T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA HACİMLİ SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

MERYEM AKGÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. SABİHA MANAV YALÇIN

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA HACİMLİ SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

MERYEM AKGÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. SABİHA MANAV YALÇIN

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA HACİMLİ SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

Meryem AKGÜL tarafından hazırlanan tez çalışması 04.03.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım esnasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkanı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN'a;

Çalışmalarıma yakın ilgi gösterip destek olan ve önerileriyle yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e ;

Laboratuvarda yapılan çalışmalarda yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen Arş. Gör. Fatma Aytan Kılıçarslan'a;

Hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, her an yanımda olan ve manevi değerini her zaman hissettiren canım annem Bakiye AKGÜL'e;

Ayrıca benden desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mart, 2013

Meryem AKGÜL

İÇİNDEKİLER

SAYFA

KISALTMA LİSTESİ VI

ŞEKİL LİSTESİ VII

ÖZET IX

ABSTRACT X

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Bulgular 4

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ 5

2.1 Tetrapirol Makrosiklik Halkalar 5
2.2 Porfirinler 8
2.3 Ftalosiyaninler 9
2.4 Porfirazinler 10

2.4.1 Porfirazlerin Tarihçesi 17

2.4.2 Porfirazlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi 18

2.4.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası 20

2.4.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özelliği 21

2.4.5 Porfirazinlerin Çözünürlüğü 23

2.4.6 Porfirazinlerin Kullanım Alanları 23

2.4.6.1 Lazer Işınlarında 24
2.4.6.2 Fotodinamik Tedavide 24
2.4.6.3 Optik Veri Depolamada 28
2.4.6.4 Nano Teknolojide 32

2.4.7 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri 33

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR……..39
3.1 Kullanılan Maddeler…….39
3.2 Kullanılan Cihazlar……...39
3.3 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi……..40
3.3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi.....….40
3.3.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun sentezi.....40
3.3.3 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril sentezi……..……...41
3.3.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis(1,4-ditiyo-2- sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]magnezyum(II)(MgPz)sentezi 41
3.3.5 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis(1,4-ditiyo-2- sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]hidrojen(II)(H_2Pz)sentezi.....42
3.3.6 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis(1,4-ditiyo-2- sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]kobalt(II)(CoPz)sentezi.....44
3.3.7 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis(1,4-ditiyo-2- sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]bakır(II)(CuPz)sentezi 45
3.3.8 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis(1,4-ditiyo-2- sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]nikel(II)(NiPz)sentezi 46

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER.....47
KAYNAKLAR 60
ÖZGEÇMİŞ 64

KISALTMA LİSTESİ

CoPz	Kobalt porfirazin
CuPz	Bakır porfirazin
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleikasit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H_2Pz	Metalsiz porfirazin
H_2Pc	Metalsiz ftalosiyanin
HOMO	Yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
LUMO	Düşük enerjili boş moleküler orbital
MS	Kütle Spektroskopisi
M	Metal atomu
MPz	Metalli porfirazin
MgPz	Magnezyum porfirazin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NLO	Nonlineer optik
NiPz	Nikel porfirazin
Pc	Ftalosiyanin
PDT	Fotodinamik terapi
THF	Tetrahidrofuran
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Ftalosiyanin, porfirin ve porfirazin yapıları 1
Şekil 2.1 M-tetraazaporfirin,M-porfirin,M-ftalosiyanin,M-naftalosiyanin,M antrasiyanin yapıları 6
Şekil 2.2 Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanin molekülleri.. 7
Şekil 2.3 Klorofil yapısı 8
Şekil 2.4 Hemoglobin yapısı 8
Şekil 2.5 İzoindolin grubu 9
Şekil 2.6 Porfirazin ve türevleri 11
Şekil 2.7 Porfirazin analogları 12
Şekil 2.8 Sübstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi 13
Şekil 2.9 Sübstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması 13
Şekil 2.10 Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi 14
Şekil 2.11 Metalli ve metalsiz porfirazinlerin numaralandırılması 15
Şekil 2.12 Simetrik ve asimetrik porfirazinler 17
Şekil 2.13 Gouterman'ın dört-orbital modeli 19
Şekil 2.14 $[H_2(_{2,3}Py)_4PA]$ bileşiği 21
Şekil 2.15 $[H_2(_{2,3}Py)_4PA]$ ve $[Zn(_{2,3}Py)_4PA]$ bileşiklerinin sulu H_2SO_4 çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları 22
Şekil 2.16 Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği 23
Şekil 2.17 Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin 25
Şekil 2.18 CH_2Cl_2içindeki $M[Pz(A_2B_2)]$'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)2, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo) 25
Şekil 2.19 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin 26
Şekil 2.20 Fotodinamik terapi 27
Şekil 2.21 Tümörlerin tedavisi için biomedikal olarak kullanılan gdpz ve tümörlü hücreler 28
Şekil 2.22 Fotokromik olay 29
Şekil 2.23 Tetraepidoksiporfirazinin absopsiyon spektrumu 30
Şekil 2.24 μ-{(3,4-pridil)porfirazin}-tetrakis(bidpridin(kloro)rutenyum(II) 30
Şekil 2.25 TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları 31
Şekil 2.26 Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları 33
Şekil 2.27 Periferal konumlar ve tuzlar 34
Şekil 2.28 Metal porfirazin eldesi 34
Şekil 2.29 Porfirazinlerin sentezi 35
Şekil 2.30 Porfirazinlerin sentezi 37
Şekil 2.31 Metalsiz porfirazin sentezi 36
Şekil 2.32 Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma 38
Şekil 3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi 40
Şekil 3.2 Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu sentezi 41

