İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR FTALOSİYANİN-PORFİRAZİN HİBRİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ayfer KALKAN

Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: KİMYAGERLİK

OCAK 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR FTALOSİYANİN-PORFİRAZİN HİBRİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ayfer KALKAN
(509991070)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Aralık 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2003

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Zehra Altuntaş BAYIR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

OCAK 2003

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yol gösteren, ilgi ve anlayışla yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR' a;

Çalışmalarım süresince daima yardımcı olan sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Prof. Dr. Makbule KOÇAK, Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN, Doç. Dr. Ali CİHAN ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına ;

Arkadaşlığımız süresince bana her konuda destek olan sevgili arkadaşım Nurten KORKMAZ' a;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen canım annem, babam ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2003 Ayfer KALKAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **ix**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1. Tetrapirol Makrohalkaları 3
2.2. Porfirazinler 4
2.2.1. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri 6
2.2.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler
2.2.1.2. Metalsiz Porfirazinler 7
2.2.1.3. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Palladyum (II) Porfirazinler 8
2.2.1.4. Rutenyum ve Osmiyum Porfirazinler 9
2.2.1.5. Hetero Atom Sübstitüe Porfirazinler 9
2.2.2. Spektral Özellikleri 13
2.2.3. Çözelti İçindeki Porfirin ve Porfirazinlerin Asit İyonizasyonu 17
2.2.4. Yükseltgenme İndirgenme Özellikleri 18
2.2.5. Kompleksleşme Özellikleri 19
2.2.5.1. Bimoleküler Mekanizma 20
2.2.5.2. Monomoleküler Mekanizma 20
2.2.6. Porfirazinlerin Kullanım Alanları 21
2.3. Ftalosiyaninler 22
2.3.1. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları 23
2.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 24
2.3.3. Elektronik Yapı ve Spektral Özellikleri 26
2.3.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri 29
2.3.4.1. Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi 29
2.3.4.2. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi 30
2.3.5. Polimerik Ftalosiyaninler 36
2.4. Porfirinler 39
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 43

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER **45**

3.1. Kullanılan Cihazlar 45
3.2. Kullanılan Maddeler 45

4. DENEYSEL KISIM **46**

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi 46
4.1.1. Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi 46
4.1.2. Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu sentezi 47
4.1.3. Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi 47
4.1.4. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato magnezyum (II) sentezi: MgPz 48
4.1.5. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l] porfirazin sentezi: H_2Pz 49
4.1.6. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato çinko (II) sentezi: ZnPz 50
4.1.7. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinato kobalt (II) sentezi: CoPz 51
4.1.8. 22,23-Di(2-Hidroksietiltiyo)- μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l] porfirazinatopaladyum(II)klorür sentezi: $H_2PzPdCl_2$ 51

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR **53**

KAYNAKLAR **58**

EKLER **62**

ÖZGEÇMİŞ **75**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumları..... 14
Tablo 2.2. H_2Pz^t'de ^{13}C NMR kimyasal kaymanın değerleri (δ, ppm).....16
Tablo 2.3. Porfirin ve azaporfirin ligandları için CN iskeletinin ortalama geometrik parametreleri 41
Tablo 4.1. Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril'e ait elementel analiz sonuçları 48
Tablo 4.2. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l] porfirazin'e ait elementel analiz sonuçları.....49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : a) Porfirin, b) Porfirazin, c)Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanin..... 3
Şekil 2.2 : Metalsiz ve metalli porfirazin..... 5
Şekil 2.3 : Metalsiz porfirazin eldesi..... 6
Şekil 2.4 : Periferal modifiye porfirazin..... 10
Şekil 2.5 : Solitaire porfirazin..... 11
Şekil 2.6 : Gemini porfirazin..... 11
Şekil 2.7 : Star porfirazin..... 12
Şekil 2.8 : Hemiporfirazin..... 12
Şekil 2.9 : DMSO içindeki porfirinlerin NH-proton kimyasal kayması δ_{NH} ve asitlik sabitleri pK_1^{298K} arasındaki ilişki..... 18
Şekil 2.10 : Piridinde metal asetatlar ile H_2Pz'nin kompleksleşme için $\log[M(Oac)_2]^o$'dan $\log k_{eff}^{298K}$'in bağımlılığı..... 20
Şekil 2.11 : Monomoleküler kompleksleşme mekanizması..... 21
Şekil 2.12 : Porfirin ve ftalosiyanin yapıları (a) Metalsiz ftalosiyanin, (b) Porfirin..... 22
Şekil 2.13 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı..... 25
Şekil 2.14 : Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı..... 25
Şekil 2.15 : Metalsiz ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge Absorpsiyon spektrumları..... 27
Şekil 2.16 : Bir bakır ftalosiyanin türevinin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları..... 27
Şekil 2.17 : Ftalosiyaninlerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları..... 29
Şekil 2.18 : Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri..... 30
Şekil 2.19 : (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin, (b) Asimetrik sübstitüe Ftalosiyanin..... 31
Şekil 2.20 : İstatistiksel ftalonitril siklotetramerleşmesiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyaninin sentezinin genel şeması..... 32
Şekil 2.21 : Subftalosiyanin ve trisübstitüe subftalosiyanin..... 33
Şekil 2.22 : Sübstitüe subftalosiyanin sentezi..... 33
Şekil 2.23 : Subftalosiyaninlerin regio ve enantiyomerleri..... 34
Şekil 2.24 : Asimetrik sübstitüe subftalosiyaninlerin sentezi ve ürünlerin dağılımı..... 35
Şekil 2.25 : (a) ABAB tipi, (b) AABB tipi sübstitüe ftalosiyanin..... 36
Şekil 2.26 : A tipi polimerler..... 37
Şekil 2.27 : B tipi polimerler..... 37
Şekil 2.28 : C tipi polimerler..... 38
Şekil 2.29 : D tipi polimerler..... 38
Şekil 2.30 : A tipi polimerik ftalosiyaninler..... 39
Şekil 2.31 : Porfirin ve analogları..... 42
Şekil 2.32 : Porfirinin sentez yöntemler..... 42

Sayfa No

Şekil 2.33 : 6 farklı izomer.....43
Şekil 4.1 : Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilsentezi.....48
Şekil 4.2 : 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatomagnezyum (II).....49
Şekil 4.3 : 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-Tribenzo[b,g,l]porfirazin.....50
Şekil 4.4 : 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatoçinko (II).....50
Şekil 4.5 : 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l] porfirazinatokobalt (II).....51
Şekil 4.6 : 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-Tribenzo[b,g,l]porfirazinatopaladyum(II)klorür.....52
Şekil 5.1 : Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril **(1)**.....53
Şekil 5.2 : MgPz **(2)**, CoPz **(4)**, ZnPz **(5)**.....54
Şekil 5.3 : H_2Pz **(3)**.....55
Şekil 5.4 : $H_2PzPdCl_2$ **(6)**.....56
Şekil A.1 : (1) Bileşiğinin IR Spektrumu.....62
Şekil A.2 : (2) Bileşiğinin IR Spektrumu.....63
Şekil A.3 : (2) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.....64
Şekil A.4 : (3) Bileşiğinin IR Spektrumu.....65
Şekil A.5 : (3) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....66
Şekil A.6 : (4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....67
Şekil A.7 : (4) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....68
Şekil A.8 : (4) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....69
Şekil A.9 : (5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....70
Şekil A.10 : (5) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....71
Şekil A.11 : (6) Bileşiğinin IR Spektrumu.....72
Şekil A.12 : (6) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....73
Şekil A.13 : (7) Bileşiğinin UV-Görünür Bölge Spektrumu.....74

KISALTMALAR

Pz : Porfirazin
Pc : Ftalosiyanin
H_2Pz : Metalsiz porfirazin
CoPz : Kobalt porfirazin
ZnPz : Çinko porfirazin
MgPz : Magnezyum porfirazin
CuPz : Bakır porfirazin
PbPz : Kurşun porfirazin
$H_2PzPdCl_2$: Paladyum porfirazin
MPz : Metalli porfirazin
H_2Pc : Metalsiz ftalosiyanin
MgPc : Magnezyum ftalosiyanin
H_2P : Metalsiz porfirin
CuPc : Bakır ftalosiyanin
DBN : 1,5-Diazabicyclo [4, 3, 0] non-5-ene (pyrolidino [1, 2 : a] 1,4,5,6, TetrahydroPrimidine)
DBU : 1,8-Diazabicyclo [5,4,0] undec-7-ene (Octahydropyrimido (1,2 a) Azepine)
SubPc : Subftalosiyanin
DMSO : Dimetilsülfoksit
$CDCl_3$: Dötorokarbontetraklorür
TMS : Tetrametilsilan
THF : Tetrahidrofuran
DMF : Dimetilformamid
HOMO : En yüksek enerji dolu orbital
IR : Infra-red
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis : Ultraviyole-visible
FTIR : Fourier Transform Infrared

YENİ BİR FTALOSİYANİN-PORFİRAZİN HİBRİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ

ÖZET

Tetrapirolitik makrosiklik halka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyaninleri içeren tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir. Porfirinler ve ftalosiyaninler ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen 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. Porfirinler , ftalosiyaninler ve porfirazinler merkezinde çok çeşitli metal iyonu koordine edebilir. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı , mezo pozisyonundaki azotun makro halkanın elektronik karakterlerini değiştirmesidir. Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve geniş π - sistemi periferal metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar , spektroskopik , magnetik ve elektronik özellikleri ile çok metalli komplekslerin geniş bir çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Periferal sübstitüe porfirazinlerin değişik optik, manyetik ve elektronik özellik sergileme potansiyelleri vardır.

Son yıllarda periferal sübstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapirol türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyaninlere alternatif olacağını göstermiştir. Bu alanlar; malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddelerdir. Farklı sübstitüentler, porfirazin ligandlarının ftalosiyaninlerle kıyaslandığında organik çözücülerde daha iyi çözünmelerini sağlar.

Bu çalışmanın amacı, periferal pozisyonda hidroksietiltiyo grupları bulunduran asimetrik metalsiz porfirazini sentezleyip, bu molekülden yola çıkarak farklı metalli türevlerini hazırlamaktır.

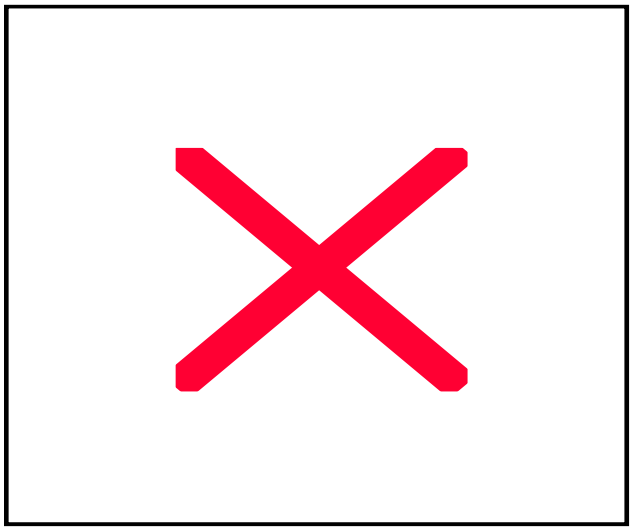
Amaçlanan bileşiği elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitrildisodyum tuzu karbonsülfür ve sodyum siyanürden iki kademede sentezlendi. Hacimli elektron donör grup olarak bilinen S-gruplarının varlığında porfirazinlerin optik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları artmaktadır.

Periferal pozisyonlarında hidroksietiltiyo grupları bulunduran metalli ve metalsiz porfirazinler ditiyomaleonitrildisodyum tuzu ve 2-bromoetanolün reaksiyonundan sentezlendi. Pc-Pz hibrit yapılarının sentezi bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (B), ftalonitril (A) ile siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir. İki farklı doymamış 1,2-disiyano türevinin kondenzasyonu 6 farklı izomeri içeren bir reaksiyon karışımının oluşumuna neden olur. Burada A ve B farklı iki 1,2-dinitrili göstermektedir. İstenilen herhangi bir izomere karşılık gelen stokiyometrik oranda reaktanlardan başlanılmış olsada bir izomer karışımı elde edileceği kesindir. A: B oranı 25:1 olarak alınırsa izomer karışımları belirli bir seviyeye kadar indirilebilir ve reaksiyon karışımının istenilen 3A:1B izomeri ile 4A izomerini içermesi sağlanabilir.

Magnezyum porfirazin, ftalonitrilin bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi 6 izomerin oluşumunu engellemek için ftalonitrilin aşırısı kullanılmıştır. (25:1) oranında yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen ürün aşırı miktarda MgPc ve istenilen asimetrik 3:1 izomerini içerir. H_2Pc organik çözücülerle çözünmediği için, metalli ftalosiyanini ve porfirazini içeren reaksiyon karışımı CF_3COOH ile muamele edilerek metalsiz hale dönüştürülüp, THF ile ekstrakte edilerek istenilen asimetrik ürünün ayrılması sağlanmıştır.

Diğer metal türevlerinin sentezlenmesinde metalsiz porfirazin başlangıç maddesi olarak kullanılır. Metalsiz porfirazinde merkezde bulunan protonlar metal iyonu ile yer değiştirebilir. Bu yöntemle CoPz ve ZnPz hazırlanmıştır. Ayrıca metalsiz porfirazinin, bis-benzonitrilpaladyum(II)klorür bileşiğinin ($PdCl_2(C_6H_5CN)_2$) benzonitril grupları ile sübstitüsyon reaksiyonundan dört koordinasyonlu beş üyeli bir paladyum kompleksi ($H_2PzPdCl_2$) de sentezlenmiştir.

Magnezyum porfirazinin IR spektrumunda, hidroksietiltiyo grubununa ait O-H, CH_2 ve C-O gerilme titreşimleri sırasıyla 3300, 2920-2810 ve 1060 cm^{-1}'de görülürken, beklenildiği gibi başlangıç maddesine ait C≡N gerilme titreşimleri porfirazin oluşumundan sonra kaybolmuştur. Metalsiz porfirazinin IR spektrumunda merkezdeki N-H gerilme titreşimleri 3280 cm^{-1}'de görülmektedir. UV-vis spektrumu metalli ve metalsiz porfirazinlerin basit bir şekilde ayrılmasında kullanılabilir. Q bandı metalsiz porfirazinde 654-690 nm'de iki pik verirken Mg, Zn ve Co porfirazinlerde ise sırasıyla 668, 666 ve 656 nm'ler de şiddetli tek pik gözlenir. Elde edilen $H_2PzPdCl_2$ bileşiğinin IR spektrumu H_2Pz bileşiğinin IR spektrumuna benzerlik göstermektedir. Ancak UV-görünür bölge spektrumunda $PdCl_2$ kompleksinin bağlanmasından sonra değişme olduğu ve B ve Q bandına ait piklerin şiddetinde, metalsiz porfirazine göre bir azalma olduğu gözlenmiştir.



Şema 1 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatomagnezyum(II)

SYNTHESIS OF A NEW PHTHALOCYANINE-PORPHYRAZINE HYBRID COMPOUND

SUMMARY

The two cornerstones in tetrapyrrolitic macrocyclic ring systems are porphyrins and tetraazaporphyrins , which include phthalocyanines and porphyrazines. Although porphyrins and phthalocyanines have been well studied , porphyrazines have received considerably less attention since their first synthesis almost fifty years ago. With the recent introduction of efficient syntheses of soluble derivatives , however , porphyrazines promise to gain in prominence over their structural relatives . Porphyrins , phthalocyanines and porphyrazines coordinate an extensive range of metal ions within their central cavities . In constrant to porphyrins , mezo-substitution of nitrogen in tetraazaporphyrins modulates the electronic character of the macrocycle. Combining the electronic character and extended π -system of phthalocyanines and porphyrazines with peripheral metal coordination permits the preparation of a wide variety of multimetallic complexes with novel structural spectroscopic , magnetic and electronic properties. Indeed, peripherally-functionalised porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties. The transition metal ion in the inner core offers new ways to modfy and to control molecular properties.

Intensive research interest in peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrol derivatives should be considered as alternatives to the phthalociyanines that have found extensive applications in many fields. These include material science and the photodynamic therapy of tumors as well as pigments and dyes. A range of different substituents provides porphyrazine ligands with interesting new features such as greatly enhanced organic solubility compared to their phthalociyanine counterparts.

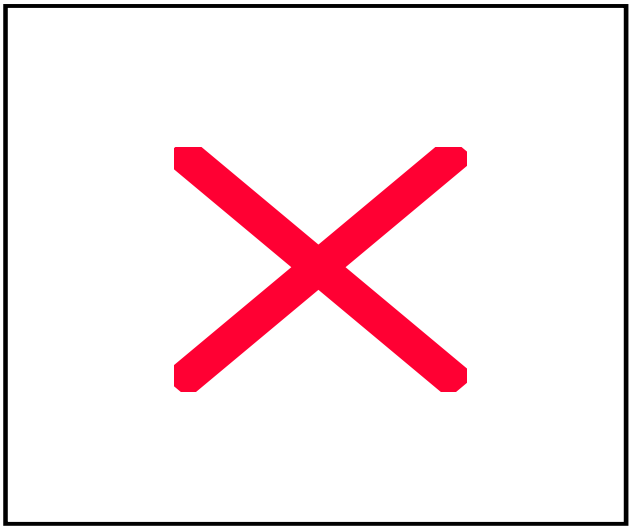
In the present paper our aim has been to prepare unsymmetrical nonmetallic and different metallo porphyrazines which include hydroxyethylthio groups.
The starting point for all these compounds is sodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbondisulfide and sodium cyanide. The presence of bulky electron donating S-groups is expected to enhance the chemical stability and optical property of porphyrazines.

Metal free and metallo-porphyrazines (M= Mg, Co and Zn) carrying two hydroxyethylthio groups on peripheral positions have been synthesized from the disodium salt of dithiomaleonitrile and 2-bromoethanole. The synthesis of Pc-Pz hybrid structures started with the cocyclization of bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile with phthalonitrile. The condensation of two unsaturated 1,2-dicyano derivatives will cause a reaction mixture which contains six different isomers. Here A and B show different 1,2-dinitrile systems. Even in the case of using stoichiometric amounts for acertain isomer, the product is a mixture. Taking the ratio of A/B as 25/1 the mix ture of isomer can be reduced to a level which contains too many 4A isomers with sufficient amount of 3A:1B.

MgPz has been synthesized through the reaction of phthalonitrile with bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile. In order to prevent the formation of all six products describes above, phthalonitrile is taken in excess (25 mmol phthalonitrile, 1 mmol bis(2- hydroxyethylthio)maleonitrile). Under these conditions the product is mainly composed of MgPc and the desired 3:1 product. Since the solubility of H_2Pc in common organic solvents is almost negligible, the reaction product is converted into metal-free by treatment with CF_3COOH. The product is refluxed with THF to seperate the unsymmetrical porphyrazine.

H_2Pz is the starting point for the incorporation of different metal ions into the porphyrazine core. Inner core protons can be exchanged with metal ions. As examples of divalent Pz metal derivatives, CoPz and ZnPz were obtained from H_2Pz. In addition to these metal complexes, four coordinate palladium complex was prepared by substitution of the benzonitrile moieties of bis-benzonitrilepalladiumdicloride ($PdCl_2(C_6H_5CN)_2$) with metal free porphyrazine to form a five membered chelate ring ($H_2PzPdCl_2$).

