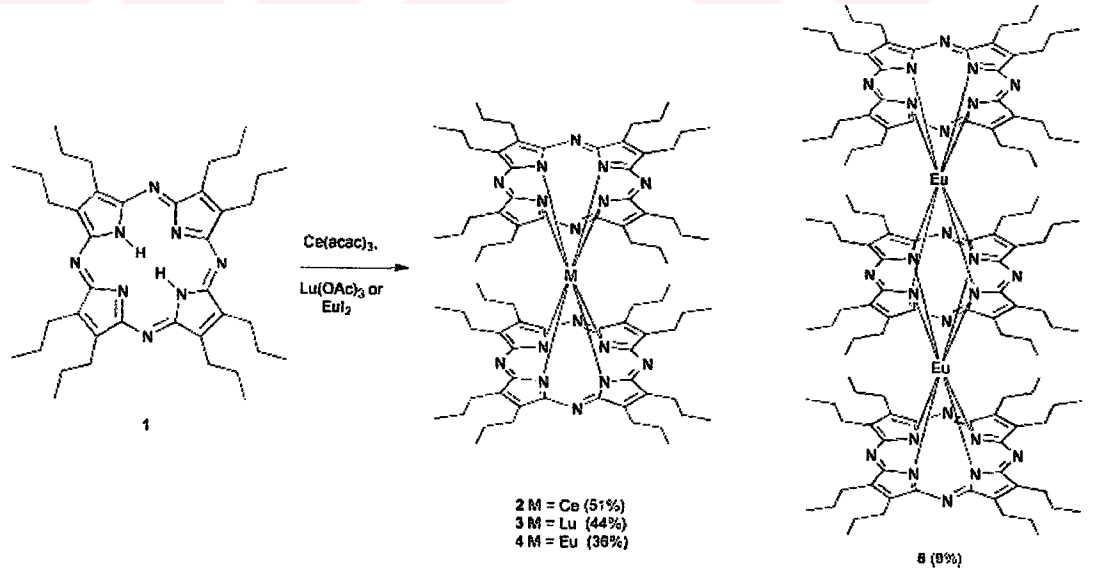
Makrohalkalı tetrapirolik sandviç-tip metal kompleksleri ilk olarak Linstead ve ekibinin (Barrett vd., 1936) kalay(IV)bis(ftalosiyanın) senteziyle 1936 dan beribilinmekte ve benzersiz elektrokimyasal, spektroskopik ve fiziksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir (Montalban vd., 2001). Örneğin, bis(ftalosiyaninato)lutesyum(III) ince filmlerdeki ilk gerçek yarı iletken ve en çok geleceği parlak elektrokromik görüntü materyallerinden biridir (Passard

vd., 1995). Bu karakteristik özellik metal iyonu üzerinden iki makrohalkanın birarada tutulmasıyla yakınlaşması sonucunda güçlü π - π etkileşimleri neticesinde ortaya çıkar. Bu etkileşimin doğal sistemlerde önemli roller oynadığı çok iyi bilinmekte ve fotosentetik “özel çift” için model olarak bir kısım porfirin komplekslerinde çalışılmaktadır (Buchler vd., 1983). Sandviç komplekslerinde metal iki porfirazin halkası arasında yerleşir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 İki porfirazin halkası arasındaki ayrılığı açık şekilde gösteren molekül yapısı

Ce(IV) bis(porfirinat) (Buchler vd., 1983) Buchler tarafından 1983 de ilk defa sentezlenmiş, aynı porfirinato ligantında geçiş metalleri (Kim vd., 1992; Buchler vd., 1993), lantanid (Buchler vd., 1986a, 1986b, 1988, 1992) ve aktinid (Girolami vd., 1988) metal iyonları ile yapılan sandviç kompleksleri üzerine kapsamlı çalışılmış ve yapıya aydınlatılmıştır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve Eu₂(III) sandviç porfirazinleri

Sentez yöntemleri aşağıdaki gibidir (Kobayashi, 2000):

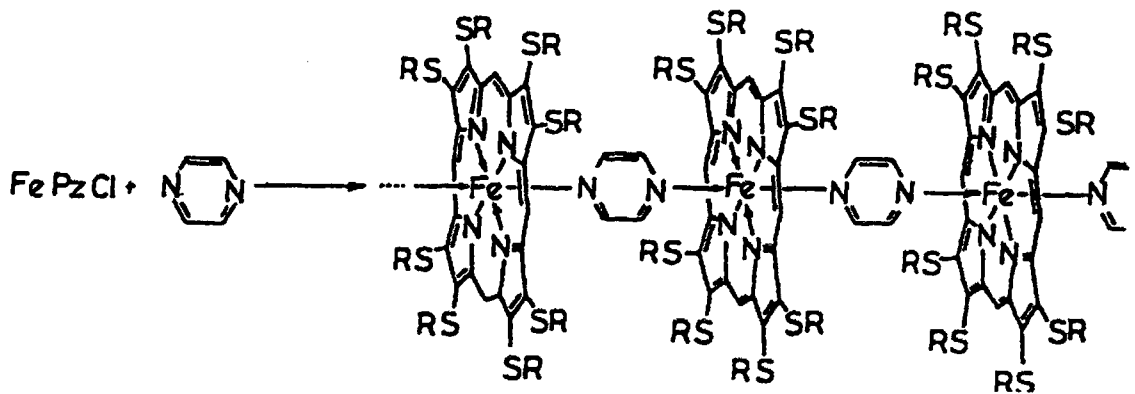
a. Bis[oktakis(etiltiyo)porfirazin] zirkonyum(IV) (Ricciardi vd., 1996), 1 eşdeğer gram H_2 (oktaetiltiyo) porfirazin hacimce 4:1 oranında toluen/dioksan karışımında çözülüp azot altında geri soğutucu ile kaynatılır. Sıcak karışıma 0.66 eşdeğer gram $Zr(NEt_2)_4$ hızlı bir şekilde ilave edilip kaynatma işlemine 10 dakika daha devam edilir. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı CH_2Cl_2 ile Soxhlet cihazında saflaştırılır. Ürün %35 verimle elde edilir.

b. $[(Oktafenilporfirazin)Fe^{III}]_2N$ (Stuzhin vd., 1989), iki piridin halkasıyla koordine Fe^{II} (oktafenilporfirazin) nin 1 gramı 200 ml benzende çözülüp 50 ml %50 lik $HClO_4$ ile benzen tabakası kıvılcak-kahve rengi olana kadar çalkalanır. Benzen tabakası suyla yıkandıktan sonra %20 lik NH_3 ün sudaki çözeltisi ile muamele edilir. Benzen tabakası kurutulur. Tekrar benzen içerisinde 1 saat çözeltinin rengi kıvılcak- kahveden yeşile dönünceye kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Benzen ile silikajel kolon kromatografisi uygulandıktan sonra %34 verimle μ -nitrido Fe^{III} (oktafenilporfirazin) dimeri elde edilir.

c. Bis[oktakis(butiltiyo)porfirazin] Lu^{III} (Bonosi vd., 1994), H_2 (oktabutiltiyo)porfirazin), Mg-kompleksinin demetalizasyonu ile hazırlanır. $Lu(OAc)_2 \cdot xH_2O$ (2:1 oranında) ile n-hegzanol içerisinde 1 hafta geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş oktabutiltiyo)porfirazin santrifüj ile çöktürülerek ayrılır. Geriye kalan yeşil çözelti flash kromatografisi ile eluent olarak 4:1 oranında CH_2Cl_2 :aseton karışımı kullanılarak kolon üzerinden saflaştırılır.

2.3.5 Şiş-kebab Şeklindeki Porfirazinler

Daha önce gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise oktakis (oktiltiyo) porfirazinler sentez edilerek, Fe ve Co türevlerinin aksel süstitüsyonundan şiş kebab türü porfirazinler hazırlanmıştır (Hasanov, 1997) (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Şiş kebab türü porfirazinler

2.3.6 Polimer Porfirazinler

Porfirin makrohalkalarının eşsiz elektronik, optik ve fotofiziksel özellikleri yeni polimer sistemlerinin dizaynı için bu bileşikler ilgi çekici hale getirmiştir. Örneğin, polimer karışımları veya kopolimerler, ana makrohalkayla kıyaslandığında daha yüksek iletkenlikler, genellikle daha iyi katalitik ve elektrokatalitik aktiviteler gibi elektrokimyasal özelliklere sahiptir (Wöhrle vd., 1985; Yakushi vd., 1995). Ayrıca yan zincirde yarı porfirin taşıyan polimerler fotokatalizörler (Kamogawa, 1995; Eichhorn vd., 1995) olarak ve yapay canlı sistemlerinde oksijen taşıyıcı (Tsuchida vd., 1989) olarak ilgi çekerler.

Bu bileşikler düzlemsel makrohalka yapılarından ve porfirazinlerdeki delokalize olabilen konjuge sistem π -elektronları içermeleri nedeniyle yüksek termal kararlılık ve eşsiz fotoelektrik özellik gösterirler (Nostrum ve Nolte, 1996). Metal porfirazinlerin ve bunların konjuge polimerlerinin gaz-algılama, fotoalgılama, fotoiletkenlik ve elektrokatalitik aktivite gibi bazı elektronik fonksiyonları metalli ftalosininlerinkilere göre daha çok göze çarpmaktadır (Peng vd., 2000).

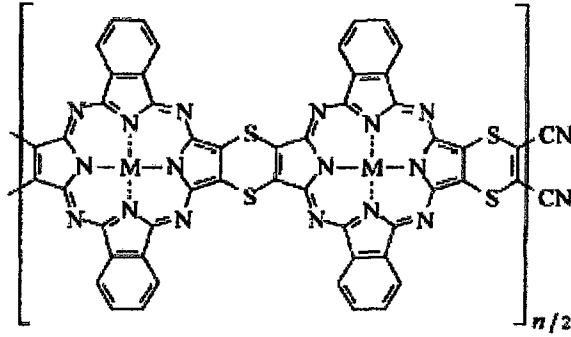
Diğer metodlar arasında porfirin ligantlarına kovalent bağlı kopolimer ve polimerlerin sentezinde radikal polimerleşme geniş bir uygulama alanı bulur (Finkenaue vd., 1983). En son olarak, Diels-Alder reaksiyonunun makrohalkalı kaynaşmış merdiven polimerlerin hazırlanmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Hanack ve Stihler, 1998)). Bu amaçla yeni porfirazintiolat, aminoporfirazin, porfirazinol ve kompleksleri sentezlenmiş ve fiziksel özellikleri aydınlatılmıştır. Çalışmada yeni norporfirazinden düzlemsel zincir açılması yöntemiyle metatesis polimer elde edilmiştir (Montalban vd., 1999).

Başka bir yöntemde ise polimer porfirazinler (PPz) metal ya da onun türevlerinin (tuzları, asetilasetonat) katılımında, çözeltide ya da çözeltisiz ortamda tetrasiyanoetilen (TSE) molekülleri arasındaki kondenzasyon sonucunda elde edilmektedir. 169 °C den 300 °C ye kadar vakumda bakır(II) asetilasetonatu ile reaksiyonu başlattığımızda CuPPz oluşmaktadır. Bu madde siyah renkte olup çözünürlüğü çok azdır. Sadece DMF, piridin ve derişik sülfat asidinde çözünür. 250 °C de tetrasiyanoetilenin polimerizasyonu sonucunda metalsiz bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler termal yönden çok kararlıdırlar ve uzun süre içinde 500 °C sıcaklığa kadar dayanıklıdırlar.

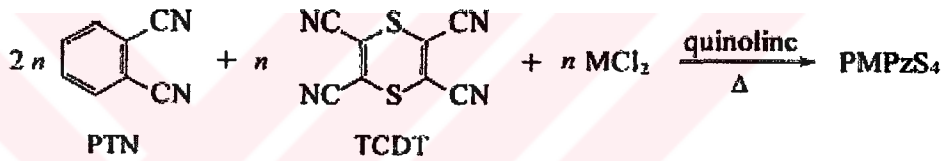
IR spektrumunun analizi sonucunda bu bileşikler parke strüktürlü olarak adlandırılmıştır. Yani bu yapının temel elementi olarak da porfirazin makrohalkaları kabul edilmektedir. Porfirazinin polimer kompleksleri, katalitik redoks reaksiyonlarda, düşük moleküllü

analojilerden aktif ve seçimlidirler. PPz nin bazı kompleksleri, mesela bakır ve demir, kümölün otooksidasyon reaksiyonunda yüksek katalizör aktivitesi göstermektedir.

Kükürt köprülü ve benzen yan gruplu Ni(II) ve Cu(II) porfirazin (PMPzS₄, M= Ni^{II}, Cu^{II}) tek boyutlu (1-D) konjuge polimeri (Şekil 2.13) sentezlenmiştir (Şekil 2.14).



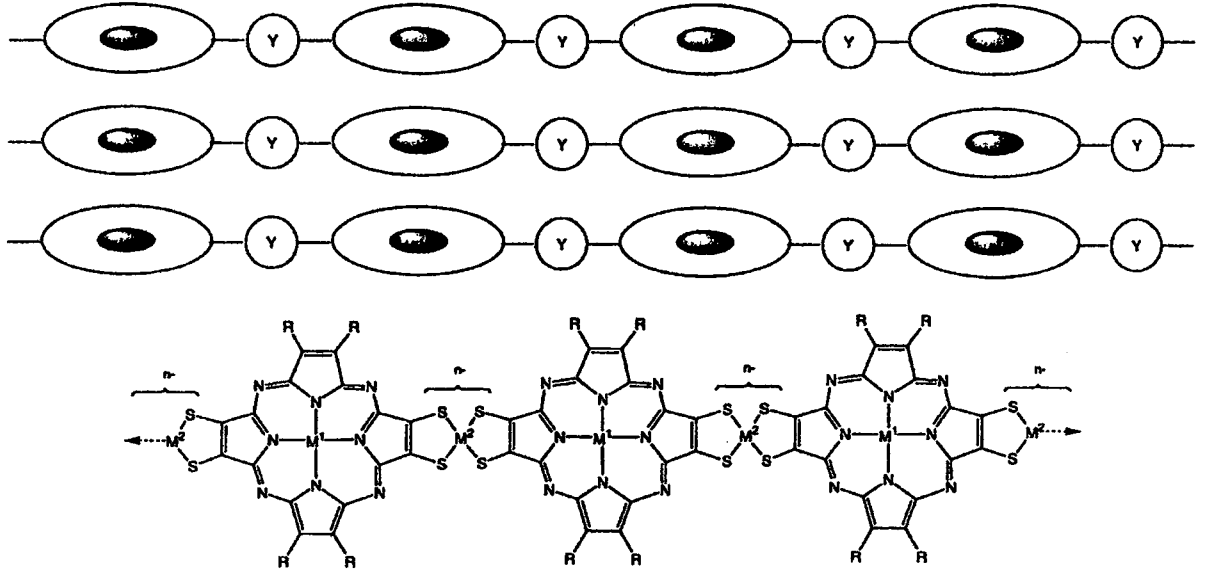
Şekil 2.13 PMPzS₄ polimerinin yapısı (M= Ni^{II}, Cu^{II})



Şekil 2.14 PMPzS₄ polimerinin sentez reaksiyonu

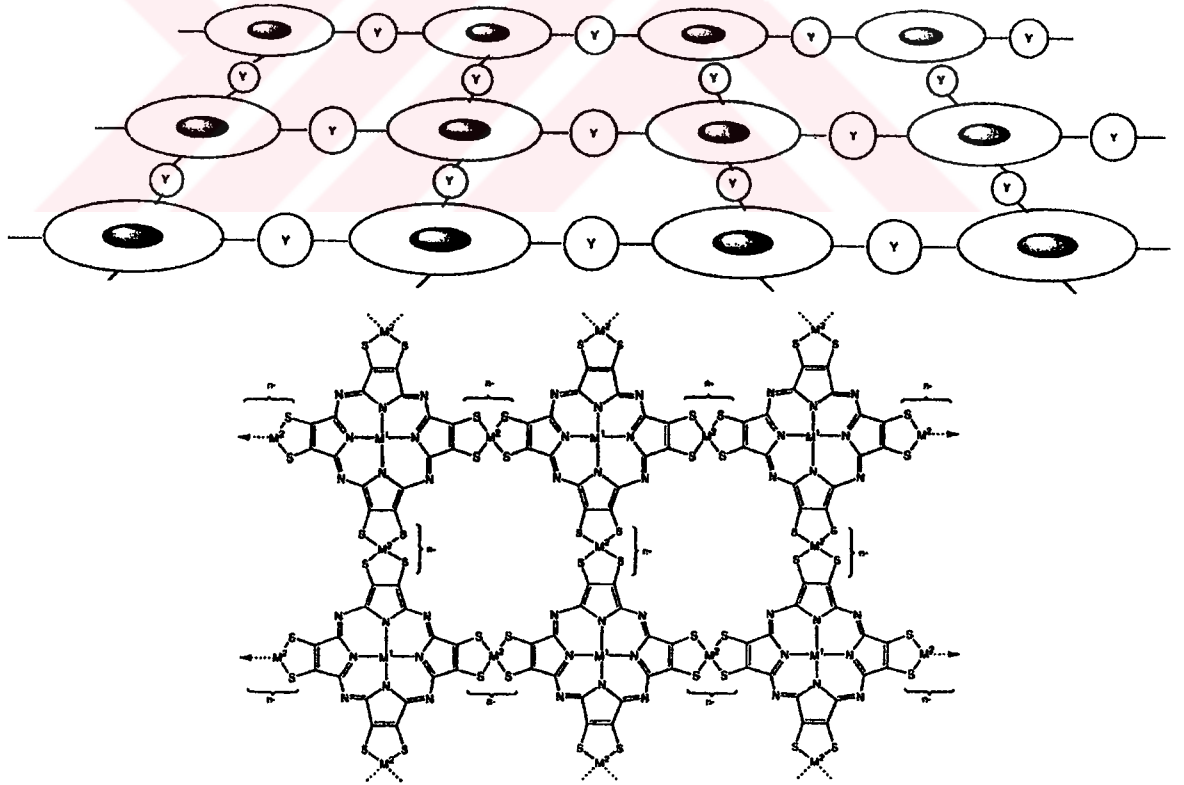
PPz den mikron kalınlıkta polimer filmler oluşturulabilir. Reaksiyon 150-400 °C de 5-20 saatte, açık havada, tetrasiyanoetilenin, üst yüzeyindeki aktif metalleri ısıtmak sonucunda oluşur. Bunlar stabil koruyucu olarak kullanılır. Bu malzemenin elektrofiziksel özelliği, hazırlandığında kullanılan sıcaklık derecesine bağlıdır. Metal kompleksinin makrosiklik ligandın orbitalleri tarafından kapatıldığından, bu türlü komplekslerde maksimum iletkenlik özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Tüm solitaire-, gemini- ve star-porfirazin birimleri komşu Pz ile periferel metal iyonu ortaklaşarak dimer, trimer ve daha yüksek dereceli oligomerleri meydana getirmek için yapı blokları olarak kabul edilirler. Şerit ve tabaka şeklindeki polimerler aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.15, 2.16). Bu yapılarda metal iyonu M¹, köprü metali M², periferel heteroatomlar (yalnızca kükürt gösterilmiştir) ve R gruplarının değiştirilmesiyle oligomerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılaştırılması sağlanabilir. Örnek olarak Ni(II)-Ni(III)-Ni(II)-solitaire dimer sentezlenmiş ve EPR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Porfirazin oligomerlerinin bu tip yapıları gelecekteki gelişmeler ve uygulamalar için önemli yer tutmaktadır (Andersen vd., 1998).



R: M^1 ve M^2 nin değışmesiyle çözünlüğü değıştirir

Şekil 2.15 Şerit (ribbon) polimer porfirazinler

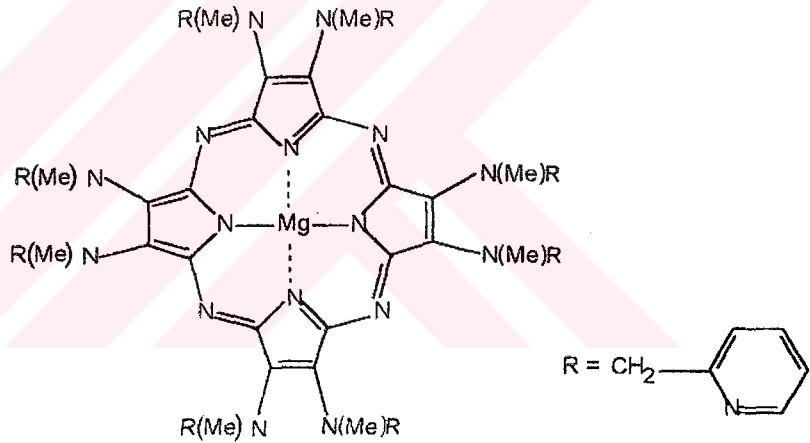


Şekil 2.16 Tabaka (sheet) polimer porfirazinler

2.3.7 Heteroatom Süstitüe Porfirazinler

Genellikle ftalosiyaninler, derişik sülfirik asit dışında, birçok çözücüde düşük çözünürlüğü olan kararlı bileşiklerdir. Porfirazinler ise, özellikle periferel pozisyonlarda süstitüe oldukları zaman çeşitli solventlerde çok iyi çözünürler. Örneğin, oktakis(dimetil-amino)porfirazin hekzandan metanole kadar pek çok çözücüde çok iyi çözünür. Hidroksialkil zincirleri içeren porfirazinler ise suda bile çözünürler.

Periferel heteroatom taşıyan porfirazinler (Şekil 2.17), makrosiklik oyuğun içinde tutulan metale ilave olarak, üzerlerine metal iyonları bağlayabilirler. Heteroatomlar aromatik π -sistemi ile doğaldan elektronik temasta olduklarından UV-görünür bölge spektrumundaki değişikliklerden dolayı kolayca anlaşılır. Örneğin, sekiz tane N-metil-N-2-piridin metil grubu içeren porfirazin Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile periferel donör gruplar üzerinden koordinasyon yapar ve metal tuzunun sadece çok az miktarda fazlalığı bile $n-\pi^*$ pikinin kaybolmasına neden olur ve Q bandı kesinleşir.



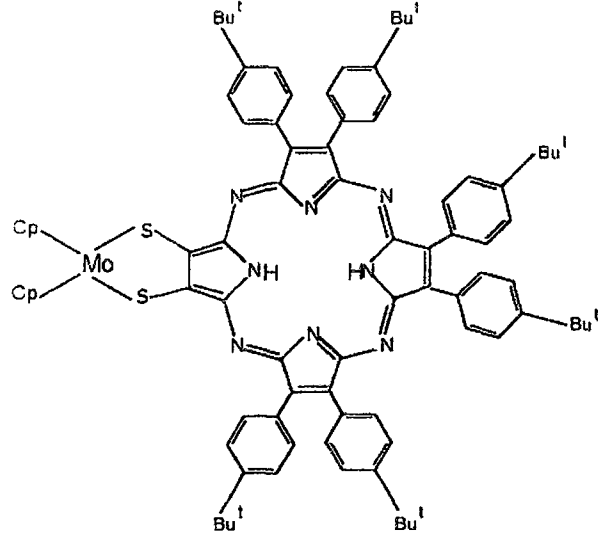
Şekil 2.17 Periferel modifiye porfirazin

Aynı porfirazin, Hg(II), Cd(II) ve Ag(I) ile de daha düşük verimle kompleks oluşturur. Benzer taç eterli bir porfirazin kolay ve etkin bir şekilde Hg(II), Pb(II) ve Ag(I) ile koordine olabilirken, Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Cd(II) ile daha zayıf bağlanma gösterir. Metal iyonu koordinasyonu sonucunda UV-görünür bölge spektrumunda bazı değişiklikler gözlenir. Bu değişiklikler iyon seçici sensör uygulamaları için çok önemlidir.