Şekil 3.3 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklo hepten maleonitril sentezi 41
Şekil 3.4 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato magnezyum(II) (MgPz) ...42
Şekil 3.5 Şekil 3.4Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato magnezyum (MgPz) den Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato hidrojen (H_2Pz) sentezi……43
Şekil 3.6 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato hidrojen (H_2Pz).....43
Şekil 3.7 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato kobalt (II) (CoPz) 44
Şekil 3.8 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato bakır (II)(CuPz) 45
Şekil 3.9 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato nikel (II)(NiPz).....46
Şekil 4.1 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril bileşiğinin UV spektroskopisi 48
Şekil 4.2 MgPz bileşiğinin UV spektroskopisi 49
Şekil 4.3 MgPz bileşiğinin IR spektroskopisi 49
Şekil 4.4 MgPz bileşiğinin NMR spektroskopisi 50
Şekil 4.5 MgPz bileşiğinin kütle spektroskopisi 51
Şekil 4.6 H_2Pz bileşiğinin IR spektroskopisi ……..52
Şekil 4.7 MgPz ve H_2Pz bileşiklerinin IR spektrumları karşılaştırılması……..52
Şekil 4.8 H_2Pz bileşiğinin UV spektroskopisi.....54
Şekil 4.9 H_2Pz bileşiğinin NMR spektroskopisi ……..54
Şekil 4.10 H_2Pz bileşiğinin kütle spektroskopisi……55
Şekil 4.11 CoPz bileşiğinin UV spektroskopisi ……56
Şekil 4.12 CuPz bileşiğinin UV spektroskopisi ……..56
Şekil 4.13 NiPz bileşiğinin UV spektroskopisi ……57
Şekil 4.14 MgPz bileşiğinin DSC-TGA analizi……..58
Şekil 4.15 H_2Pz bileşiğinin DSC-TGA analizi……...58

ÖZET

PERİFERAL KONUMLARDA HACİMLİ SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN PORFİRAZİNLER

Meryem AKGÜL

Kimya Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN

Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirol türevleri olarak adlandırılırlar. Porfirinler ve ftalosiyaninler oldukça iyi çalışılmalarına rağmen, porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edilmelerinden bu yana daha az çalışılmışlardır.

Teraazaporfirinler porfirinlerden farklı olarak, mezo-azot atomu makrohalkanın elektronik karakterini değiştirir. Porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin elektronik karakterleri ve geniş π sistemleri periferal metal koordinasyonu ile birleştirilmesi, yeni spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikli komplekslerin hazırlanmasına izin verir.

Bu yapıların elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boya gibi pek çok alanda uygulaması vardır. Porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel yapı ve elektron delokalizasiyonu nedeniyle, kimyacılar ve spektroskopistler için çalışma konusu olmuştur.

Porfirin, ftalosiyanin ve porfirazinler merkezi kavitelerinin içerisinde çok çeşitli metal iyonlarını koordine edebilirler.

Bu çalışmanın amacı, Mg metaliyle birlikte 1,4-ditiyo-2-sikloheptil grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi hazırlandıktan sonra trifloroasetikasitle önce metalsiz porfirazin (hidrojen porfirazin) ve ardından farklı metallerin tuzu sayesinde bu metallerin türevinin elde edilmesidir.

Anahtar Kelimeler: porfirazin, tetraazaporfirin, porfirin, ftalosiyanin

ABSTRACT

PORPHYRAZINES WITH BULKY SUBSTITUENTS ON THE PERIPHERAL POSITION

Meryem AKGÜL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN

Tetrapyrrolitic macrocyclic ring systems are porphyrins, tetraazaporphyrins, phythalocyanines and porphyrazines. Although porphyrins and phthalocyanines have been well studied, porphyrazines have received considerably less attention since their first synthesis almost fifty years ago.

In contrast to porphyrins, *meso*-substitution of nitrogen it tetraazaporphyrins modulates the electronic character of the macrocycle. Combining the electronic character and extended π system of phthalocyanines and porphyrazine: with peripheral metal coordination permits the preparation of a wide variety of multimetallic complexes with novel structural, spectroscopic, magnetic, and electronic properties.

These compounds have been used electrophotography, optical data, photodynamic therapy of tumors, liquid crystals, pigments and dyes. Porphyrazines have been of considerable interest to spectroscopist and theoriticians for their high symmetrical, planar structure and electron delocalisation.

Porphyrins, phthalocyanines, and porphyrazines coordinate an extensiverange of metal ions within their central cavities.

In the present work our aim has been prepared to different peripheral porphyrazines which include 1,4-dithion-2-cycloheptyl groups. Peripherally-functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties.

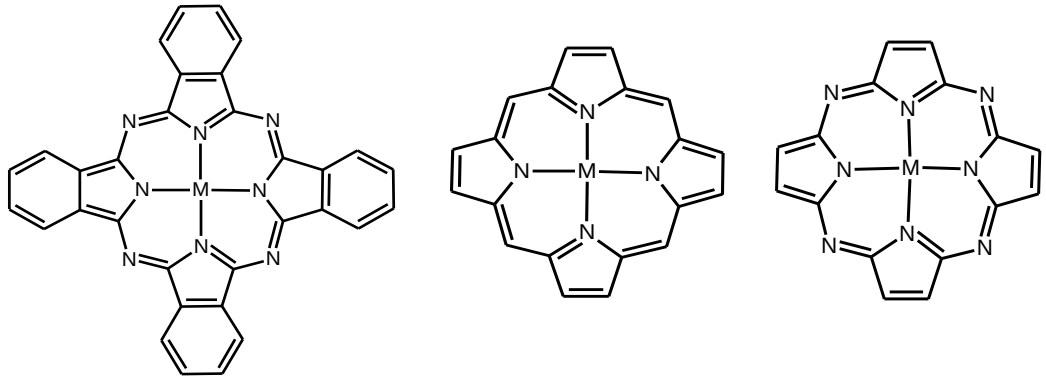
Keywords: porphyrazine, tetraazaporphyrin, porphyrin, phthalocyanine