In the MgPz's IR spectra, stretching vibration of O-H, C-H_2 and C-O,appear at 3300, 2920-2810, 1060 cm^{-1}, but as aspected the C≡H stretching vibrations of the starting material (dithiomalenitrile) are lacing after Pz formation. In metal free porphyrazine the N-H groups are observed through their stretching vibrations at 3280 cm^{-1} in the IR spectrum. Electronic spectra can be used in order simply to differantiate metal-free and metallo porphyrazines. While Q band absorptions are split in two peaks at around 654-690 nm in metal-free Pz, the same absorpsions appear as a single peak at around 668, 666 and656 nm in Mg, Zn and Co-porphyrazines. The IR spectrum of $H_2PzPdCl_2$ resembles to the IR spectrum of H_2Pz. However, in UV spectrum of the first compound, peaks are less intensive than the latter in B and Q region.



Scheme 1 Magnesium complex of 22,23-di(hydroxyethylthio)tribenzo [b,g,l]porphyrazine

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 kapsamaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir.

Koordinasyon bileşikleri, anorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin anorganik bileşiklerle olan reaksiyonundan oluşurlar. Bu sebeple koordinasyon kimyası bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca hemoglobin, klorofil, sitokrom gibi hayati önemi olan maddelerin de birer koordinasyon bileşiği olması nedeniyle de biyokimya dahil diğer bilim dallarıyla da içi içe geçmiş durumdadır.

Tetrapirol türevleri olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler , son yıllarda hem temel bilimde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [1-4]. Bu gruptan porfirinler sadece biyolojik açısından önem taşımakla kalmayıp, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [5]. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak kullanılmasının yanında enerji dönüşümü, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde, tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok uygulama alanları vardır [6]. Son yıllarda ftalosiyaninler elektrokromik, elektrofotografik malzeme ve katalizör olarak da kullanılmaktadırlar. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel ve elektron delokalizasyonu nedeniyle porfirin ve ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler de için önemli ilgi alanı oluşturmaktadırlar.

Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında farklı teknolojik uygulama alanları açısından ele alınan ftalosiyaninlerin aksine tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

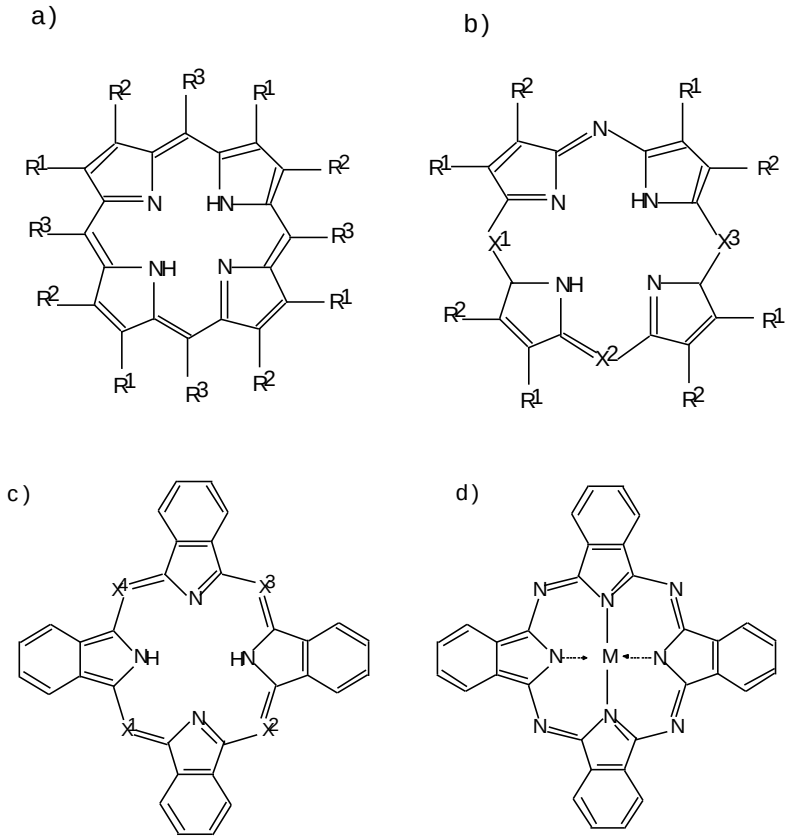
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunun 275^{o}C'de ki reaksiyonundan %92 verimle MgPz elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmışlardır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla organik çözücülerde daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferal sübstitüentlerinde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. Yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla elektrik, optik, manyetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklara sahiptirler. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört meso atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasındır. Metalsiz porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

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

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tetrapirol Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapirol 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) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanin

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

Tetrapirol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π-elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonuda en belirgin özellikleridir. Bu özellikleri tetrapirol 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 taşırken, ftalosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer almışlardır. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment olark kullanılan ftalosiyaninlerin aksine tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

2.2. Porfirazinler

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275 ^{o}C'de 10 dakika süren bir reaksiyonla %92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanet grubu birçok çözünür porfirazini elde etmeyi başarmıştır. Porfirazinler ve türevleri tetrapirol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır. Bazı porfirazin türevleri hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin fonksiyonel kısımlarını oluşturduklarından insan hayatında fotosentez, hücreleri oksijenle besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirmek suretiyle önemli yere sahiptirler.

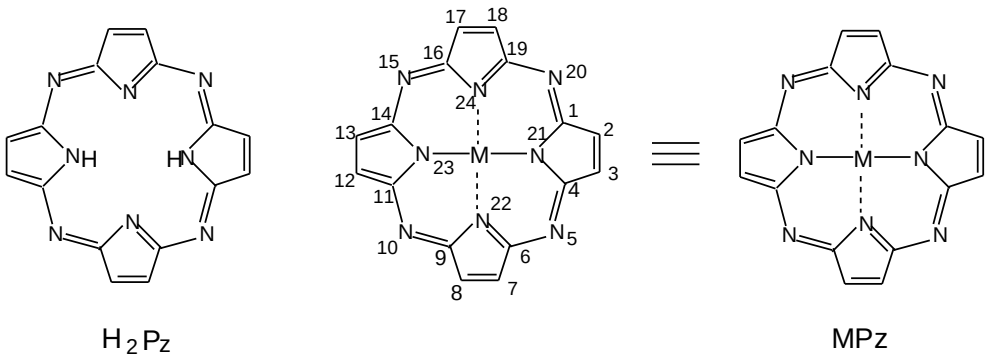
Porfirazin bileşikleri kullanılan sübstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil [7], ter-butil [8], uzun alkil [9], tetraalkoksi (veya fenoksi) [10], tetraalkil(veya fenil)tiyo [10], tetraalkilamino [10], tetrafenil [11], ve bu bileşiğin siyano [11], nitro [8], karboksi [11] türevleri, oktaalkil(metil [12], etil [13], siklik [14] veya kümeleşmişalkil [15], oktaalkiltiyo [9],

oktaariltiyo [9], oktaalkilamino [10], oktaalkoksi [16], oktafenil [8] ve karışık sübstitüentli [17] türevleri olarak sayılabilir.

Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinler de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek olarak rastlanmaktadır [10]. Pirol grubunun β-pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyaninlerden daha azdır.

Metalsiz porfirazinin (Şekil 2.2) IUPAC adlandırması- 2,7,12,17,21,22,23,24 – oktaazopentasiklo [16,2,1,$1^{3,6}$,$1^{8,11}$,$1^{23,26}$] tetrakozaundekan'dir. H_2Pz, porfirin ve ftalosiyanin arasında özellikler taşır. Molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforunun 18π-elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan iç 2 ρ- elektron)vardır.

Metalsiz porfirazin (Şekil 2.2) (H_2Pz) molekülünün geometrisi, metalsiz porfirinlerin (H_2P) yapısına benzer. Aynı H_2P'deki gibi, bütün C_α-C_β bağları (1,30- 1,31A^o) aynıdır. C_α-C_β bağları (1,44-1,47 A^o) tipik aromatik bağlar C-C (1,39 A^o) ile kıyaslanabilecek uzunluktadır. C_α -N- C_α açısı protonsuz azot atomunda (106,9^0), protonlu azot atomu (111,7^0)'na göre daha fazladır. H_2Pz'nin H_2P' den önemli farkı, C_α-N_μ bağını H_2Pz de (1.31 A^o) olup, H_2P' den (1,38 A^o) kısa olmasıdır.

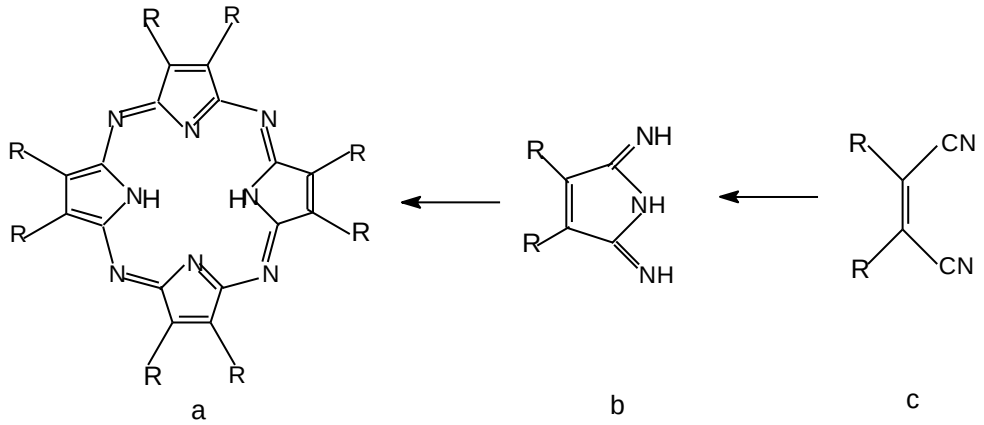


Şekil 2.2 Metalsiz ve metalli porfirazin

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 [18-19].

2.2.1. Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

Monoaza-diaza ve tetraaza porfirinler yaklaşık D_{4h} simetrisine sahiptirler. Ftalosiyaninlere uygulanan sentez yöntemlerinin çoğu aynı zamanda porfirazinlere de uygulanabilir. Bazı metalsiz porfirazinler (Şekil 2.3 a), süksinoimidinlerin (Şekil 2.3 b) klorbenzen, nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılması ile direkt olarak sentez edilebilmektedirler [20].



Şekil 2.3 Metalsiz porfirazin sentezi

Ancak günümüzde metalsiz türevler genellikle magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılması ile elde edilmektedir [14].

Magnezyum-porfirazinler maleonitrillerin (Şekil 2.3 c), Mg talaşı ve magnezyumalkoksit ile ısıtılmasıyla ya da daha düşük bir verimle süksinoimidinlerin (Şekil 2.3 b) magnezyumformat ile ısıtılmasıyla elde edilirler [21].

Metalsiz porfirazinler metalli porfirazinlere sıcak DMF ya da diklorbenzen içerisinde, ya da verimi daha düşük olmasına rağmen doğrudan maleonitrilin metallerle veya metal tuzlarıyla reaksiyonu sonucu dönüştürülebilir [12-14]. Yapılan çalışmalara göre Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO kompleksleri doğrudan elde edilmektedir. Metallerin koordinasyon küresi içerisindeki düzlemsel yapının korunmasının güçlüğü yöntemin verimini düşürmektedir.

Porfirazin sentezinde farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir. Buna göre:

a) Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitrilin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonunda

b) Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitril çözeltisinin metaller ile kaynatılması

c) H_2Pz çözeltisinin metal tuzları ile kaynatılması

d) Pz metal komplekslerinin başka bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda istenilen metal kompleksli porfirazin elde edilebilir.

2.2.1.1. Magnezyum (II) Porfirazinler

Mg^{II} (tetra-ter-butilporfirazin), ter-butilmaleonitril(1.5g) 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.

Mg^{II}(tetrasiklohegzeno porfirazin), kuru izoamil alkol (100 ml) eteral metil magnezyum iyodüre (1.92 g magnezyum, 5.0 ml metil iyodür ve 50 ml eterden hazırlanır) kaynamaya izin vermeden yavaşça ilave edilir. Daha sonra 10.0 g tetrahidroftalonitril ilave edilir edilmez çözelti sarı renk alır. Dokuz saatlik bir kaynatmadan sonra çözücü destillenir. Kalıntı petrol eteri, derişik asetik asit (100 ml) ve 100 g buz ile 30 dakika muamele edilir. Ürün aseton ile ekstrakte edilir. Kalıntı safsızlıklar nedeniyle neredeyse siyahtır, saflaştıkça mavileşir. Ekstraksiyon bu aşamada durdurulur ve klorobenzen ile ikinci kez ekstraksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen çözelti soğutulduktan sonra eşit miktarda petrol eteri ile seyreltilir. Çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. Mg porfirazin % 62 verimle 6.88 g elde edilir.

2.2.1.2. Metalsiz Porfirazinler

H_2(tetra-ter-butilporfirazin), 0.03 g ter-butil Mgporfirazin 3 ml derişik asetik asit içerisinde 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlenir. H_2Pz % 80 verim ile 0.022 g elde edilir.

H_2(tetrasiklohegzenoporfirazin), 2.33 g Mg^{II}-(tetrasiklohegzenoporfirazindihidrat), 50 ml derişik asetik asit ile 15 dakika kaynatılıp 100 ml su ilave edilir. Çökelti ayrılır ve saf su ve alkol ile yıkanır. Ürün, safsızlıkları almak için 1 saat aseton ile ekstrakte edilir. Daha sonra klorobenzen ile ekstrakte edilir, soğutulur, çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. % 90 verim ile 1.90 g ürün elde edilir.

H_2Pz, 110 mg Mg-porfirazin porsiyonlar halinde 3 ml derişik asetik aside ilave edilir. Karışım ara sıra karıştırılarak bir kenara bırakılır. 1.5 saat sonra buz ilave edilir. Çökelti süzülüp su ve sıcak metanol ile yıkanır ve benzen ile ekstrakte edilir. Koyu mor H_2Pz % 74 verim ile 70.5 mg iğne kristaller halinde elde edilir.

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. Ürün kuruluğa kadar buharlaştırılır. Elde edilen ham ürün benzenden kristallendirilir.H_2-(tetrametilporfirazin)elde edilir.

2.2.1.3. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Palladyum (II) Porfirazinler

Bu bileşikler çeşitli yöntemlerle sentezlenirler.
(i) Maleonitril veya süksinimidin direkt olarak kondenzasyonu ile,
(ii) Mg (porfirazin)'in metal- değişim reaksiyonu ile,
(iii) Metalsiz porfirazin türevlerine DMF içerisinde metal yerleştirilmesi ile,

Ni^{II} (Tetrasiklohegzeno porfirazin), 167mg H_2(Tetrasiklohegzenoporfirazin) 50ml diklorobenzen içerisinde 1.45g susuz $NiCI_2$ ile 3.5 saat kaynatıldıktan sonra çözelti soğutulur. Kalıntı süzülür, alkol, seyreltik HCI ve tekrar alkol ile yıkanır. Klorobenzenden yeniden kristallendirilir. %85 verimle 156 mg ürün elde edilir.

Ni^{II}(Oktametilporfirazin), 1.06 g dimetilmaleonitril, 0.5 g susuz $NiCl_2$, 0.1 g amonyum molibdat ve 6ml nitrobenzen 155-160^oC 'de 4 saat karıştırılır. Karışım 100ml 0.5 N HCl ile muamele edilir. Nitrobenzen destillenir. Kalıntı 0.5 N NaOH ile 60 ^oC'de 15 dak. muamele edilir.

Co^{II}(Tetrasiklohegzenoporfirazin), 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 diklorbenzen içerisinde 40 dak. kaynatılması sonucu %75 verimle 100 mg olarak elde edilir.

Cu^{II}(tetrasiklohegzenoporfirazin), 112 mg Mg^{II} (tetrasiklohegzenoporfirazin) 20 ml piridin içerisinde 100mg 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.

Cu^{II}(Oktafenilporfirazin), 5.0 g difenil maleonitril 275^oC'de 0.5 g Cu-bronz (indirgenmiş bakırdan çok daha reaktif) ile 15 dak. ısıtılır. Ürün oldukça katıdır ve reaksiyona girmeyen metalden kaynayan pridin ile ekstrakte edilerek ayrılır. Piridin

çözeltisi 60 ml'ye konsantre edilip 200 ml su içerisine dökülür. Çöken Cu^{II}(oktafenilporfirazin) süzülür ve kurutulur. Ürün 4.2 g dır.

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

2.2.1.4. Rutenyum ve Osmiyum Porfirazinler

Ru^{II} (oktafenilporfirazin) $(Py)_2$, 0.27 g (1 mmol) $RuCl_3.3H_2O$'ya 3 ml hidrazinhidrat dikkatlice ilave edilir. Ekzotermik reaksiyon bittiğinde 1ml piridin katılır ve karışım saat camı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Oluşan pembemsi kahverengi $[(NH_3)_5Ru(N)]Cl_2$ 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.

Os^{II} (oktafenilporfirazin) $(Py)_2$, 0.48 g (1 mmol) $K_2[OsCl_6]$, 1.2 g (5.2 mmol) difenilfumaronitril ve 10 mmol (1.45 g) N_2H_4 ile; eriyene kadar dikkatlice ısıtılır. Şiddetli reaksiyon sona erdiğinde sıcaklık 275^oC'ye çıkartılır ve karışım bu sıcaklıkta 40 dak. beklemeye alınır. Daha sonra soğutulur. Katılaşan eriyik aseton ile ekstrakte edilip safsızlıklardan arındırılıp 20 ml pridin ile 20 dak. kaynatılır. Çözelti bazik alümina kolondan geçirili. %30 verimle 0.38 gr ürün elde edilir.

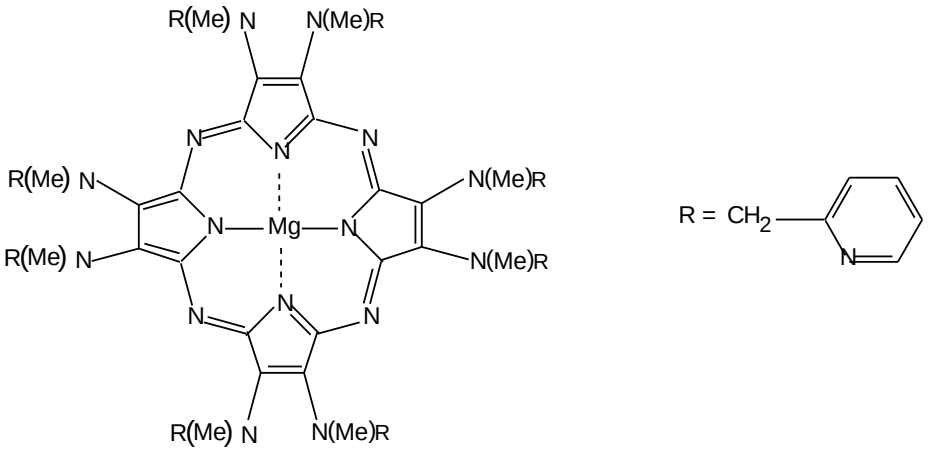
2.2.1.5. Heteroatom Sübstitüe Porfirazinler

Genellikle ftalosiyaninler, derişik sülfirik asit dışında, birçok çözücüde düşük çözünürlüğü olan kararlı bileşiklerdir. Porfirazinler ise, özellikle periferal pozisyonlarda sübstitüe 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.