2.3.7.1 Solitaire Porfirazinler

Asimetrik porfirazinlerdendir (3A:1B şeklinde). Benzil ve para-[(butiloksi)karbonil]benzil grupları ile korunmuş porfirazinin, ditiol ve tetratiollerin çözünen metal redüksiyonu

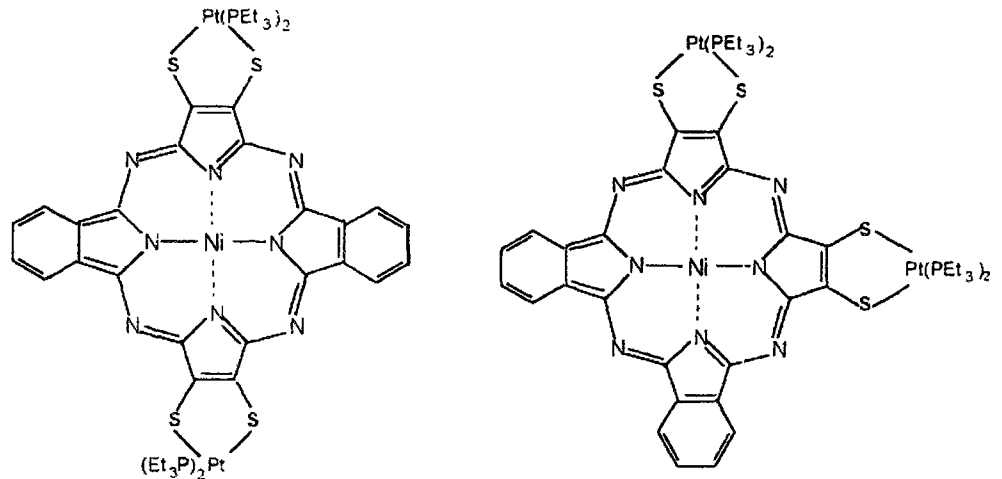
sonucunda ortaya çıkan havaya hassas tiolat türevleri, periferel metal komplekslerine dönüşebilir. Tek bir palladyum, platin veya molibdenin makrohalkaya doğrudan bağlanması ile solitaire porfirazinler (Şekil 2.18) veya ftalosiyeninler hazırlanabilir.



Şekil 2.18 Solitaire porfirazin

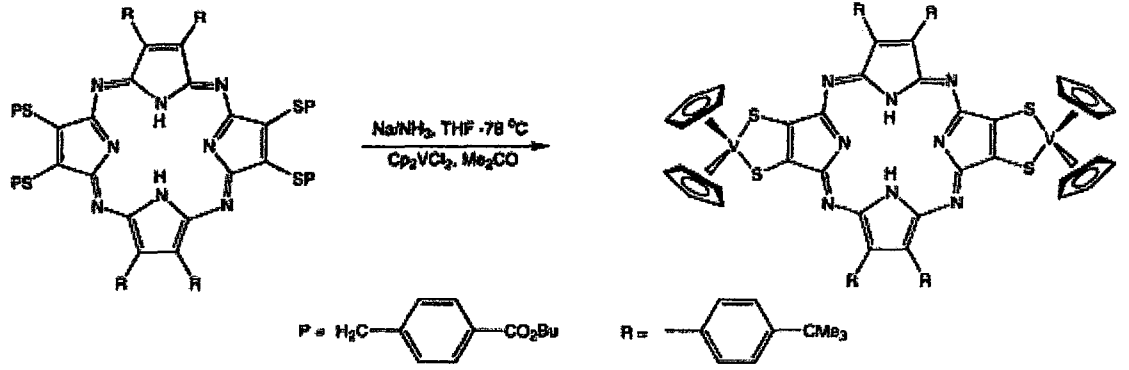
2.3.7.2 Gemini Porfirazinler

Aynı şekilde çözülmüş metal redüksiyonu yöntemiyle korunmuş tetratiollerden hazırlanan porfirazin tetratiolatlar, metal tuzları ile kondense edilerek gemini porfirazinler elde edilebilir. Gemini porfirazinler iki periferel metal ile koordine edilmiş yapılardır (2A:2B şeklinde). Bu tür reaksiyonlarda, tamamıyla cis- ve trans- yapıda iki izomer oluşur (Şekil 2.19). Örneğin, iki tane periferel bağlı $(Et_3P)_2Pt$ taşıyan üründe iki olası izomer vardır ve merkezde Ni(II) bulunmaktadır. Her ikisinde diamanyetikdir ve bu NMR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır.



Şekil 2.19 Gemini porfirazin cis- ve trans- yapıları

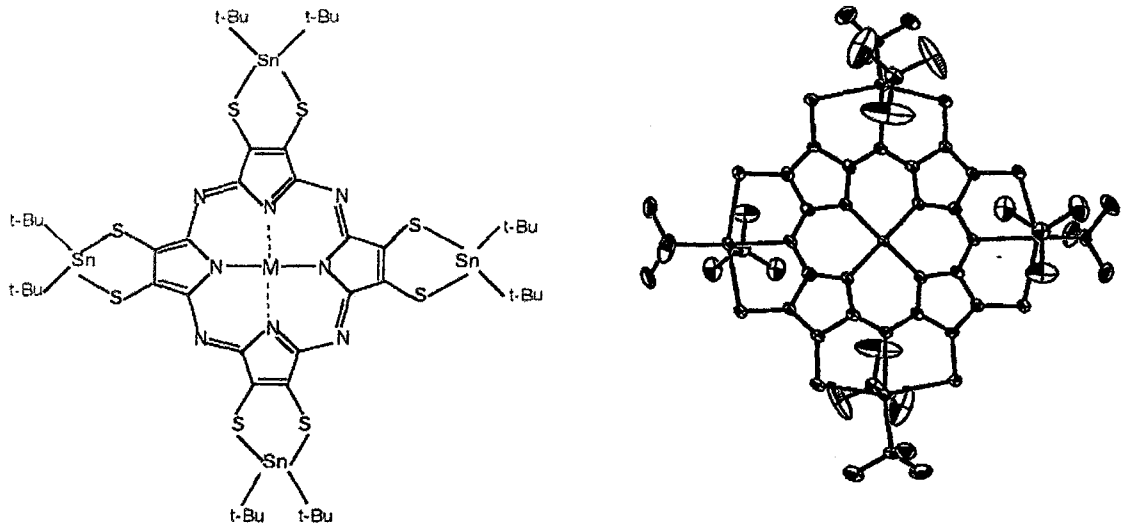
Solitaire- ve gemini- porfirazinleri uzun sıralı metal-metal etkileşimlerini araştırmada kullanmak mümkündür (Andersen vd., 1998). Bu metod kullanılarak iki disiklopentadienilvanadyum(IV) metaliyle iki porfirazin hazırlanmıştır. Bu Pz ler paramanyetik olup EPR çalışmalarına uygun zemin teşkil ederler. X-ışını kristalografisiyle yapı titizce aydınlatılmıştır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 İki çekirdekli (Cp_2V)Pz sentezi

2.3.7.3 Star Porfirazinler

Solitaire, Gemini ve Star porfirazin (Şekil 2.21) ünitelerinin tümü, bitişik porfirazinler tarafından periferik metal iyonu taşınımı ile, dimer-, trimer- ve daha yüksek değişik oligomerlerin işlenmesi için yapı bloğu olarak düşünülürler.

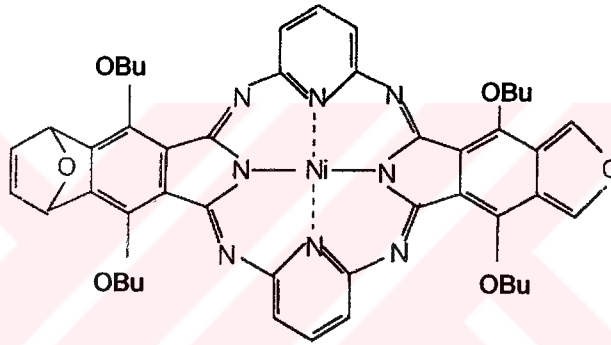


$\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$

Şekil 2.21 Star porfirazinler

2.3.7.4 Hemi Porfirazinler

Porfirazinlerin diğ er bir  rneği ise hemiporfirazinlerdir. Bir hetero aromatik diamin (a), bir diiminoisoindolin ile veya bir ftalonitril (b) ile reaksiyona girdiği zaman, ABAB tipinde makrosiklik halkalar elde edilir. Burada iki isoindolin üniteleri ve iki hetero aromatik yapı azot atomları üzerinden alternatif bir şekilde k pr u oluştururlar. Böyle sistemler hemiporfirazinler (Fernandez-Lazaro vd., 1998) olarak adlandırılırlar (şekil 2.22). İki reaktiften en az biri asimetrik sübstitüe olduğu zaman, istatistiksel sentetik metotta izomer karışımı elde edilir. Son yıllarda, bazı triazolhemiporfirazinlerin sentezinde regioselektif (kısmi seçici) bir yaklaşım belirlenmiştir. Ftalosiyaninlere yapısal benzerliklerine rağmen, metalli hemiporfirazinler ve benzeri bileşikler Hückel sisteminde olmamalarından dolayı g   l kle elde edilirler.



şekil 2.22 Hemiporfirazin

2.3.8 Spektral  zellikleri

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin, bilinen organik       lerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında, B bandı ise 300-400 nm aralığında görülmektedir. Metalsiz porfirazinler (D_{2h} simetrisinde) 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli porfirazinler (D_{4h} simetrisinde) aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Q bandı metalli ve metalsiz porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir.      , metalsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda geçer yani molekülün simetrisi yükselir. ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$). Guterman ve grubunun Hückel metoduna göre, valens elektronlarını g  z önünde bulundurulup, yapmış olduğu hesaplamalara göre metalli porfirazinin elektron absorpsiyon spektrumunun Q bandı $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ gibidir. a_{1u} orbitali, C pirol halkasının α -atomlarıyla

β -atomundan kurulmuştur. B bandı $a_{2u} (\pi) \rightarrow e_g (\pi^*)$ gibidir. Burada a_{2u} orbitali pirol ve azotun μ -atomundan oluşmuştur. Porfirazinde ftalosiyanindeki gibi B bandı geniştir (yani $\sigma-\pi^*$). Altta serbest moleküler orbital e_g molekülün hepsini kavramaktadır. İç molekülde 16 atomdan oluşan bir halkaya sahiptir.

$\pi-\pi^*$ geçişlerinin şiddeti (Q bandının yeri) metal iyonuna, çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak değişmekte ve spektrumunda farklılıklar meydana getirmektedir. Q bandının merkezdeki metal atomuna bağlı olarak yerinin değişmesine bir örnek olarak kobalt ve kurşun porfirazin verilebilir. CoPz de Q bandı 570 nm den başlarken PbPz de 620 nm de değişmeye başlar. MgPz de molar absorblama katsayısı piridin de $4.8 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e eşittir. Ultraviyole alanda (330 nm) şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları gözükür. B bandının durumu merkezdeki metale bağlıdır. Pz molekülüne 4 ya da 8 metil grubunun girmesi Q bandını değiştirir. Bazen bu bandın değişmesinin nedeni $d_n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Porfirazin makrohalkasında elektron akseptör grupların fazla olması (siyano-, karboksi-, karbetoksi-, nitro gruplar ve klor, brom atomları) batokrom kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar değişir.

Porfirazin molekülünde aynı anda dört elektron akseptör ve dört elektron donör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda ki değişimler izlenebilir. Halkaya siyano gruplar, tert-butilamino- yada n-dialkilanimofenil gruplarının girmesi Q bandının 300 nm ye kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor sistemin kayması görülmektedir. Bunlar merosiyanin boyalarda izlenebilir.

Porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumu, pratik olarak kullanımları açısından en önemli faktördür. Pz molekülünün tetraazakondenzasyonunda π -elektronların sayısı değişmez, yani porfirin ve Pz in moleküler sistemi izoelektroniktir. Porfirinin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz ne geçişinde ikili spektruma dönüşür (Kopranev vd., 1995). H_2Pz nin elektron absorpsiyon spektrumu uzun dalga boyunda 617 ve 547 nm de Q bandını verir. Pz molekülüne tert-butil grubunun ya da dibenzobarrel fragmentinin girmesi absorpsiyon spektrumunda büyük bir değişime yol açmaz, ama çözünürlüğü artırıldığında değişim fazla olur.

Pz molekülüne alkilamino (tert-butilamino, dietilamino, allilamino), alkoksi (tert-botoksi, amiloksi) yada alkiltiyo gruplar (metiltiyo, tert-amiltiyo) bağlandığı zaman Q bantlarında biraz kayma olur. Bu tür olaylar ortaklanmamış elektron çiftlerin makrohalkanın π -sistemine katılması sonucunda olur.

Tetra dan oktasüstitüe Pz ne geçerken Q bandı değişim göstermektedir. Örneğin, tert-amliyo süstitüe MgPz de Q bandı 2 nm batokrom değişme göstermekte, okta(tert-butilamino)süstitüe MgPz de hipsokrom değişme olmakta, yani 87 nm kayma ortaya çıkmaktadır. Bunların sebebi sterik engellemedir yani bu grupların Pz makrohalkası ile birleşmesini zorlaştırır.

Porfirazinlerin ve porfirinlerin IR ve Far-IR spektrumları da detaylı olarak incelenmiştir. Porfirin molekülü mezo-azo süstitüe bağlandığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişmeler olmaktadır. IR spektrumunda porfirinde 772 cm^{-1} , H_2Pz de 803 cm^{-1} de görülmektedir. Metalsiz ve metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir.

Değişik metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli porfirazinlerin α ve β formları arasındaki farktan daha azdır. Bundan dolayı bandlar, metal-duyarlı olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak ayrılmaktadır. Porfirin molekülü mezo-azosüstitüe bağlandığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişmeler olmaktadır. Örneğin IR spektrumunda porfirin 772 cm^{-1} de metalsiz porfirazin ise 803 cm^{-1} de pik vermektedir. Porfirinlere ait deformasyon bandı (δ_{CH}) H_2Pz de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ alanında, C-N titreşimi $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ alanında görülmektedir. N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305 cm^{-1} alanındadır ve iyonizasyonunun kuvvetli olması H_2Pz nin porfirine göre daha asidik olduğunu göstermektedir.

IR spektrumunda metalsiz porfirazinin piridin ile katılma bileşiğinin absorpsiyonu $1953\text{-}2012\text{ cm}^{-1}$ alanındadır. Burada bu pikler $\text{C}=\text{NH}^+$ grubuna bağlıdır. Bu spektrumda ν_{NH} yoktur. Buda N-H bağının porfirazinde %100 iyonizasyonunun zayıf bazların katkısıyla oluştuğunu göstermektedir.

Porfirazinler ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR metodu ile araştırıldığında molekül içi migrasyonları açıklayabiliriz. Yani moleküldeki protonun merkez imino gruptaki azot atomları arasındaki hızlı migrasyonunu görebiliriz. Düşük sıcaklıkta sert yapıdaki porfirinin iki imino protonu karşılıklı birer pirol halkasında yerleşmektedir.

Uygun çözücülerde çözünebilen porfirazinlerin sentezlenmesi, NMR ölçümlerin yapılmasını mümkün kılmıştır. ^1H -NMR spektrumlarında en önemli husus, porfirazin çekirdeğindeki NH protonlarının, düzlemsel yapıdaki aromatik $18\text{-}\pi$ elektron sistemi nedeniyle TMS den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

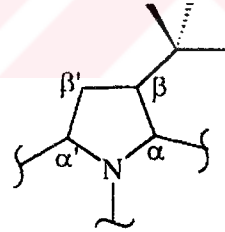
Metalsiz porfirazinin $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz) spektrum analizinde N-H ın proton akımının CS_2 20-25 $^\circ\text{C}$ de akışının hızlı olduğu, -88 $^\circ\text{C}$ de ise yavaşladığı görülmüştür. Pirolenin ve pirol halkasındaki P-protonun (8.69 ve 9.08 ppm) sinyali ve ter-butil grubu protonlarının (2.15 ve 2.25 ppm) sinyal verdiği tespit edilmiştir.

2.3.9 Pozisyon İzomerleri

Porfirazin sentezi için gerçekleştirilen tetramerizasyon makrohalkada sübstituentlerin birbirine göre konumlarına bağlı olarak pozisyon izomeri veya randomer adı verilen istatistiki bir karışım oluşturur. Pz yapısal kimyası için bunların aydınlatılması son derece önemlidir (Tablo 2.2).

Metalsiz porfirazinin döterokloroformda ve trifloroasetik asitte TMS ile ^{13}C NMR spektrumu alınmıştır (Tablo 2.2). C_β atomunun sinyali protona bağlıdır. C_α ve $\text{C}_{\alpha'}$ atomlarının sinyali ise biraz genişlemiştir. Bunun nedeni ise N-H tautomerinin fazla olmasıdır. Doğaldan azot atomunun etkisi altında olduğu için C_α ve $\text{C}_{\alpha'}$ atomlarının sinyalleri zayıf alanda yer alır. C_β dan farklı olarak $\text{C}_{\beta'}$ atomu, tert-butil grubunun etkisinden dolayı zayıf alanı rekapitule etmektedir.

Tablo 2.2 H_2Pz^t de ^{13}C NMR kimyasal kaymanın değerleri (δ , ppm)



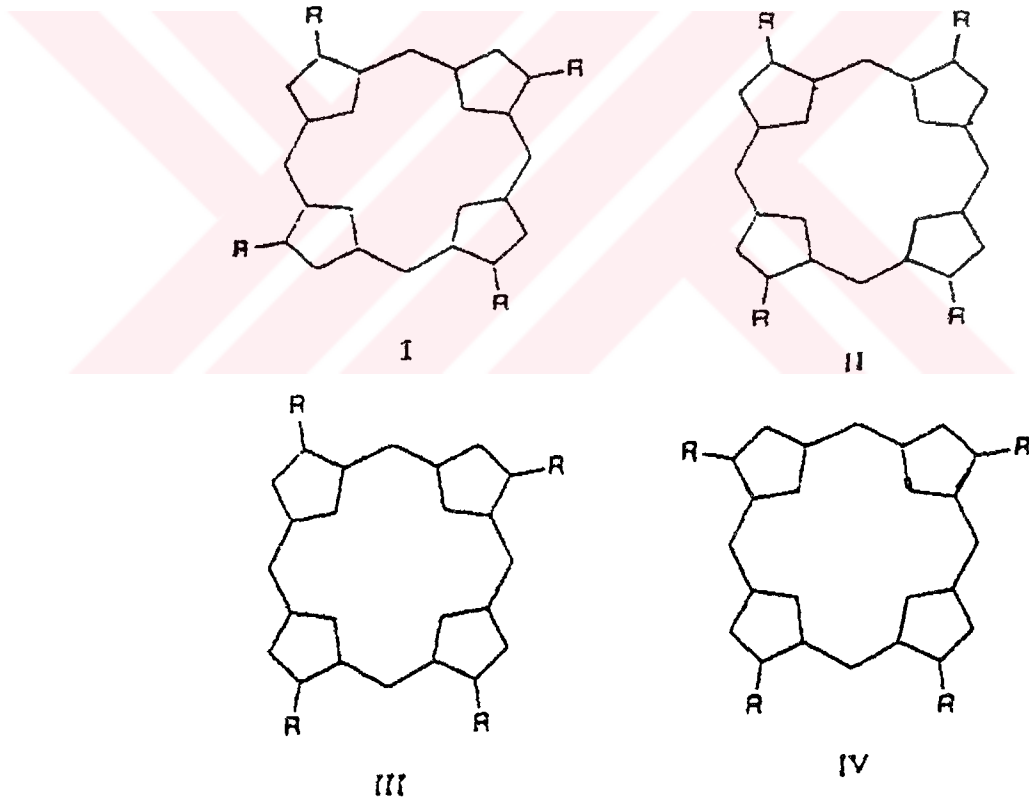
Karbon atom	Çözücü	
	CDCl_3	CF_3COOH
β'	158.8	159.4
β	128.7	126.1
α	154.6	151.7
α'	152.9	150.3
C	35.0	36.3
Me	32.2	31.4

Porfirazinin her bir izomerinin ayrımı ve tanıma işlemleri ilk olarak H_2Pz örneğinde HPLC metodu ile araştırılmıştır.

CDCl_3 den CF_3COOH e geçişte C_β' atomunun sinyali zayıf alana kaymakta, C_β atomunun sinyali ise kuvvetli alana çekilmektedir. Bunun nedeni ise azotun mezo-atomunun protonlaşmasıdır. Metalli porfirazinin ^{13}C NMR spektrumu CDCl_3 de tert-butil grubunun sinyalinin durumunu değiştirmez. Metalli porfirazinlerde C_α' ve C_α atomlarının sinyalleri birbirine yaklaşır.

Teorik olarak mümkün olan 4 izomer porfirin terminolojisindeki gibi kabul edilmiştir. Bunların ^1H NMR spektrumları analiz edildiğinde randomer izomerlere bağlı olduğu ve 1, 3 ve 4 ün, 12:5:3 oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

Randomerlerin oluşması sterik faktörlere göre yapılmaktadır (Şekil 2.23). Randomer 2 alan zorlaşması sonucunda oluşmamaktadır. Tert-butil grubun katılımında $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ kayma olur ve bunlar randomerin identifikasyonu olarak tanınır. Tüm H_2Pz randomerlerin tüm pirol parçalarının deformasyon titreşimi 717 cm^{-1} dedir ve hepsinin şiddeti ayırdır.



Şekil 2.23 Randomer karışımı

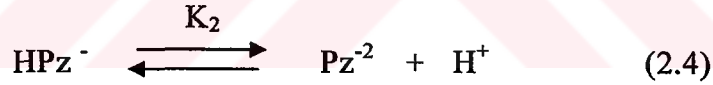
H_2Pz ve bazı metal komplekslerinin fragmentasyonu kütle spektrumu ile araştırılmıştır. Porfirinlerde ya da H_2Pz de en şiddetli pik olarak moleküler iyon $[\text{M}]^+$ gözlenir, metal komplekslerinde izotop pikler rol oynar. Porfirinden porfirazinin farkı sadece Pz

spektrumunda şiddetli pik $[M-1]^+$, $[M-2]^+$ ve $[M-3]^+$ olur, bazen bunların şiddeti $[M]^+$ pikini de geçer. Co^{II} ve Pd^{II} komplekslerinde pik şiddeti $[M-1]^+$ da $[M]^+$ dan yüksektir. Cu komplekslerinde şiddetli pik $[M-3]^+$ dır. Komplekslerin kütle spektrumunda $[M]^{++}$ gibi az şiddetli pikler de vardır. Kütle spektrumunda molekülün kademe kademe dealkillenme piki de görülmektedir. Ama tam dealkillenmiş pik yoktur.

H_2Pz tipindeki randomerlerin bazıları kütle spektroskopide araştırılmış, yapılarının ve özelliklerinin değişik olduğu öğrenilmiştir. Kütle spektroskopide bundan başka Pz fonksiyonel sübstitüentlerin parçalanışı öğrenilmiştir. Nitro sübstitüentli Pz in spektrumunda moleküler iyonların pikleri şiddetlidir.

2.3.10 Çözelti İçindeki Porfirin ve Porfirazinlerin Asit İyonizasyonu

Pz makrohalkası serbest halde iken, proton teorik olarak pirol halkasındaki azot atomuna veya mezo-konumundaki azot atomuna atak eder. Tetrametilamonyum hidroksidin DMSO daki çözeltisinde yapılmış olan spektrofotometrik titrasyon metodu ile H_2Pz^I nin asidik iyonizasyonu araştırılmış ve bu iyonizasyonun porfirinlerinkine benzer şekilde iki kademe olduğu görülmüştür (2.3 ve 2.4).



Bu iki aşamayla nitelendirilen DMSO daki H_2Pz ve porfirinler için K_1 ve K_2 asidik sabitleri, Skeinin ve grubu (Stuzhin ve Khelevina, 1996) tarafından tespit edilmiştir. H_2Pz , H_2P (DMSO daki pK_1 değerleri sırasıyla 12.36 ve 22.35) nin büyüklüğünün on katından daha yüksek bir asitliğe ve bu yüzden de N-H bağlarında daha büyük bir iyonik karaktere sahiptir. Son zamanlarda H_2PzBr_4 ün asidik özelliği ayrıca belirlenmiştir ($pK_1=7.26$).

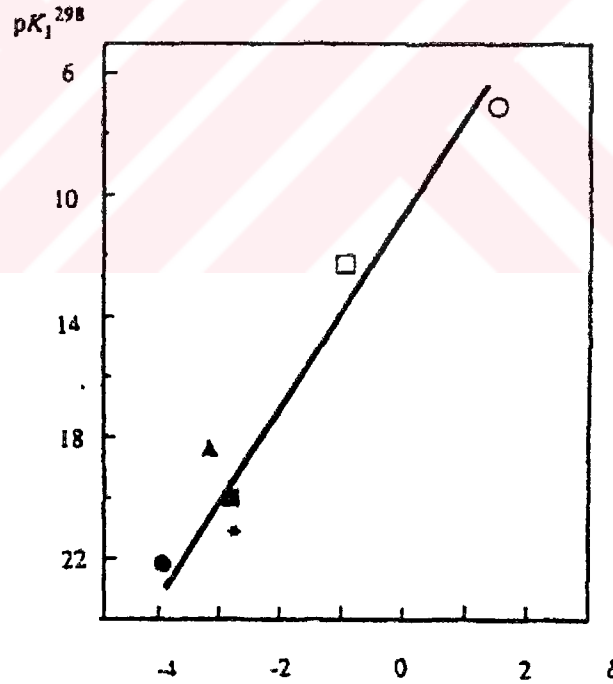
H_2Pz nin DMSO daki çözeltisine baz ilave edildiğinde maddenin elektron absorpsiyon spektrumunda değişiklik olur ve 528 nm de pik verir. Bu halde iki çift izobestik nokta belirlenir; 561,605 ve 566,606 olurlar.