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirol türevleri olarak gruplandırılabilirler. Bu grubun üyelerinden olan porfirinler ve ftalosiyaninler boyar madde, pigment ve ileri teknoloji malzemesi olarak araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Porfirinler biyolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bunun yanında kataliz, zengin koordinasyon kimyası ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak kullanılması yanında enerji dönüşümü, optik veri toplanması, elektrofotografi, sıvı kristal, lazer teknolojisi ve tümörlerin fotodinamik terapisi gibi bir çok alanda uygulaması bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerin özellikleri sübstitüentlerin yapısına ve çeşidine göre değişiklik gösterir (Kobayashi, 2001; McKeown, 1999; Luk`yanets, 1992; Poon vd., 2001). Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel ve elektron delokalizasiyonu nedeniyle, porfirin ve ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için çalışma konusu olmuştur.



Ftalosiyanin Porfirin Porfirazin

Şekil 1.1 Ftalosiyanin, porfirin ve porfirazin yapıları

Porfirinler ve bazı analogları, görünür ışığı kimyasal enerjiye çeviren klorofildeki ilginç doğal sensörlerdir. Son yıllarda bu konularda ftalosiyanin üzerinde yapılan çalışmalar, kanser tedavisinde fotodinamik terapi amacıyla kullanılmasında önem arz etmektedir. Fotokimyasal olarak, suda çözünmüş metaloftalosiyaninler aktif uygulama alanları bulmuştur. Pozitif yüklü ftalosiyaninler kanserin foto dinamik terapisinde, fotosensör özelliği ile genelde kullanılan hematoporfirinlerden daha yüksek fotodinamik aktivite gösterirler (Rosenthal, 1991).

Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin benzer yapısal özelliklerine rağmen, porfirazinler ftalosiyaninlere göre daha az çalışılmış yapılardır. Periferal konumda sübstitüe porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikler gösterme potansiyeline sahiptir. Merkezdeki geçiş metali, moleküler özelliklerin kontrol edilmesinde ve geliştirilmesinde yapıya yeni işlevler kazandırır.

Metaloporfirazinlerin ftalosiyanin ve naftalosiyanin türevleriyle karşılaştırılabilir optik sınırlayıcı etki gösterdiği ispat edilmiştir (Van Nostrum ve Nolte, 1996, Pullen vd., 1999, Khelevina vd., 2000). Hoffman ve grubu oktakis(alkiltiyo) porfirazin türevlerini sentezleyerek, katı hal etkileşimlerinde S verici atomlarının önemli bir rol oynadığını tespit etmiş ve elde edilen çok sayıdaki türevlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ftalosiyaninlerle karşılaştırmışlardır (Schramm ve Hoffman, 1980).

Tetrapirol türevlerinin merkezinde yer alabilen metal iyonu sayısının 70'e ulaşması yanında, porfirazin türevleri genelde periferal konumlarındaki farklı sübstitüentlerle (alkil-, aril-, eter-, sülfanil-, amino-, kuaternize amino-grupları, vb.) değişik özellikler kazanır (McKeown, 1998, Stuzhin vd., 1998, Anderson vd., 1999). Bu sübstitüentler ürüne farklı solvent ortamlarında çözünürlük, alkali veya geçiş metal iyonuyla etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler getirir.

Porfirazinler merkez konjuge C_8N_8 halkası ve dört pirol grubu içermektedir. Porfirazinler ve porfirinler arasında benzer bir kimyasal yapı vardır. Merkez halkada, porfirinlerde dört metin grubu olmasına karşılık porfirazinlerde dört meso-nitrojen atomunun varlığı tek farklılıklarıdır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porfirin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazin molekülü bir çok metal ile kompleks oluşturabilmektedir.

Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarda haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar.

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu reaksiyona sokup % 92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). 1970 yılından sonra Luk`yanets grubu çok sayıda çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır.

Porfirazin çekirdeğine periferal konumlarda bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyaninlere göre daha kolay hazırlanabilmekte ve daha kararlı halde kalabilmektedir. Periferal pozisyonlarda sübstitüe gruplar bulunan porfirazinler ilginç optik, manyetik ve elektronik özellikler sergileme potansiyaline sahiptir. Aynı zamanda periferal konumlarda sübstitüent içerenler, ana molekül yapısına kıyasla daha iyi çözünürlük göstermektedir.

Porfirazin sentezinde öncelikle bir dinitril bileşiği elde edilip, bunun magnezyum alkolat içinde siklotetramerize olması beklenir. Bu başlangıç maddelerinin kolay, verimi yüksek, alkolat şartlarına dayanabilen ve kolay türevlendirilebilir olması gerekir. Maleonitril türevleri porfirazin sentezlerinde en çok kullanılan başlangıç maddeleridir (Kobayashi, 2000). Bu doymamış 1,2-dinitril türevlerine farklı grupların ilavesiyle elde edilen çıkış bileşikleri ile porfirazinlerin periferal konumlarda değişik fonksiyonlar kazanması sağlanabilir. Porfirazinlere kıyasla ftalosiyaninlerin sentezindeki en büyük avantaj başlangıç maddesinin sentezindeki kolaylıktır. Örneğin ftalonitrilin türevlendirilmesi maleonitrile göre daha kolaydır (Ricciardi vd., 1996). Maleonitril türevlerinin elde edilmesi için sentetik metotların geliştirilmesine rağmen, (örn. alkinlerin alkil ve/veya aril sübstitüe doymamış 1,2-dinitrillere dönüştürülmesi (Fitzgerald vd., 1992), arilmetil siyanürlerin I_2 ile dimerizasyonu (Anderson vd., 1999), gibi ürünler genellikle cis ve trans izomerlerinin bir karışımı olmaktadır ve cis izomerin karışımdan izole edilmesi zordur.