Periferal heteroatom taşıyan porfirazinler (Şekil 2.4), makrosiklik oyuğun içinde tutulan metale ilave olarak , üzerlerine metal iyonları bağlayabilirler. Heteroatomlar aromatik π-sistemi ile doğrudan elektronik temasta olduklarından UV-görünür bölge

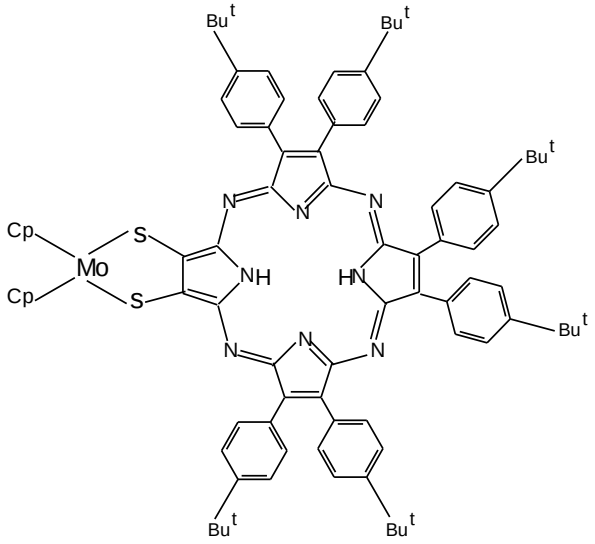
spektrumundaki değişikliklerden dolayı kolayca anlaşılır. Örneğin, sekiz tane N-metil-N-2 –piridin metil grubu içeren porfirazin Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile periferal donör gruplar üzerinden koordinasyon yapar ve metal tuzunun sadece çok az miktarda fazlalığı bile n-π* pikinin kaybolmasına neden olur ve Q bandı kesinleşir.

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.



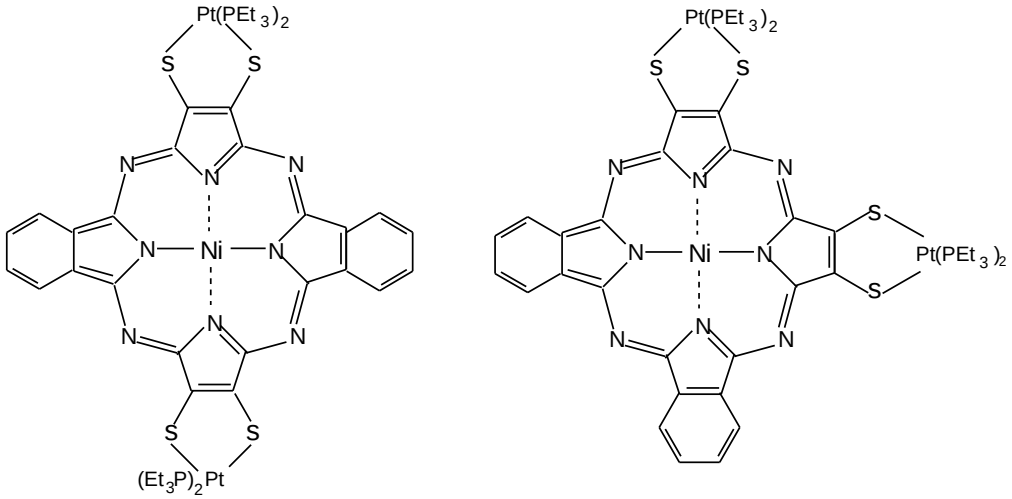
Şekil 2.4 Periferal modifiye porfirazin

Benzil ve para-[(butiloksi)karbonil]benzil grupları ile korunmuş porfirazinin, ditiol ve tetratiollerin çözünen metal redüksiyonu sonucunda ortaya çıkan havaya hassas tiolat türevleri, periferal metal komplekslerine dönüşebilir. Tek bir palladyum, platin veya molibdenin makrohalkaya doğrudan bağlanması ile solitaire porfirazinler (Şekil 2.5) veya ftalosiyaninler hazırlanabilir.



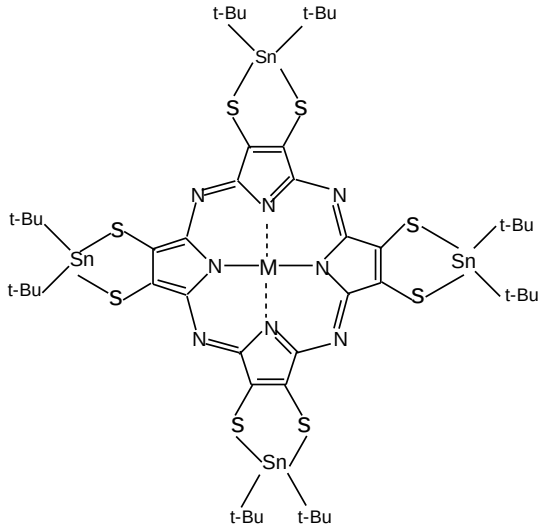
Şekil 2.5 Solitaire porfirazin

Aynı şekilde çözülmüş metal redüksiyonu yöntemiyle korunmuş tetratiollerden hazırlanan porfirazin tetratiolatlar, metal tuzları ile kondense edilerek gemini porfirazinler elde edilebilir. Gemini porfirazinler (Şekil 2.6) iki periferal metal ile koordine edilmiş yapılardır. Bu tür reaksiyonlarda , tamamıyla cis- ve trans- yapıda iki izomer oluşur. Örneğin, iki tane periferal bağlı $(Et_3P)_2Pt$ taşıyan üründe iki olası izomer vardır ve merkezde Ni(II) bulunmaktadır. Her ikisi de diamagnetiktir ve bu NMR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır.



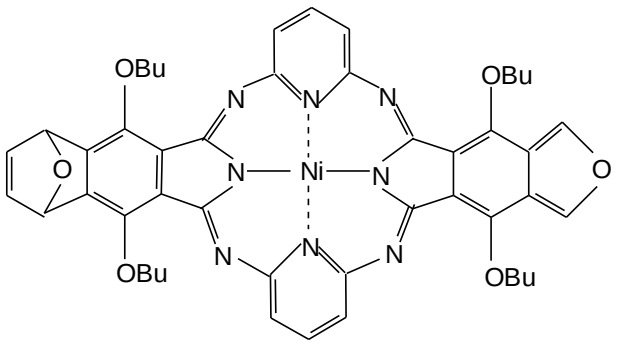
Şekil 2.6 Gemini porfirazin

Solitaire, Gemini ve Star porfirazin (Şekil 2.7) ünitelerinin tümü, bitişik porfirazinler tarafından periferal metal iyonu taşınımı ile, dimer-, trimer- ve daha yüksek değişik oligomerlerin işlenmesi için yapı bloğu olarak düşünülürler.



Şekil 2.7 Star porfirazinler

Porfirazinlerin diğer bir örneği 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 köprü oluştururlar. Böyle sistemler hemiporfirazinler [22] olarak adlandırılırlar (Şekil 2.8). İki reaktiften en az biri asimetrik sübstitüe olduğu zaman, istatistiksel sentetik metotta izomer karışımı elde edilir. Son yıllarda, bazı triazolhemiporfirazinlerin sentezinde regioselektif bir yaklaşım belirlenmiştir. Ftalosiyaninlere yapısal benzerliklerine rağmen, metallihemiporfirazinler ve benzeri bileşikler Hückel sisteminde olmamalarından dolayı güçlükle elde edilirler.



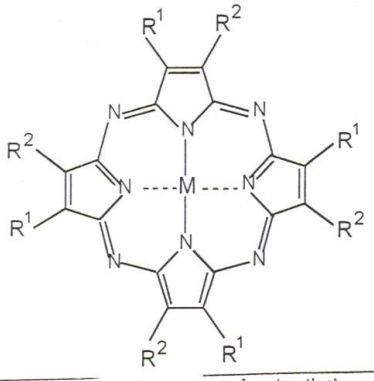
Şekil 2.8 Hemiporfirazin

2.2.2. Spektral Özellikleri

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4}-10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi-\pi^*$ 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. Çünkü, metalsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda geçer yani molekülün simetrisi yükselir.(D_{2h}'dan D_{4h}'a). Guterman ve grubunun Hückel metoduna göre, valens elektronlarını göz 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 σ-π^*) Alttakı 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 spektrumda 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 $4{,}8.10^{-5}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$' e eşittir. Ultraviyole alanda (330 nm) şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları gözükür. B bandının durumu merkezdeki metale bağlıdır. 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 atpmları) batokrom kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar değişir.

Tablo 2.1 Bazı porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumları



M	R^1	R^2	solvent	λ_{max} /nm (lgε)
HH	H	H	PhCl	617 (4.75), 545 (4.60), 333 (4.70)
Mg	H	H	MeOH	584 (5.03), 536 (4.18), 326 (4.79), 228 (4.26)
Ni^{II}	H	H	o-$C_6H_4Cl_2$	577 (4.85), 530 (4.20), 345 (4.57), 314 (4.44)
Cu^{II}	H	H	o-$C_6H_4Cl_2$	573 (4.98), 531 (4.13), 334 (4.57)
HH	Me	H	PhCl	624 (4.90), 596 (3.99), 552 (4.71), 341 (4.71)
Cu^{II}	Me	H	PhCl	585 (5.03), 536 (4.25), 339 (4.82)
HH	Me	Me	PhCl	627 (4.86), 597 (3.94), 556 (4.66), 343 (4.89)
Cu^{II}	Me	Me	PhCl	593 (5.02), 542 (4.19), 343 (4.83)
HH	Et	Et	CH_2Cl_2	627 (4.8), 600 (3.9), 558 (4.6), 515 пл, 349 (4.9)
HH	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$		PhCl	625 (4.79), 600 (3.99)
Cu^{II}	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$		o-$C_6H_4Cl_2$	591 (5.05), 541 (4.24), 343 (4.81)
HH	Bu^t	H	Heksan	620 (5.00), 583 (3.96), 563 (4.00), 547 (4.79), 521 c (4.03), 333 (4.90)
Mg^{II}	Bu^t	H		591 (5.24), 542 (4.35), 333 (4.94)
$V^{IV}O$	Bu^t	H		594 (5.09), 543 (4.19), 342 (4.76)
Co^{II}	Bu^t	H		570 (4.85), 520 c (4.19), 332 пл (4.58), 315 (4.64)
Ni^{II}	Bu^t	H		576 (4.75), 556 (4.21), 530 (4.04), 340 (4.40), 305 (4.53)
Cu^{II}	Bu^t	H		581 (5.15), 533 (4.30), 336 (4.83)
Zn^{II}	Bu^t	H		592 (5.22), 543 (4.33), 336 (4.97)
Pd^{II}	Bu^t	H		72 (5.17), 553 (4.50), 525 (4.35), 336 (4.74), 299 (4.49)
HH	9,10-H_2-Antranil		C_6H_6	638 (4.97), 550 (4.40), 417 (4.08), 373 (4.43),
Cu^{II}	9,10-H_2-Antranil		C_6H_6	586 (5.08), 539 (4.21), 501 (3.57), 420 (4.15), 364 (4.62)
Mg	Ph	Ph	Py	636, 535, 378
HH	$Bu^tC_6H_4$	$Bu^tC_6H_4$	Heptan.	666 (4.90), 595 (4.69), 562 пл (4.34), 450 (4.51), 362 (4.97), 268 (4.53)
Cu^{II}	$Bu^tC_6H_4$	$Bu^tC_6H_4$	Heptan.	625 (5.00), 575 (4.36), 450 (4.40), 360 (4.88)
$V^{IV}O$	Cl	H	$CHCl_3$	606 (4.79), 552 (4.25), 350 (4.51)
$V^{IV}O$	Cl	Cl	$CHCl_3$	612 (4.69), 583 пл (4.04), 556 (3.74), 346 (4.42)
HH	Br	H	$CHCl_3$	639, 572
Cu^{II}	Br	H	Py	605 (4.90), 565 (4.33), 359 (4.83)
HH	Cl	H	$CHCl_3$	638, 572
HH	Br	Bu^t	C_6H_6	636 (4.82), 566 (4.62), 344 (4.66)
HH	O_2N	Bu^t	$CHCl_3$	632 (4.87), 604 (4.01), 563 (4.71), 530 пл (4.17), 341 (4.35)
Co^{II}	O_2N	Bu^t	$CHCl_3$	577 (4.84), 528 (4.36), 317 (4.68)
Cu^{II}	O_2N	Bu^t	$CHCl_3$	588, 536, 338 [1.0:0.20:0.53]
HH	Bu^tO	H	$CHCl_3$	646 (4.60), 594 (4.46), 574 пл (4.26), 331 (4.82)
Mg	Bu^tO	H	$CHCl_3$	612 (4.67), 565 (4.25), 340 (4.82)
Mg	$(CF_3)_2CHO$	H	Heksan	595, 351
HH	$PhC(CF_3)_2O$	H		624, 592, 550, 326 [1.0:0.72:0.74:1.33]
Cu^{II}	$PhC(CF_3)_2O$	H		590, 582, 536 пл, 328 [1.0:0.97:0.36:1.19]
HH	C_6F_5O	Cl		628, 558, 390 пл, 334 [1.0:0.91:0.50:1.29]
Mg	C_6F_5O	Cl		600, 560 с, 440 пл, 342 [1.0:0.20:0.3 1:1.84]
Mg	Et_2Me_2CS	H	$CHCl_3$	549 (4.74), 350 (4.89)
HH	MeS	MeS	PhCl	709 (4.54), 637 (4.41), 515 (4.30), 367 (4.63)
Cu^{II}	MeS	MeS	PhCl	667 (4.68), 610 (4.30), 457 (4.17), 363 (4.56)
Mg	Bu^tNH	H	$CHCl_3$	740 (4.49), 710 (4.54), 642 пл (4.37), 466 (4.22), 336 (5.12)
Mg	$CH_2=CHCH_2NH$	H	$CHCl_3$	686 (4.81), 460 (4.19), 345 (4.98)
Mg	Et_2N	H	$CHCl_3$	716 (4.72), 648 пл (4.49), 462 (4.36), 338 (4.99)
Mg	Bu^tNH	Bu^tNH	$CHCl_3$	623 (4.95), 571 пл (4.26), 346 (5.08)
Mg	$(PhCH_2)_2N$	$(PhCH_2)_2N$	CH_2Cl_2	707 (4.51), 574 (4.45), 368 (4.75)
Cu^{II}	Et	Et	$CHCl_3$	564 (4.41), 300 (4.87)
$V^{IV}O$	HOOC	Bu^t	$CHCl_3$	602 (5.02), 546 (4.19), 346 (5.00)
HH	CN	Bu^t	$CHCl_3$	550 (4.93), 575 (4.76), 540 (4.11), 352 (4.94)
Cu^{II}	CN	Bu^t	$CHCl_3$	606 (5.12), 552 (4.52), 352 (4.99)
Mg	CN	Ph	$CHCl_3$	666 (4.34), 600 (4.26), 330 (4.88)
Mg	CN	C_6F_5	$CHCl_3$	634 (4.86), 513 (4.04), 373 (4.64)
Cu^{II}	CN	C_6F_5	$CHCl_3$	622 (4.86), 572 (4.22), 364 (4.61)
Mg	CN	o-$CF_3C_6H_4$	$CHCl_3$	624 (5.05), 570 (4.37), 336 (4.92)
Mg	CN	$Me_2NC_6H_4$	$CHCl_3$	834 (4.53), 626 (4.22), 534 (4.01), 408 (4.54)
HH	CN	Bu^tNH	ДМСА	774 (4.68), 712 (4.60), 632 (4.42), 648 (4.30), 450 (4.26), 400 (4.24), 334 (4.91)
Mg	CN	Bu^tNH	$CHCl_3$	758 (4.72), 654 (4.23), 402 (4.21), 338 (4.92)
Cu^{II}	CN	Bu^tNH	$CHCl_3$	720 (4.91), 582 (4.26), 490 (4.19), 396 (4.22), 324 (4.81)
HH	HO_3S	H	Py	636 (4.73), 577 (4.58), 359 (4.80)
Cu^{II}	HO_3S	H	Py	620 (4.86), 570 (4.22), 356 (4.58)

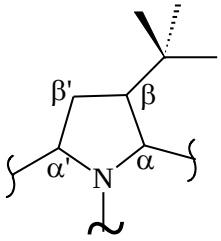
14

Porfirazin molekülünde aynı anda dört elektron akseptör ve dört elektron donör sübstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda ki değişimler izlenebilir. Halkaya siyano gruplar, ter-butilamino- yada n-dialkilanimofenil gruplarının girmesi Q bandının 300 nm'ye kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor sistemin kayması görülmektedir. Tablo 2.1' de bazı porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumları verilmektedir.

Uygun çözücülerde çözünebilen porfirazinlerin sentezlenmesi, NMR ölçümlerin yapılmasını mümkün kılmıştır.^{1}H-NMR spektrumlarında en önemli husus, porfirazin çekirdeğindeki NH protonlarının, düzlemsel yapıdaki aromatik 18- π elektron sistemi nedeniyle TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Metalsiz porfirazinin ^{1}H-NMR (100 MHz) spektrum analizinde N-H'ın proton akımının CS_2 20-25 ^{o}C'de akışının hızlı olduğu, -88 ^{o}C'de ise yavaşladığı görülmüştür. Pirolenin ve pirol halkasındaki β-protonun (8.69 ve 9.08 ppm) sinyali ve ter-butil grubu protonlarının (2.15 ve 2.25 ppm) sinyal verdiği tespit edilmiştir.

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 $C_\alpha{}^1$ atomlarının sinyali ise biraz genişlemiştir Bunun nedeni ise N-H tautomerinin fazla olmasıdır. Doğrudan azot atomunun etkisi altında olduğu için C_α ve $C_\alpha{}^1$ atomlarının sinyalleri zayıf alanda yer alır. C β'dan farklı olarak C β^1 atomu, ter-butil grubunun etkisinden dolayı zayıf alanı rekapitule etmektedir.$CDCl_3$'den CF_3COOH'e geçişte C β^1 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 ter-butil grubunun sinyalinin durumunu değiştirmez. Metalli porfirazinlerde $C_\alpha{}^1$ ve C_α atomlarının sinyalleri birbirine yaklaşır.