H_2Pz iyon sabiti simetrisinin değişik olduğunu elektron absorpsiyon spektrumunda hemen öğrenebiliriz. En düşük simetrikteki HPz^- (C_{2v}) spektrumunda 3 pik vermekte, daha yüksek simetrideki Pz^{2-} (D_{4h}) bir pik göstermektedir.

H₂Pz molekülüne elektron akseptör nitrogrup bağlandığında N-H protonların hareketi hızlanır. Bundan dolayı H₂Pz nitro sübstütüe dianyum formu sadece DMF ya da DMSO gibi solventlerde oluşmaktadır.

Şekil 2.24 da, NH proton rezonansının kimyasal kayması ile porfirin ve porfirazinlerdeki birinci iyonlaşma basamağına ait sabitler gösterilmektedir. NH protonlarının kimyasal kaymasının ve asitlik sabitlerinin porfirazinlerde sübstütüentler üzerindeki büyük bağılılığı, tam olarak iyonize olmuş yapıyı desteklemektedir.

V'yugin ve grubu (Smirnov vd., 1989) na göre, porfirinlerdeki N-H gruplarında farklı çözünürlük yoktur. Porfirazinlerin çözünürlüğü üzerinde yapılan çalışmalarda ise, Pz lerin N-H bağlarının özel bir solvatasyonunun varlığı tespit edilmiştir. Reaksiyon merkezinin bu gibi solvatasyonu H₂Pz için, bu bileşiğin N-H bağlı alkil-sübstütüe türevlerinden daha güçlüdür. Solvatasyon azaporfirinlerde reaksiyon merkezinin durumu üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir ve kendisini ayrıca kompleks yapıları formasyonlarda ortaya çıkarır.



Şekil 2.24 DMSO içindeki porfirinlerin (□ , H₂P; □ , H₂TPP; * , H₂TPP; □ , H₂TPP (o-Cl)₄) ve tetraazaporfirinlerin (□ , H₂Pz; O, H₂PzBr₄) NH- proton kimyasal kayması δ_{NH} ve asitlik sabitleri pK_1^{298K} arasındaki ilişkisi

2.3.11 Yükseltgenme ve İndirgenme Özellikleri

Pz nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırarak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz vb) ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilir.

H₂Pz nin ve Pz nin sübstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasiklohegzil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşturmaktadır.

Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanılmıştır. 2 mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür ve elektron absorpsiyon spektrumunda 30 nm kayma olur.

Elde edilen mavi pigment havada hızla başlangıç Pz e yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil- H₂Pz yükseltgendiğinde dimetilmaleimid %80 verimle elde edilir.

Pz de yükseltgenme indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

Pz nin reaksiyon aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metodlarla sağlanır. Pz lerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilammonyum perklorat ile DMSO içerisinde oktafenil-MgPz de araştırılmıştır. Burada tetrapropilammonyum perklorat porfirin kompleksleri ile kıyasladığında elektrofil olarak davranır. Pz bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyasladığında oktafenil-Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyeli anodik alana kaymaktadır. Co^I ve Co^{III} komplekslerinin oluşması porfirinlerde ve CoPc de elektrokimyasal redoks-reaksiyonlarından izlenebilir. CoPz nin diklorbenzende, Au-elektrota elektroyükseltgenmesinde potansiyodinamik eğri üç anodik dalgadan oluşmaktadır. İlk iki dalga potansiyelinin yakın olması, bireysel ürünü oluşturmaktadır. Bunun elektron absorpsiyon spektrumunda [Q bandı 614 nm den 593 ve 560 nm ye kaymakta (o-diklorbenzende)] Co^{III} kompleksi katyon radikalinin oluştuğu bellidir. Koordinasyona giren baz miktarının redoks potansiyeline etkisi, optik elektrotta yükseltgenmenin araştırılması Pz makrohalkasından birinci elektronun kopması ile gerçekleşir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektronakseptör girmesi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjisinin fazla olması

yükseltgenme potansiyelinin değişmesine sebep olur. Dört nitro grubu H₂Pz iyonizasyon potansiyelini artırır (6,53 eV den 8,5 eV kadar). Sekiz siyano grubu içinse 9 eV kadardır. Pz türevlerinin değişik yükseltgenme prosesleri için stabil katalizörler bulunmaktadır.

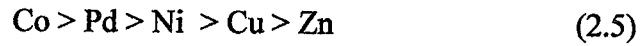
2.3.12 Porfirazinlerin Koordinasyon Kimyası

Pz koordinasyon kimyası üzerindeki çalışmalar Pc ve porfirinlerinki ile kıyasladığımızda çok az yer tutmakta olduğu görülür. Halbuki bu bileşiklerin molekül yapılarında çok benzerlikler vardır (Stuzhin ve Khelevina, 1989; Kopranenkov ve Lukyanets, 1995).

Bazı araştırmalar Pz ve porfirin ligandlarının, metal tuzları ile kompleks oluşturmasının stabiliteyi sağladığını göstermektedir. H₂Pz nin asetatlarla girmiş olduğu reaksiyonlarda piridinli ortamda, Pz in metal komplekslerinin elde edilmesinin kinetiğine göre, Pz nin çoğunda bimolekül mekanizmasına bağlıdır. Geçiş metallerinin tuzları ile reaksiyonunda H₂Pz, porfirinlerden aktiftir. Bunun sebebi de N-H bağının polaritesi ve azosüstitüentnin etkisinde dianyon ligandın daha kararlı olmasıdır.

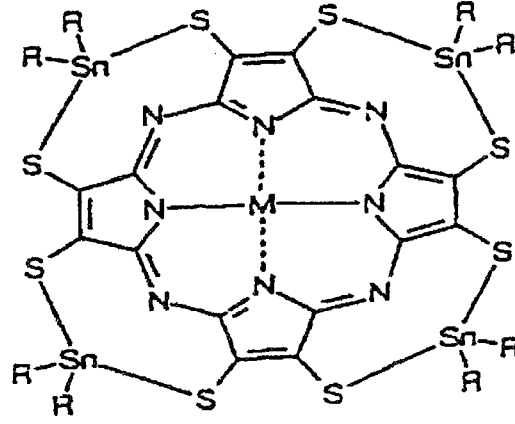
%100 sülfat asidinde H₂Pz oda sıcaklığında yeterince stabildir, asit konsantrasyonunun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına sebep olur. Bu da onun hidrolizlerine özelliğinden kaynaklanmaktadır. MPz de sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlar, yani aynı MPc deki gibi iki kademeli bir işlem görülür. Proton bağlanan kompleksin tuzla pirolitik disosiasyonunda metalsiz serbest ligand oluşur ve sonra parçalanma devam eder.

Pz sülfat asidinin sulu çözeltisinde ilk olarak H₂Pz nin ve bazı komplekslerin parçalanması kinetik kararlılığına göre şöyle sıralayabiliriz (2.5);



MPz stabilite açısından MPc den farklıdır. En stabil olan kobalt Pz nin sülfat asidindeki disosiasyonu, kobalt Pc den 10 kat hızlıdır. Oktafenil-MgPz de disosiasyon süstitüentsiz anoloğundan hızlıdır. Burada fenil süstitüentnin destabilleştirme etkisi söz konusudur.

İlk sentezlenen Pz lerden birinde metal iyonlarının iki tip koordinasyonu vardır. Molekülün merkez bölümünde ve aynı zamanda molekülün periferik donör grubuyla Ni(II) kompleksinin dealkillenmesinde sıvı amonyak içerisinde metalik sodyum ile muamelesi sonucunda oktamerkapto-Pz oktasodyum tuzu oluşmaktadır. Bu oluşan bileşik di(tert-butil)kalay dinitrat ile sulu metanolde aşağıdaki ürünü vermektedir (Şekil 2.25).



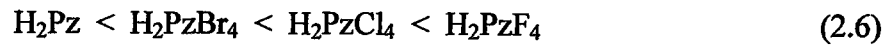
Şekil 2.25 İlk sentezlenen Pz lerden biri

Metalsiz bileşiğin diklormetanda alınan elektron absorpsiyon spektrumunda Q bandında dublet uzun dalga boyunda, daha düşük şiddettedir.

Son günlerde porfirin, Pc ve Pz komplekslerinin spektral, magnetik ve yarı iletkenlik özellikleri ve nadir toprak elementleri ile oluşturdukları sandviç yapıları büyük ilgi çekmektedir. Son yıllarda Pz den de analog kompleksler sentezlenmiştir.

2.3.13 Kompleksleşme Mekanizmaları

Porfirazinlerin kompleks oluşum reaksiyonları liganda göre daima birinci mertebededir. Metal tuzu da genelde birinci mertebededir, fakat bazı durumlarda birinci mertebeden olmayabilir. Kompleksleşme mekanizması tipik S_NE₂ mekanizmasından sapabilir. Porfirazin yapısının özelliklerinden dolayı Pz ler (Berezin, 1973) için kurulan (2.6) nolu eşitlikte iki mekanizma önerilmiştir: Bimoleküler ve monomoleküler.

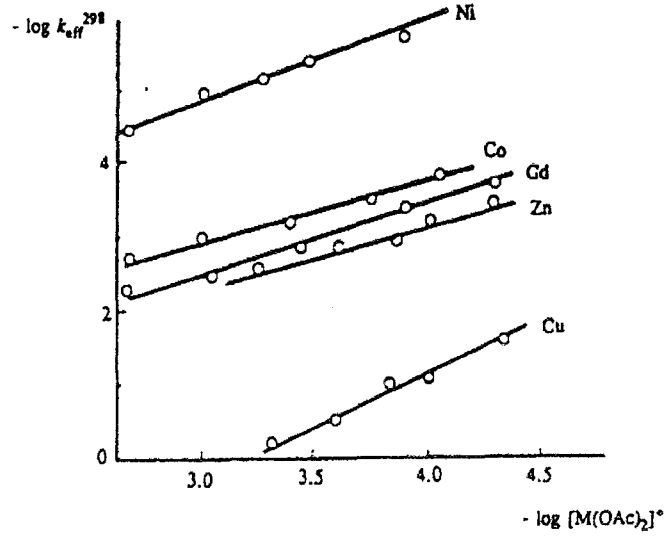


2.3.13.1 Bimoleküler Mekanizma

Porfirazin, halojenli türevi ve ftalosiyaninde kompleks oluşum reaksiyonu metale göre birinci mertebededir (Şekil 2.26). Bimoleküler hız yasasına uyar (2.7).

$$\frac{-d[H_2AP]}{dt} = k_v[H_2AP][MX_2] \quad (2.7)$$

Kompleksleşme, bir asidik (AcOH) ve bazik ortamın (piridin) her ikisinde de bu eşitliğe göre devam eder.



Şekil 2.26 Piridinde metal asetatlar ile H_2Pz nin kompleksleşme için $\log[M(OAc)_2]^\circ$ dan $\log k_{eff}^{298 K}$ ın bağımlılığı

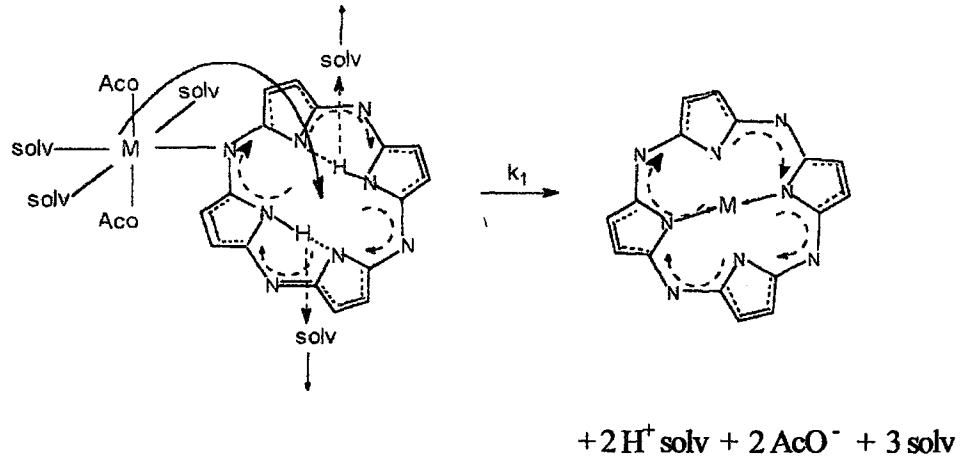
İlk durumda bimoleküler mekanizmada, aktivasyon aşamasında metal iyonu solvasyon küresinden iki solvent molekülünü kaybeder. İkinci durumda ise aktivasyon aşamasında piridin molekülleri makrosiklik düzlemden çekerek iç protonları solvate ederler, lokalize olmamış yapıya göre reaksiyon merkezi üzerindeki negatif yük artar. Metal iyonu sadece bu işleme yardım eder.

2.3.13.2 Monomoleküler Mekanizma

Daha evvel yapılan çalışma da gösterilmiştir ki; azaporfirinlerde, sadece iç azot atomları koordinasyonda yer almakla kalmaz, *meso*-azot atomları da aşağıda verilen eşitliğe göre bir K denge sabitiyle ve metal tuzuyla amin tipinin zayıf bir ara ürün kompleks yapısında yer alır (2.8).

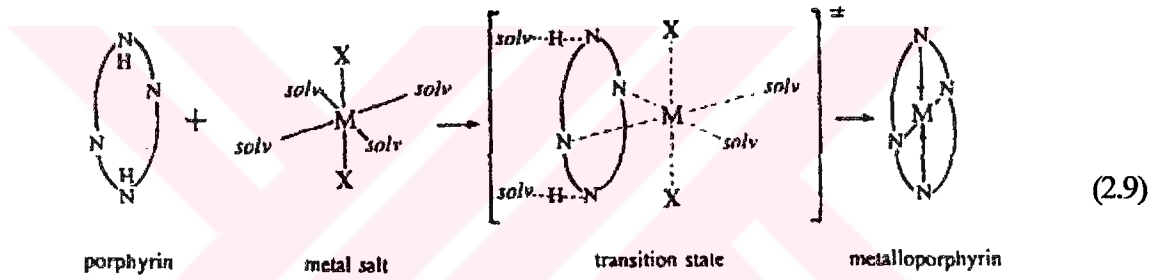


Bu ara ürün kompleksi, hız sabiti k_1 ile bir monomoleküler mekanizmaya göre MPz a dönüşebilir (Şekil 2.27).

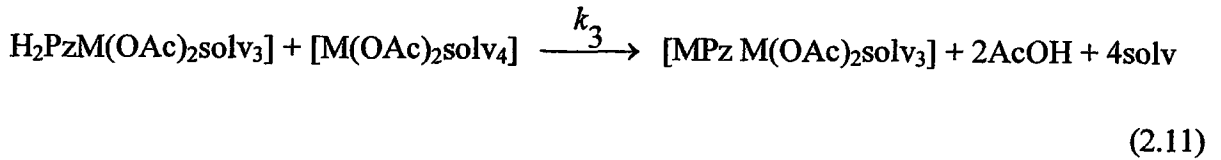
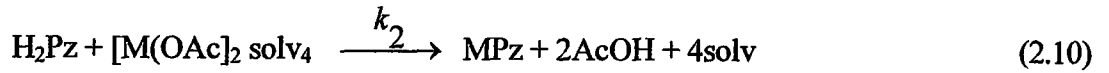


Şekil 2.27 Monomoleküler mekanizma

Organik solventlerde genel olarak porfirin ligandlarıyla kompleks formasyon reaksiyonları, porfirin ve metal tuzu (Scheider, 1975; Berezin, 1981a) nun her ikisinde de birinci derecedir, bimoleküler SNE₂ mekanizması Berezin (Berezin, 1973) tarafından kurulmuştur (2.9).



Monomoleküler mekanizma (Şekil 2.27) çoğu bimoleküler mekanizma ile yarışır (hız sabitleri k_2 ve k_3) (Stuzhin vd., 1986; 1987) (2.10, 2.11).



Mademki ara üründe *meso*-azot atomlarıyla koordinasyon zayıftır, o halde k_2 nin k_3 e eşit olduğu varsayılır ve k_{eff} sabiti için yeni bir eşitlik elde edilir (Stuzhin vd., 1986) (2.12).

$$k_{\text{eff}} = \frac{K[\text{MX}_2]^\circ(k_1 + k_2[\text{MX}_2]^\circ) + k_2[\text{MX}_2]}{K[\text{MX}_2]^\circ + 1} \quad (2.12)$$

Bu eşitliği kullanarak K , k_1 ve k_2 değerleri deneysel kinetik verilerden bulunabilir. EtOH ve piridindeki, H_2Pz ve Zn asetat arasındaki reaksiyon için K değeri sırasıyla, $7020 M^{-1}$ ile $1460 M^{-1}$; k_1 değeri sırasıyla $8.71 \times 10^{-4} s^{-1}$ ile $25.4 \times 10^{-4} s^{-1}$ ve k_2 değeri de sırasıyla $0.11 s^{-1} M^{-1}$ ile $4.14 s^{-1} M^{-1}$ e eşittir. Mademki piridin N-H bağlarının koparılmasına yardım eder, her iki mekanizmadaki hız sabitleri piridinde, EtOH den daha büyüktür. $M-pyr$ bağı $M-EtOH$ den daha güçlüdür, ara ürünün K oluşum sabiti piridindekinden daha azdır. Piridin ile EtOH ün yer değiştirmesi monomoleküler mekanizmayı üç kere daha hızlandırır, oysaki bimoleküler mekanizma 40 kez artar. Bu, monomoleküler reaksiyon (2.10) un ara üründeki metal iyonunun solvatasyon küresinde önemli değişikliklere neden olur, oysaki bimoleküler reaksiyonun ara bileşiğinde bu değişiklikler daha küçüktür. EtOH tarafından reaksiyon merkezinin güçlü solvatasyonu, özellikle bimoleküler reaksiyonu engeller. Bu yüzden Zn asetatının 300 kat aşırısı, bimoleküler mekanizmanın piridindeki verimini %86 ve EtOH daki verimini de sadece %29 yapar.

Metale bağlı olmak kaydıyla solvent molekülleri azaporfirin kompleksinde ekstra ligand olarak merkez metal atomuyla bağlı kalabilir. Reaksiyon genellikle metal tuzunun büyük bir fazlalığı ile devam eder. Örneğin, pseudo-birinci-mertebe koşullarındaki kompleks yapının kinetik denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir (2.13).

$$\frac{-d[H_2AP]}{dt} = k_{eff} [H_2AP] \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte gözlenen etkili sabit olan k_{eff} , metal tuzunun konsantrasyonuna bağlıdır (2.14).

$$k_{eff} = k_v [M(OAc)_2]^n \quad (2.14)$$

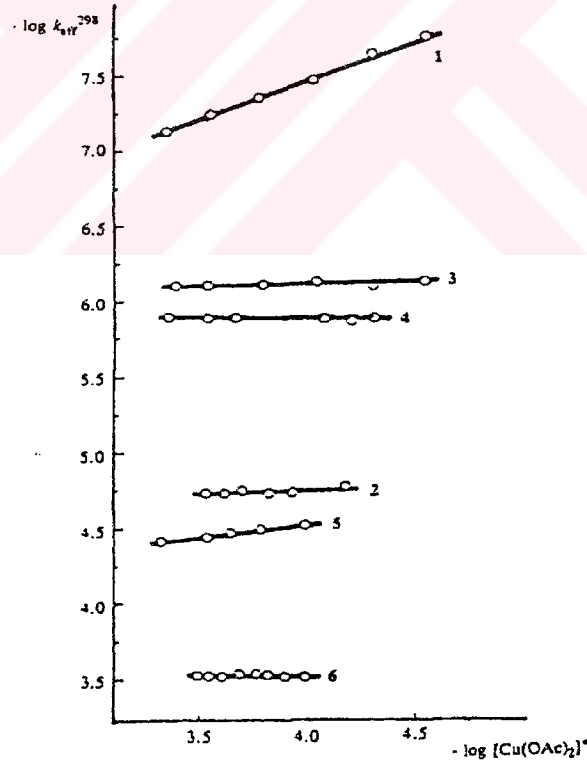
Gerçek k_v sabiti, metal tuz konsantrasyonundan bağımsızdır. Eğer metal tuz eşitliğinde n nin kuvveti 1 e eşitse, (2.9) no lu eşitlik bimoleküler hız yasasına; eğer $n=0$ ise de aynı eşitlik monomoleküler hız yasasına uyar.

Bazı durumlarda kompleks oluşumu, bimoleküler yasasından sapar. Metal tuzunda reaksiyonun n . mertebesi, (2.14) no lu eşitlikten bulunabilir. Bu eşitlikte eğim (n), $\log[MX_2]$ ile $\log k_{eff}$ in grafiğinden bulunur, kesirlidir ve 1 den oldukça düşük bir değerdir (Tablo 2.3). Zn asetat ile H_2Pz kompleksleşmesi, $AcOH$ (Khelevina vd., 1991) ve $MeCN$ (Malkova vd., 1993) deki metal tuzunda 1. mertebedir, fakat piridinde ($n=0.90$) (Berezin vd., 1985) ve EtOH ($n=0.40$) (Stuzhin vd., 1986) da kesirlidir. Piridindeki metal asetatları ile H_2PzPh_8 in reaksiyon hızı, metal tuzu konsantrasyonuna ($n=0.02 - 0.17$) (Şekil 2.26) çok az bağlıdır (Stuzhin vd., 1986) ve monoaza ile diaza-süstitüe porfirinlerin metal tuzundaki mertebesi sıfırdır ($n=0$) (Şekil 2.28) (Khelevina vd., 1990).

Tablo 2.3 Piridin içindeki Cu ve Zn asetatları ile alkil ve benzo-süstitüeli kompleksleşmelerine ait kinetik parametreler üzerindeki aza süstitüsyonun etkisi ($[H_2AP]=1 \times 10^{-5}$ M; $[M(OAc)_2]^0=3 \times 10^{-4}$ M).

Kompleks	N	$K_{eff}^{298K} \times 10^4$ (s^{-1})	E_a ($kJ mol^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ ($J mol K^{-1}$)
ZnTBP	1	0.028	88	8
CuTBP	1	0.31	63	-59
ZnMATBP	1.3	0.526	86	-287
CuMATBP	0.5	6.12	23	-241
ZnTATBP	1	1.48	98	-279
CuTATBP	1	109	42	-149
ZnPc ^t Bm	1	135	52	-46
CuPc ^t Bu ₄	1	2440	47	-39
CuTAP(C ₄ H ₈) ₄	0.68	0.38	44	-191
CuTAP ^t Bu ₄	0	2.65	50	-154
CuDAPMc ₈	0	0.0158	70	-150
CuDAP(MeBu) ₄	0.1	0.0060	57	-174
CuMAP(MeBu) ₄	0.1	0.180	42	-219
CuP(MeBu) ₄	1	0.000562	74	-89

k_{eff} ve E_a deki değışiklikler %10 dan küçüktür ve $\Delta S^\ddagger \neq \pm 12 J mol^{-1} K^{-1}$.



Şekil 2.28 Piridin de Cu asetat ile alkilsüstitüe azaporfirinlerin kompleksleşme için $\log[Cu(OAc)_2]^0$ dan $\log k_{eff}^{298K}$ ın bağımlılığı, 1, $H_2P(MeBu)_4$; 2, $H_2MAP(MeBu)_4$; 3, $H_2DAP(MeBu)_4$; 4, H_2DAPMe_8 ; 5, $H_2Pz(C_4H_8)$; 6, $H_2Pz^tBu_4$

Bu mekanizmaya göre, M-solv bağlarının uzunluğu kinetik parametreler üzerinde çok büyük etkiye sahip olan aktivasyon hali boyunca kopar. Asido-ligand-X tarafından biçimlendirilen M-X bağlarının veya sadece ara geçiş bileşiği halinde uzanan N-H bağlarının etkisi daha küçüktür. (2.9) no lu eşitliğin potansiyel sınırından sonra X- iyonu ayrılır. Hız sabitleri, metalin özelliğine bağlı kalmak kaydıyla pek çok faktörün etkisiyle çeşitli koşullar altında değişebilir.

Ligandın yapısı kompleksleşme mekanizmasına da etki eder. Aril sübstitüentleri reaksiyon merkezinin perdelenmesini solvasyon ile güçlendirirler ve alkil sübstitüentler *meso*-azot atomları üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırlar. Bu faktörler monomoleküler mekanizmayı destekler. Benzer durum, tetraazaporfirinlerden daha bazik olan *meso*- azot atomlarına sahip diazaporfirinler ve monoazaporfirinler için geçerlidir.

Kinetik parametreler ve kompleksleşme mekanizmasına etki eden bir diğer faktör de, metal iyonu ve anyonun niteliğidir.

2.3.14 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerinden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Boyalar bu genel adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir. Fonksiyonel boyaların kullanımı bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumun belirli bir alanında boyanın seçici absorpsiyonu vardır. Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün iyi olması, görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorpsiyon göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi (Langmuir filmi), iletkenliğinin yarı iletkenlik sırasında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi aranan özellikleridir.

Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar.

Pz fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında kullanılır. Bunlar da IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak H₂Pz ve MPz nin polimetilmetakrilatta karışımı üzerinde çalışılmıştır. MPz (M= Cu(II), Mg(II), Pd(II)) nin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı filtre olarak kullanılmıştır.

Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin selektif olarak ince ipleri kesme etkisine dayanarak yapılmakta, yani kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu gerekmektedir. H_2Pz in katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunun polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmış, bu kullanılarak, esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır. Pz , Pc ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz.

Katalizör olarak elektronakseptör sübstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil) içeren Pz de araştırılmaktadır. Tetraşyanotetra (o-triflormetilfenil)- $Co^{II}Pz$ de sikloheksanol ve sikloheksanon %74 verim ile, katalizör hiç harcanmadan oluşmuştur. Aynı şartlarda $Co^{II}Pc$ tamamen bozunmaktadır. Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından %99 verimle elde edilmesinde $Co^{II}Pz$ katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatın sentezinde zincirin monomer geçişinde $Co^{II}Pz$ katalizör fonksiyonu yapmaktadır.

1,5-dihidroksinaftelenin 5-hidroksi-1,1,4-naftakinona havanın oksijeniyle yükseltgen-mesinde $Zn(II)Pz$ sensiblör olarak kullanılır. Bu madde gıda sanayinde çok önemlidir.

2.4 Porfirinler

Porfirinler, dört pirol halkasının oluşturduğu halkalı bileşiklerdir. Porfirinlerin karakteristik bir özelliği, pirol halkalarının azot atomlarına bağlanan metal iyonları ile kompleks oluşturmasıdır. Örneğin, hemoglobindeki demirli-porfirin olan *hem*, bitkilerde fotosentezden sorumlu olan ve içinde demir yerine magnezyum olan klorofil buna iyi birer örnektir. Metalli porfirinler biyolojik olaylarda önemli görevleri olan birçok bileşiği oluşturmak üzere proteinlere bağlanırlar.

➤ Hemoglobin, Miyoglobin, Sitokromlar, Katalaz, Triptofan pirrolaz.

Dört pirol halkasının metilen köprüleriyle bağlanmasıyla porfirinler oluşur. Doğada bulunan porfirinler, porfirin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil) bağlanmasıyla oluşurlar.

Porfirin ligandının genel yapısı, C ve N atomlarının düzlemden en fazla 0.006 nm sapma gösterdiği düzlemsel bir yapı olarak düşünülebilir (46-50). İskeletin geometrisi çoğu durumda D_{2h} simetrisindedir. Monoklinik H_2P ve tetragonal tetrafenilporfin için, simetri D_{4h} tır. Porfirin ligandının D_{2h} yarılması, makrosiklik düzendeki 5-üyel halkaların eşitsizliğiyle bağlantılıdır.

Trans konumunda yerleşmiş iki pirol tipi halkasında (A); C_α - C_β bağları yaklaşık olarak 0.002-0.003 nm daha kısadır, C_β - C_β bağları ise 0.002 nm daha uzun ve azot atomu tarafından biçimlendirilen iç açı, komşu pirenin tipi halkaları (B) nin bir çiftiyle karşılaştırıldığında $2.5-4^\circ$ daha büyüktür. Aynı zamanda C_α atomları ve iç azot atomları arasındaki bağ uzunlukları, sadece iki halka türünde çok az değişir ve C_{meso} atomu ile C_α atomunun bağlarından 0.002-0.003 nm daha kısadır.

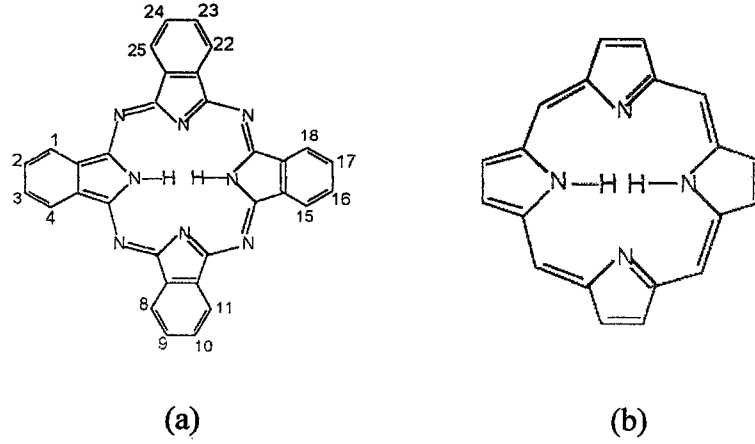
Meso veya β pozisyonlarındaki simetrik alkil veya aril sübstituentleri küçük bir etkiye sahiptir; bağ uzunlukları ve açı değerlerindeki değişim 0.002 nm ve 2° yi geçmez. Merkez koordinasyon oyuğunun büyüklüğü, 0.204-0.206 nm arasında çok az değişir. Bir heteroatom ile porfirinlerin p konjuge sistemindeki C atomunun doğrudan yer değiştirmesinden beklenen bir etki (meso pozisyonların aza sübstitüsyonu olarak adlandırılır) reaksiyon merkezinin geometrisinde önemli değişikliklere neden olur (Tablo 2.1).

Porfirinlerin, biyolojinin önemli alanı olan *hem* (kanla ilgili) ve klorofil kimyası ile biyolojik faaliyetlerin analoğu işlemlerin uygulanmasında, katalitik işlemlerle, mikro elektronik ve tıbbi uygulamaların arasında köprü vazifesi olarak geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Munich teki Hans Fischer's ve grubu 20. yüzyılın başlarında porfirin sentezinde yeni metodlar geliştirerek, porfirin makro çevrimi ve değişik alt grupların kimyasını araştırdılar.

Tetrapirel türevi olan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla birlikte, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedirler (Berezin, 1978). Kare düzlemsel geometrisinde olan porfirinin N_4H_2 şeklindeki reaksiyon merkezinde, 4 azot atomu ve kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarının 2-imino-hidrojen atomu yer alır. Farklı sübstituentlerin ve metal iyonlarının porfirinde yerleşmesi bu bileşiklere değişik özellikler eklemektedir. Porfirin sentezi birçok araştırmamanın parçasıdır.

2.5 Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoidin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyanin yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.29) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanin tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Porfirin makro halkası gibi ftalosiyaninin de düzlemsel 18π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998).



Şekil 2.29 Porfirin ve ftalosiyanın yapıları (a) metalsiz ftalosiyanın (b) porfirin

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrosiklik halkada ki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülünün periferik konumlarına çeşitli sübstitüentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırılabilir. Pc ler bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Isısal olarak kararlıdırlar. 400-500 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar.

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetrapiröl türevidir olan ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir (Leznoff ve Lever, 1989; 1993a; 1993b; 1996).

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır (Haoyun, 1994). Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Bir tetrapiröl ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan piröl halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu reaksiyon merkezinin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin

belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografisi en güvenilir yöntemdir. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyanınlar bu yöntemle yapısı kesin olarak belirlenen bileşiklerdir. Yapı itibarıyla porfirin grubundan olan ftalosiyanınlar dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Porfirindeki metin grupları ile aza köprüleri yer değiştirmişlerdir.

Ftalosiyanınlar genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen, rengi maviden yeşile kadar değişebilen çok sağlam yapılı bileşiklerdir.

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907).

Periferal pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan birçok metalli ve metalsiz ftalosiyanınin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyanınların önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Ftalosiyanınlar kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.
- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük birkısmı 900 °C dan önce parçalanmaz (Lawton, 1958).
- Makrosiklik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi UV de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyanınlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış

haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Braun ve Tcherniac, 1907; Moser, 1983). Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürde, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir (Diesbach, 1927).

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir başka çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinde açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsvorth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır (Soppok, 1979).

Ftalosiyanin molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir (Linstead, 1934). Linstead tarafından ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfonattır. 1935 li yıllardan sonra da birçok fabrika tarafından endüstriyel üretimine başlanmıştır (Linstead, 1933; Lever, 1972).

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalar da Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarında ki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre 0.026 nm küçülmesine neden olur.

Metalsiz ftalosiyanine ait tek X-ışını çalışması, 1936 yılında Robertson (Soppok, 1979) tarafından yapılmış ve bu çalışmada H₂Pc (metalsiz ftalosiyanın) molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisine sahip olduğu bildirilmiştir. Porfirinlerden farklı olarak, iskeletin tetragonal simetrisinin bu D_{2h} distorsiyonu pirol halkalarının eşitsizliğine değil, komşu *meso*-azot atomları (115° ve 119°) tarafından biçimlendirilen iç açılardaki farklılığa borçludur. Köprü atomlar tarafından şekillendirilen bağlar ile (bu durumda *meso*-azot atomları) önemli derecede kısalır. Porfirinlerde (C_α-N_{pyr} için yaklaşık 0.137 nm ve C_α-C_{meso} bağları için 0.139-0.140 nm) farkedilen iç makrosiklik bağlarının farklılığı, ftalosiyaninlerde (C_α-N_{pyr}, 0.134 nm; C_α-N_{meso}, 0.133-0.134 nm) ayırdedilemez. Köprü atomlarının katılmasıyla biçimlenen açı değerleri de değişir. Porfirinlerle karşılaştırıldığında C_α-X_{meso}-C_α açısı 10° kadar azalır ve N_{pyr}-C_α-X_{meso} açısı 6° kadar arttırılır. Bağ uzunlukları ile açılardaki bu değişimler, porfirinlerle karşılaştırıldığında merkez koordinasyon oyuğunun 0.026 nm kadar kısalmasına neden olur. H₂Pc için nötron kırınım yöntemi ile elde edilen veriler, Robertson (Soppok, 1979) tarafından elde edilenlerden kısmen farklılık gösterir. Bununla birlikte reaksiyon merkezinin yapısında gözlenen değişim, porfirinlerden ftalosiyaninlere doğru giderken aynı olmuştur.

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbon disülfür, isobütanol, kloroform, metanol, dietileter, piridin, çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat, bakır (II) asetat, karbon tetraklorür, aseton, hekzan, benzen, n-propanol, toluen, tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), magnezyum talaşı, iyot, trifluoroasetikasit, sodyum karbonat, sodyum sülfat Merck, Fluka ve Riedel firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1- Infrared spektrofotometresi : ATI-Unicam Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2- ^1H -NMR Spektrofotometre: Bruker-Spectrospin 250 MHz (Çözücü olarak CDCl_3) (İTÜ)
- 3- Elementel Analiz: Carlo Erba 1106 (TÜBİTAK)
- 4- Ultraviole-visible spektrofotometresi : ATI-Unicam UV/Vis Spectrometer UV-2, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)
- 5- TLC de UV-VIS model, 50 Hz UVP (Ultraviyole Lamba) kullanıldı (YTÜ)
- 6- Elde edilen saf maddelerin erime nokta tayin cihazı : Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)
- 7- Destile Su Cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 8- Analitik Terazı : Agust Sauter D- 7470

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi

4.1.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd.,1962):

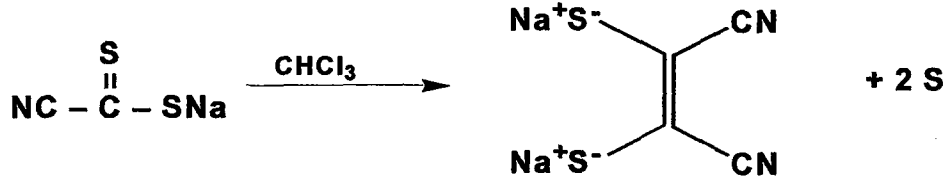
4.9 g (0.1 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6.2 ml (7.6 g, 0.1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobutanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ~1,5 saat geri soğutucuda ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN den kurtarmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğutucuda bir gece bırakıldığında uzun iğne halinde ürün koyu sarı-kahverengi kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 30 g (%89). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir.



Şekil 4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat

4.1.2. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd.,1962):

28.2 g (0.082 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 90 ml CHCl₃ da çözülüp süzüldüğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 5 gün kendi haline ağız kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır, süzüntüdeki metanolün ³/₄ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Ürün süzülüp, eterin uzaklaştırılması sonucunda limon sarısı kristaller oluşur. Ettüvde kurutulur. Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 6.78 g (%97).



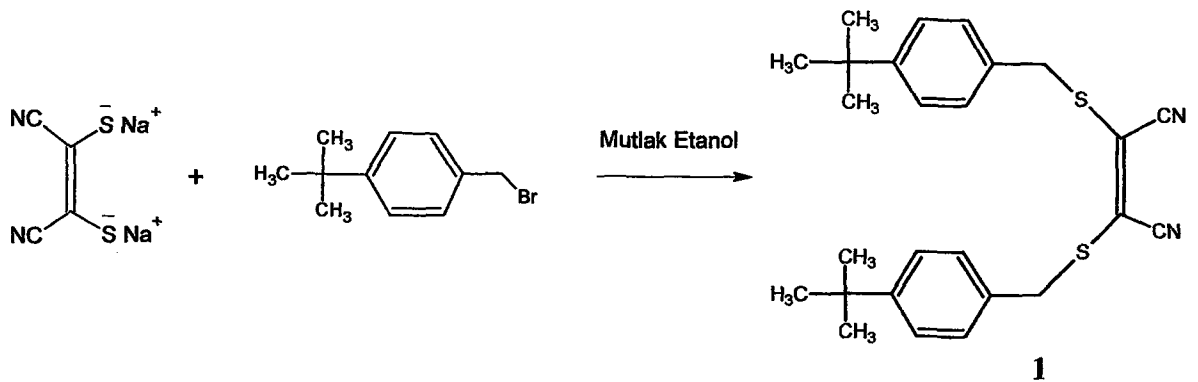
Şekil 4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu

4.1.3 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril sentezi:

1.5 g (0.008 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 30 ml etil alkolde 40 °C de çözülür ve 3,64 g (2.94 ml, 0.016 mol) 4-tert-butilbenzilbromür argon altında 15 dakika boyunca damla damla ilave edilir. Renk turuncudan sarıya döner. Reaksiyon karışımı 100 °C de 35 saat boyunca geri soğutucu ile ve argon atmosferinde kaynatılır. Karışımın oda sıcaklığına gelmesiyle kırmızı sıvıdan katı çöker, süzülür. Süzülerek ayrılan katı ürünün eter ile muamele edilmesi sonucu bir kısmı çözünür, çözünmeyen kısmı süzülerek ayrılır. Süzüntüden eter uçurulur. Ürün tekrar eter de çözülür, yeniden kristallendirilmesi sonucunda saflaştırılarak açık sarı renkli kristaller elde edilir. Kloroform, diklorometan, aseton, 1,4-dioksan, benzen, toluen, dietileterde oldukça iyi, metanol, etanol, n-heptanda ise sıcakta iyi çözünmektedir. Ürün Formülü: C₂₆ H₃₀ N₂ S₂ (M: 434.7 g/mol). Molekül ağırlığı: Verim 2,95 g (% 85). E.N: 87-89 °C. Maddeye ait IR, ¹H NMR spektrumları ekte verilmiştir.

Tablo 4.1 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitrilin elementel analiz sonuçları

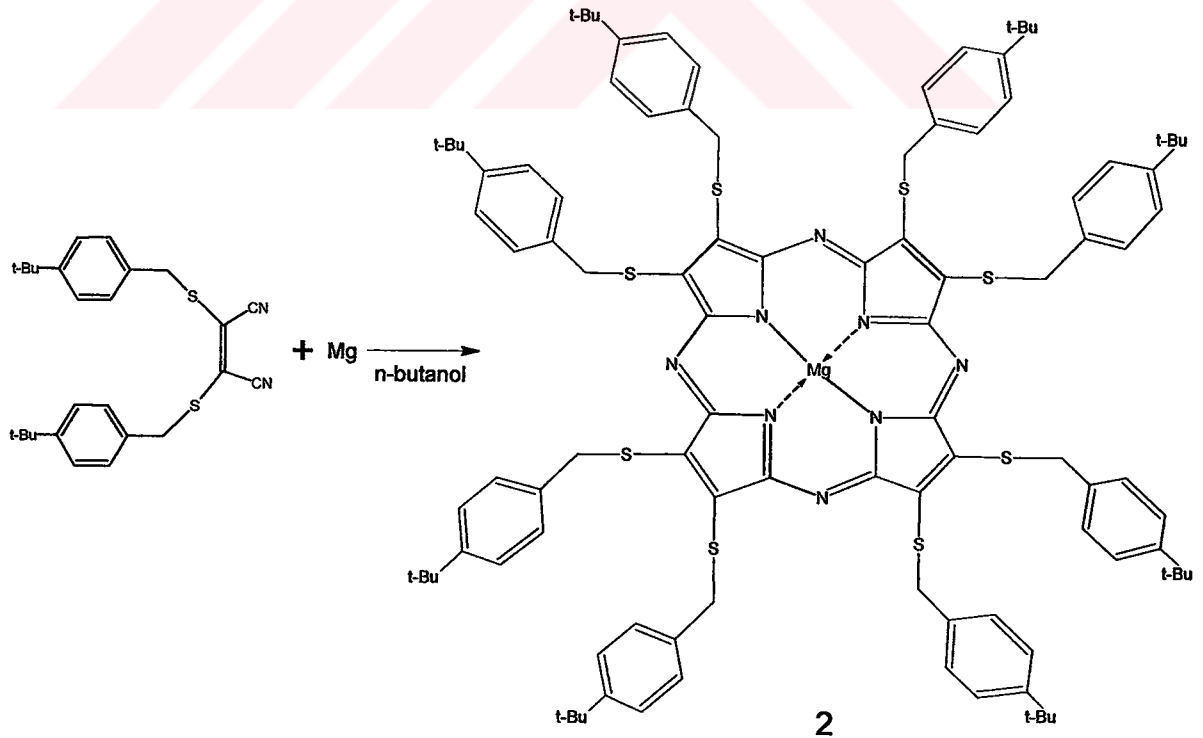
Elementler	C	H	N	S
Teorik	71.84	6.96	6.44	14.75
Analiz	71.38	6.98	6.54	15.09



Şekil 4.3 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril sentezi

4.1.4 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato magnezyum(II) sentezi: MgPz

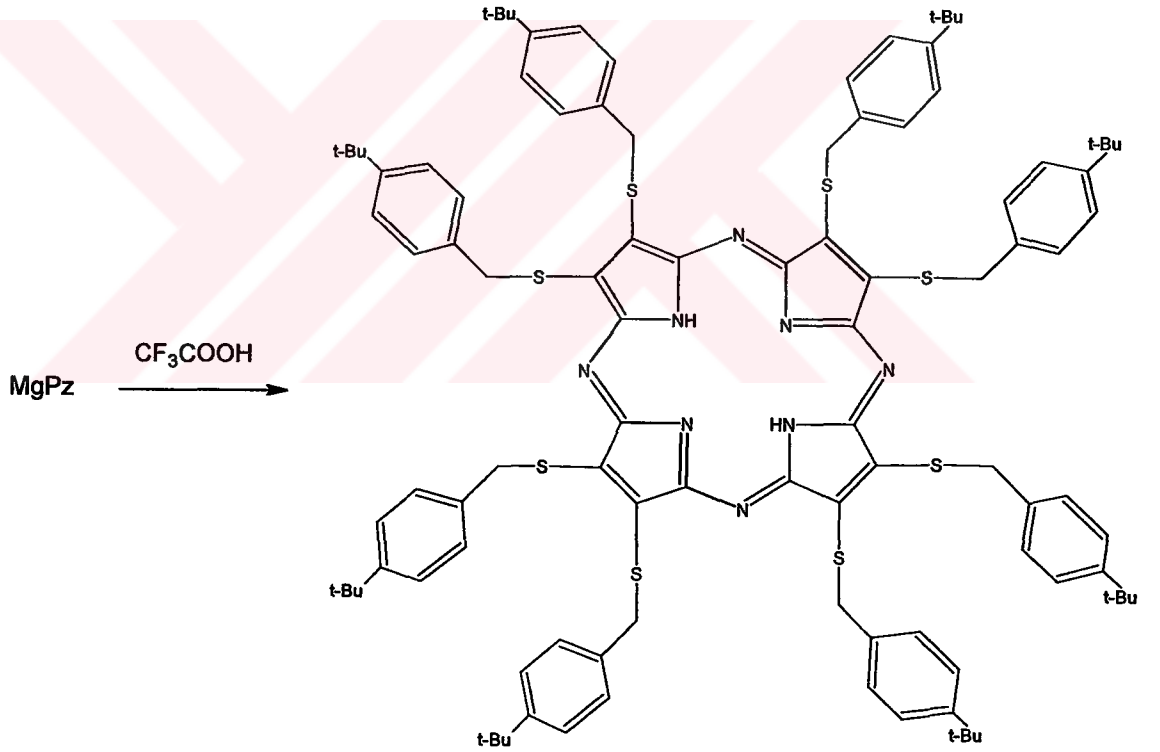
0.0378 g (1.575 mmol) magnezyum tozu ve 1-2 I₂ taneciği 7 ml n-bütanolde çözülerek 20 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de reaksiyona sokulur. Renk gri bulanık hale gelince Ar gazı altında 0.519 g (1.19 mmol) 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk yeşildir ve 4 saat sonra koyu maviye döner. Reaksiyon 10 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez sıcakta süzülür. Kalıntı bol sıcak n-bütanolde yıkanır (10 ml). Süzüntüler alınır ve çözücü 90-100 °C de rotada uçurulur. Balondaki kalıntı metanolde (30 ml) çözülür ve 1 saat geri soğutucuda kaynatılarak reaksiyona girmeyen maleonitril tuzunun metanole geçmesi sağlanır. Bir gece soğutucuda bekletilir ve hafifçe ısıtılarak süzülür ve tekrar az miktarda metanolla yıkanır. Daha sonra katı ürün üzerine diklormetan (15 ml) eklenerek çözünmesi sağlanır. Çözünmeyen kısmı vakumda süzülerek ayrılır. Solvent etüvde (60 °C) uçurulur. Ürün dietil eterde (20 ml) çözülür ve koyu mavi renkli Mg-Pz çökelti halinde süzülerek elde edilir. Ürün vakumda kurutulur. Ürün, heptan, hegzan, kloroform ve diklormetan, n-propil alkol, DMF, THF, dietileterde oldukça iyi çözünmekte, metanol, etanol, benzen, petrol eterinde ise çözünmemektedir. Verim: 0.426 g (%81). Ürünün Formülü: C₁₀₄ H₁₂₀ Mg N₈ S₈ (M: 1762.953 g/mol). Teorik: C(70.85%) H(6.86%) N(6.36%) S(14.55%). Bulunan: C(69.11%) H(7.13%) N(6.12%) S(13.06%). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumu ektedir.



Şekil 4.4 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato magnezyum(II) sentezi

4.1.5 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazin sentezi: H₂Pz

0.985 g (0.559 mmol) ~5-6 ml CF₃COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında bir gece bekletilir. Sabah buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. Ortamın pH ının nötrlenmesi için üzerine derişik NH₃ (7 ml) eklenerek bir gece soğutucuda bekletilir. Bundan sonra karışım CHCl₃ fazına çekilir. Kloroform fazı su, %10 luk Na₂CO₃ çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır. Kloroform fazı Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent uçulur. Kalan yağmsı madde çok az dietileterde çözülüp, soğuk olarak süzülürse sonuçta koyu mor renkli metalsiz porfirazin (H₂Pz) katı olarak elde edilir. Verim 0.341 g (%35). Kloroform, diklormetan, ve THF de çözünür. Dietileterde kısmen, metanol, etanol, aseton ve benzende çözünmemektedir. Ürünün Formülü : C₁₀₄H₁₂₂N₈S₈ (M: 1740.66 g/mol). Teorik: C(71.76%) H(7.06%) N(6.44%) S(14.74%). Bulunan: C(70.06%) H(7.57%) N(6.61%) S(14.28%). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumu ektedir.