Porfirazin çalışmalarındaki artışın sebebi, Schramm ve Hoffman (1980) tarafından sentezlenen ditiyomaleonitrilin disodyum tuzundan dialkiltiyomaleonitrilin elde edilmesidir.

Çözünürlüğe ilave olarak periferal konumdaki elektron donor tiyoeter gruplarının bulunması görünür bölge spektrumda makro halkadaki elektron yoğunluğunu ftalosiyaninlerle kıyaslanacak ölçüde arttırır.

Son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan soft S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlarsak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilecek çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Periferal fonksiyonel gruplar içeren porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikler gösterecek özelliklere sahiptirler. İç küredeki geçiş elementi iyonu moleküler özellikleri tetikleyecek, değiştirecek ve aynı zamanda kontrol edecek yeni yollar sunmaktadır (Akkuş vd., 2001).

Bu çalışmanın amacı, Mg metaliyle birlikte 1,4-ditiyo-2-sikloheptil grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi hazırlandıktan sonra trifloroasetikasitle önce metalsiz porfirazin (hidrojen porfirazin) ve ardından farklı metallerin tuzu sayesinde bu metallerin türevinin elde edilmesidir.

1.3 Bulgular

Porfirazinlerin makrohalkaları oldukça işlevsel makro moleküllerin oluşturulmasını sağlar. Bu tür makrohalkalı bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Çalışmamızda sentezlenen 1,4-ditiyo-2-sikloheptil grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi ve bazı komplekslerinin ilk defa sentezlenmiş olmaları nedeniyle çeşitli kullanım alanlarına sahip olacağını düşünmekteyiz.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

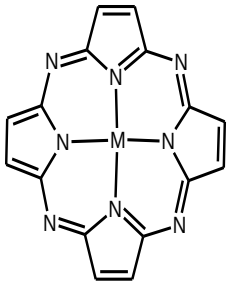
2.1 Tetrapirol Makrosiklik Halkalar

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapirol türevleri, pratik ve teorik olarak yoğun bir şekilde incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 16 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört pirol biriminin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir. Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin, dört tane benzo yapısının pirol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanin denir. Porfirinik makrosiklikler, çeşitli sentezlenebilme metotları, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgiye sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri moleküle çok önemli inceleme alanları doğurmuştur.

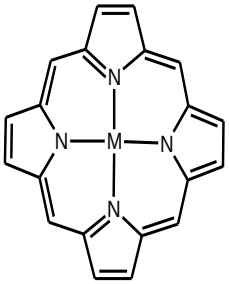
Makrosiklik halkalı bileşikler birçok kimyasal mekanizmalarda rol alan en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Porfirazin sınıfındaki moleküller genellikle tetraazaporfirazin (TAP) ve analogları olan ftalosiyanin (Pc), naftalosiyanin (Nc) ve antrasiyanin (Ac) moleküllerini de içermektedir (Şekil 2.1).

Tap, Pc, Nc ve Ac molekülleri arasındaki kimyasal yapı farklılıkları, molekülleri bir araya getiren benzen sayısı ya da bu benzen grubuna bağlanan her bir pirol grubunun sayısı (sırasıyla 0, 1, 2 ve 3) olarak ifade edilebilir.

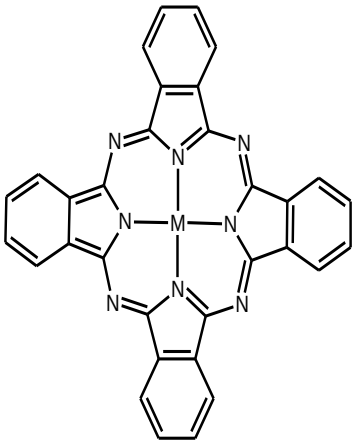
Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirol türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır (Gündüz, 1994). Porfirinler ve porfirin türevleri olan porfirazinler ve ftalosiyaninler de makrosiklik yapılı bileşiklerdir.



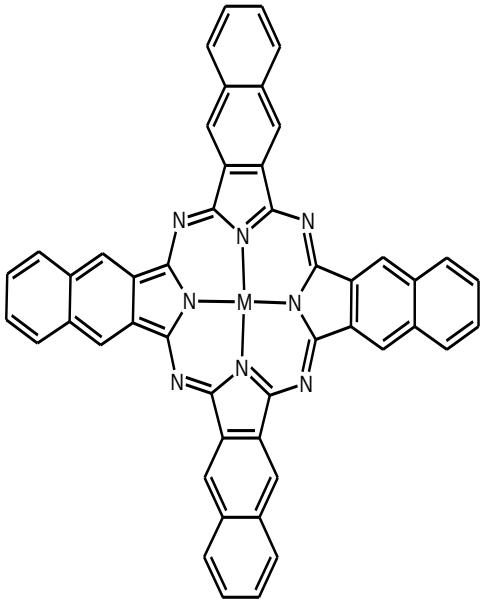
M-tetraazaporfirin (MTAP)