Tablo 2.2 H_2Pz^t'de ^{13}C NMR kimyasal kaymanın değerleri



Karbon Atom	$CDCl_3$	CF_3COOH
β'	158.8	159.4
β	128.7	126.1
α'	154.6	151.7
α	152.8	150.8
	35.0	36.8
CH_3	32.2	31.4

Porfirazinlerin ve porfirinlerin IR ve Far-IR spektrumları da detaylı olarak incelenmiştir. 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 arsındaki farktan daha azdır. Bundan dolayı bandlar, metal-duyarlı olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak ayrılmaktadır. Porfirin molekülü mezo-azosübstitüe 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 900-1200 cm^{-1} alanında, C-N titreşimi 1350-1550 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 1953-2012 cm^{-1} alanındadır. Burada bu pikler $C=NH^-$ grubuna bağlıdır. Bu spektrumda υNH yoktur. Buda N-H bağının porfirazinde %100 iyonizasyonunun zayıf bazların katkısıyla oluştuğunu göstermektedir.

2.2.3. Çözelti İçindeki Porfirin ve Porfirazinlerin Asit İyonizasyonu

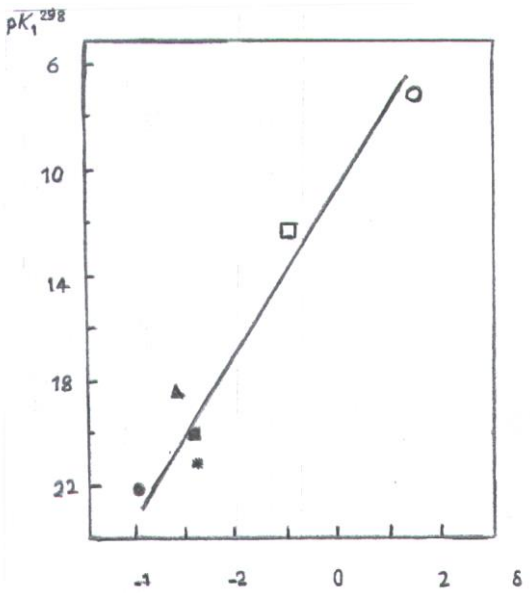
Porfirin ligandları iki asit iyonlaşma aşaması gösterir (2.1).

$$H_2P \rightleftharpoons H^+ + HP^- \qquad HP^- \rightleftharpoons H^+ + P^{2-} \qquad (2.1)$$

Bu iki aşamayla nitelendirilen DMSO'daki H_2Pz ve porfirinler için K_1 ve K_2 asidik sabitleri, Skeinin ve grubu [18] tarafından tespit edilmiştir. $(NBu_4)^+$ OH^- ile DMSO çözeltisinin titrasyonu boyunca sadece monoanyon yapısındaki çoğu porfirinler (H_2P, H_2TPP, H_2Pc)'den farklı olarak ikinci aşama, bu koşullarda H_2Pz'de yer alır. 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).

Şekil 2.9'da, NH proton rezonansının kimyasal kayması ile porfirin ve porfirazinlerdeki birinci iyonlaşma basamağına ait sabitler gösterilmektedir. NH protonlarının kimyasal kaymasının ve asitlik sabitlerinin porfirazinlerde sübstitüentler üzerindeki büyük bağlılığı, tam olarak iyonize olmuş yapıyı desteklemektedir.

V'yugin ve grubu [23]'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 H_2Pz için, bu bileşiğin N-H bağlı alkil-sübstitüe türevlerinden daha güçlüdür. Solvatasyon azaporfirinlerde reaksiyon merkezinin durumu üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir ve kendisini ayrıca kompleks yapılı formasyonlarda ortaya çıkarır.



Şekil 2.9 DMSO içindeki porfirinlerin (□, H_2P; □, H_2TPP;*, H_2TPP; □, H_2TPP (*o*-$Cl)_4$) ve tetraazaporfirinlerin (□, H_2TAP; o, H_2TAPBr_4) NH-proton kimyasal kayması δ_{NH} ve asitlik sabitleri $pK_1^{298\ K}$arasındaki ilişki.

2.2.4. Yükseltgenme İndirgenme Özellikleri

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

H_2Pz'nin ve Pz'nin sübstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasikloheksil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşmaktadır. Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanılmıştır. İki mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon (batokromik) görülür ve elektron absorpsiyon spektrumda 30 nm kayma olur. Elde edilen mavi pigment havada hızla başlangıç Pz'ye yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil-H_2Pz yükseltgendiğinde dimetilmaleoimid %80 verim ile elde edilmektedir.

Pz'de yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H_2S 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–elektrotta elektroyükseltgenmesinde potensiyodinamik 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 potansiyaline etkisi, optik elektrotta yükseltgenmenin araştırılması Pz makrohalkasından birinci elektronun kopması ile gerçekleşir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektron akseptör grubun girmesi ve en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine neden olur. Dört nitro grubu H_2Pz iyonizasyon potansiyelini yükseltir. (6,53 eV den 8,5 eV kadar). Sekiz siyano grubu içinse 9 eV kadardır. Pz türevlerinin değişik yükseltgenme prosesleri için stabil katalizörler bulunmaktadır.

2.2.5. Kompleksleşme Mekanizmaları

Porfirazinlerin kompleks oluşum reaksiyonları liganda göre daima birinci mertebedendir. Metal tuzu da genelde birinci mertebedendir, Fakat bazı durumlarda birinci mertebeden olmayabilir. Kompleksleşme mekanizması tipik SNE_2 mekanizmasından sapabilir. Porfirazin yapısının özelliklerinden dolayı Pz'ler [24] için kurulan (2.2) nolu eşitlikte iki mekanizma önerilmiştir: Bimoleküler ve monomoleküler.

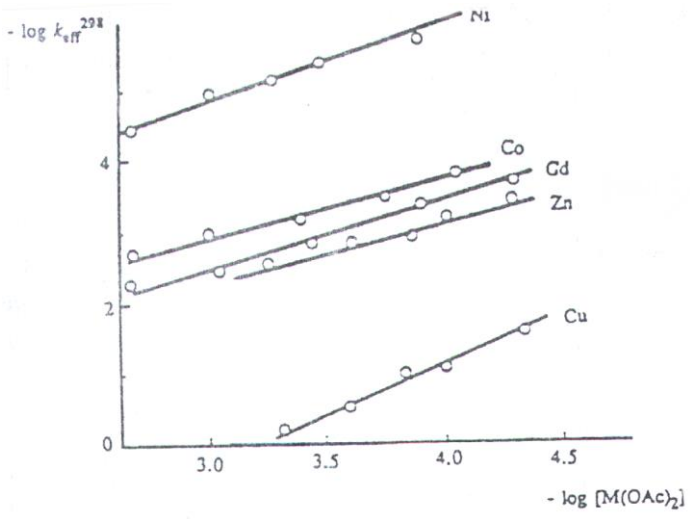
$$H_2Pz < H_2PzBr_4 < H_2PzCl_4 < H_2PzF_4 \qquad (2.2)$$

2.2.5.1. Bimoleküler Mekanizma

Porfirazin, halojenli türevi ve ftalosiyaninde kompleks oluşum reaksiyonu metale göre birinci mertebedendir (Şekil 2.10). Bimoleküler hız yasasına uyar (2.3).

$$-\frac{d[H_2AP]}{dt} = k_v[H_2AP][MX_2] \qquad (2.3)$$

Kompleksleşme, bir asidik (AcOH) ve bazik ortamın (pirinin) her ikisinde de bu eşitliğe göre devam eder (2.3).



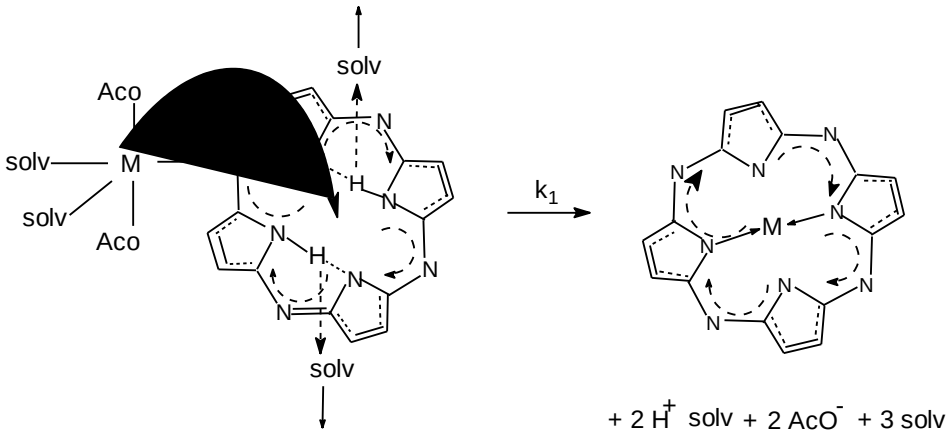
Şekil 2.10 Piridinde metal asetatlar ile H_2Pz'nin kompleksleşme için $\log[M(OAc)_2]^o$'dan $\log k_{eff}^{298\ K}$'ın bağımlılığı.

İlk durumda bimoleküler mekanizmada, aktivasyon aşamasında metal iyonu solvatasyon 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.

2.2.5.2. Monomoleküler Mekanizma

Bazı durumlarda kompleks oluşumu bimoleküler mekanizmadan sapar (2.2). Çinkoasetat ile H_2Pz kompleksleşmesi, AcOH ve MeCN'deki metal tuzunda 1. mertebedendir, fakat piridinde (n=0.90) ve EtOH (n=0.40) [25] kesirlidir.

Monomoleküler mekanizma (Şekil 2.11) çoğu zaman bimoleküler mekanizma ile yarışır.



Şekil 2.11 Monomoleküler mekanizma

Ligandın yapısı kompleksleşme mekanizmasına da etki eder. Aril sübstitüentleri reaksiyon merkezinin perdelenmesini solvatasyon ile güçlendirir ve alkil sübstitüentler mezo-azot atomları üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırırlar. Bu faktörler monomoleküler mekanizmayı destekler. Benzer durum, porfirazinlerden daha bazik olan mezo-azot atomlarına sahip diazaporfirinler ve monoazaporfirinler içinde geçerlidir.

2.2.6. Porfirazinlerin Kullanım Alanları

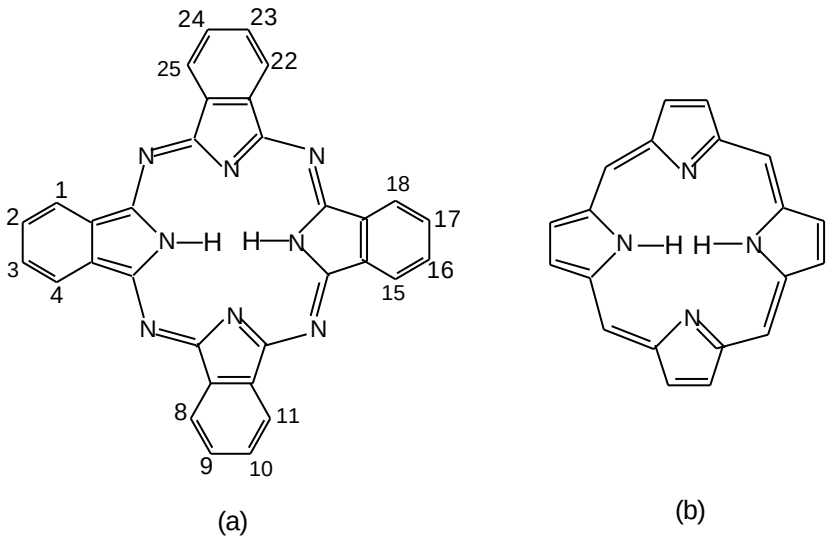
Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerinden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Fonksiyonel boyaların kullanımı bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumun belirli bir alanında boyanın seçici absorpsiyonu vardır. Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün iyi olması, görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorpsiyon göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi, iletkenliğinin yarı iletkenlik sırasında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi aranılan özellikleridir.

Porfirazinler ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberi gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar. Bunlar da IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yapar.

2.3. Ftalosiyaninler

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 ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir [26].

Ftalosiyanin birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyanin yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.12) 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 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [27].



Şekil2.12 Porfirin ve ftalosiyanin yapıları (a) metalsiz ftalosiyanin (b) porfirin

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 küçülmesine neden olur.

Ftalosiyanin 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) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülünün periferal 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 ^{o}C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar.

2.3.1. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Fonksiyonel boyar maddeler son yıllarda teknolojinin yeni alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Fonksiyonel boyar maddelerin uygulamalarını üç ayrı grupta toplamak mümkündür. Bu tip maddeler; belirli spektral bölgedeki seçici absorbsiyonlarından, molekülün ortaklaşa etkileşimlerinden, molekül yapıdaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır. Mavi-yeşil boyar madde olarak Pc'ler tekstil alanında, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

Özellikle redoks-aktif merkez iyonları bulunan Pc'ler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlerler. Bununla birlikte homojen ve heterojen kataliz sistemlerinde ve oksidasyon reaksiyonlarında da katalizör olarak kullanılırlar. Pc türevlerinin elektrokimyasal proseslerde oksijen, karbondioksit ve nitrit oksitin katodik indirgenmesi ve kükürtdioksitin anodik yükseltgenmesinde etkili bir katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Pc'ler poliaromatik hidrokarbonları adsorplama özelliklerinden dolayı analizlerde kullanılırlar. Aromatik bileşikler Pc'ler üzerine çok iyi şekilde adsorplanır. Bu özellikten faydalanıp kromotografik ayırma yapılır. İyonlaştırıcı radyasyona karşı iyi derecede kararlı olduklarından Pc'lerin nükleer kimyada da kullanımı vardır.

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve tedavisinde önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde Pc kompleksi fotohissedici olarak kullanılır. Fotohissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder.

Pc'lerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle fotohissedici olarak kullanımları sınırlıdır [28].

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik Pc'ler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyaninleridir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanin kompleksleri ile yapılan elektrokimyasal çalışmalar bisftalosiyaninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermiştir [29].

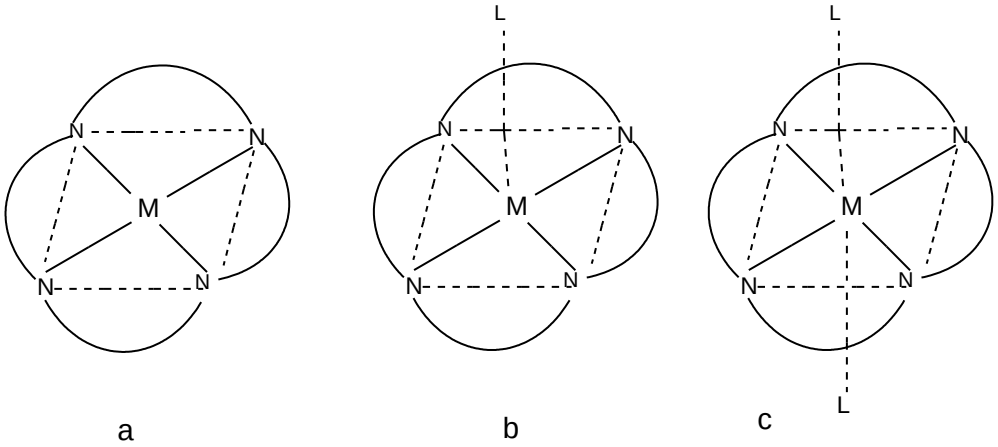
İnce bir film haline getirilen Pc malzeme üzerine gönderilen, noktasal lazer ısıtma ile malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delikte optik olarak fark edilerek okuma yada yazma işlemi gerçekleşir.

Pc'ler ve metal kompleksleri tek yada çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında azotoksitler gibi gazları ve organik çözücü buharlarını hissederler [30].
Metalli ve metalsiz Pc'ler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Ayrıca havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde non-lineer optik malzemelerde de kullanılmaktadırlar.

Pc'lerin olumlu özelliklerinden biride kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Paketleme malzemelerine, plastik filmler ve kağıt-ftalosiyanin kompleksleri ilave edilerek et, balık, meyve, sebze ve kesilmiş çiçek gibi malzemelerin saklama zamanları büyük ölçüde arttırılmıştır.

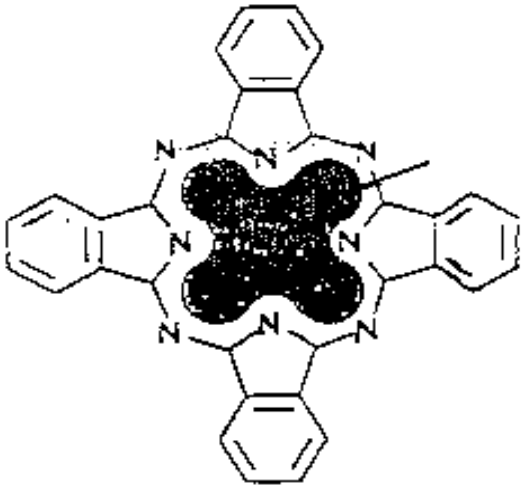
3.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramit yapıya yada altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.13).
Pc molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri, moleküle aynı düzlemde yerleşir.



Şekil 2.13 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı
(a) kare düzlemsel, dört koordinasyonlu,
(b) kare piramit, beş koordinasyonlu,
(c) oktahedral, altı koordinasyonlu

π elektronlarınca zengin olan Pc ligandının rezonans özelliği belirlenmiştir.Sübstitüye olmamış Pc'lerde benzen halkaları benzonoid yapıdadır. Makrohalkada 18 π-elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton yada bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötralliğini sağlar (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyaninlerin bir çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Pc bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda 500^{o}C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı Pc'ler vakumda 900 ^{o}C'de bile kararlıdırlar.

Ftalosiyanin molekülü dört izoindolin ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici (template) etkisi yaptığından metalli Pc elde etmek için yürütülen reaksiyonlarda ürün verimi metalsiz Pc'lere göre daha yüksektir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 A^o olan boşluk çapından küçük yada büyük olduğunda ise metal atomları Pc'lerden kolaylıkla ayrılır.

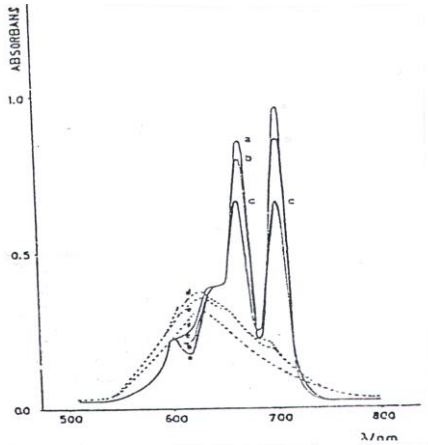
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent Pc'ler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundururlar ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 ^oC'de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile Pc arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz. Üç yada daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla, Pc kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Bütün Pc'ler nitrik asit ve potasyumpermanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli Pc'ler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

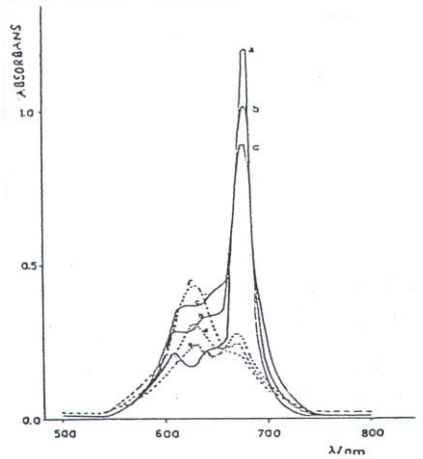
2.3.3. Elektronik Yapı ve Spektral Özellikleri

Çok keskin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyaninler morötesi ve görünür (UV/Vis) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Pc'lerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4}-10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/Vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \longrightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz Pc'leri ayırt etmek için kullanılır. Metalsiz Pc'ler 600-700 nm aralığında iki eşit bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Metalsiz ftalosiyaninin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorbsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan, c) piridin, d)etanol, e)1-butanol, f) metanol

Metalli Pc'ler ise aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli Pc'lerde $\pi \longrightarrow \pi^*$ geçişleri çözücü konsantrasyonu, polaritesi ve merkezdeki metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genelde metalli Pc'lerin kloroform içinde alınan UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm de bir omuz ve 610 nm de zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik Pc'lerden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir bant meydana geldiği görülür. Buda agregat oluşumunu gösterir (Şekil 2.16)'da CuPc'nin çeşitli çözücülerde ki görünür bölge absorpsiyon spektrumları verilmiştir.