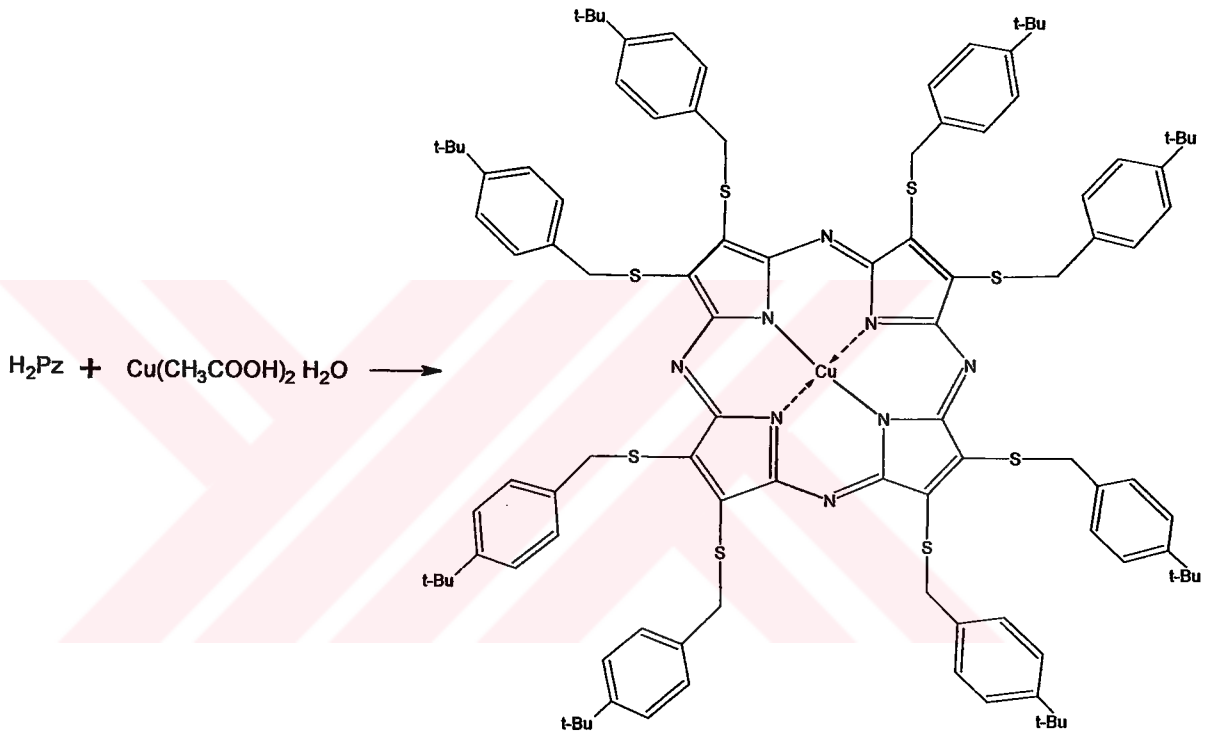
37

Şekil 4.5 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazin sentezi

4.1.6 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato bakır(II) sentezi: CuPz

0.0187 g (0.094 mmol) susuz Cu(CH₃COO)₂ 10 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 0.080 g (0.046 mmol) metalsiz porfirazinin 10 ml THF de çözülüp Ar

gazı altında ilave edilir. 18 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120 °C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen bakır asetat çöktürsinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak THF ile yıkanarak süzünüye alınır. Birleştirilen süzünülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla yıkanarak ortamda kalan bakır asetat tuzu uzaklaştırılır. Daha sonar metanolle yıkanarak kurumaya bırakılır. Mavi-yeşil renkli Cu-Pz elde edilir. Verim 0.07 gr (%85). Kloroform, THF, dietileter ve diklormetanda çözülür. Metanol, etanol ve asetonunda çözünmemektedir. Formül: $C_{104} H_{120} Cu N_8 S_8$ (M: 1802.2 g/mol). Teorik: C(69.31%) H(6.71%) N(6.22%) S(14.23%). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ektedir.



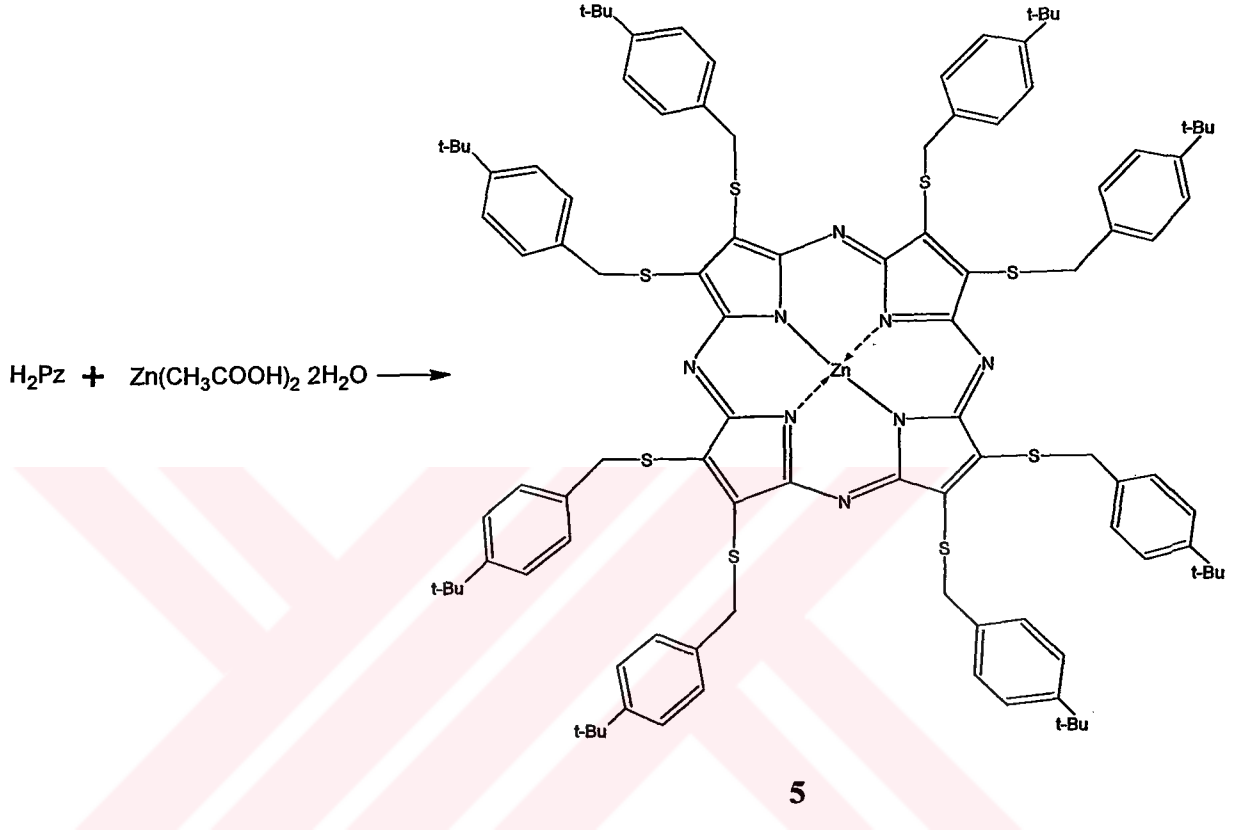
4

Şekil 4.6 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato bakır(II) sentezi

4.1.7 Oktakis (4-tert-butilbenziltiyo) porfirazinato çinko(II) sentezi: ZnPz

0.021 g (0.094 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ 10 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 0.080 g (0.046 mmol) metalsiz porfirazinin 10 mL THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 18 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120 °C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen çinko asetat çöktürsinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak THF ile yıkanarak süzünüye alınır. Birleştirilen süzünülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla yıkanarak ortamda kalan çinko

asetat tuzu uzaklaştırılır. Daha sonra metanolle yıkanarak etüvde kurumaya bırakılır. Mavi-yeşil renkli Zn-Pz elde edilir. Verim 0.066 gr (%80). THF, dietileter ve diklormetanda çok iyi, kloroformda iyi çözünür. Metanol, etanol ve asetonunda çözünmemektedir. Ürün Formülü: $C_{104}H_{120}ZnN_8S_8$ (M: 1804.04 g/mol). Teorik: C(69.24%) H(6.70%) N(6.21%) S(14.22%). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ektedir.

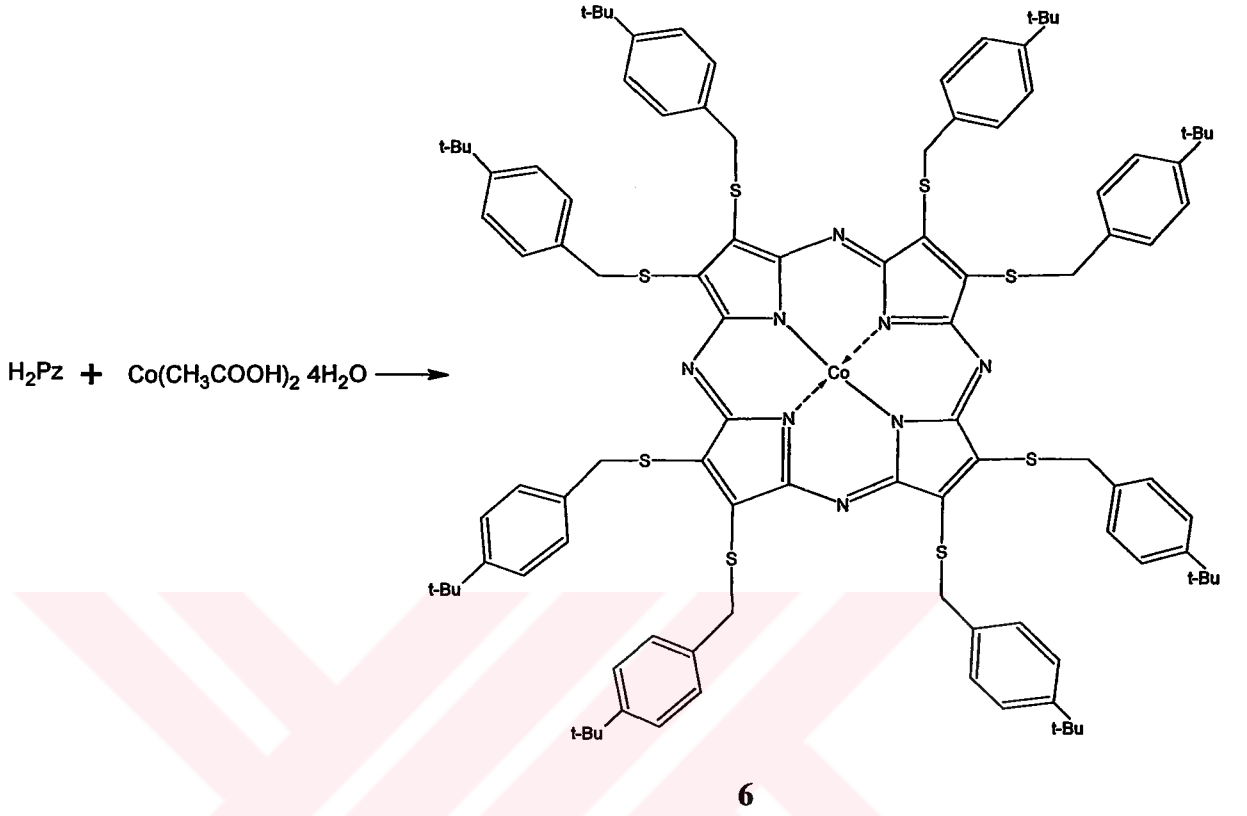


Şekil 4.7 Oktakis (4-tert-butylbenziltiyo) porfirazinato çinko (II) sentezi

4.1.8 Oktakis (4-tert-butylbenziltiyo) porfirozinato kobalt (II) sentezi : CoPz

0.028 g (0.114 mmol) susuz $Co(CH_3COO)_2$ 10 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 0.100 g (0.057 mmol) metalsiz porfirazinin 11 mL THF de çözülüp argon gazı geçirilerek ilave edilir. 18 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında $120^\circ C$ de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen kobalt asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak THF ile yıkanarak süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla yıkanarak ortamda kalan kobalt asetat tuzu uzaklaştırılır. Daha sonra metanolle yıkanarak etüvde kurumaya bırakılır. Mavi-yeşil renkli Co-Pz elde edilir. Verim 0.096 gr (%93). THF, dietileter, kloroform ve diklormetanda çözünür. Metanol, etanol ve asetonunda çözünmemektedir. Ürün Formülü: $C_{104}H_{120}CoN_8S_8$ (M: 1797.6 g/mol). Teorik: C(69.49%) H(6.73%) N(6.23%) S(14.27%).

Bulunan: C(68.83%) H(7.44%) N(5.80%) S(12.41%). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ektedir.



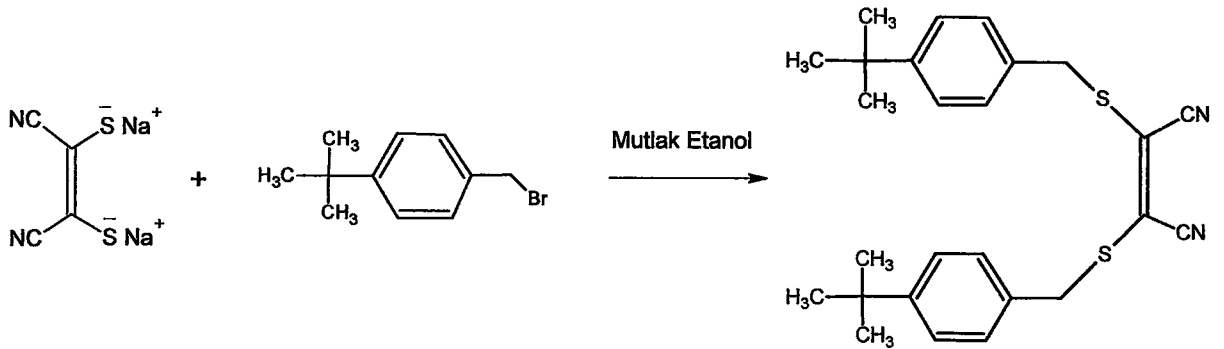
Şekil 4.8 Oktakis(2-tosilaminoetiltia) porfirazinato kobalt (II) sentezi

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tetrapirel türevlerinden olan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikler sayesinde ileri teknoloji malzemeleri olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır.

Bu çalışmada porfirazin sentezi için başlangıç maddesi olarak ditiyomaleonitril disodyum tuzu (Leznoff ve Lever, 1989) ve 4-tert-butilbenzil bromür seçilmiştir. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu ilk defa 1955 yılında alkilsiyanürlerin karbondisülfürle DMF içerisinde iki kademeli reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Fischer, 1955; Simmons vd.,1962; Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Berezin, 1981b). Elde edilen bu bileşiğin cis-yapısında olduğu metillendirme ürünü olan (metilmerkaptomaleonitril) dipol momenti ölçüldüğünde 4.65 D gibi çok büyük bir değerin elde edilmesinden anlaşılmıştır (Simmons vd.,1962). Pz sentezinde bu başlangıç maddesinin kullanılmasının nedeni hem kolay sentezlenebilmesi hem de elde edilen porfirazinde elektron verici hacimli S-donör gruplarının periferik konumda yer alması sonucunda ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi olmasıdır. Ayrıca tiolat üzerine farklı grupların kondanse edilmesi ile süstitüe porfirazin türevlerinin sentezide mümkün olmaktadır.

Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun 4-tert-butilbenzil bromür ile mutlak etanol içerisinde reaksiyon karışımı 100 °C de 35 saat boyunca geri soğutucu ile argon atmosferinde kaynatılması sonucunda 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril elde edilmiştir (Şekil 5.1). Elde edilen açık sarı kristaller kloroform, diklorometan, aseton, 1,4-dioksan, benzen, toluen, dietileter gibi birçok organik çözücülerde oldukça iyi, metanol, etanol, n-heptanda ise sıcakta çözünebilmektedir.



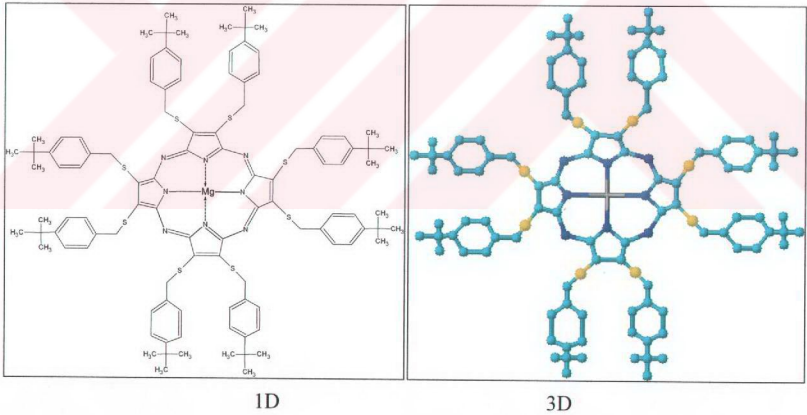
Şekil 5.1 1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril (1)

1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril I bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda karakteristik $C\equiv N$ gerilme titreşimi 2213 cm^{-1} de tek bir pik halinde çıkarken; (t-butil) $C-(CH_3)_3$ gerilme titreşimleri $2978, 1191\text{ cm}^{-1}$, $S-CH_2$ gerilme titreşimleri $680-700\text{ cm}^{-1}$ ve $C_{aromatik} (C-C)$

gerilme titreşimleri 1400-1600, 3040 ve 834 cm^{-1} değerlerinde görülmüştür (Şekil 5.5). Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda beklenildiği şekilde S-CH₂ ($\delta=4.28$ ppm), C-(CH₃)₃ ($\delta=1.3$ ppm) ve -Ar- ($\delta=7.37$ -7.33, 7.24-7.27 ppm iki tane dublet) kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 5.6). Elementel analiz sonuçları C₂₆H₃₀N₂S₂ formülüne çok iyi uyum göstermektedir.

1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril **1** bileşiğinden Pz ye geçmek için makrohalka oluşumunda en etkin yöntem olan metal iyonunun template (yönlendirme) etkisinden yararlanılmış ve bu amaçla literatürde tetrapirolo türevleri için yaygın şekilde kullanılan magnezyum iyonu tercih edilmiştir (Constable, 1990).

1,2-bis(4-tert-butilbenziltiyo)maleonitril **1** bileşiğinin magnezyum tozu ile n-butanol içerisindeki siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin sentezlenmiştir (Şekil 5.2). Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve çözeltinin rengi kısa sürede koyu mavi laciverte döner. Reaksiyonun tamamlanması için karışım 10 saat geri soğutucu altında 130-140 $^{\circ}\text{C}$ de kaynatılır. Elde edilen MgPz **2** koyu mavi renkte olup, heptan, hegzan, kloroform, diklormetan, n-propil alkol, DMF, THF, dietileterde iyi çözünmekte metanol, etanol, benzen, petrol eterinde ise çözünmemektedir.



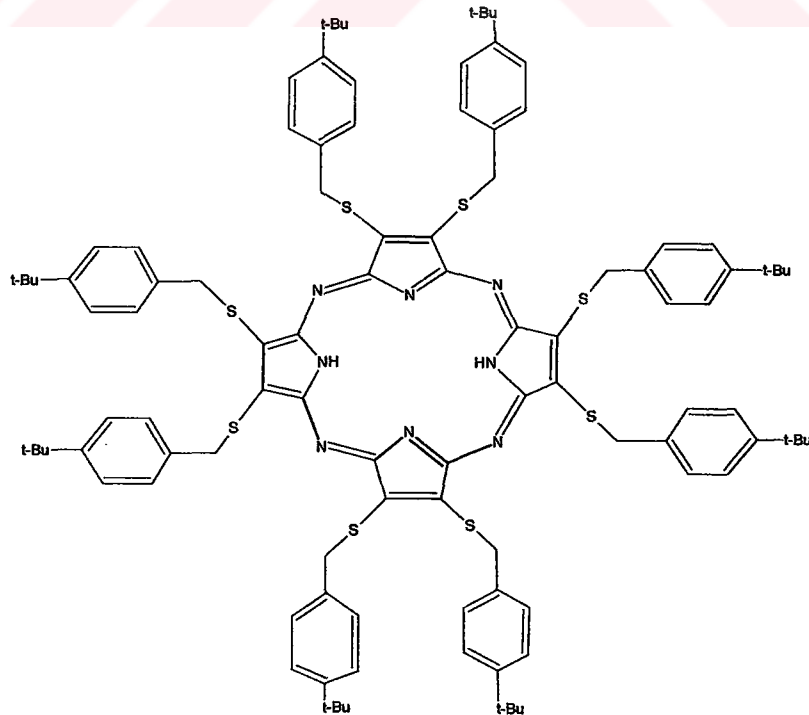
Şekil 5.2 MgPz (**2**)

MgPz **2** nin IR spektrumunda 2213 cm^{-1} deki başlangıç maddesine ait karakteristik C≡N gerilme titreşiminin kaybolması, 2940 cm^{-1} bölgesindeki ν_{CH} titreşimleri ile Pz üzerindeki dimetilaminoetil grubunun varlığını doğrulamakta ve Pz nin oluşumunu desteklemekle beraber yanında 4-tert-butilbenziltiyo ligandına ait IR(KBr) spektrumunda C-(CH₃)₃ (2978, 1191 cm^{-1}), S-CH₂ (680-700 cm^{-1}) ve C_{aromatik} (C-C) (1400-1600, 3040, 834 cm^{-1}) gerilme

titreşimleri yer almaktadır (Şekil 5.7). Elementel analiz sonuçları $C_{104} H_{120} Mg N_8 S_8$ formülüne çok iyi uyum göstermektedir. İki değerlikli metallerin porfirazin çekirdekleri genellikle birbirine çok benzeyen çok benzeyen parmak izi bölgesi titreşimlerine yol açmaktadır. MgPz nin 1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda $S-CH_2$, $C-(CH_3)_3$ ve $-Ar-$ gruplarına ait kimyasal kaymalar 4.91, 1.14 ve 7.31, 7.26, 7.10 iki tane dublet olarak ppm de ortaya çıkmıştır (Şekil 5.8).

Porfirazinlerin UV-Görünür bölge spektrumları kırmızı bölgesinde Q bandı ve UV ye yakın bölgelerinde ise B bandı olarak adlandırılan iki şiddetli absorbsiyon bandı göstermektedirler (Kopranenkov ve Lukyanets, 1995). MgPz nin 2 elektronik spektrumu $CHCl_3$ içerisinde çözülerek incelendiğinde, D_{4h} simetrisine uygun olarak bir Q bandı, bir tane de B bandı vermiştir. Q bandı 676-679 nm, B bandı ise 379-382 nm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.9).

Metalsiz porfirazin elde edebilmek için en yaygın uygulanan yöntem magnezyum türevinin uygun bir asitle muamele edilmesidir. Asit olarak trifloroasetik asit, glasiyel asetik asit yada sülfat asidi kullanılabilir. Burada trifloroasetik asit tercih edilmiştir. Zira bu kuvvetli asitte porfirazin tamamen çözündüğü için daha homojen bir reaksiyon ortamı sağlanmıştır. Porfirazin çekirdeğindeki Mg^{2+} iyonunun iki tane hidrojen iyonu ile yer değiştirmesiyle porfirazinin metalsiz türevine geçilir. Metalli porfirazinlerden metalsiz porfirazinelere geçerken molekülün simetrisi azalır. MgPz nin bir gece oda sıcaklığında CF_3COOH ile muamele dilmesi sonucunda metalsiz porfirazin 3 (H_2Pz) elde edilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 H_2Pz (3)

H₂Pz nin 3 oluşumu net bir şekilde elektronik spektrumların karşılaştırılmasıyla belirlenebilmektedir. Mg²⁺ gibi iki değerlikli metal iyonları bulunduğu takdirde porfirazinlerin Q bantları 600-700 nm bölgesinde tek bir şiddetli pik gösterirken, metalsiz porfirazinlerde bu pik bir tanesi daha yüksek enerjili bölgede, diğeri düşük enerjili bölgede olmak üzere iki tane pike ayrılmaktadır. MgPz 2 için bu bölgede 679 nm de tek bir pik varken, H₂Pz 3 için CH₂Cl₂ içinde alınan spektrumunda 647 ve 714 nm lerde olmak üzere iki pik vardır (Şekil 5.12). Bu farklılığın nedeni MgPz nin D_{4h} simetrisinde olmasına karşılık, H₂Pz nin D_{2h} simetrisine sahip olmasıdır.

MgPz 2 ve H₂Pz 3 ün IR spektrumları karşılaştırıldığında önemli bir fark H₂Pz 3 de 3240 cm⁻¹ de görülen piktir ve bu pik bileşikte halkanın içinde yer alan NH gruplarının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.10). Ayrıca bileşiğe ait ¹H NMR spektrumunda aromatik yapıdaki porfirazin çekirdeğinin ortasında yer alan protonlar kuvvetli bir perdeleme etkisine maruz kaldıklarından kuvvetli alanda görülmektedirler. H₂Pz 3 de bu protonlar -1.55 ppm de ortaya çıkmıştır. H₂Pz nin ¹H NMR spektrumunda S-CH₂, C-(CH₃)₃ ve -Ar- gruplarına ait kimyasal kaymalar 5.18, 1.17 ve 7.33-7.30, 7.17-7.14 (iki tane dublet) ppm de ortaya çıkmıştır (Şekil 5.11).