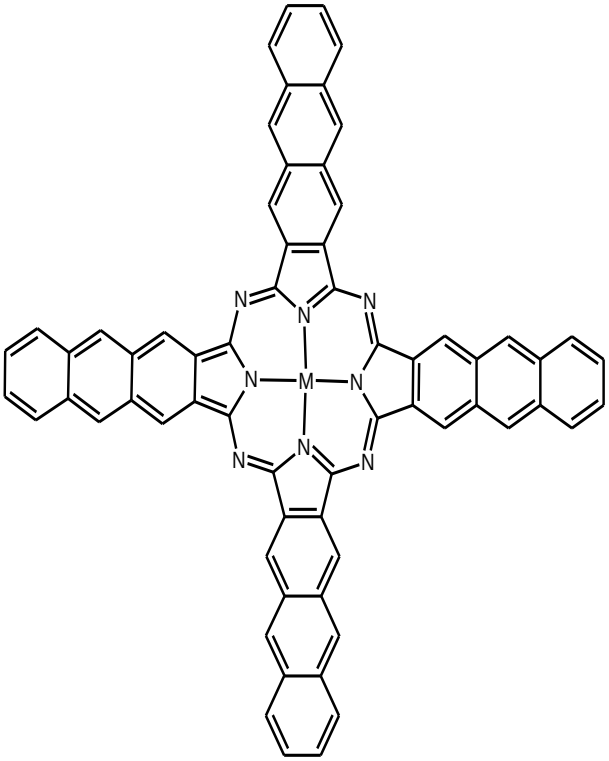
M-porfirin



M-ftalosiyanin (MPc)



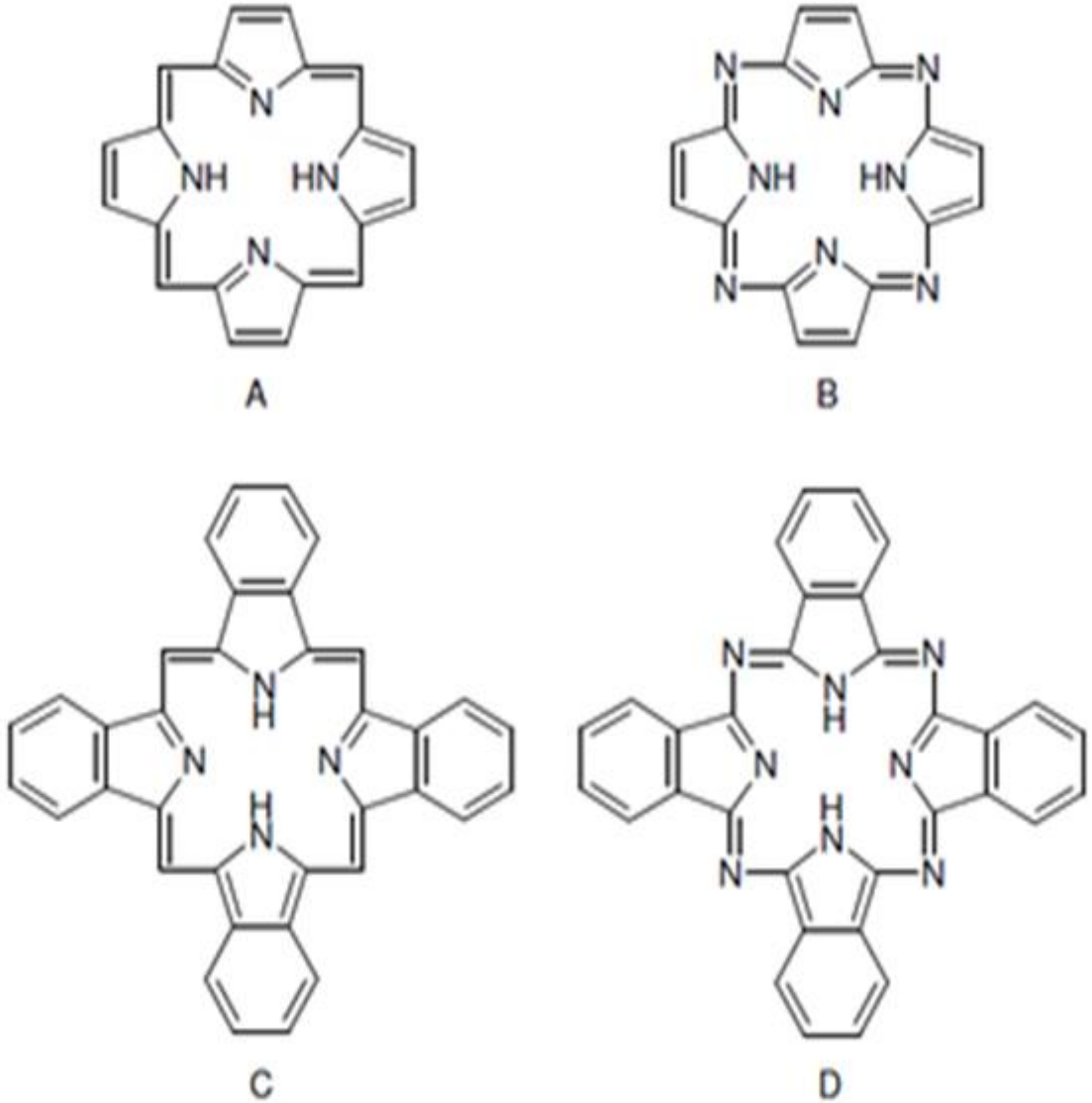
M-Naftalosiyanin (MNc)



M-antrasiyanin (MAc)

Şekil 2.1 M-tetraazaporfirin, M-porfirin,M-ftalosiyanin, M-naftalosiyanin, M antrasiyanin yapıları

Kararlı yapılar olan tetrapirol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge π-elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Porfirinler büyük çoğunlukla biyokimyasal olaylarda yer alır. Ftalosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Porfirazinler (Tetraazaporfirinler) sentezlenmesinin ve izolasyonun kolay olmasının yanında porfirin ve ftalosiyaninlerin birçok temel özelliklerini de taşımaktadır. Bu bakımdan porfirinlere ve ftalosiyaninlere alternatif olarak görülmektedirler (Moser ve Thomas, 1983).