Şekil 2.16 Bir CuPc türevinin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorbsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan, c) piridin, d)etanol, e) butanol, f) metanol.

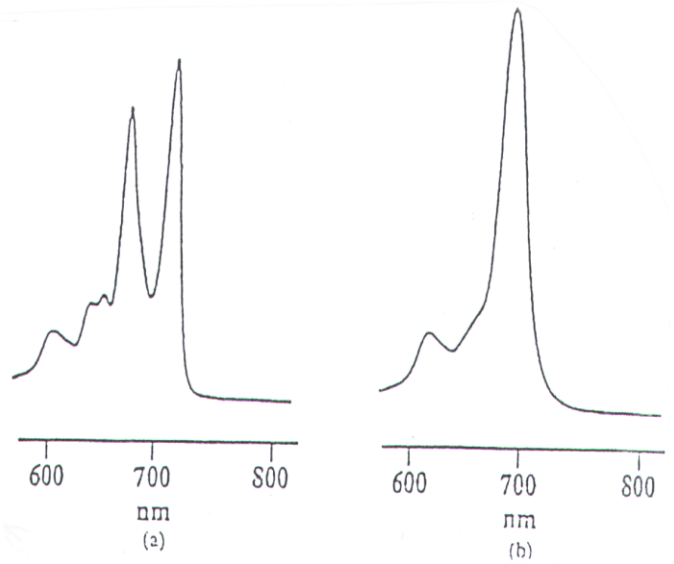
Metalsiz Pc ve tipik bir metalli Pc olan CuPc'nin karakteristik çözelti absorbsiyon spektrumu (Şekil 2.17)'de görülmektedir. Her iki durumda da 670-690 nm arasında Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. 320-370 nm arasında da B-bandı denilen bir absorpsiyon bandı bulunur. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bandının titreşim tonlarına aittir. Q-bandı ftalosiyanin makrohalkasının çevre şartlarına ve sübstitüsyona bağlıdır.

Tek boyutlu (köprü) dimerlerde yüksek enerji düzeyine uyarılmalar vardır ve izole edilmiş molekül spektrumundaki yerine göre Q-bandı maviye kayar. Tek boyutlu olmayıp uç uca eklenmiş Pc'ler için kırmızıya kayma beklenir. Birbirine göre eğik düzenli dimerlerde izole edilmiş molekülün Q-bandından hem daha kısa hem de daha uzun dalga boylarına kayan bantlar görülür.

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Farklı metalli Pc'lerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli Pc'lerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

Çözünür ftalosiyaninlerin, NMR ölçümleri yapılabilmektedir. Metalsiz Pc' lerin ^{1}H-NMR spektrumunda, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS' den daha kuvvetli alanda çıktığı gözlenir. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak Pc'lerin ^{1}H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülen özelliklerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetizmi birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla, ftalosiyaninlerin manyetik özellikleri ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.



Şekil 2.17 Ftalosiyaninlerin görünür bölge absorbsiyon spektrumları(a)H_2Pcçözeltisi, (b) CuPc çözeltisi

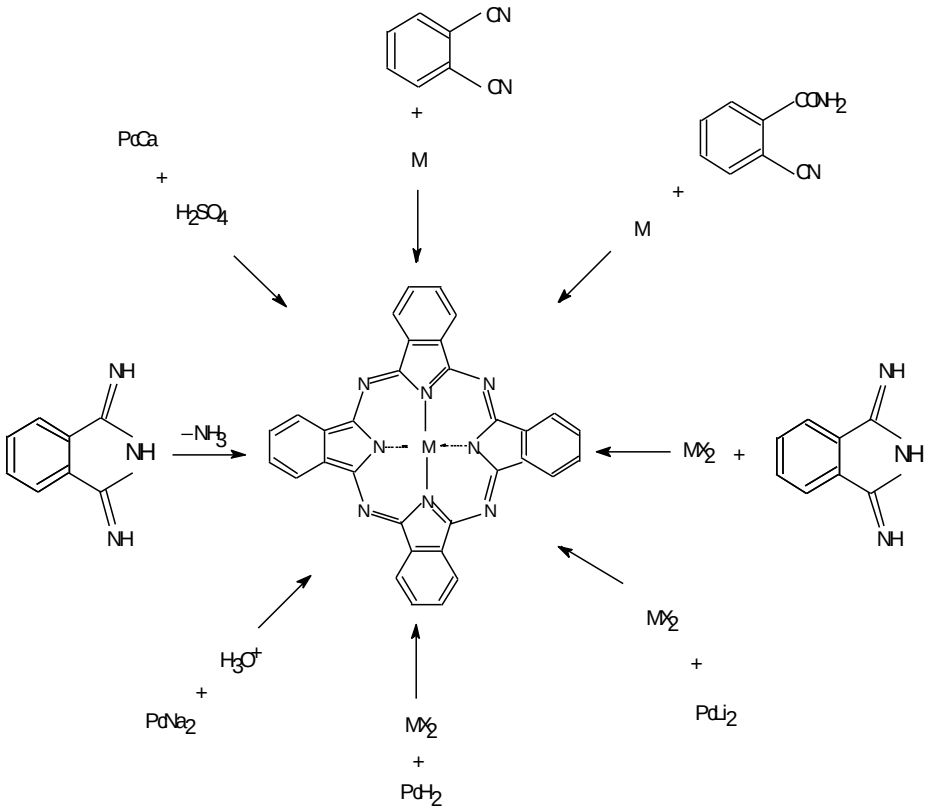
2.3.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.3.4.1. Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir [1]. Metal içeren Pc sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Ftalonitril veya bunun sübstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunları sübstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,
- Metalsiz Pc'lere metal ilavesi veya metalli Pc'lerin uygun şartlarda metalinin başka bir metal ile yer değiştirmesinden.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Simetrik Pc'lerin sentez yöntemleri toplu halde (Şekil 2.18)'de görülmektedir.



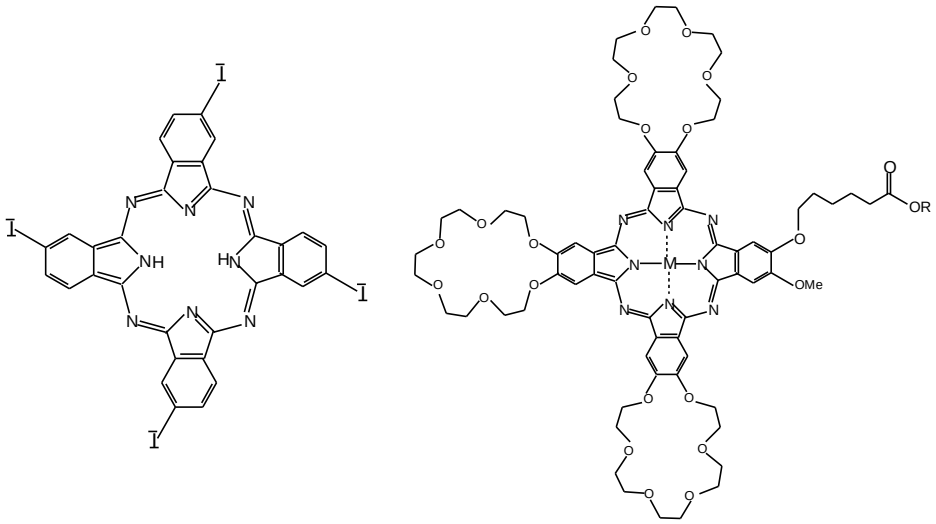
Şekil 2.18 Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.3.4.2. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Üzerinde farklı sübstitüent gruplar bulunduran Pc'ler, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodgett (LB) film yapımında kullanılırlar. Asimetrik ftalosiyaninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik taşır. Asimetrik Pc'ler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrili Pc'ler, periferal pozisyonlardaki sübstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen farklı Pc ve Pz karışımlarının ortamda bulunması istenilen

ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Asimetrik Pc'leri sentezlemek için başlıca üç yönten kullanılır. Bunlar istatiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir (Şekil 2.19). Simetrik ve asimetrik sübstitüe Pc'e bir örnektir.

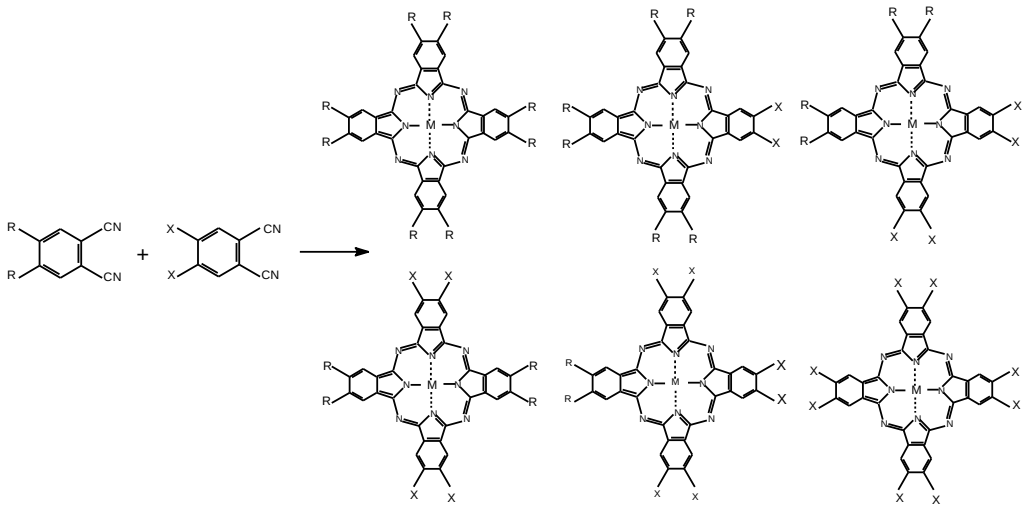


(a) (b)

Şekil 2.19 (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüe ftalosiyanin

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı istatistiksel karışım yöntemidir [31]. İki farklı sübstitüe ftalonitrilin veya diiminoisoindolinin istatistiksel reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün (Şekil 2.20) ortaya çıkması mümkündür [32]. İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi verimle üretilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formasyonundaki asimetrik ftalosiyaninde sentezlenmiş olur. İstenilen asimetrik Pc, standart kromotografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Bu yöntemde elektronik karakter veya sübstitüentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranlarını belirler. Bu nedenle reaktanların stokiyometrisinde, reaktiviteleri göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer B, A'dan daha rektif ise 9:1 veya daha fazla molar oranda A:B kullanılabilir. Bu oran B, A'dan daha az reaktif ise ters

dönüştürülebilir.(Örneğin 1:5) Bu yöntemde 3:1 oranından 9:1 oranına kadar izomer karışımı elde edilebilir. Bu yöntemde izomer karışımın fazla olması nedeniyle istenilen ürünün saflaştırılması son derece güçtür. 3,6. pozisyonlarından kondenze olmuş hacimli ftalonitril gruplarının diğer farklı sübstitüe ftalonitrillerle reaksiyonunda genellikle ürün sayısı daha azdır. Bunun nedeni karışımdaki gruplar arası sterik etkidendir. Buna ilaveten azalan agregasyon etkisinden dolayı karışımdaki ftalosiyaninlerin ayrımı kolaylaşır [33].

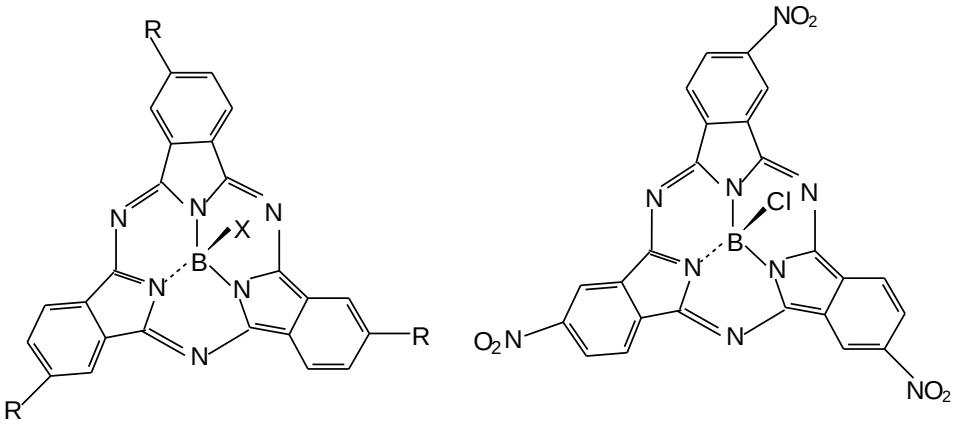


Şekil 2.20 İstatistiksel ftalonitril siklotetramerleşmesiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezinin genel şeması

Asimetrik A_3BPc'nin seçici sentezinde bir diğer yöntem Leznoff ve grubu tarafından geliştirilen bir polimer destekli sentez yöntemidir. Bu yöntem 1.3 diiminoisoindolin veya ftalonitrilin, çözümneyen bir polimere bağlanmasını içerir. Ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesidir. Son olarak simetrik ftalosiyaninin kopması ile istenilen A_3BPc polimerden sentezlenmiş olur [34-35]. Bu yöntem yaygın olarak kullanılmasa da son yıllarda katı fazların sentezinde yeni yöntemlerin geliştirilmiş olması bu yöntem için bir umut ışığı olmuştur.

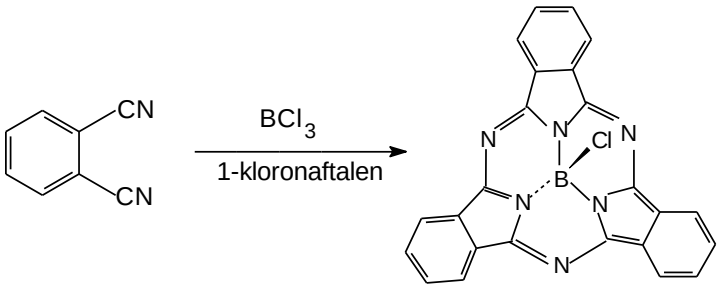
Asimetrik ftalosiyanin sentezinde, subftalosiyanin (Şekil 2.21) yöntemi Kobayashi [36] tarafından geliştirilmiştir. Ftalosiyaninlerin bilinen en düşük homoloğu olan subftalosiyaninler, iki boyutlu 18 π-elektronlu sistemlerdir. Bunlar farklı elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. Subftalosiyaninler, N atomlarının bor çekirdeğinin

etrafında yer aldığı üç diiminoisoindolin halkasından meydana gelirler. Bu tür bileşikler bor türevleri olarak bilinirler.14 π-elektronlu aromatik çekirdekleriyle, düzlemsel olmayan koni şeklindeki yapıları X-Ray ile saptanmıştır [37]. Buda fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı onları daha ilgi çekici yapmaktadır.



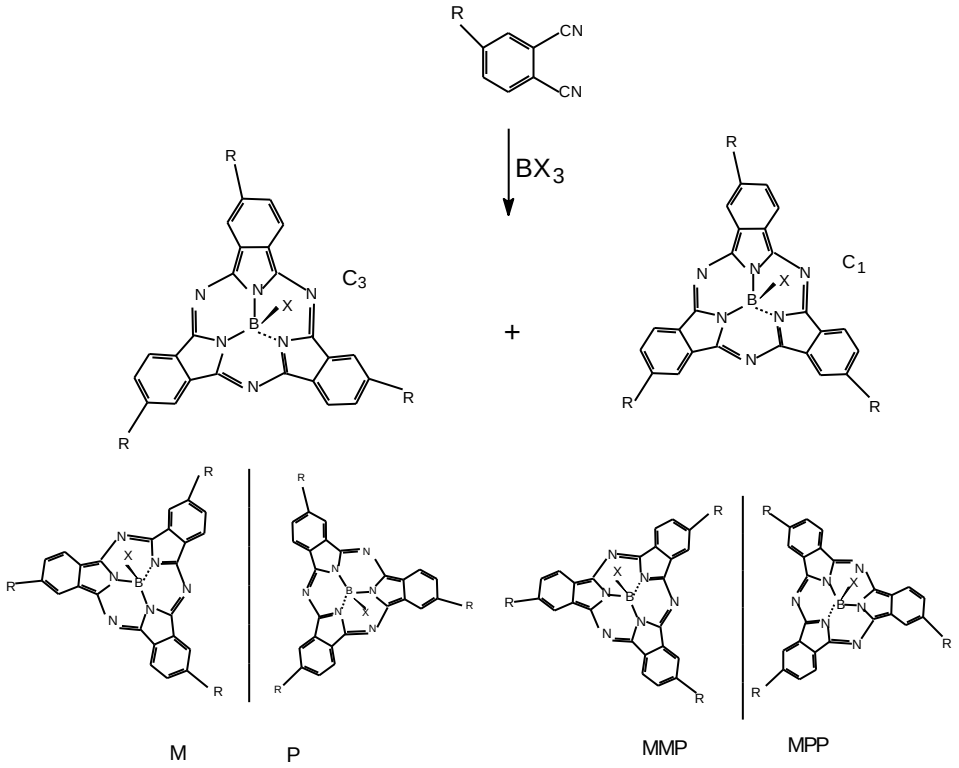
Şekil 2.21 Subftalosiyanin ve trisübstitüe subftalosiyanin

Subftalosiyaninler (Şekil 2.22) ilk defa 1972 yılında Meller ve Osska [38] tarafından, borftalosiyanin elde edilmeye çalışılırken bulunmuştur. Ftalonitrilin bortriklorür varlığında, kloronaftalende 200^{o}C'de ki kondenzasyon reaksiyonu istenilen kondenzasyon ürününü vermemiştir. Bunun yerine mor renkte bir ürünün oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan kütle, UV/Vis ve elementel analiz sonuçları klorosubftalosiyaninin oluştuğunu kanıtlamıştır.



Şekil 2.22 Sübstitüe subftalosiyaninin sentezi

Subftalosiyaninler, ftalonitrilin bor türevlerinin (bor halojenürler BX_3) [39] varlığında siklotetramerizasyonu ile sentezlenirler. Başlangıçtaki dinitril C_{2v} simetrisinde değilse elde edilen subftalosiyanin C_1 ve C_3 [40] yapısal izomerlerinin bir karışımı olur. Bu izomerlerin her biri enantiyomerlerin rasemik bir karışımıdır. Bu enantiyomerler (Şekil 2.23) yakın zamanda HPLC ile çözülmüştür[41].