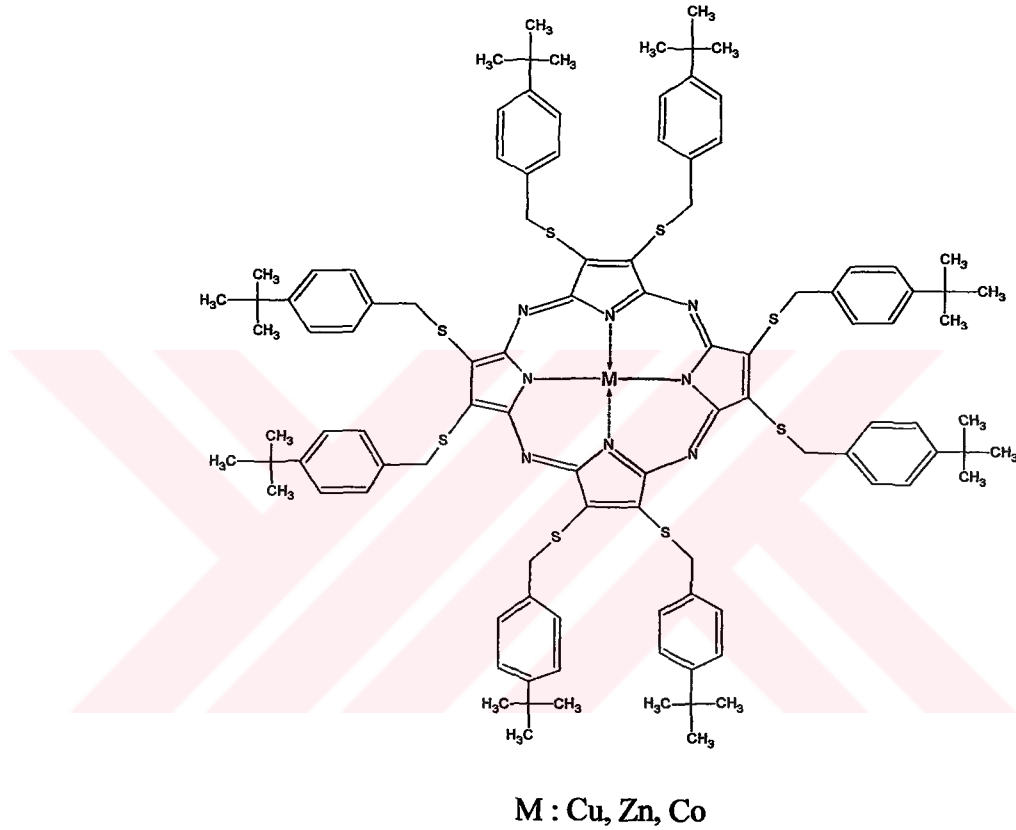
H₂Pz 3 bileşiğinin IR spektrumunda bir önceki aşamaya yakın değerlerdeki C-(CH₃)₃ (2978, 1191 cm⁻¹), S-CH₂ (680-700 cm⁻¹) ve C_{aromatik} (C-C) (1400-1600, 3040, 834 cm⁻¹) değerlerine ek olarak porfirazin çekirdeği içindeki N-H gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon ortaya çıkmıştır (Şekil 5.10).

MPz şeklinde gösterilen metallo porfirazinlerin hazırlanmasında (M herhangi bir iki değerlikli metali göstermek üzere) metalsiz porfirazin çıkış maddesidir. H₂Pz uygun metal tuzları ile her iki reaktantı çözecek bir çözücü veya çözücü karışımı içerisinde oldukça uzun bir süre reaksiyona sokulmalıdır. Bu sırada protonlar metal iyonu ile yer değiştirmektedir. Böylece molekülün simetriside artar (D_{2h}→D_{4h}). Bu yöntemle kobalt porfirazin ve çinko porfirazin (Şekil 5.3) hazırlanmıştır. Buna örnek olarak CuPz 4, ZnPz 5 ve CoPz 6 hazırlanmıştır. Etanol+THF çözücü karışımı kullanılmıştır. H₂Pz nin etanol varlığında bakır(II)asetat ile kaynatılması ile CuPz 4 yine aynı yöntem kullanılarak çinko(II)asetat ile kaynatılması ile ZnPz 5 ve kobalt(II)asetat ile kaynatılması ile CoPz 6 sentezlenmiştir. Bu üç bileşiğin IR spektrumları benzerlik göstermektedir ve çekirdekteki serbest NH protonlarına ait gerilme titreşimleri kaybolmuştur (Şekil 5.13, 5.15, 5.17).

H₂Pz, MgPz, CuPz, ZnPz ve CoPz bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde porfirazin yapıları için karakteristik bölge olan B ve Q bantları gözlenir.

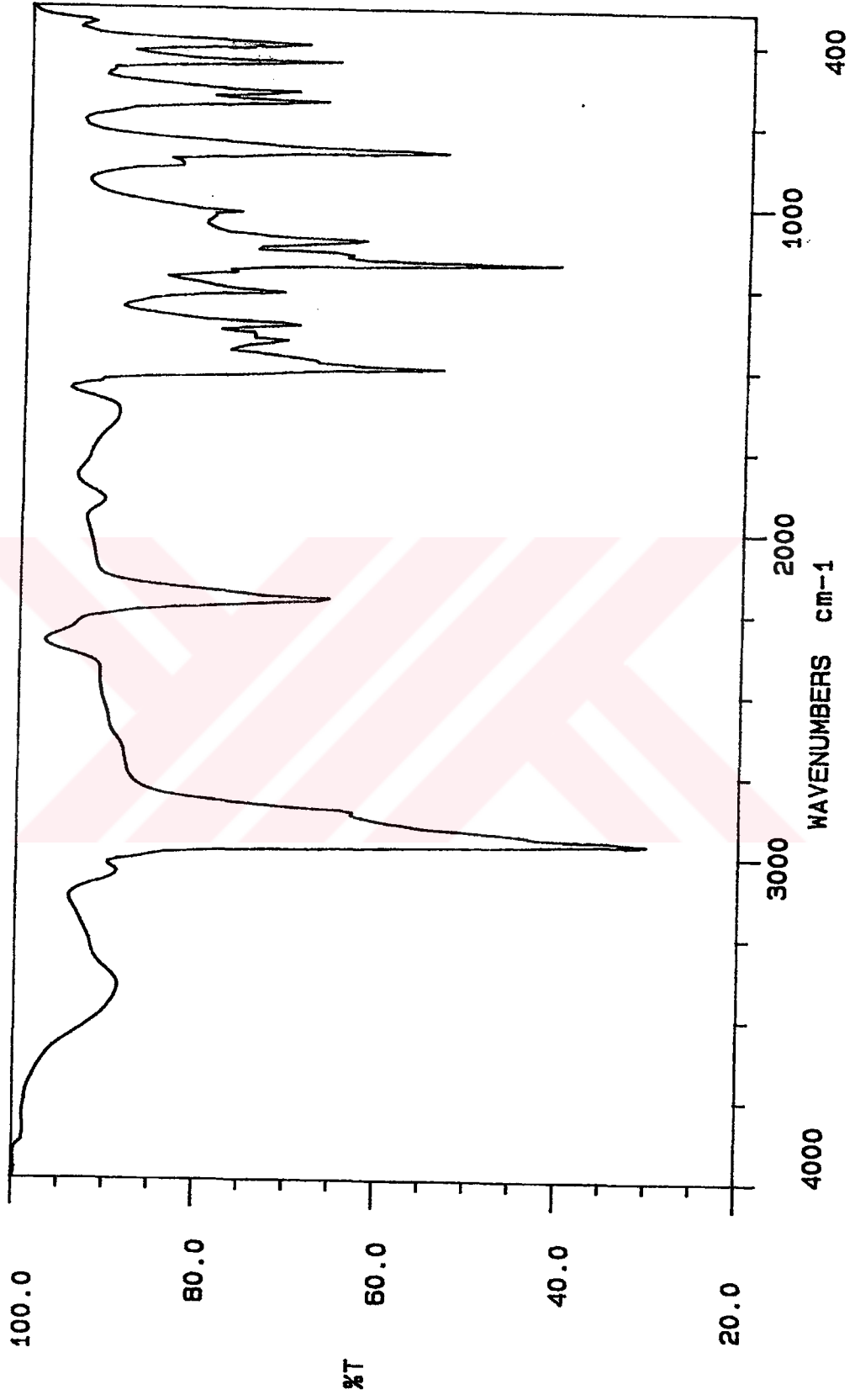
Metalsiz porfirazinler de Q bandı ikiye yarılrken metalli porfirazinler de ise bu band tek pik olarak gözlenir.

H₂Pz nin CH₂Cl₂ içinde alınan UV spektrumunda B bandı 352 nm de Q bandı da 647, 714 nm de ortaya çıkmaktadır. CuPz, ZnPz ve CoPz de ise B bandları 346, 367, 338 nm lerde, Q banları ise 674, 679 ve 648 nm lerde gözlenmiştir (Şekil 5.14, 5.16, 5.18).

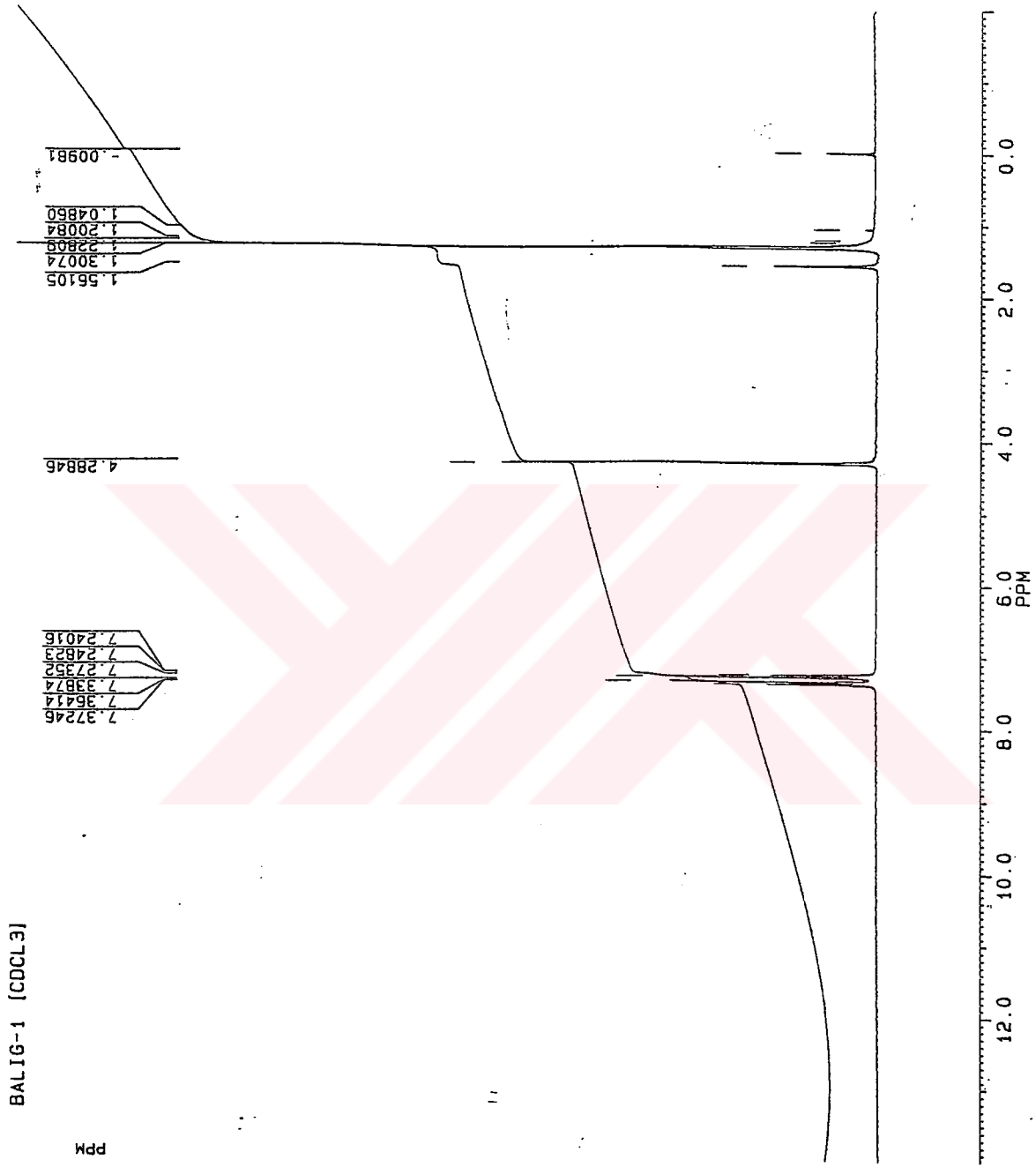


Şekil 5.4 Metal porfirazinler CuPz(4), ZnPz (5), CoPz (6)

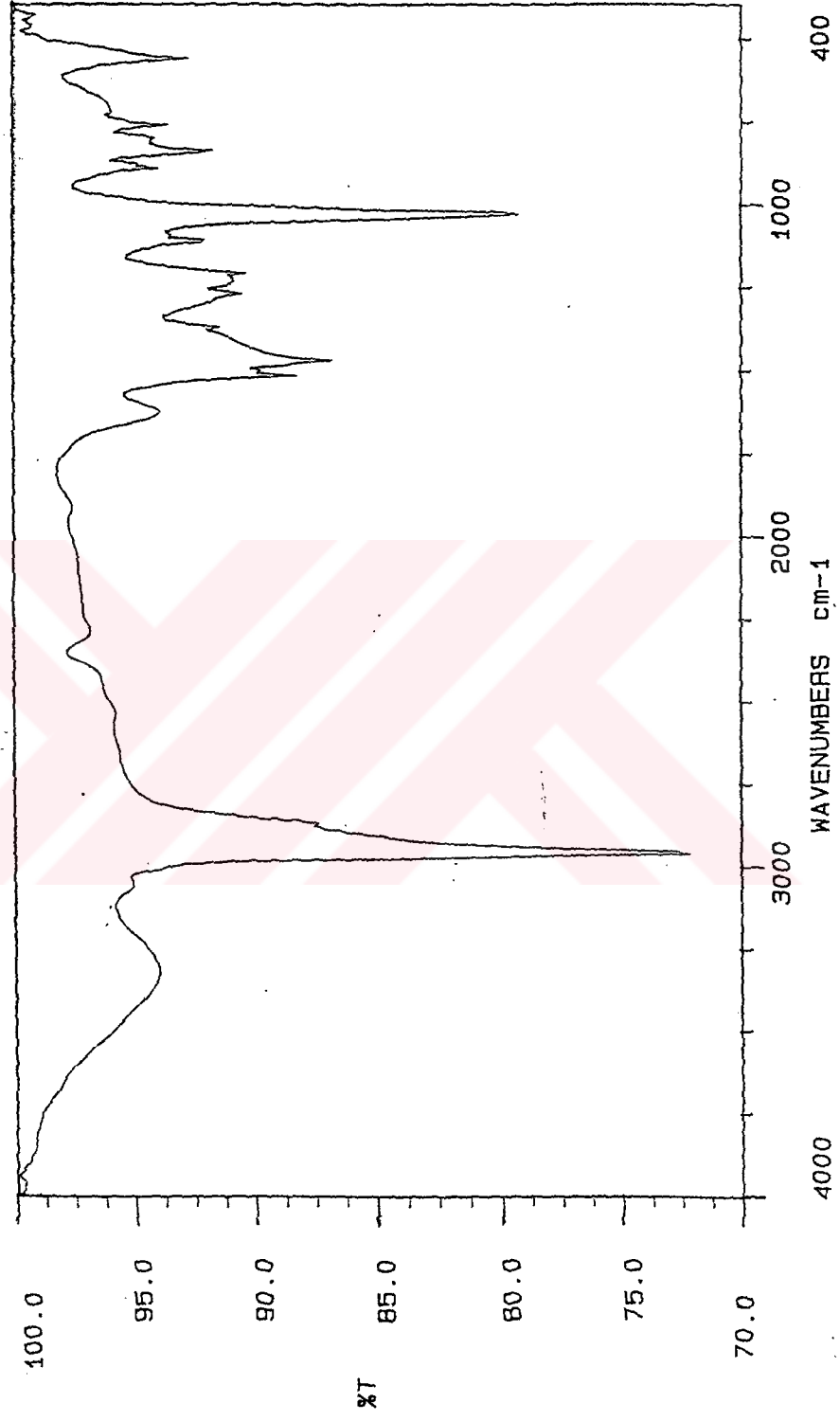
Sonuç olarak bu çalışmada oktakis(4-tert-butilbenziltiyo) süstitüe porfirazinler, porfirazin çekirdeğine periferel pozisyonda 4-tert-butilbenzil grupları bağlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu MgPz nin önce metalsiz daha sonrada bakır, çinko ve kobalt türevleri sentezlenmiştir. Bu porfirazinler t-butil gruplarının varlığından dolayı organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Ayrıca yine bu grupların kararlılık göstermesi nedeniyle ileride asimetrik porfirazinler sentezlerinde ve diğer çalışmalarda kullanılabilecektir.



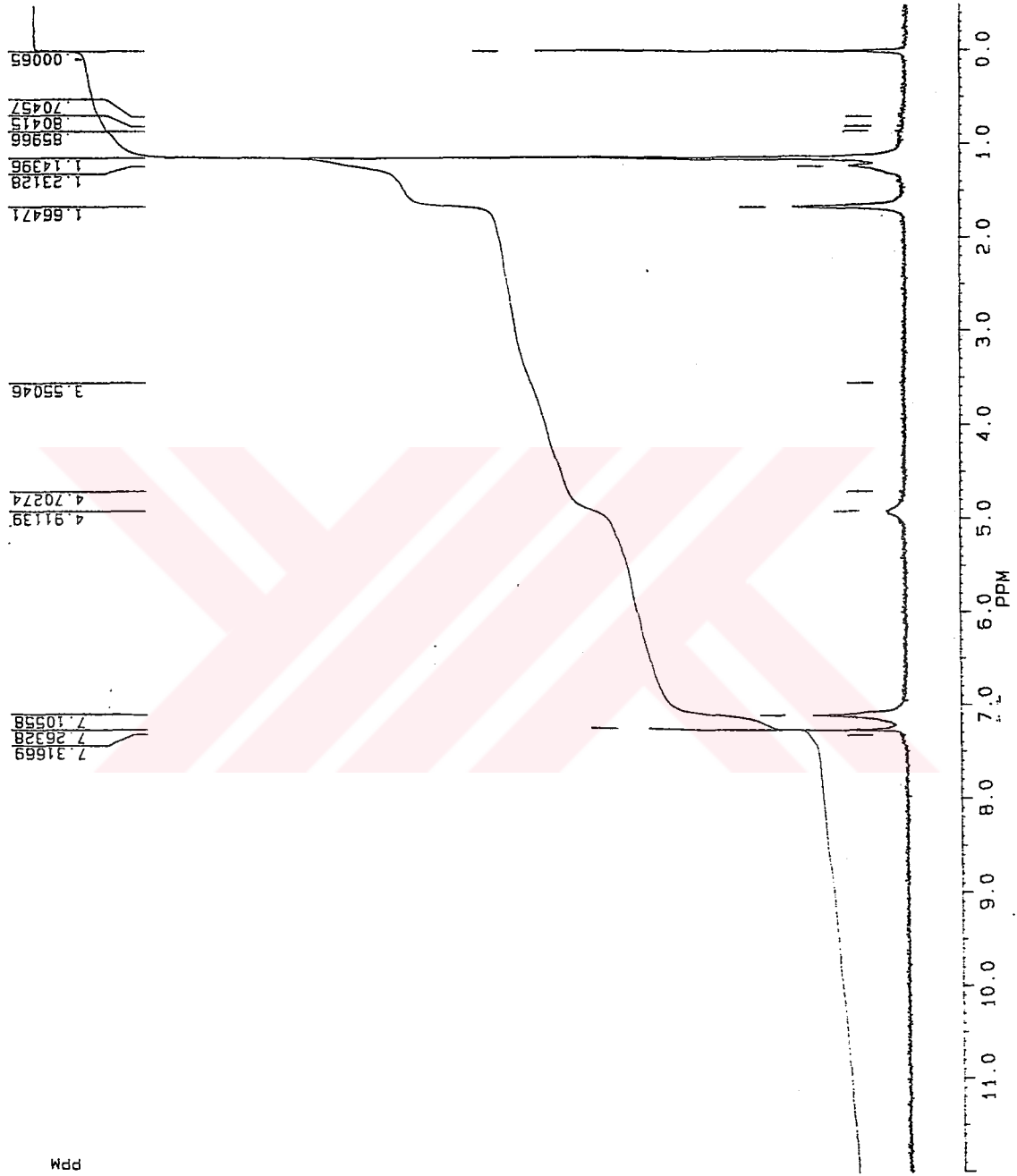
Şekil 5.5 1,2-bis(4-tert-butylbenzyl)maleonitrilin IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



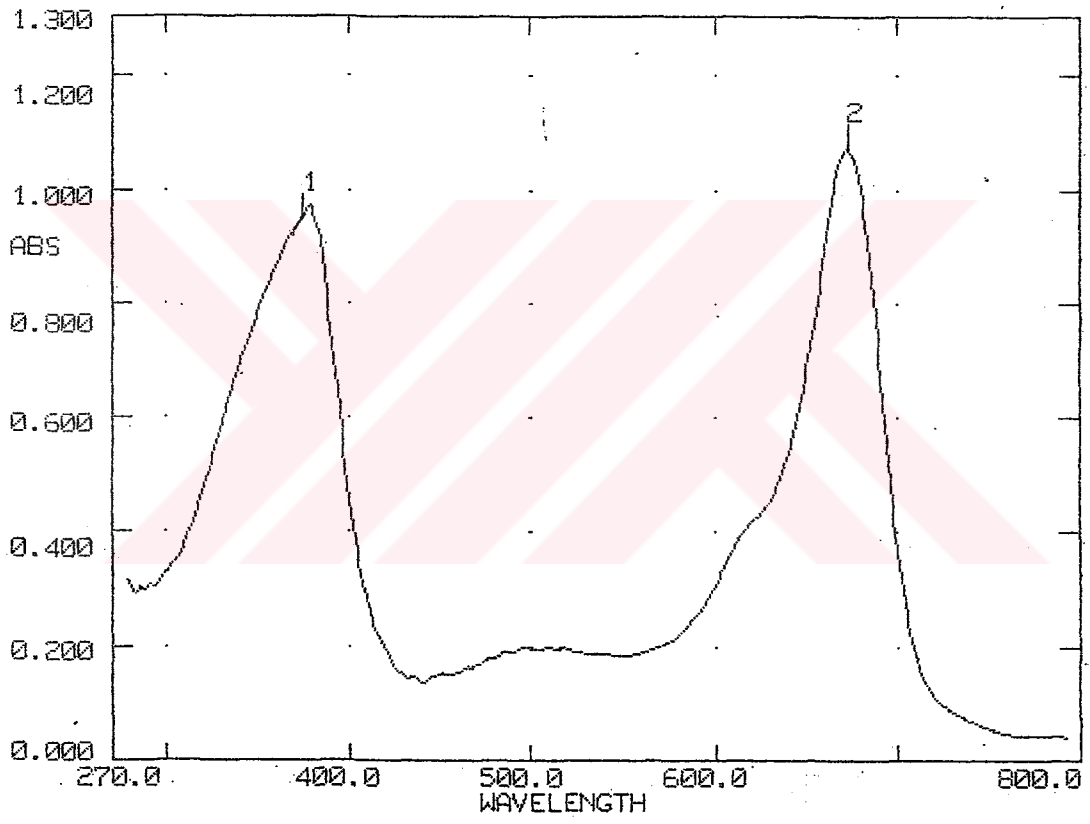
Şekil 5.6 1,2-bis(4-tert-butilbenziltio)maleonitrilin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