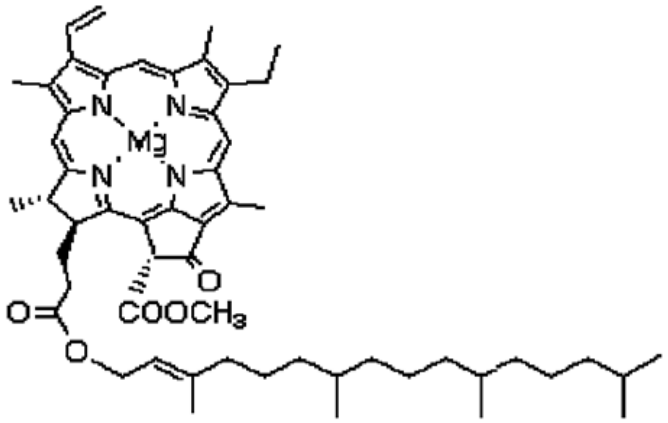


Şekil 2.2 A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirazin D) Ftalosiyanin

2.2 Porfirinler

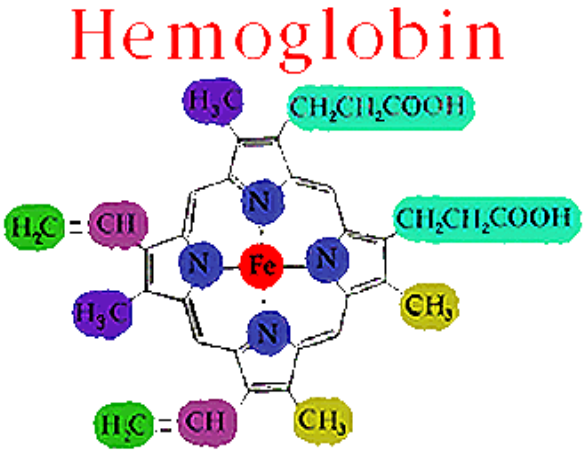
Dört pirol halkasının metilen köprüleri ile bağlanmasıyla oluşmuş halkalı bileşikler porfirinler olarak adlandırılır. Porfirinler metallerin bir çoğu ile kompleks oluşturabilir.

Canlı doğasında bir çok mekanizmada önemli görevleri bulunan metaloporfirinlerin en önemlileri, fotosentezde görev alan klorofil, oksijen taşınmasında birebir etkili olan hemoglobin-myoglobin ve elektron taşınmasında görev alan sitokromlardır. Örneğin, hemoglobindeki demirli porfirin olan hem, bitkilerde fotosentez olayında yer alan ve içinde demir yerine magnezyum olan klorofil (Şekil 2.2) bunlardan bazılarıdır.



Şekil 2.3 Klorofil

Porfirinlerin canlı hayatındaki önemi, biyoorganik açıdan incelenmesine önemli bir basamak oluşturmuştur. Porfirinler genellikle aldehitlerin pirollerle asit katalizli kondenzasyonu sonucu elde edilirler.



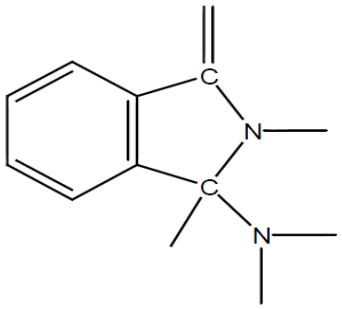
Şekil 2.4 Hemoglobin yapısı

2.3 Ftalosiyaninler

Bu yüzyılın başında sentezlenen ftalosiyaninler mavi ve yeşil boyalar olarak bilinmektedir. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyaninler, 1987 yılında 45000 ton olarak üretilmişlerdir ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemlerde), plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve de giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır.

Tetrapirol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir ve bu açıdan ftalosiyaninler teknik uygulama alanlarına girmiştir. Atık sulardaki merkaptan ve fenol bileşiklerinin oksidasyonu, petrolde kükürt giderme ve benzinin oktan sayısını artırma gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca fotokatalitik etki ile suyun O ve H 'ye ayrıştırılması, CO 'in metanol ve diğer bazı organik bileşiklere indirgenmesi gibi temiz enerji elde edilmesinde en kritik noktalarda ftalosiyaninler kullanılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Ftalosiyanin bir çok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır. Porfirin ve porfirazinden farklı olarak dört benzo ünitesi içermektedir**.** Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılır. Porfirin halkası gibi ftalosiyanin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik özellik göstermektedir.



Şekil 2.5 İzoindolin grubu

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin büyük bir kısmı vakumda 900 °C den önce bozunmaz.

Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Ftalosiyaninleri

süblimleştirmek kolay olduğundan ürünü saf olarak elde etmek kolaydır. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedir.

Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu madde ve türevleri üzerinde çalışmaya itmiştir.

Periferal konumlara çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla farklı özelliklere sahip ftalosiyaninler hazırlanabilmektedir. Ftalosiyaninlerin yüzlerce faklı uygulama alanı vardır.

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninlerin en büyük dezavantajı, onların organik çözücülerde veya suda düşük çözünürlükleridir. Düşük çözünürlükleri birçok alanda zorluklara neden olur ve bu nedenle çözünebilen türlerin sentezi önemli bir görevdir. Ftalosiyaninlerin apolar çözücülerdeki çözünürlüğü crown eter, alkil alkoksi ve alkiltiyo gibi hacimli grupların bağlanması veya elektron çekici (F, Cl, Br etc), azot ve oksijen gibi elektron verici grupların bağlanması ile geliştirilebilir.

Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları vardır. Bunlardan başka tıpda, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilgi çekici yapmaktadır.