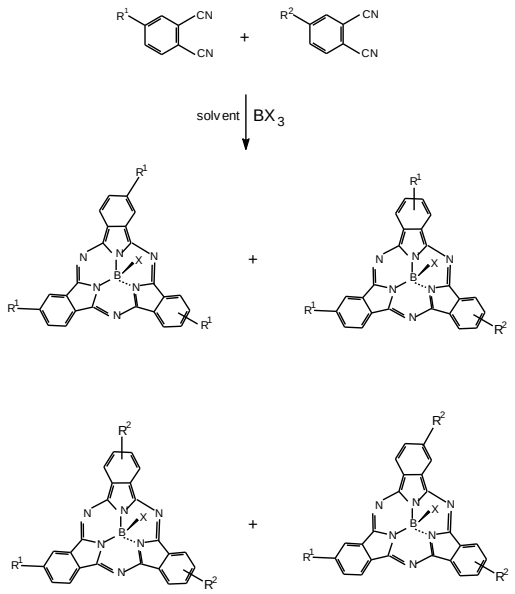
Şekil 2.23 Subftalosiyaninin regio ve enantiyomerleri

Subftalosiyaninlerin yapısı, uygun diiminoisoindolinle reaksiyona girdiği zaman, onları asimetrik Pc'lerin sentezinde iyi bir sentetik belirleyici yapmaktadır. Subftalosiyaninler genellikle kendi analoglarından daha az stabildirler ve aksial pozisyonlarında halojen atomlarının bulunması halinde reaktif bileşikler olabilir, kolayca nükleofillik gösterebilirler. Başka bir deyişle subftalosiyanin çekirdeği, onun periferal sübstitüentlerinin kimyasal modifikasyonları için yeterince sağlamdır. Likit kristal özellik göstermektedirler ve Langmuir-Blodgett film yapımında kullanılırlar Bununla birlikte mor renklerinden dolayı boya olarak da ilgi çekmektedirler. Elektrografi baskı ve fotodinamik terapide de kullanılmaktadırlar.

Bor bileşikleri BX_3 veya BX_2Y tipindedir Buradaki X ve Y grupları butil, fenil, flor, klor veya brom olabilir. Bu trisübstitüe bor bileşiklerinin reaktiviteleri şöyledir, $B(alkil)_3 < BPh_3 < BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ ve bu sıra onların Lewis asitlikleri ile ilişkilidir.

Bortribromür, bromosubftalosiyanin vermek üzere kolayca ftalonitril türevleriyle reaksiyona girebilir. Bromosubftalosiyanin diğer aksial sübstitüe subftalosiyaninlere nazaran daha kararsızdır. Bortriklorür subftalosiyanin sentezi için en yaygın kullanılan reaktiftir. BCl_3 ile iyi bir verimle(20-80%) klorosubftalosiyanin sentezlenebilir. Bortriflorür, BCl_3 veBBr_3'e göre daha az reaktif olduğu için subftalosiyanin sentezinde kullanımı daha azdır. BPh_3 ile subftalosiyanin eldesi reaksiyonu, onun düşük reaktivitesi ve yüksek sıcaklığın gerekli olması nedeniyle, düşük verimlidir. $B(butil)_3$'in DBU veya güçlü bir organik baz varlığında ftalonitrillerle reaksiyonu subftalosiyanin vermez.

Farklı ftalonitril türevlerinin istatistiksel kondnzasyonu reaksiyonu sonucunda, farklı özellikte ve sayıda periferal sübstitüe subftalosiyaninler elde edilir (Şekil 2.24).

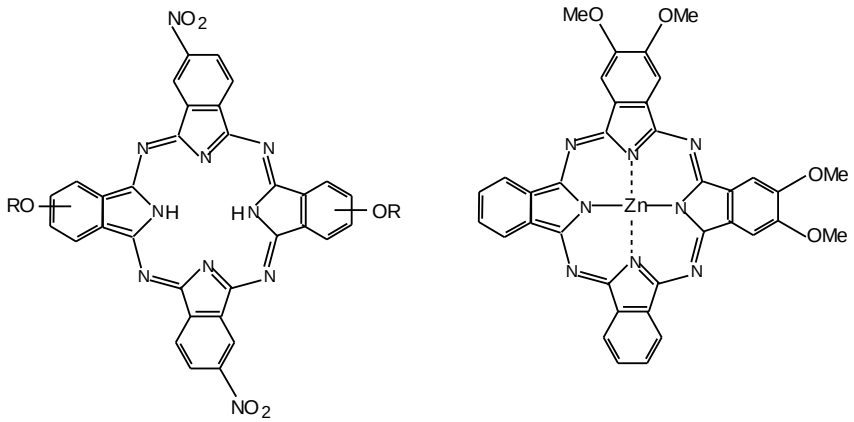


Şekil 2.24 Asimetrik sübstitüe subftalosiyaninlerin sentezi ve ürünlerin yönlenişi

Subftalosiyaninler kullanılarak asimetrik ftalosiyaninler sentezlenebilir. Yani üç birimli bir makrohalkanın (SubPc) sübstitüentli bir diiminoisoindolin ile halka

genişlemesi yoluyla asimetrik Pc sentezlenir. Bu yöntemin izomer karışımı yöntemine göre üstün yönleri verimin daha iyi olması, asimetrik ftalosiyaninin kolon kromotografisi ile kolaylıkla saflaştırılabilmesi ve en önemlisi reaksiyondaki bir Pc'nin seçiciliğidir. Ancak son yıllarda yapılan halka genişlemesi reakiyonlarında, çözücü gibi pek çok faktöre bağlı olarak seçici olmayan bir yol izlendiği görülmüştür.

Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, bir diiminoisoindolin türeviyle bir 1.3.3-trikloroisoindolinin veya sterik açıdan hacimli başka bir iminoisoindolinin çapraz kondenzasyonudur [42-43]. Bu yöntemde ABAB (Şekil 2.25) şeklinde yani birbirinin aynı yüz yüze ftalosiyaninler elde edilir. Bunlar yarı simetrik ftalosiyaninler olarak da adlandırılır. Son yıllarda Leznoff ve grubu AABB (Şekil 2.25) türünde yarı simetrik Pc'lerin sentezi için yeni bir yaklaşım ortaya koydular. Bu yöntem izole edilebilir ve başka bir ftalonitril ile uygun koşullar altında reaksiyona girebilir bir yarı-ftalosiyaninin kullanımını içermektedir [44-45].



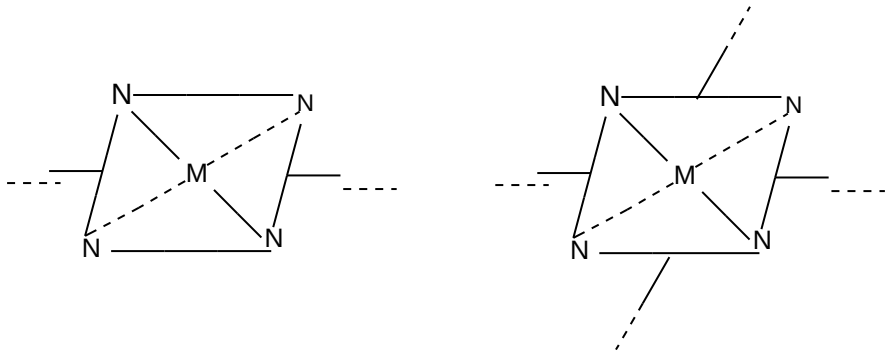
Şekil 2.25 (a) ABAB tipi, (b) AABB tipi sübstitüe ftalosiyanin

2.3.5. Polimerik Ftalosiyaninler

Polimerik ftalosiyaninlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım sahası açmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftlosiyaninin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte

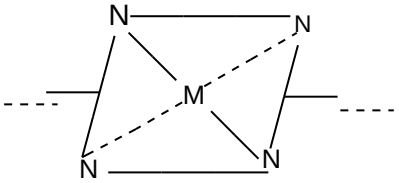
polimerik Pc'lerin sentezi mümkündür. Bunlardan bazıları şu şekilde gruplandırılabilir:

A Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde ligand bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır. (Şekil2.26, Şekil 2.30) Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfirik asitte çözünür. Bu tip Pc'ler yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler.



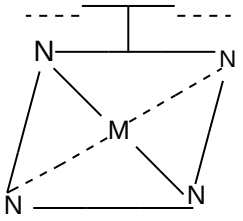
Şekil 2.26 A tipi polimerler

B Tipi Polimerler : Ftalosiyanin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır.(Şekil 2.27) Bu tip polimerler, Pc'lerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler.



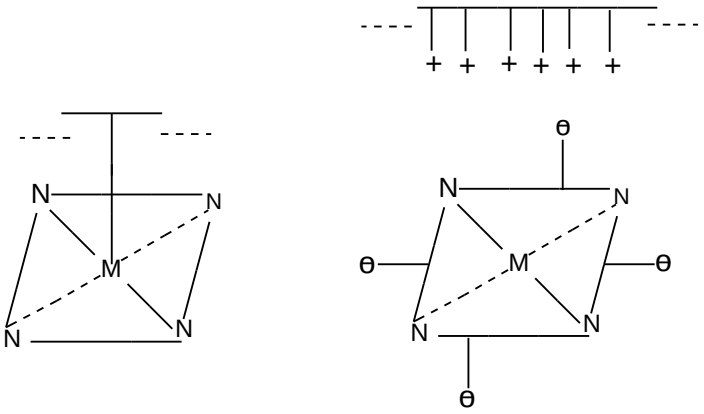
Şekil 2.27 B tipi polimerler

C Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde ise, Pc'ler polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağla bağlıdırlar.(Şekil 2.28) Lineer polimerlerdeki bu bağlanış şekli, elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar.



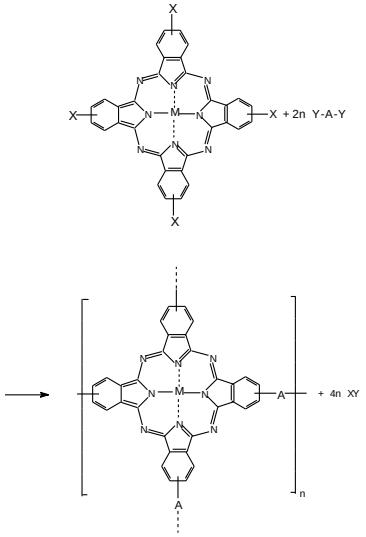
Şekil 2.28 C tipi polimerler

D Tipi Polimerler: Bu tip polimerik Pc'lerin (Şekil 2.29) oluşumu, bir polimerik donör ligandla metal ftalosiyaninin koordinatif olarak girişimi ile, ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir.



Şekil 2.29 D tipi polimerler

E Tipi Polimerler: Bu en basit organizasyon, bir organik yada inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak Pc molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik terakarboksilik asit türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu polimerik Pc'ler sentezlenmiştir.(Şekil 2.30)



Şekil 2.30 A tipi polimerik ftalosiyanin sentezi

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. Metalliporfirinler biyolejik olaylarda önemli görevleri olan birçok bileşiği oluşturmak üzere proteinlere bağlanırlar.

- Hemoglobin
- Miyoglobin
- Sitokromlar
- Katalaz
- Triptofan pirrolaz

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

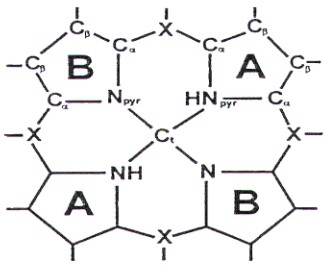
Porfirin lidandının genel yapısı, C ve N atonlarının düzlemden en fazla 0.006 nm sapma gösterdiği düzlemsel bir yapı olarak düşünülebilir [46-50]. İskeletin geometrisi çoğu durumda D_{2h} simetrisindedir. Monoklinik H_2P ve tetragonal tetrafenilporfin için, simetri D_{4h}'tır. Porfirin ligandının D_{2h} yarılması, makrosiklik düzendeki 5-üyeli 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 pirolenin tipi halkaları (B)'nin bir çiftiyle karşılaştırıldığında 2.5-4^o 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 pozisyonlaındaki simetrik alkil veya aril sübstitüentleri küçük bir etkiye sahiptir; bağ uzunlukları ve açı değerlerindeki değişim 0.002 nm ve 2^o'yi geçmez. Merkez koordinasyon oyuğunun büyüklüğü, 0.204-0.206 nm arasında çok az değişir. Bir heteroatom ile porfirinlerin π konjuge sistemindeki C atomunun doğrudan yer değiştirmesinden beklenen bir etki (meso pozisyonların aza sübstitüsyonu olarak adlandırılır) reaksiyon merkezinin geometrisinde önemli değişikliklere neden olur (Tablo 2.3).

Porfirinlerin, biyolojinin önemli alanı olan hem (kanla ilgili) ve klorofil kimyası ile biyolojik faaliyetlerin analoğu işlemlerin uygulanmasında, katalitik işlemlerle, mikro elektronik ve tıbbi uygulamaların arasına 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.

Tablo 2.3 Porfirin ve azaporfirin ligandları için CN iskeletinin ortalama geometrik parametreleri

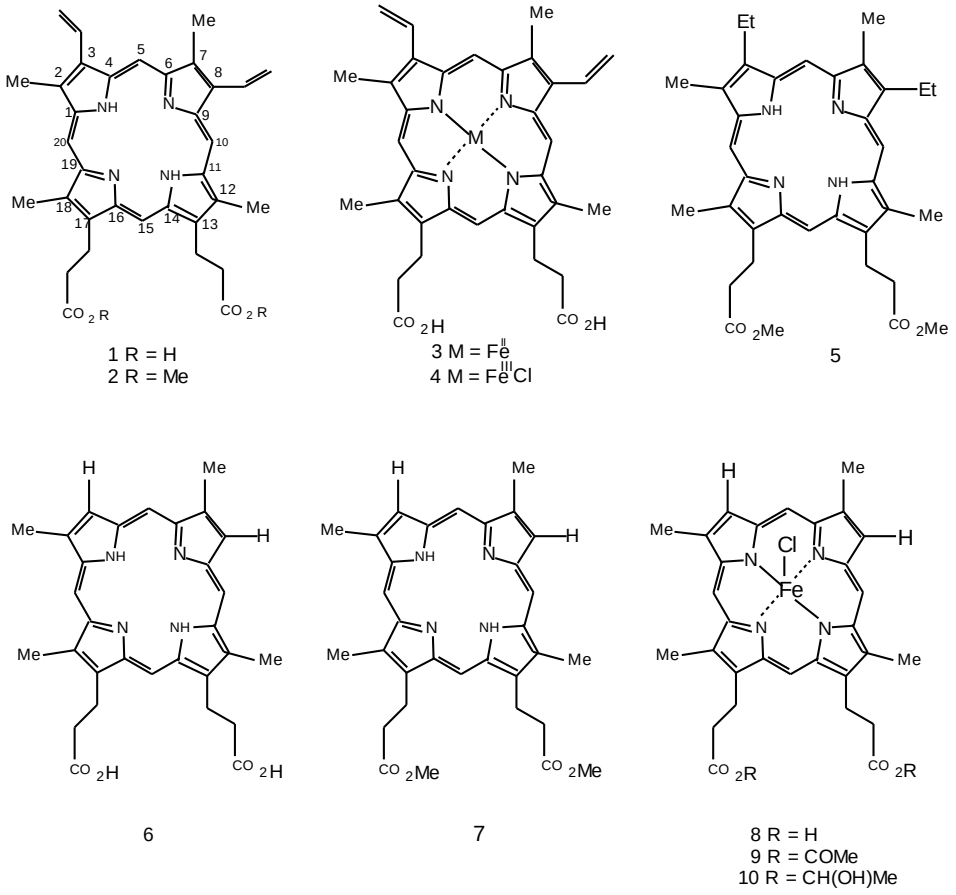


A : Pirol halkaları
B : Piridin halkaları

Geometrik Parametre	H_2 P[a] [12]	H_2 OEP[a] [16]	H_2TPP[a] [14]	H_2 MATBP [17]	H_2 Pc [18]	H_2 Pc [19]	H_2TAP [5]
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	0.2060		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_a (°)	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

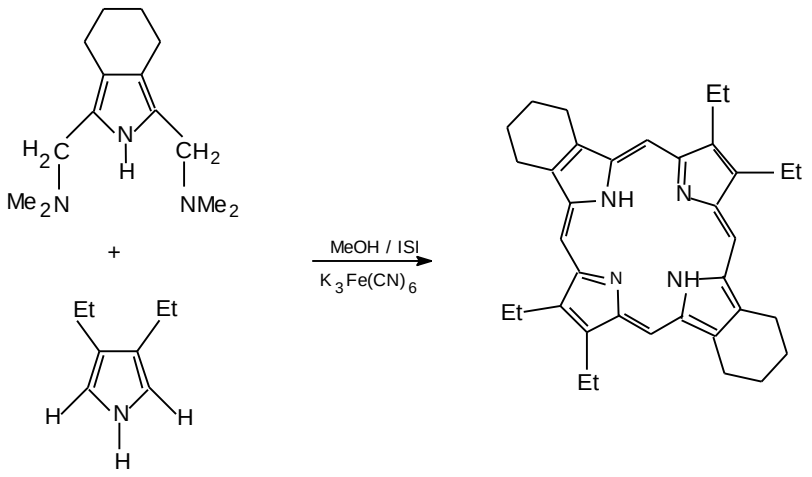
[a] Pirolenin ve pirol halkalarına ait verilerdir.

Porfirinlerin geleneksel sentez yöntemleri, genellikle aldehitlerin pirollerle asit katalizli kondenzasyonlarını içerir [51]. Bir dimetil esteri olan **2** ve doğal porfirin molekülü olarak seçilen protoporfirin IX **1** (Şekil 2.31) pek çok çalışmada kullanılmıştır. Heme **3** (Şekil 2.31), demir(II) (1)'in kompleksidir ve hemoglobin, miyoglobin ve diğer heme protinlerin içinde yer alır. Hemein **4** (Şekil 2.31) demir(III)klorür kökenli olup (büyük miktarda kandan elde edilirler [52] porfirin analoğu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Protoporfirin hemin davranışlıdır, ancak tek başına asidik ortamda metal ayırma işlemi gerçekleştirilemez. Protoporfirini ayırmanın en iyi yolu içinde demirsülfat bulunan hidroklorik asit ile muamele etmektir.



Şekil 2.31 Porfirin analogları

Porfirinler, doğal hemden, monopirollerin tetramerizasyonundan veya dipirolmetan kullanımıyla da sentezlenir. Bu sentez yöntemlerine bir örnek Şekil 2.32'de gösterilmiştir.