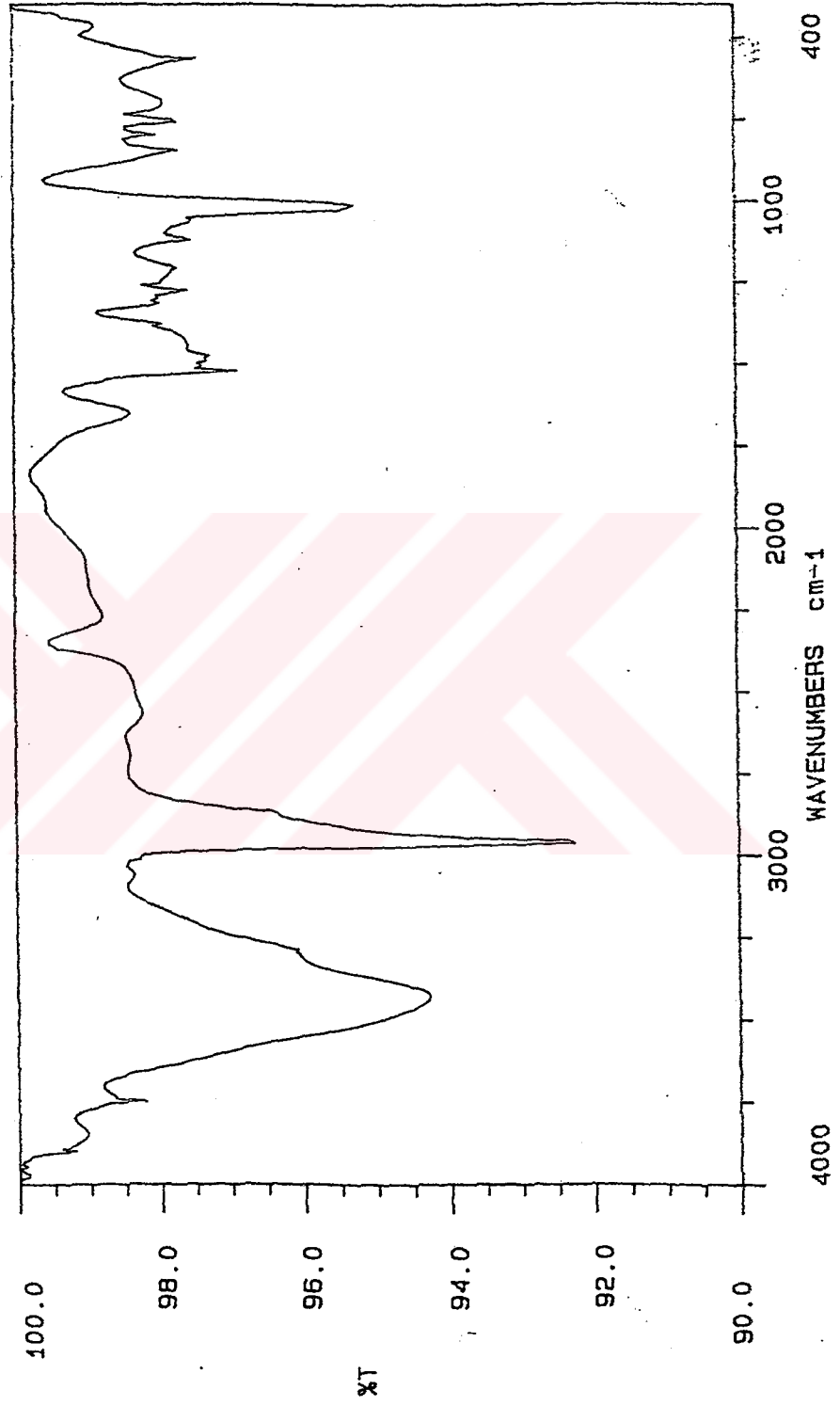
Şekil 5.7 Oktakis(4-tert-butylbenzilyl)porfirazinato magnezyum (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



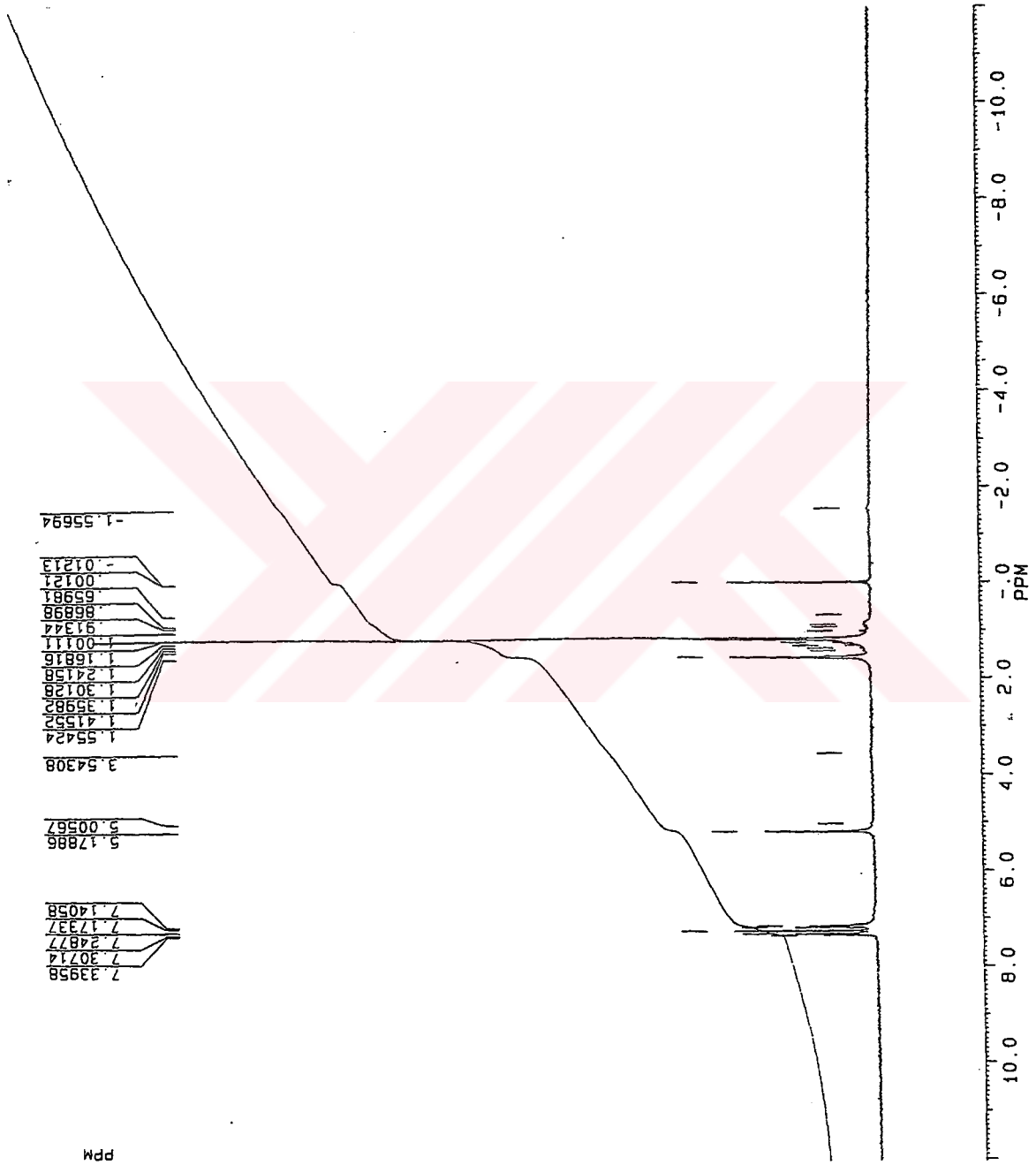
Şekil 5.8 Oktakis(4-tert-butylbenzyltiyo)porfirazinato magnezyum ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



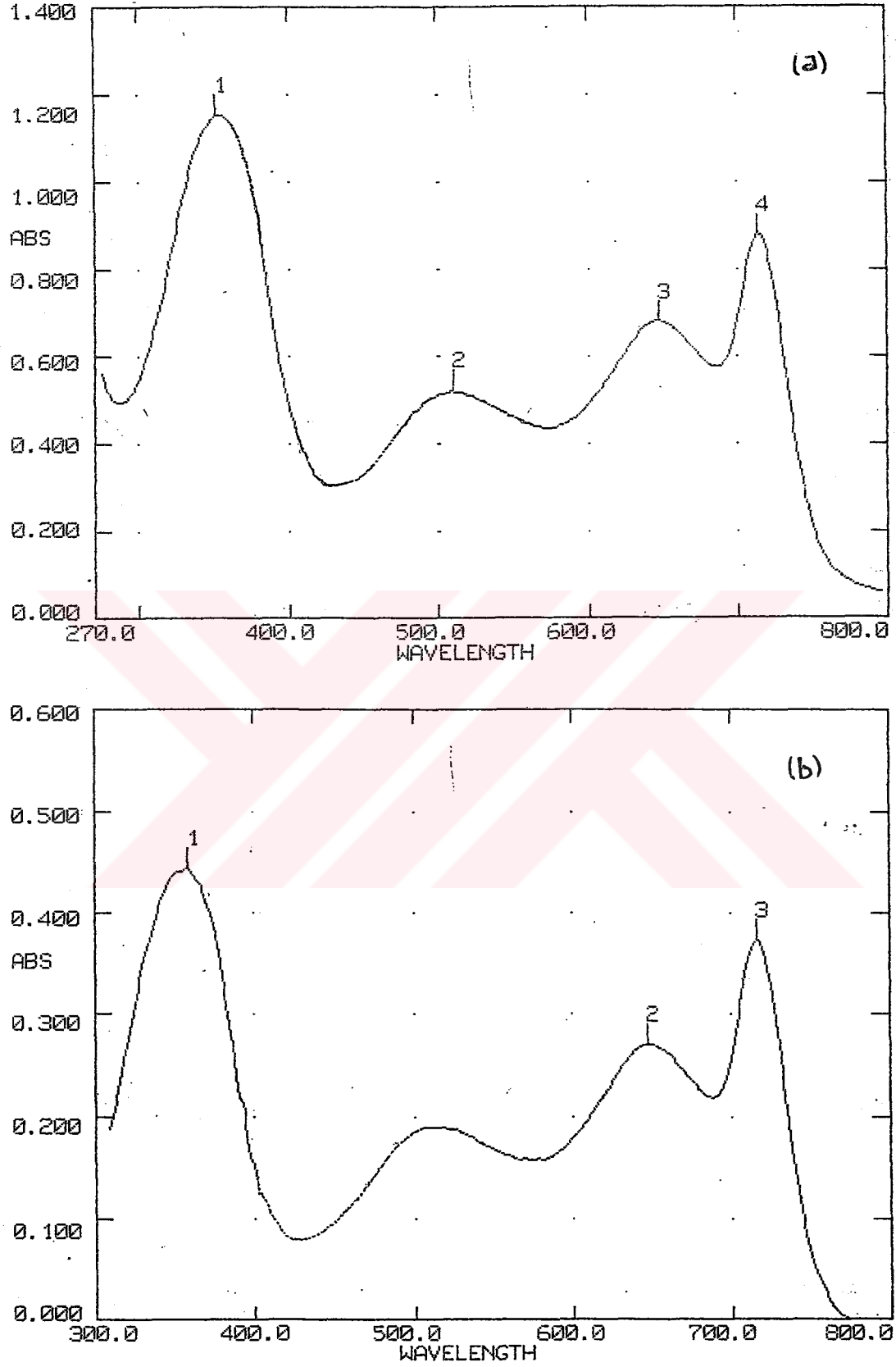
Şekil 5.9 Oktakis(4-tert-butylbenzylthio)porfirazinato magnezyum CHCl_3 içindeki UV-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu



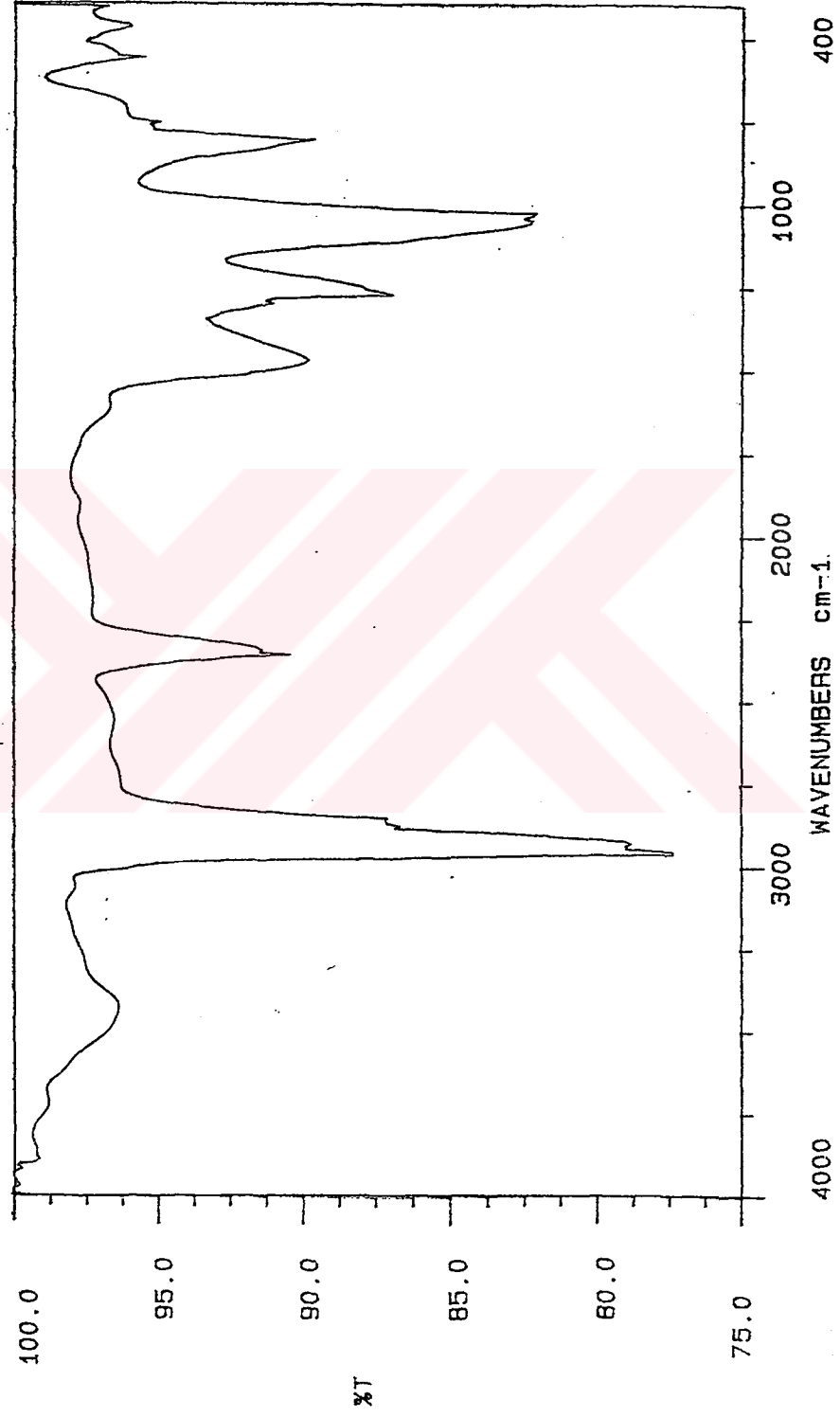
Şekil 5.10 Oktakis(4-tert-butilbenziltiliy)porfirazinin KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



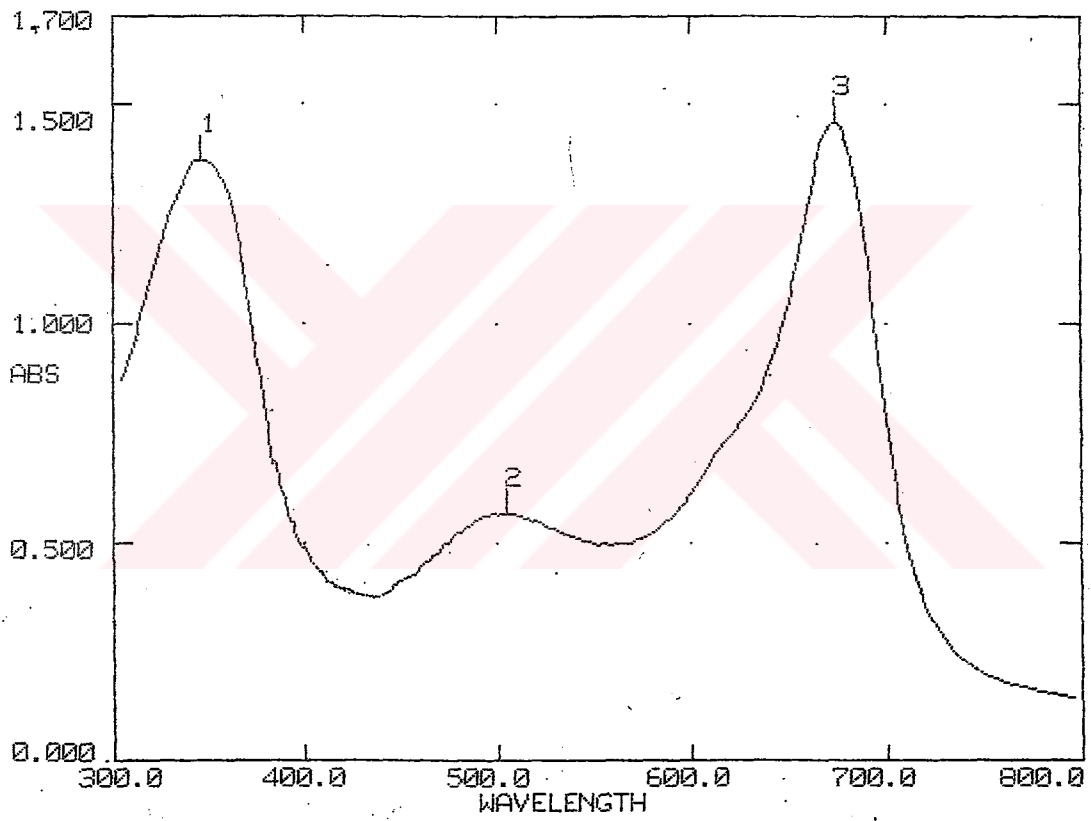
5.11 Oktakis(4-tert-butylbenzyltiyo)porfirazin'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



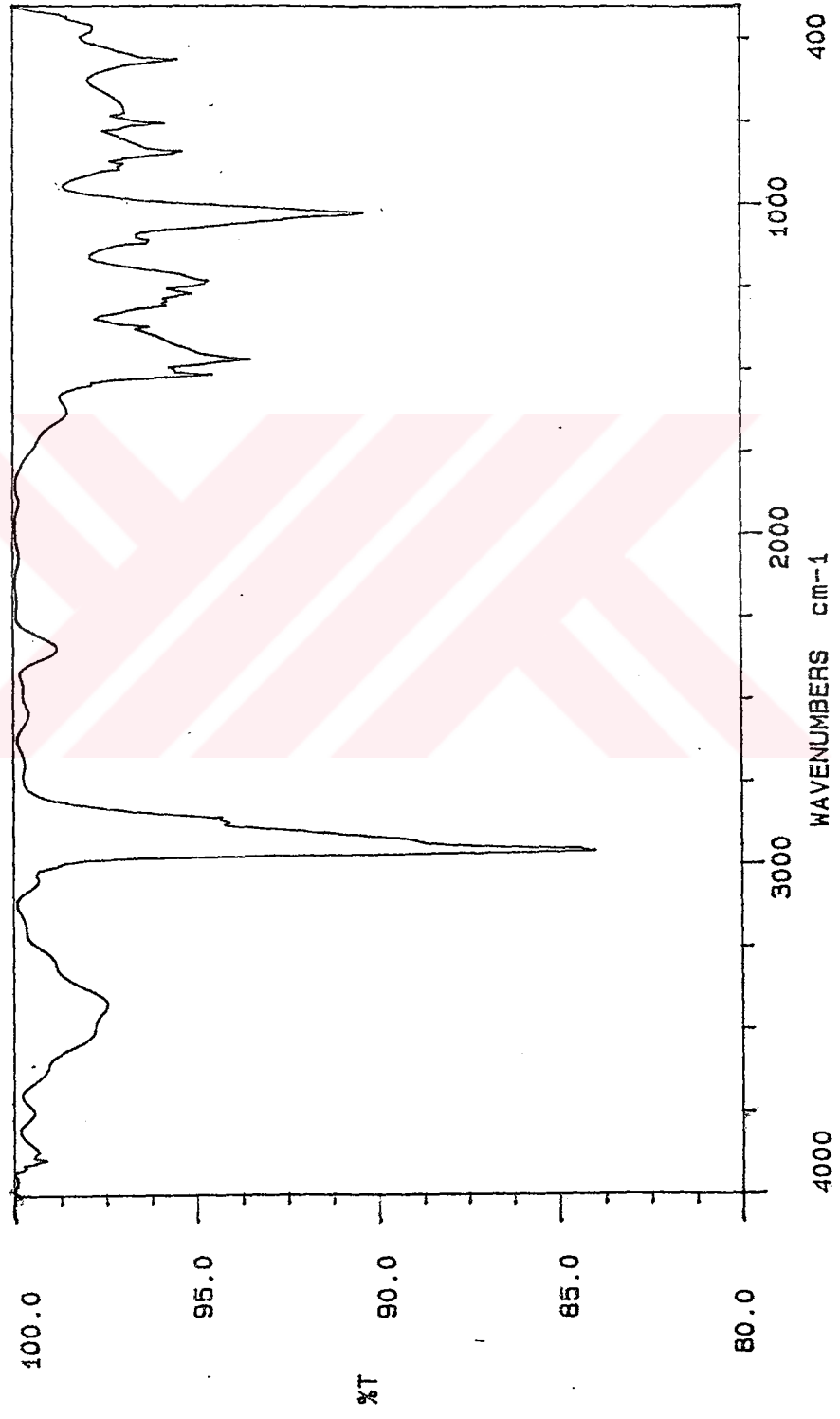
Şekil 5.12 Oktakis(4-tert-butylbenzylthio)porfirazinin a) CH_2Cl_2 b) CHCl_3 içindeki UV-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumları



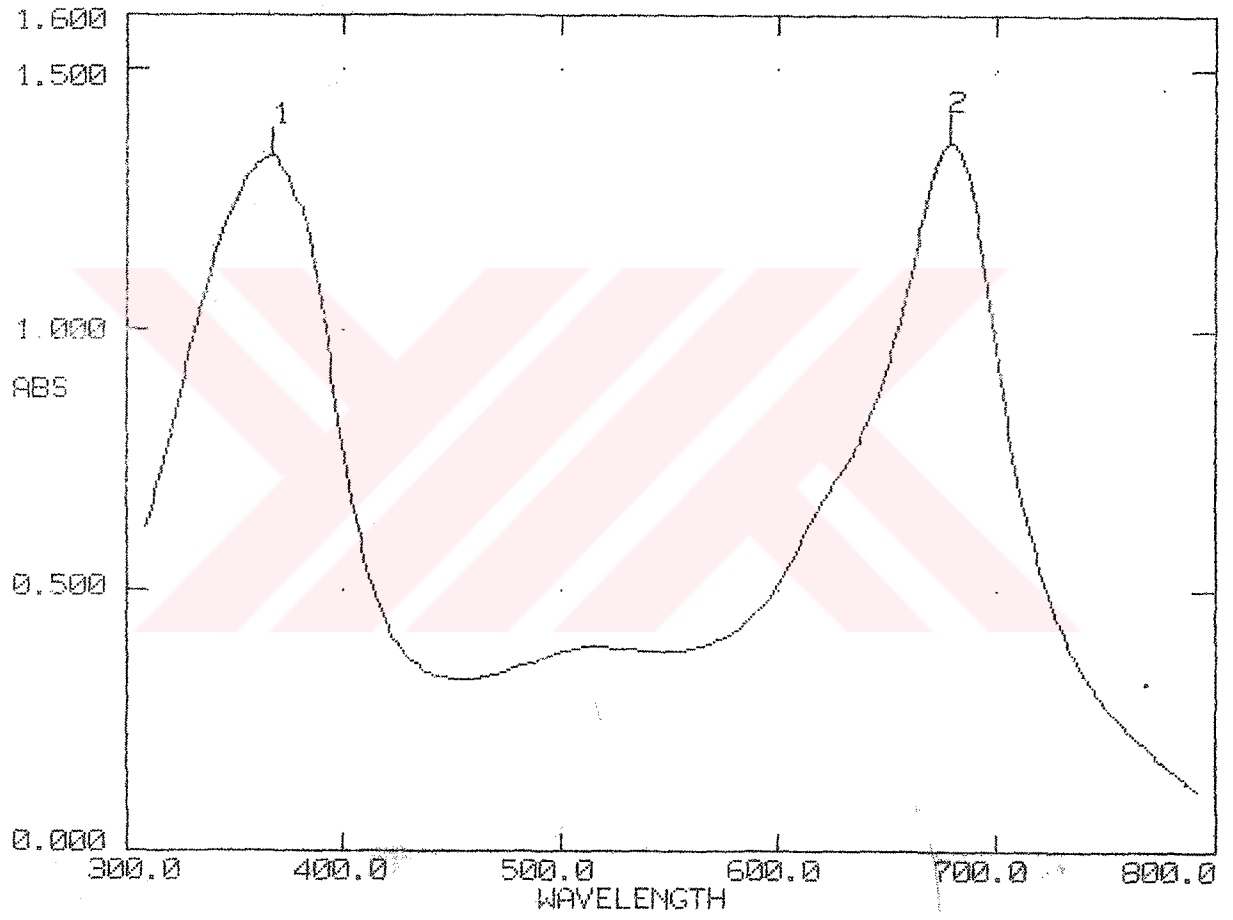
Şekil 5.13 Oktakis(4-tert-butylbenzyltiyo)porfirazinato bakır IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