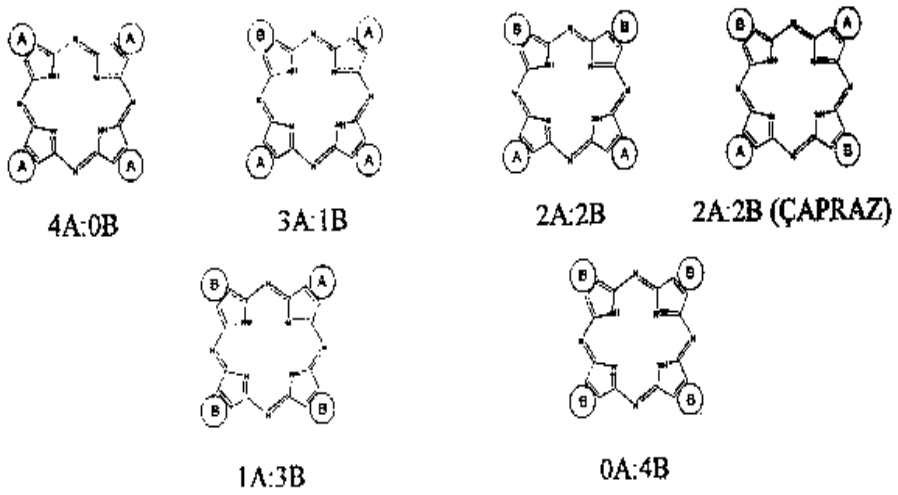


Şekil 2.32 Porfirin sentez yöntemleri

2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tetrapirol türevlerinden porfirin, klorofil ve hemin gibi birçok bijolojik maddenin aktif komponentini oluştururken, ftalosiyaninler hem boyar madde ve pigment olarak hem de teknolojinin pek çok alanında geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Benzer yapıdaki tetrabenzoporfirinler ise, sentezlerinin daha zor ve başlangıç maddelerinin temin edilmesindeki güçlük nedeniyle daha sınırlı ele alınmışlardır. Pek çok özellikleri bakımından ftalosiyaninlere benzeyen porfirazinler 1952 yılından sonra kimyanın araştırma konularından biri olmaya başlamışlardır. Porfirazinler ftalosiyaninlere göre daha kolay şartlarda sentezlenebilmeleri ve pek çok organik solventte kolayca çözünebilmeleri nedeniyle son yıllarda daha yoğun ele alınmışlardır.

Asimetrik bir Pc-Pz hibrit yapısı, iki farklı dinitril türevinin kondenzasyonu ile sentezlenir. Ancak bu istatistiksel karışım yönteminde 6 farklı izomer karışımı elde edilir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 Altı farklı izomer

Burada A ve B farklı dinitril türevlerini ifade etmektedir. İstenilen herhangi bir izomere karşı gelen stokiyometrik oranda reaktanlardan başlanılsa bile bir izomer karışımının elde edilmesi kaçınılmazdır. Reaktanlardan, istenilen 3A:1B yapısındaki asimetrik porfirazinin sentezi için gerekli olan 3:1 oranında değil, ftalonitrilin aşırısı kullanılarak (25:1 oranında) reaksiyon gerçekleştirilir. Böylece izomer sayısı azaltılabileceği gibi, polimer oluşumu da engellenmiş olur.

Asimetrik yapıların sıvı-kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi pek çok alanda ümit verici sonuçlar göstermeleri bu yöndeki çalışmalara olan ilgiyi arttırmıştır.

Bu çalışmanın amacıda çözünür asimetrik porfirazinlerin sentezini gerçekleştirmektir. Bu nedenle önce bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin, ftalonitril ile magnezyumbutanolat varlığındaki reaksiyonundan magnezyum porfirazin sentezlenir. Daha sonra da MgPz' nin CF_3COOH ile oda sıcaklığında karıştırılmasıyla H_2Pz elde edilir. Metalsiz porfirazin, diğer metal türevlerini sentezleyebilmek için başlangıç maddesidir. Bu çalışmada, Mg ve Co asetat tuzları kullanılarak kobalt ve çinko porfirazinler sentezlendiği gibi, yine metalsiz porfirazinin $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ bileşiği ile reaksiyonundan $H_2PzPdCl_2$ bileşiği de sentezlenmiştir. Bu bileşiğin diğer metal komplekslerinden farkı paladyumun merkezdeki oyuğa değil, periferal pozisyondaki S atomlarına bağlanmış olmasıdır.

Elde edilen bileşikler elementel analiz, IR, ^1H NMR, kütle ve UV-görünür bölge spektrofotometresi gibi spektroskopik yöntemlerle incelenecek ve yapıları aydınlatılacaktır.

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Ati-Unicam UV/Vis Spectrometer UV-2
NMR Spektrometresi	: Bruker –spectrospin 250 MHz
Element Analizi	: Carlo-Erba 1106
Kütle Analizi	: VG ZAB Spec.

3.2. Kullanılan Maddeler

Sodyum siyanür, karbonsülfür, kloroform, trifloroasetikasit, isobutanol, metanol, iyot, aseton, ftalonitril, magnezyum, ter-butilmetileter, 2-bromoetanol, dimetilformamid , çinko asetat, kobalt asetat, THF(Tetrahidrofuran), dietileter, etanol, dimetilsülfoksit, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir .

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi: [53-55]

9.8g (0.2 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 60 ml DMF içinde 1 saat karıştırılır. Dıştan buzlu su ile soğutulan bu karışıma 12 ml (15.2 g, 0.2 mol) CS_2 10 dakika içinde damlatılır. Damlatma bittikten sonra buzlu su uzaklaştırılıp, 30 dakika daha oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılır.

Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen madde üzerine 70ml izobutanol ilave edilerek, ürün tamamen çözününceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN' ü uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir.

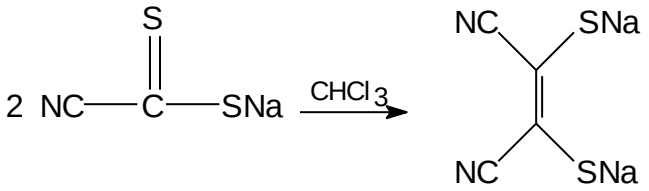
Bir gece soğukta bekletilen ürün iğne halinde kristallenir. Çökelti eterle yıkanır, P_2O_5 üzerinde kurutulur. Elde edilen kristaller üç DMF molekülüde içermektedir. Ürün vakumda sülfat asidi yanında muhafaza edilmelidir (4.1). Verim: 59.62 g (%87).



(4.1)

4.1.2. Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu sentezi: [53-55] 1

59.62 g (0.173 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml kloroformda çözülüp, süzülür. Ele geçen koyu kırmızı-kahverengi çözelti 4-5 gün soğukta bekletilir. Bekletilen ürün süzülür, az miktarda kloroform ve eter ile yıkanır. Ele geçen ürün 70 ml MeOH ile geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra süzülerek çözünmeyen kükürt uzaklaştırılır. Süzüntüdeki metanolün bir kısmı evaporatör de uzaklaştırıldıktan sonra eter ilave edilerek kristallendirilir, 80ºC' de vakumda kurutulur. Oluşan açık sarı kristaller su, metanol ve etanolde çözünür; eter, benzen ve kloroformda ise çözünmez. 300 ºC'de erimeden bozunur (4.2). Verim: 12 g (%74.45). Bileşiğe ait IR spektrumu ektedir (Şekil A.1).



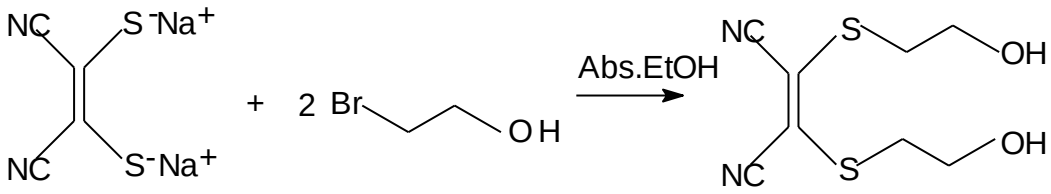
(4.2)

4.1.3. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi: [56] 2

1 g (5.37 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 45 ml etanolde çözülür. Çözünme tamamlandıktan sonra 0,762 ml (10.74 mmol) 2-bromoetanol azot altında çok yavaş bir şekilde reaksiyon ortamına verilir. Reaksiyon oda sıcaklığında üç gün karıştırılır. Üç gün oda sıcaklığında karıştırılan madde süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Geride kalan yağımsı madde t-butilmetileter ile geri soğutucu altında muamele edilerek ürün eter fazına alınır. İşleme eter fazı renksiz oluncaya kadar devam edilir. Riflaks işleminin ardından ürün süzülür ve çözücüsü uzaklaştırılır. Yağımsı ürün kendi haline bırakıldığında katılaşır. Bu yağımsı ürün eterde kristallendirilir. Ürüne ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.1'de görülmektedir. Ürün THF ve etanol'de çözünmektedir (Şekil 4.1). Verim:0.708 g (%57.28), E.N: 63 ºC. Bileşiğe ait IR ve ^{1}H-NMR spektrumları ektedir (Şekil A.2-A.3).

Tablo 4.1 Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	41.7	4.4	12.2
Pratik	41.4	4.5	12.0

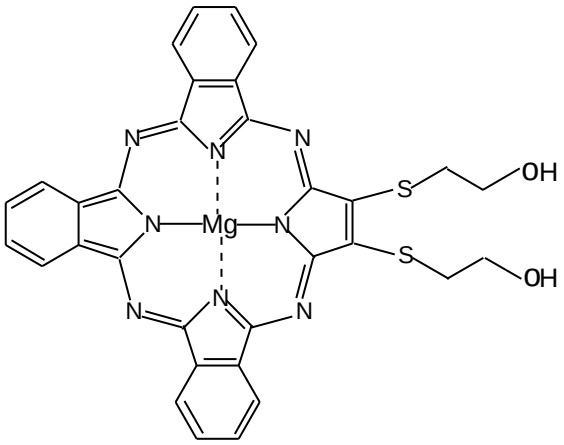


Şekil 4.1 Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi

4.1.4. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatomagnezyum (II) sentezi: MgPz 3

0.959 g (39 mmol) Mg talaşı N_2 altında 70-80 ml n-butanol içerisinde, bir parça iyot kristalide ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılarak çözülür ve $(BuO)_2Mg$ oluşumu sağlanır. Mg talaşı çok güç çözündüğü için bu reaksiyon 24 saat devam ettirilir. Çözünme tamamlandığında önce 0.708 g (3.078 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril daha sonra 9.849 g (76.9 mmol) ftalonitril ilave edilir. Tüm maddeler ilave edildikten kısa bir süre sonra çözeltinin rengi koyu mavi-laciverte döner. 12 saat sonra reaksiyon karışımı sıcakken süzülür. Üstte kalan ürün önce aseton, sonra metanol ile riflaks ettirilerek temizlenir. Ürün THF, DMF, DMSO da çözünür, n-hekzan, metanol ve diklormetanda çözünmez (Şekil 4.2).

Verim: 0.968 g (%45). Bileşiğe ait IR spektrumu ve farklı çözücülerde 10^{-4} molar konsantrasyonda hazırlanan UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.4-A.5).



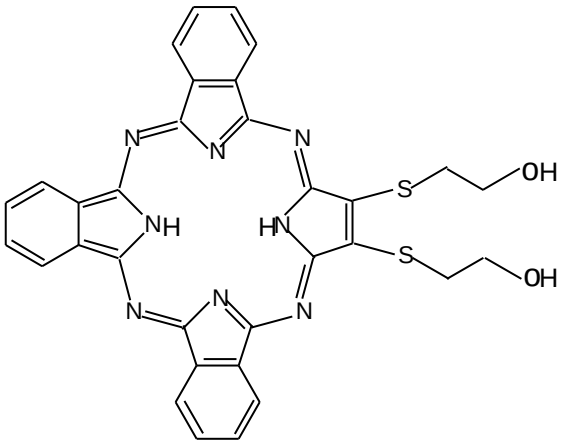
Şekil 4.2 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatomagnezyum(II)

4.1.5. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l]porfirazin sentezi: H_2Pz 4

0.5 g (0.7 mmol) MgPz 6 ml CF_3COOH ile oda sıcaklığında üç saat süreyle karıştırılır. Üç saat sonra karışım damla damla buzlu suya ilave edilerek çöktürülür. %25'lik amonyak çözeltisi ile muamele edilerek nötralleştirilir. Ürün süzülür, su ile yıkanır. Kurutulan metalsiz haldeki ürün THF ile soxhlette ekstrakte edilerek ortamda kalmış az miktarda metalsiz ftalosiyaninden süzülerek ayrılır. THF evaporatörde uçurulur ve katı halde koyu mavi ürün ele geçer. Koyu mavi ürün metanol ve asetonla birkaç kez geri soğutucu altında kaynatılarak temizlenir. Bileşiğe ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Ürün THF, DMSO'da çözünür (Şekil 4.3). Verim: 0.142 g (%20). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge ve Kütle spektrumları ektedir (Şekil A.6-A.8).

Tablo 4.2 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l]porfirazin bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

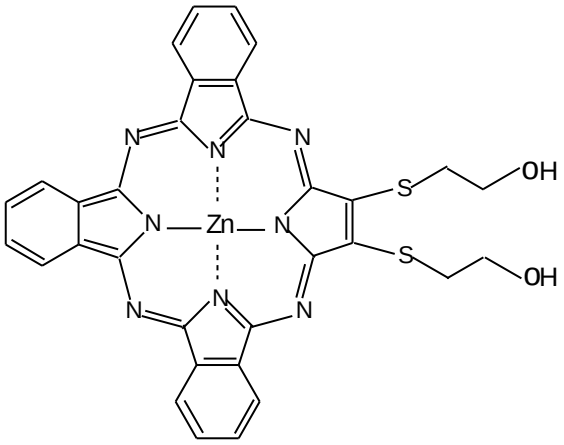
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62.33	3.89	18.18
Pratik	62.05	3.11	18.70



Şekil 4.3 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l]porfirazin

4.1.6. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatoçinko(II) sentezi: ZnPz 5

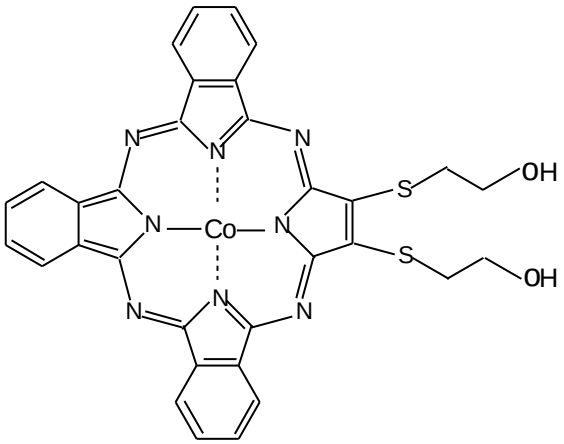
0.549 g (3 mmol) $Zn(OAc)_2$, 25 ml kuru etanolde geri soğutucu altında çözününceye kadar kaynatılır. Çinko tuzları tamamen çözündükten sonra 0.925 g (1.5 mmol) H_2Pz'in 15 ml THF deki çözeltisi, N_2 gazı altında $Zn(CH_3COO)_2$ üzerine ilave edilir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan üründen ve reaksiyona girmemiş $Zn(OAc)_2$ tuzundan ibaret çözelti süzülür. Ham ürün bir miktar sıcak THF ile yıkanarak porfirazinin tamamen süzüntüye geçmesi sağlanır. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün sıcak su ile yıkanarak ortamda kalan $Zn(CH_3COO)_2$ uzaklaştırılır daha sonra metanol ile yıkanarak kurutulur. Ürün THF, DMSO, kloroformda çözünür (Şekil 4.4).Verim: 0.65 g (%15). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.9-A.10).



Şekil 4.4 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatoçinko(II)

4.1.7. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatokobalt(II) sentezi: CoPz 6

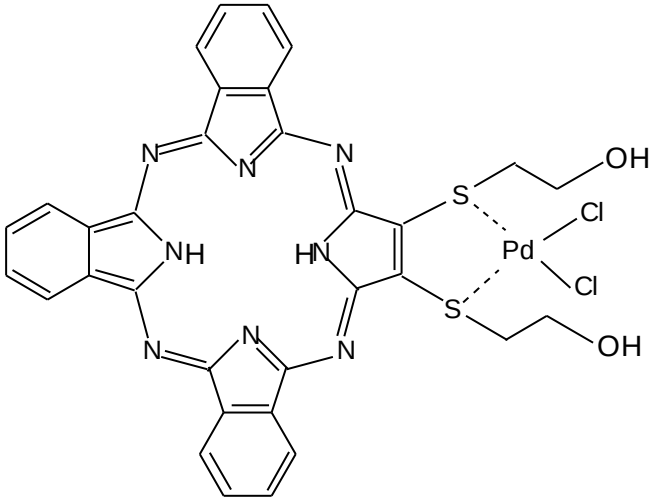
0.121 g (0.48 mmol) $Co(CH_3COO)_2$, 15 ml kuru etanolde geri soğutucu altında çözününceye kadar kaynatılır. Kobalt asetat tamamen çözündükten sonra 0.15 g (0.24 mmol) H_2Pz'nin 10 ml THF'teki çözeltisi N_2 gazı altında ortama ilave edilir. Karışım 18 saat süresince geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürün süzülür ve bir miktar sıcak THF ile yıkanarak porfirazinin tamamen süzüntüye geçmesi sağlanır. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün önce sıcak su ile yıkanarak ortamda kalmış olan kobalt asetat tuzu uzaklaştırılır ardından metanolle yıkanıp kurutulur. Ürün THF ve DMSO'da çözünür (Şekil 4.5). Verim: 0.05 g (%13). Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.11-A.12).



Şekil 4.5 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-tribenzo[b,g,l]porfirazinatokobalt(II)

4.1.8. 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l]porfirazinatopaladyum(II)klorür sentezi: $H_2PzPdCl_2$ 7

0.065 g (0.105 mmol) H_2Pz 15 ml THF içerisinde çözülür. Metalsiz porfirazin tamamen çözündükten sonra 0.04 g $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ tuzu N_2 gazı altında ortama ilave edilir. Paladyum tuzu ilave edildikten sonra bir çökelti oluştuğu gözlenir. Karışım 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra süzülür. Ele geçen çökelti metanolle yıkanıp kurutulur. Ürün THF ve DMSO' da çözünür Şekil (4.6). Verim: 0.02 g (%16). Bileşiğe ait UV spektrumu ektedir (Şekil A.13).

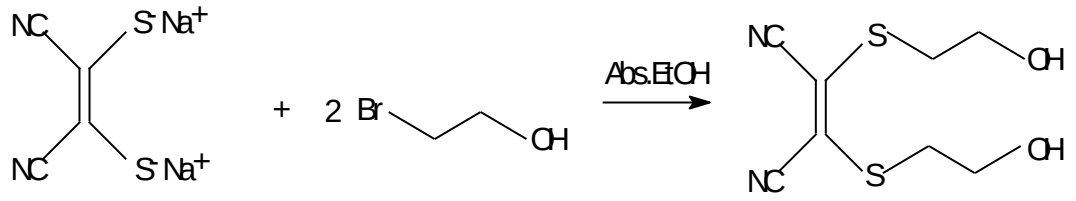


Şekil 4.6 22,23-Di(2-hidroksietiltiyo)-μ-27H,29H-tribenzo[b,g,l]porfirazinatopaladyum(II)klorür

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada asimetrik sübstitüe porfirazin sentezi için başlangıç maddesi olarak ditiyomaleonitril disodyum tuzu [1] ve ftalonitril seçilmiştir. Ditiyomaleonitril disodyum tuzu ilk defa 1955 yılında alkilsiyaniürlerin karbonsülfürle DMF içerisinde iki kademeli reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir [51-55]. Elde edilen bu bileşiğinin cis- yapısında olduğu metillendirme ürünü olan (metilmerkapto)maleonitrilin dipol momenti ölçüldüğünde 4.65 D gibi çok büyük bir değerin elde edilmesinden anlaşılmıştır [55]. Pz sentezinde bu başlangıç maddesinin kullanılmasının nedeni hem kolay sentezlenebilmesi hem de elde edilen porfirazinde elektron verici hacimli S-donör gruplarının periferal konumda yer alması sonucunda ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi olmasıdır. Ayrıca tiolat üzerine farklı grupların kondanse edilmesi ile sübstitüe porfirazin türevlerinin sentezide mümkün olmaktadır.

Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun 2-bromo etanol ile mutlak etanol içerisinde oda sıcaklığında üç gün süren reakiyonu sonucunda 1.2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril elde edilmiştir (Şekil 5.1). Elde edilen açık sarı kristaller alkollerde çözünebilmektedir.



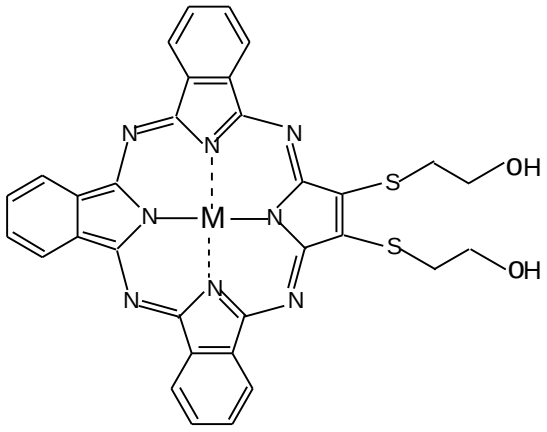
(**1**)

Şekil 5.1 1.2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril

1.2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril **1** bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2210 cm^{-1}'de tek bir pik halinde çıkarken; OH, CH_2 ve C-O

gerilme titreşimleri 3350, 2930-2870 ve 1100 cm^{-1} değerlerinde görülmüştür. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumuda beklenildiği şekilde S-CH_2 (δ=3.35 ppm), O-CH_2 (δ=3.9 ppm) ve O-H (δ=4.7 ppm) kimyasal kaymaları gözlenmiştir.

1.2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril **1** bileşiğinin magnezyum tozu ile n-butanol içerisindeki reaksiyonundan magnezyum porfirazin sentezlenir (Şekil 5.2). Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve çözeltinin rengi kısa sürede koyu mavi laciverte döner. Reaksiyonun tamamlanması için karışım 12 saat kaynama sıcaklığında tutulur.



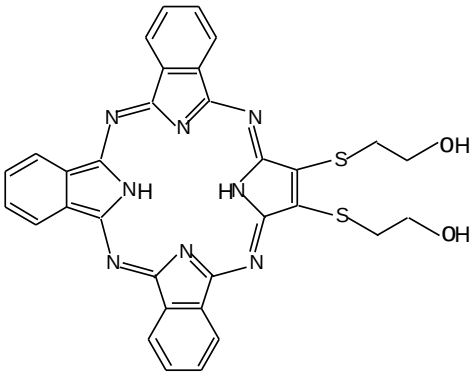
M= Mg (**2**)
Co (**4**)
Zn (**5**)

Şekil 5.2 MgPz (**2**), CoPz (**4**), ZnPz (**5**)

Bu çalışmada asimetrik magnezyum porfirazinin sentezi için iki farklı dinitril türevi seçilmiştir. 1.2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (B) ve ftalonitril (A) magnezyum butanolat varlığında n-butanolde reaksiyonu sonucunda asimetrik magnezyum porfirazin elde edilmiştir. Bu tür yapıların sentezinde her ne kadar reaktanlar, istenilen ürüne tekabül edecek sitokiyometrik oranlarda alınsa da ürün bir izomer karışımını içerir. Bu nedenle A/B oranı 25:1 gibi çok yüksek değerlerde alınarak izomer sayısı azaltılmıştır (25mmol ftalonitril:1mmol bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril). Böylece fazla miktarda istenilen 3A:1B yapısının yanında 4A yapısı elde edilmiş olur. Oranın bu kadar yüksek alınmasıyla polimer oluşumunu da engellenmiştir. Bu yapının metalsize dönüştürülmesinde en büyük avantaj, izomer karışımı içinde yer alan H_2Pc'nin bilinen çözücülerde çözünmeyip ortamdan kolay ayrılmasıdır.

THF, DMSO ve DMF' te çözünen MgPz' nin **2** IR spektrumunda 2210 cm^{-1}'deki karakteristik C≡N gerilme titreşiminin kaybolmasının yanında 2-hidroksietiltiyo ligandına ait O-H (3330 cm^{-1}), CH_2 (2920-2810 cm^{-1}) ve C-O (1060 cm^{-1})gerilme titreşimleri yer almaktadır.

Metalsiz porfirazin elde edebilmek için en yaygın uygulanan yöntem magnezyum türevinin uygun bir asitle muamele edilmesidir. Asit olarak trifloroasetik asit yada sülfat asidi kullanılabilir. Burada trifloroasetik asit tercih edimiştir. Porfirazin çekirdeğindeki Mg^{2+} iyonunun iki tane hidrojen iyonu ile yer değiştirmesiyle porfirazinin metalsiz türevine geçilir. Metalli porfirazinlerden metalsiz porfirazinlere geçerken molekülün simetrisi azalır. MgPz'nin 3 saat oda sıcaklığında CF_3COOH ile muamele dilmesi sonucunda metalsiz porfirazin **3** (H_2Pz) elde edilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 H_2Pz (**3**)

H_2Pz **3** bileşiğinin IR spektrumunda bir önceki aşamaya yakın değerlerdeki OH (3300 cm^{-1}), CH_2 (2920-2810 cm^{-1}) ve C-O (1060 cm^{-1}) değerlerine ek olarak porfirazin çekirdeği içindeki N-H gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 3260 cm^{-1}'deki şiddetli absorpsiyon ortaya çıkmıştır.

H_2Pz'nin **3** kütle spektrumunda M^- piki 615 de görülmektedir. Bu değer hesaplanan 616 değeri ile uyumludur ve elementel analiz sonuçlarıda beklenilen 3:1 asimetrik porfirazin yapısını desteklemektedir.

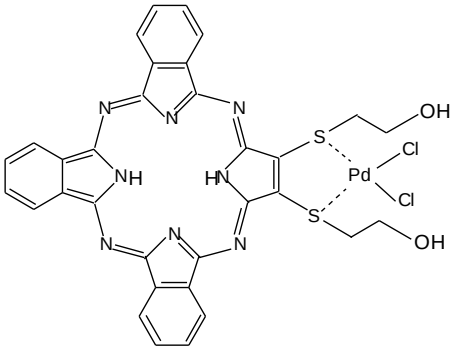
M herhangi bir iki değerlikli metali göstermek üzere MPz şeklinde gösterilen metallo porfirazinlerin hazırlanmasında metalsiz porfirazin çıkış maddesidir. Metalsiz porfirazinin uygun bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda protonlar metal iyonu ile yer değiştirmektedir. Böylece molekülün simetriside artar. Bu yöntemle kobalt porfirazin ve çinko porfirazin (Şekil 5.2) hazırlanmıştır. CoPz **4** H_2Pz'nin etanol varlığında kobalt asetat ile kaynatılması ile elde edilmiştir. Yine aynı yöntem

kullanılarak ZnPz **5** sentezlenmiştir. Bu iki bileşiğin IR spektrumları benzerlik göstermektedir ve 3260 cm^{-1}'de gözlenen çekirdekteki serbest NH protonlarına ait gerilme titreşimleri kaybolmuştur.

H_2Pz, MgPz, CoPz ve ZnPz bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde porfirazin yapıları için karakteristik bölge olan B ve Q bandları gözlenir. Metalsiz porfirazinler de Q bandı ikiye yarılırken metalli porfirazinler de ise bu band tek pik olarak gözlenir.

H_2Pz'nin THF içinde alınan UV spektrumunda B bandı 345 nm'de Q bandı da 654, 690 nm'de ortaya çıkmaktadır. MgPz, CoPz ve ZnPz'de ise B bandları 345, 326, 346 nm'lerde, Q banları ise 668, 656 ve 666 nm'ler de gözlenmiştir.

Metalsiz porfirazinin **3** bis-benzonitrilpaladyum(II)klorür bileşiği ile reaksiyonu sonucunda dört koordinasyonlu kare düzlemsel bir paladyum kompleksi (Şekil 5.4) elde edilir. Bu kompleks periferal pozisyondaki tiyoeter gruplarının benzonitril grupları ile reaksiyonundan sentezlenir. Elde edilen bileşik **6** beş üyeli bir şelat halkası içerir. H_2Pz'nin $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ ile 15 ml THF içerisinde sıcakta 12 saat ısıtılmasıyla reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında ortamda istenilen ürünün kısa sürede oluştuğu gözlenir. Metalsiz porfirazinden paladyum kompleksine geçildiğinde maddenin renginin mordan koyu laciverte döndüğü ve çözünürlüğünde de yine H_2Pz' ye kıyasla bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bileşiğin **6** THF içerisinde alınan UV' sin de Q bandına ait iki pikin spektrumda hemen hemen metalsiz porfirazine ait iki pik ile aynı yerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ancak gerek B bandı gerekse Q bandı bölgesinde piklerin şiddetinde metalsiz porfirazine göre belirgin bir azalmanın olduğu görülmüştür. $PdCl_2$' ün periferal pozisyonlardaki tiyoeter gruplarına bağlanmasının çözünürlüğü etkilediği tespit edilmiştir. Bu bileşiğin **6** alınan IR spektrumunun H_2Pz'nin spektrumu ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 5.4 $H_2PzPdCl_2$ (**6**)

Sonuç olarak bu çalışmada porfirazin çekirdeğine periferal pozisyonda hidroksietil grupları bağlanarak asimetrik sübstitüe porfirazinler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu asimetrik MgPz'nin önce metalsiz daha sonrada çinko ve kobalt türevlerine geçilmiştir. Ayrıca metalsiz porfirazinden, periferal pozisyonda beş koordinasyonlu bir şelat halkası içeren paladyum komplekside sentezlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1989. *Phthalociyanines Properties and Application*, **1**, VCH, Weinheim.

[2] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1993. *Phthalociyanines Properties and Application*, **2**, VCH, Weinheim.

[3] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1993. *Phthalociyanines Properties and Application*, **3**, VCH, Weinheim.

[4] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1996. *Phthalociyanines Properties and Application*, **4**, VCH, Weinheim.

[5] **Berezin, B.D.,** 1978. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalociyanines*, Newyork.

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

[7] **Brown, P.M., Speciers, J.B. and Walley, M.J.,** 1957. *J.Chem. Soc.*, 2882.

[8] **Shushkevich, I.K., Kopranenkov, V.N., Dvornikov, S.S. and Solov'ev, K.N.,** 1987.*J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, **46**, 368.

[9] **Kontratenko, V.N., Movchun, V.N., Kopranenkov, V.N., Luk'yanets, E.A. and Yagupol'shii, L.N.,** 1992. *Russ. J. Org. Chem. (Eng. Transl.)*, **28**, 1723.

[10] **Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E., and Luk'yanets, E.A.,** 1982. *Chem. Heterocycl.Comp. (Eng. Transl.)*, 1269.

[11] **Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E., and Luk'yanets, E.A.,** 1979. Phthalociyanines and related compounds XVI. Synthesis and electronic absorption spectra of amino, alkoxy and alkylthio ubstitued porphyrazines, *J. Gen. Chem., USSR (Eng. Transl.)*, **49**, 1233.

[12] **Bugaley, M.E., France, H., Linsted, R.P. and Whalley, M.J.,** 1995. Coloring matters of the tetraazaporphyrine series, *J. Chem. Soc.*, 3521.

[13] **Fitzgerald, J., Taylor, W. and Owen, H.,** 1991. *Synthesis*, 686.

[14] **Ficken, C.E. and Linstead, R.P.,** 1952. *J. Chem. Soc.*, 4846.

[15] **Kopranenkov, V.N. and Rumyantseva, G.I.,** 1975. Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) porphyrazine and its metallic derivatives, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, **45**, 1521.

[16] **Cook, A.S., Williams, D.B.G., White, A.J.P., Williams, D.L., Lange, S.J., Barrett, A.G.M. and Hoffman, B.M.,** 1997. *Chem. Int. Ed.Engl.*, **36**, 670.

[17] **Goldberg, D.P., Michel, S.L.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barret, A.G.M. and Hoffman, B.M.,** 1998. *Inorg. Chem.*, **37**, 2100.

[18] **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.

[19] **Kopranenkov, V.N., Luk'yanets, E.A.,** 1995. Porphyrazines, syhthesis, properties, applications, *Izv. Akad. Nauk. Ser.Khim.*, **12**, 2320-2336.

[20] **Ficken, C.E. and Linstead, R.P.,** 1955. *J. Chem. Soc.*, 3525.

[21] **Elvidge, J.A. and Linstead, R.P.,** 1995**.** Heterocyclic imines and amines(III) succinimidine, *J. Chem. Soc.*, 3536.

[22] **Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., Hanack, M.,** 1998. *Chem. Rev.*, **98**, 563.

[23] **Smirnov, V.I., V'Yugin, A.I. and 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.

[24] **Berezin, B.D.,** 1973. Mechanism of formation of complexes of macrocyclic ligands, *Teor. Eksp. Khim.*, **9**, 500-506.

[25] **Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., Metel'Kova, S.S. and Berezin, B.D.,** 1986. Kinetics of the reaction of tetraazaporphin with manganese(2+), copper(2+), zinc and cadmium acedates in ethanol, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol.*, **29**, 19-23.

[26] **Braun, A. And Tcherniac, J.,** 1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*,**40**, 2709-2714.

[27] **McKeown, N., B.,** 1998. Phthalociyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press.*

[28] **Rosenthal,** 1991. Phthalociyaninesas photodynamic sensitizers, *Photochem. Photobiol.*, **53**, (6), 853-879.

[29] **Subbotin, N.B., Tomilova, L. G., Kostromina, N. A., Luk'Yanets, E. A.,** 1986. *Zhurnal Obshchei Khimii.*, **56**, (2), 397-400.

[30] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. And Bekaroğlu, Ö.,** 1996. Review: Phthalociyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 557-577.

[31] **Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T.,** 1996. *J. Org. Chem.*, **61**, 8591.

[32] **Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. And Mckeown, N. B.,** 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalociyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 29, 1854-1856.

[33] **George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S., Barger, W. R.,** 1998. *J. Porphyrins Phthalociyanines*, **2**, 1.

[34] **Leznoff, C. C., Snirskaya, P., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P., Lever, A.B.P.,** 1991. *J. Org. Chem.*, **56**, 82.

[35] **Hirth, A., Sobbi, A.K., Wöhrle, D.,** 1997. *J. Porphyrins Phthalociyanines,* **1**, 275.

[36] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T.,** 1990. *J. Am. Chem. Soc.,* **112**, 9640.

[37] [37a] **Kietaibl, H.,** 1974. *Monatsh. Chem.*, **105**, 405-418.

[37b] **Hanack, M., Rauschnabel, J.,** 1995. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1629-1632.

[37c] **Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M., Ueda, Y., Fujiwara, T., Isa, K.,** 1996. *Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2559-2563.

[37d] **Engel, M.K., Yao, J., Maki, H., Takeuchi, H., Yonehara, H., Pac, C.,** 1997. *Rep. Kawamura Inst. Chem. Res.*, **9**, 53-65.

[37e] **Stork, J.R., Potucek, R.J., Durfee, W.S., Noll, B.C.,** 1999. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8055-8058.

[37f] **Potz, R., Göldner, M., Hückstadt, H., Cornelissen, U., Tutaβ, A., Homborg, H.Z.,** 2000. *Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 588-596.

[38] **Meller, A., Ossko, A.,** 1972. *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.

[39] [39a] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A., Torres, T.,** 1996. *Synthesis*, 1139-1151.

[39b] **Nohr, R.S., MacDonald, J.G.,** (Kimberly-Clark Worldwide, Inc.,USA) PCT Int. Appl. WO 0.071, 621,2000. 2001. *Chem. Abstr.*, **134**, 18557.

[40] [40a] **Hanack, M., Geyer, M.,** 1994. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2253-2254.

[40b] **Claessens, C.G., Torres, T.,** 2000. *Eur. J. Org. Chem.*, 1603-1607.

[41] [41a] **Claessens, C.G., Torres, T.,** 2000. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6361-6365.

[41b] **Kobayashi, N.,** 2001. *Coord. Chem. Rev.*, 219-221, 99-123.

[42] **Young, J.G., Onyebuagu, W.,** 1990. *J. Org. Chem.*, **55**, 2155.

[43] **Dabak, S., Bekaroğlu, Ö.,** 1997. *New. J. Chem.*, **21**, 267.

[44] **Oliver, S.W., Smith, T.D.,** 1987. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1579.

[45] **Nolan, K.J.M., Hu, M., Leznoff, C.C.,** 1997. *Synlett*, 593.

[46] **Webb, L.E., and Fleischer, E.B.,** CrystalStructure of the Porphine. 1965. *J. Chem. Phys.*, 3100-3111.

[47] **Chen, B. and Tulinsky, A.,** Redetermination of the Structure of Porphine. 1972. *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.

[48] **Hamor, M.J., Hamor, T.A. and Hoard, J.L.,** The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. 1964. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938-1942.

[49] **Silvers, S.J. and Tulinsky, A.,** The Crystal and Molecular Structure of Triclinic Tetraphenylporphyrin. 1967. *J. Am. Chem. Soc.*, 3331-3337.

[50] **Lauher, J.W. and Ibers, J.A.,** Structure of Octaethylporphyrin Comparison with Other Free Base Porphyrins. 1973. *J. Am. Chem. Soc.*, 5148-5152.

[51] **Berezin, B.D.,** 1981. *Coordination Compouns of Porphyrins and Phthalociyanines.* Wiley Chichester.

[52] **Fischer, H.,** 1955. *Org. Synth.*, **3**, 442.

[53] **Bahr, G. And Schleitzer, G.,** 1967. Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensoure, *Chem. Ber.*, **10**, 8-26.

[54] **Davison, A. and 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.

[55] **Simmons, H.E., Blomstrom, D.C. and Vest, R.D.,** 1962. Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile, *J. Am. Chem. Soc.,* **84**, 4756-4771.

[56] **Akkuş, H. and Gül, A.,** 2001, *Transition Met. Chem.*, **26**, 689.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Gümüşhane' de doğdu. 1994 yılında Ümraniye Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü' ne girip, 1999 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Bir yıl hazırlık okuduktan sonra yine aynı bölümde yüksek lisans çalışmasına başladı. Şubat 2001 tarihinden itibaren İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.