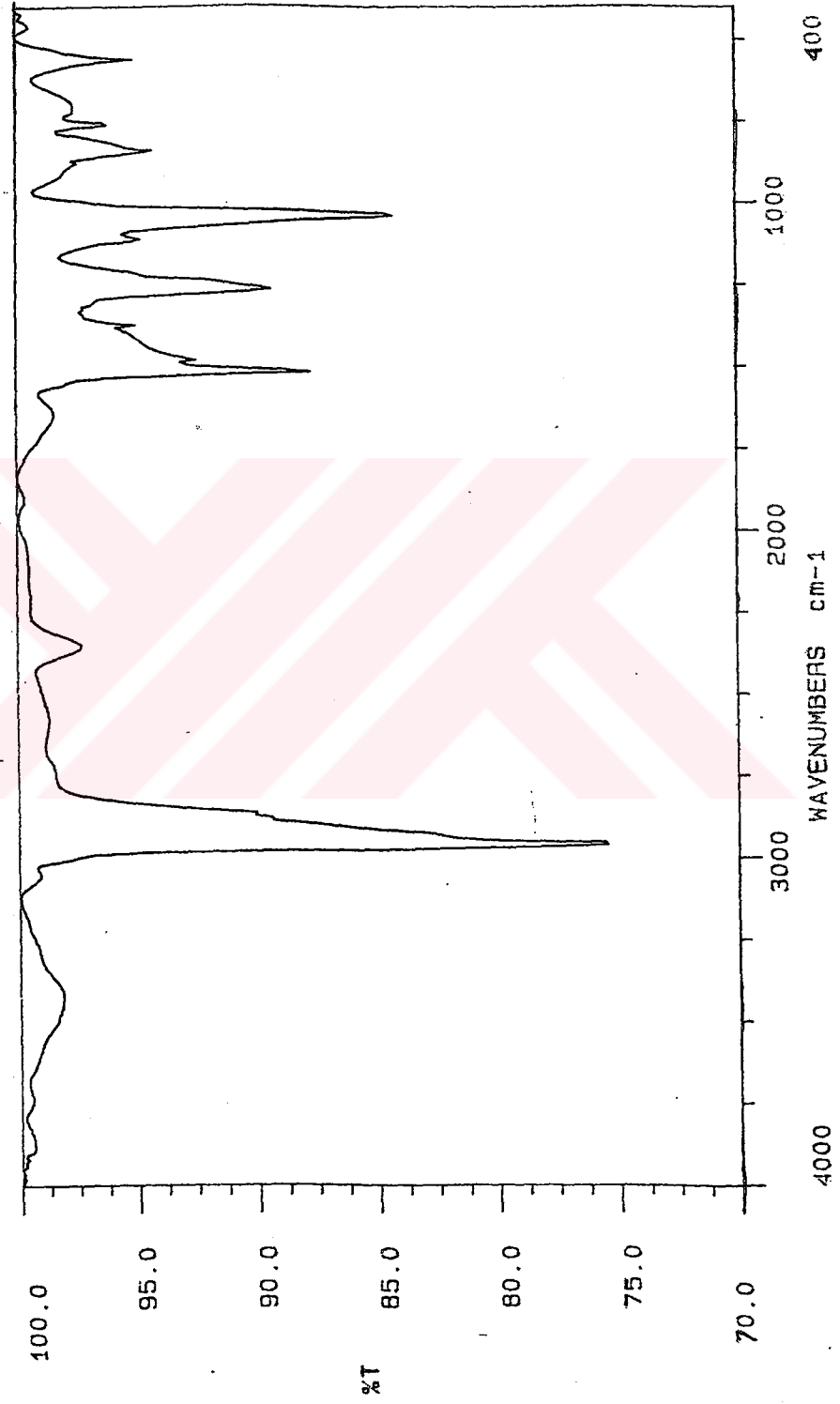
Şekil 5.14 Oktakis(4-tert-butylbenzylthio)porfirazinato bakır CH_2Cl_2 içindeki UV- Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu



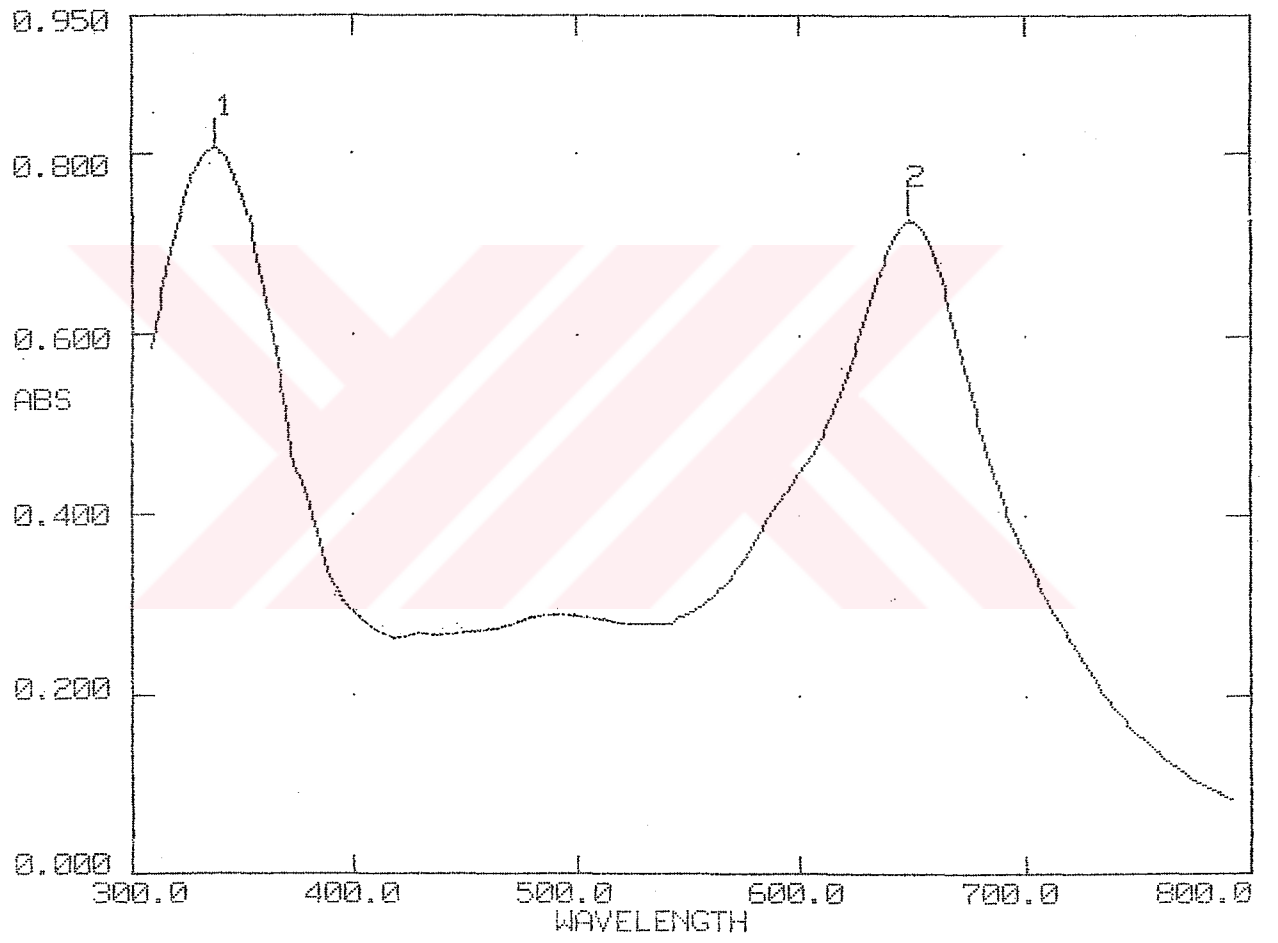
Şekil 5.15 Oktakis(4-tert-butylbenziltiyo)porfirazinato çinko IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



Şekil 5.16 Oktakis(4-tert-butylbenzylthio)porfirazinato çinko CH_2Cl_2 içindeki UV- Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu



Şekil 5.17 Oktakis(4-tert-butilbenziltiyo)porfirazinato kobalt IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



Şekil 5.18 Oktakis(4-tert-butylbenzylthio)porfirazinato kobalt CH_2Cl_2 içindeki UV- Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu

KAYNAKLAR

- Andersen, K., Anderson, M., Anderson, O. P., Baum, S., Baumann, T. F., Beall, L. S., Broderick, W. E., Cook, A. S., Eichhorn, D. M., Goldberg, D., Hope, H., Jarrell, W., Lange, M. S., McCubbin, S. J., Mani, Q. J., Miller, N. S., Garrido Montalban, T., Rodriguez-Morgade, A., Lee, S., Nie, H., Olmstead, M. M., Sabat, M., Sibert, J. W., Stern, C., White, A. J. P., Williams, D. B. G., Williams, D. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1998), "Star Porphyrazines and Related Multimetallic Macrocycles", *J. Heterocyclic Chem.*, 35, 1013.
- Baguley, M. E., France, H., Linstead, R. P., Whalley, M., (1955), *J. Chem. Soc.*, 3521.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensäure", *Chem. Ber.*, 10:8-26.
- Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1936), *J. Chem. Soc.*, 1719.
- Bekaroğlu, Ö., (1996), "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *App. Organometal. Chem.*, 10:605-622.
- Bekaroğlu, Ö., (1976), *Koordinasyon Kimyası*, İ. Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Berezin, B. D., (1973), "Mechanism of Formation of Complexes of Macrocyclic Ligands", *Teor. Eksp. Khim.*, 9:500-506.
- Berezin, B. D., (1978), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", New York.
- Berezin, B. D., (1981a), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Interscience, New York.
- Berezin, B. D., (1981b), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Chichester.
- Berezin, B. D., Khelevina, O. G., ve Stuzhin, P. A., (1985), "Kinetics of the Formation of Metal Complexes of Tetraazaporphin in Pyridine", *Zh. Fiz. Khim.*, 59:2181-2187.
- Berkovitch-Yellin, Z., ve Ellis, D. E., (1981), "Electronic Structure of Free-Base and Transition-Metal Tetraazaporphyrins", *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 6066-6073.
- Bernstein, P. A. ve Lever, A. B. P., (1992), "Protonation of Cobalttetrapentoxyphtalocyanine as a Function of Oxidation State", *Inorg. Chim. Acta.*, 200:543-547.
- Bonosi, F., Ricciardi, G., Lelj, F., (1994), "Thin Solid Films", 243, 310.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709-2714.
- Brown, P. M., Speciers, J. B., ve Walley, M. J., (1957), *J. Chem. Soc.*, 2882.
- Buchler, J. W., Kapellmann, H.-G., Kno., M., Lay K.-L., Pfeifer, S., (1983), *Z. Naturforsch., Teil B.*, 38, 1339.

- Buchler, J. W., Cian, A. D., Fischer, J., Kihn-Botulinski, M., Paulus, H. ve Weiss, R., (1986a), *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3652.
- Buchler, J. W., Elsässer, K., Kihn-Botulinski, M., ve Scharbert, B., (1986b), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25, 286.
- Buchler, J. W. ve Scharbert, B., (1988), *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4272.
- Buchler, J. W., Kihn-Botulinski, M., Löer, J. ve Scharbert, B., (1992), *New J. Chem.*, 16, 45.
- Buchler, J. W., Eberle, M., Hammerschmitt, P., Hüttermann J. ve Kappl, R., (1993), *Chem. Ber.*, 126, 2619 and references therein.
- Bugaley, M. E., France, H., Linstead, R. P. ve Whalley, M. J., (1995), "Coloring matters of the tetraazaporphyrine series", *J. Chem. Soc.*, 3521.
- Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of the Structure of Porphine", *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.
- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Cook, A. S., Williams, D. B. G., White, A. J. P., Williams, D. L., Lange, S. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1997), *Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 670.
- Constable, E. C., (1990), *Metals and Ligand Reactivity*, Ellis Harwood, New York.
- Das, I. M. ve Chandhuri, B., (1972), "Crystal and Molecular Structure of Tetrabenzomonoazaporphine", *Acta Crystallogr.*, 579-585.
- Davison, A. ve Holm, R. H., (1967), "Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete", *Inorg. Synthesis*, 10:8-26.
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.
- Doppelt, P., ve Huille, S., (1990), "Mesogenic Octakis (octylthio) Tetraazametallporphyrins", *New J. Chem.*, 14:607-609.
- Eichhorn, H., Sturm, M., ve Wöhrle, D., (1995), *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 115.
- Eichhorn, H., Rutlon, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and Photochemical Properties of Octacinnamoyl-substituted Tetraazaporphyrins", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, 1801-1810.
- Elvidge, J. A., ve Linstead, R. P., (1995), "Heterocyclic Imines and Amines(III) Succinimidine", *J. Chem. Soc.*, 3536.
- Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., ve Hanack, M., (1998), *Chem. Rev.*, 98, 563.
- Ficken, C. E., ve Linstead, R. P., (1955), *J. Chem. Soc.*, 3525.
- Ficken, C. E., ve Linstead, R. P., (1952), "Tetracyclohexeno-tetraazaporphin, Conjugated Macrocycles – Part XXIII", *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- Finkenaur, A. L., Dickinson, L. C., ve Chien, J. C. W., (1983), *Mocromolecules*, 16, 728.

Fischer, H., (1955), *Org. Synth.*, 3, 442.

Fitzgerald, J. P., Yap, G. P. A., Rheingold, A. L., Brewer, C. T., May, L. ve Brewer, G. A., (1996), "Intermediate-spin Iron(III) Octaethylazaporphyrinates With Weakly Coordinating Anions: Synthesis, Characterization and Crystal Structure", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249-1253,

Fitzgerald, J., Taylor, W., ve Owen, H., (1991), *Synthesis*, 686.

Gaspard, S., Verdaquer, M. ve Viovy, R., (1973), "Phthalocyanines, Kinetics of the Decomposition of 4,4',4'',4'''-tetracarboxylated Copper (II) Phthalocyanine", *C.R. Acad. Sci. Paris*, 277:821-826.

Girolami, G. S., Milam, S. N. ve Suslick, K. S., (1988), *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2011.

Goldberg, D. P., Montalban, A. G., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., (1998), *Inorg. Chem.*, 37, 2873.

Goldberg, D. P., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barret, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1998), *Inorg. Chem.*, 37, 2100.

Hamor, M. J., Hamor, T. A. ve Hoard, J. L., (1964), "The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. The Stereo-Chemical Nature of the Porphine Skeleton", *J. Am. Chem. Soc.*, 1938-1942.

Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.

Hanack, M., Stihler, P., (1998), *Macromol. Symp.*, 131, 49.

Haoyun, A.N., (1994), "Bis and oligo (benzocrownether)s", *Chem. Rev.*, 94:939-991.

Hasanov, B., (1997), *Çözünür Yeni Kobalt ve Demir Porfirazin Türevlerinin Sentezi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hoskins, B. F., Mason, S. A. ve White, J. C. B., (1969), "Location of the Inner Hydrogen Atoms of Phthalocyanine: A Neutron Diffraction Study", *J. Chem. Soc.. Chem. Commun.*, 554-555.

Kamogawa, H., (1974), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 2317.

Khelevina, O. G., Berezin, B. D., Petrov, O. A. ve Glazunov, A. V., (1990), "Azaporphyrins and Features of their Coordination of 3d Metal Salts in Pyridine", *Koord. Khim.*, 16:1047-1051.

Khelevina, O.G., Chizova, N.V. ve Berezin, B.D., (1991), "Complexation of 3d Metals with Bromo Derivatives of Tetraazaporphyrins", *Koord. Khim.*, 17:400-404.

Kim, H.-J., Whang, D., Kim J., ve Kim, K., (1992), *Inorg. Chem.*, 31, 3882.

Konratenko, V.N., Movchun, V.N., Kopranenkov, V.N., Luk'yanets, E.A. ve Yagupol'shii, L.N., (1992), *Russ. J. Org. Chem. (Eng. Transl.)*, 28, 1723.

- Kopranenkov, V. N. ve Rumyantseva, G. I., (1975), Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) Porphyrazine and its Metallic Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.), 45, 1521.
- Kopranenkov, V. N., Goncharova, L. S., Luk'yanets, E. A., (1977), J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 47, 1954.
- Kopranenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E., ve Luk'yanets, E. A., (1979), "Phthalociyanines and Related Compounds XVI. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Amino, Alkoxy and Alkylthio Substitued Porphyrazines", J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.), 49, 1233.
- Kopranenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E., ve Luk'yanets, E. A., (1982), Chem. Heterocycl. Comp. (Eng. Transl.), 1269.
- Kopranenkov, V. N., Luk'yanets, E. A., (1995), "Porphyrazines, Syhthesis, Properties, Applications", Izv. Akad. Nauk. Ser.Khim., 12:2320-2336.
- Lauher, J. W. ve Ibers, J. A., (1973), "Structure of Octaethylporphyrin, Comparison With Other Free Base Porphyrins", J. Am. Chem. Soc., 5148-5152.
- Lawton, E.A., (1958), "Thermal Stabilityof Copper Phthalociyanine", J. Phys. Chem., 62, 384.
- Lelj, F., Morelli, G., Ricciardi, G.,Roviello, A., Ve Sirjgu, A., (1992), "Discotic Mesomorphism of 2,3,7,8,12,13,17,18 - Octakis (alkyl-thio) 5,10,15,20 Tetraazaporphyrin and its Complexes with Some Divalent Transition Metal Ions. Synthesis and Characterization", Liquid Crystals, 12:941-960.
- Lever, A. B. D., (1972), Adv. Inorg. Chem. Rodio Chem., 11, 1578.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), Phthalocyanine - Properties and Applications, Vol 1-4, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), Phthalociyanines Properties and Application, 1, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993a), Phthalociyanines Properties and Application, 2, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993b), Phthalociyanines Properties and Application, 3, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1996), Phthalociyanines Properties and Applications, 4, VCH, Weinheim.
- Linstead, R. P., (1933), Br. Assoc. Adv. Sci. Rep., 465-466.
- Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", J. Chem. Soc., 1016-1031.
- Linstead, R. P. ve Whalley, M., (1952), "Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles - Part XXII", J. Chem Soc., 4839-4846.
- Luk'yanets, E. A., (1992), "Phthalocyanines and their Analogues in New Fields of Technology", Mol. Mat., 1: 209-216.

- Malkova, O. V., Andrianov, V. G., Berezin, B. D. Ve Trofimenko, G. M., (1993), "Complexing Properties of Porphyrins in Acetonitrile", *Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 36(4): 116-120.
- Mannina, L. E.; Mikhalenko. S. A.; Luk'yanets. E. A., (1973), *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 43, 2010.
- McKeown, N., B., (1998), *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press.
- Montalban, A. G., Michel S. L. J., Baum, S. M., Vesper B. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., (2001), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3269-3273.
- Montalban, A. G., Steinke, J. H. G., Anderson, M.E., Barrett A. G. M., Hoffman B. M., (1999), *Tetrahedron Lett.*, 40:8151-8155.
- Moser, F. H., (1983), *The Phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properties*, CRC, Boca Raton, Florida.
- Nemunkin, V. N., Kostramina, N. A. ve Volkov, S. V., (1995), "Synthesis Of Lutetium Octaalkylthiotetraazaporphyrin Complex", *Russian Chemical Bulletin*, 44, March.
- Nostrum, C. F. V., Banneker, F. B. G., Veldman, N., Spek, A. L., Schouten, A. L., Schouten, A. S. ve Nolte, R. J. M., (1994), "Crystal Structure and Silver Ion Complexation of a Novel Porphyrazine Substituted with Four Dithiacrown Ether", *Rings. Reci. Trav. Chim., Pays - Bas*, 113:109-110.
- Nostrum, C. F. V. ve Nolte, R. J. M., (1996a), "Functional Supramolecular Materials : Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines", *J. Chem. Commun.*, 21:2385-2392.
- Nostrum, C. F. V., Fraciscus, B. G., Brussaard, H., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L., Schoonman, J., Feiters, M. C. Ve Nolte, R. J. M., (1996b), "Dithiacrown Ether Substituted Porphyrazines: Synthesis, Aggregation in Solution by Complexation of Transition - Metal Ions", *Inorg. Chem.*, 35:959-969.
- Passard, M., Blanc, J. P. ve Maleysson, C., (1995), *Thin Solid Films*, 271, 8.
- Peng, Z. H., Wang, S. X., Yang, L. F., Qin, Z. B., (2000), *Chinese J. Chem.*, 18(5):715-721.
- Piçken, G. E. ve Linstead, R."P., (1952), "Tetracyclohexeno-tetrazoporphin. Conjugated Macrocycles-Part XXIII", *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- Purcel, K. F., Kotz, J. C, (1977), *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Co., Philadelphia.
- Ricciardi, G., Benedetto, L., Lelj, F., (1996), *Polyhedron*, 75, 3183.
- Ricciardi, G., Bavoso, A., Bencini, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996), "Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of Chloro -Iron(III) and - Manganese(III) Complexes of 2,3,7,8,12,13,17,18 , Octakis (ethylsulfanyl) - 5,10,15,20 - Tetraazaporphyrin", *J. C. S. Palton. Trans.*, 2799-2807.
- Robertson, J. M., (1936), "An X-Ray Study of Phthalocyanines, Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-Free Compounds", *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.

- Scheider, W., (1975), "Two-body Diffusion Problem and Applications to Reaction Kinetics", *Struct. Bonding.*, 123-131.
- Schramm, L. E. S. ve Hoffman, B. M., (1980), "Bis (alkylthio) Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 19:383-385.
- Schipper, E. T. W. M., Heuts, J. P. A., Hopstaken, H. P. C., Henricus, P. C., Pinckaers, R. P. M., Piet, P., German, A. L., (1995), "Effects of Solvents on the Cobalt Phtalocyanine-Catalyzed Oxidation of Hydrophobic Thiols", *J. Mol. Catal. A; Chemical*, 97(1):7-14.
- Sellers. S. P., Korte, B. J., Fitzgerald, J. P., Reiff, M. W., Yee, G. T., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4662.
- Silvers, S. J. ve Tulinsky, A., (1967), "The Crystal and Molecular Structure of Triclinic Tetraphenylporphyrin", *J. Am. Chem. Soc.*, 3331-3337.
- Shushkevich, I. K., Kopranenkov, V. N., Dvornikov, S. S. ve Solov'ev, K. N., (1987), *J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, 46, 368.
- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, 84:4756-4771.
- Smirnov, V. I., V'Yugin, A. I. ve Krestov, A. G., (1989), "Effect Of Properties Of Organic Solvents on Solvation of a Tetraphenylporphine Complex with Zinc(II)", *Zh. Fiz. Khim.*, 63:2245-2249.
- Soppok, R., (1979), *Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 18, 501.
- Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., Metel'kova, S. S. ve Berezin, B. D., (1986), "Kinetics of the Reaction of Tetraazaporphin with Manganese (2+), Copper (2+), Zinc and Cadmium Acetates in Ethanol", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.. Khim. Khim. Tekhnol.*, 29(5):19-23.
- Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G. ve Berezin, B. D., (1987), "Kinetics of the Mechanism of the Coordination of Magnesiuni Salts with Tetraazaporphyrin in Pyridine", *Zh. Fiz. Khim.*, 61:82-87.
- Stuzhin, P. A., Grazinski, L. L., Jezierski, A., (1989), *Transition Met. Chem. (London)*, 14, 341.
- Stuzhin, P. A.; Hamdush, M., Ziener, U., (1995), *Inorg. Own. Acta*, 236, 131.
- Stuzhin, P. A., Homborc, H., (1997), *Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, 23, 623.
- Tsuchida, E., Nishide, H., Yuasa, M., Babe, T., Fukuzumi, M., (1989), *Mocromolec.*, 22, 66.
- Velazques, C. S., Broderick, W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M ve Hoffman, B. M., (1990), "Metal-Encapsulated Porphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure and Spectroscopy of a Tetratin-Star-Nickel (Porphyrazines) S₈ Complex", *J. Am. Chem Soc.*, 112:7408-7411.
- Velazqvez, C. S., Baumann, T. F., Olmstead, M. M., Hope, H., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1993), "Star Porphyrazines: Peripheral Chelation of Porphyrazineoctathiolate by Diphosphinonickel Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, 115:9997-10003.

Velazquez, C. S., Broderick, W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., (1996), "Azaporphyrins structure of the reaction properties, centre and reactions of complex formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147:41-86.

Webb, L. E. ve Fleischer, E. B., (1965), "Crystal Structure of the Porphine", *J. Chem. Phys.*, 3100-3111.

Wöhrle, D., Marose, U., Knoop, R., (1985), *Macromol. Chem.*, 186:2209.

Yakushi, K., Shirotani, I., Khairullin, I. I., Nakazawa, Y., Kanoda, K., Kosugi, N., Takeda, S., (1995), *Synth. Met.*, 71, 2287.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	06. 10. 1972
Doğum yeri	İstanbul - Şişli
Lise	1986-1989 İstanbul Beşiktaş Kabataş Ticaret Lisesi
Üniversite	1989-1994 Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fak. Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı kurumlar	1993-1994 Serhat Dershanesi 1994-1998 Coşkun Koleji Kasımoğlu Anadolu Lisesi 1998-2000 Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü Araş. Gör. 2000- 2001 Başarı Dershanesi 2001- Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araş. Gör.