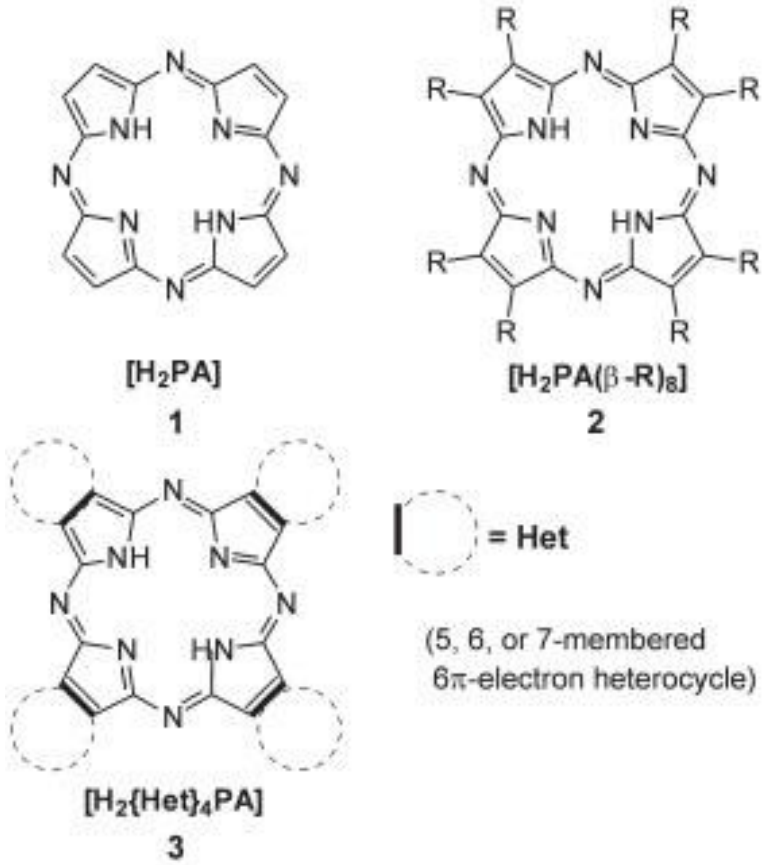
2.4 Porfirazinler

Ftalosiyanin bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinler (tetraazaporfirinler) olarak bilinmektedir. Bunlarda benzen halkasının yokluğu nedeniyle yalnızca periferal konumlar bulunur. Ftalosiyaninlerde olduğu gibi dinitril bileşikleri kullanılmaktadır. Kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir.

Porfirazinler ve türevleri tetrapirol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995). Porfirazinler zengin koordinasyon kimyaları,

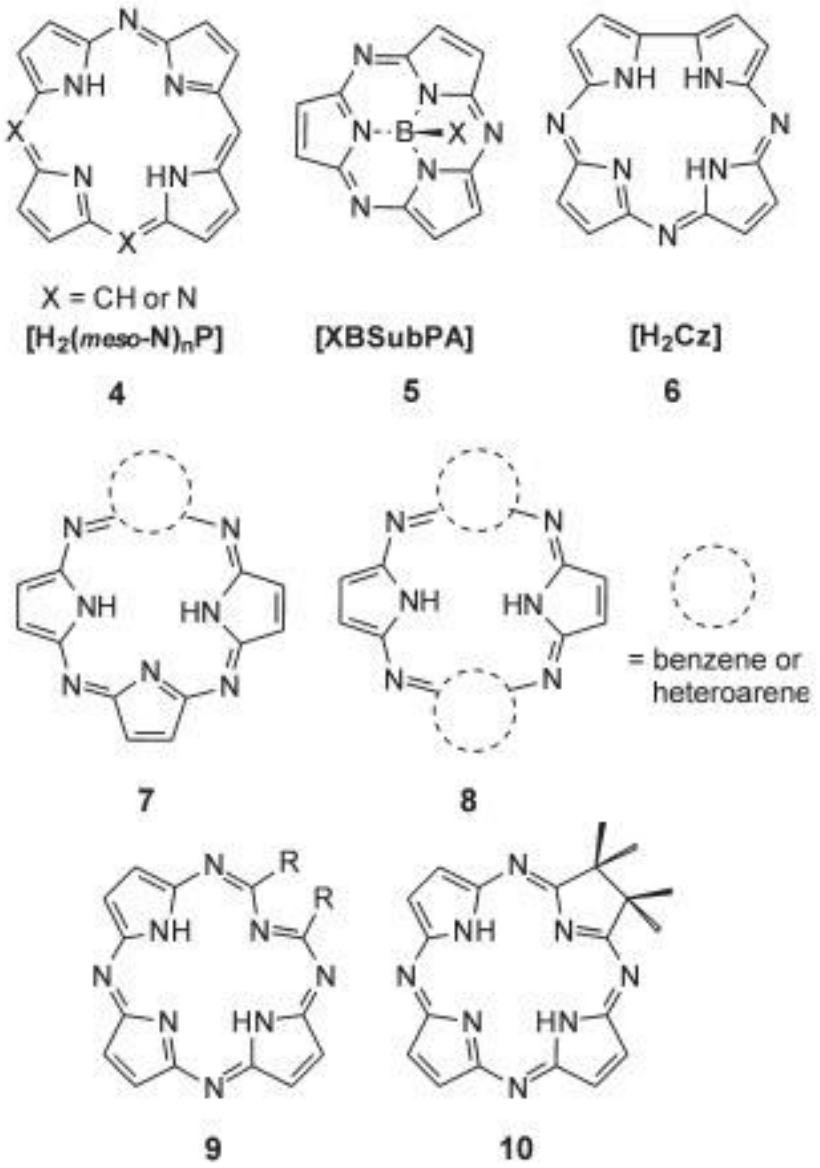
mükemmel kimyasal, termal ve fotokimyasal stabilitelerinin yanında teknolojik uygulama alanlarıyla da dikkatleri çekmektedir.

Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gereklidir. Porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Porfirazinler, ftalosiyaninler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazinler üzerinde çalışmalar artmıştır (Kopranenkov ve Luk'yanets,1995; Nemunkin, Kostramina, ve Volkov, 1995; Stuzhin, Hamdush ve Ziener, 1995; Eichhorn, Rutlon, Wöhrle ve Stumpe, 1996; Nostrum ve Nolte, 1996a; Fitzgerald, Yap, Rheingold, Brewer, May ve Brewer, 1996)



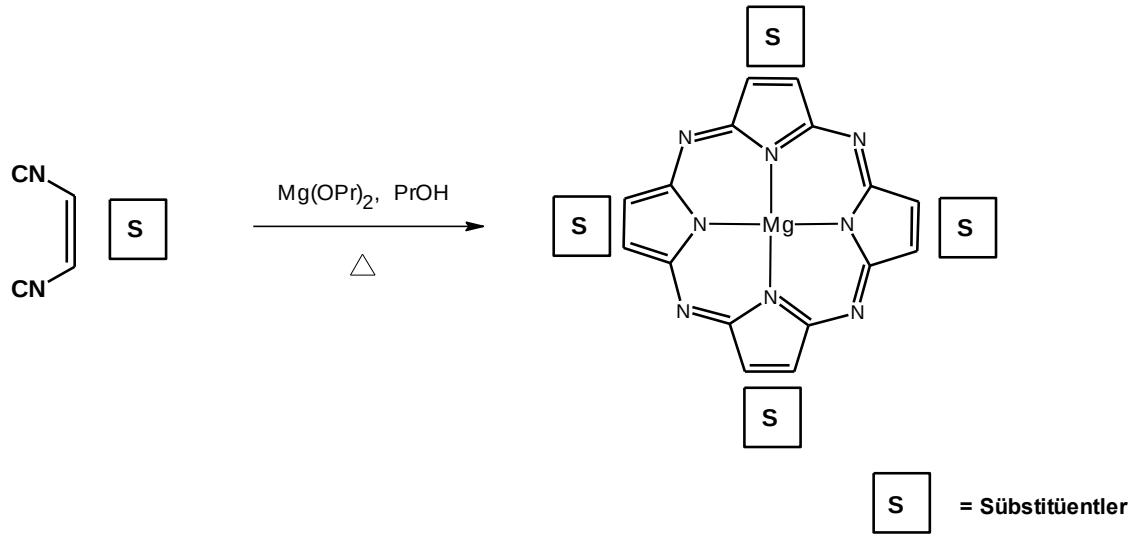
Şekil 2.6 Porfirazin ve türevleri

Porfirazin kısa tanımıyla meso-tetraaza sübstitüe porfirin iskeletinden oluşan, aromatik ve tetrapirolik makrohalkalardır. Bu tanım içerisine porfirazinin kendisi (H_2Pz), β -süstitüe ve β, β-halkalı türevleri girer (Şekil 2.6). Bunlar aza-metin köprüleriyle bağlanmış makrosiklik yapıların 5- veya 6- üyeli alt-siklik üniteler veya pirol-tipinde yapılardır (Şekil 2.7) (Kadish vd., 2003; Kudrevich vd., 1996).



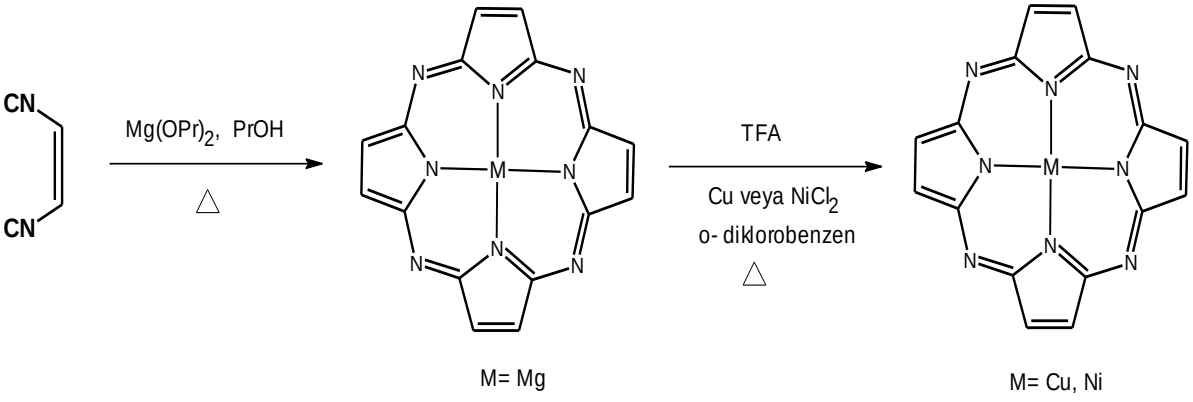
Şekil 2.7 Porfirazin analogları

Porfirazinler sübstitüe yapılarına göre sınıflandırılabilir: tetraalkil(metil, tert-bütil veya daha uzun alkil grupları), tetraalkoksi veya fenoksi, tetraalkik(veya fenil)tiyo, tetraalikil –amino, tetrafenil veya bunların siyano, nitro veya karboksi türevleri, oktaalkil(metil, etil, siklik veya hacimli alkil), oktaalkiltiyo, octaariltiyo, oktaalkilamino, oktaalkoksi, oktafenil ve karışık sübstitüe türevleri (Kobayashi vd., 2000). Bunların yanında, sübsitüe grubu bulunmayan porfirazinler, tetrakloro veya oktakloro gruplu porfirazinlerde vardır. Fakat çözünürlükleri düşük olduğu için fazla çalışılmamışlardır.



Şekil 2.8 Sübstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi

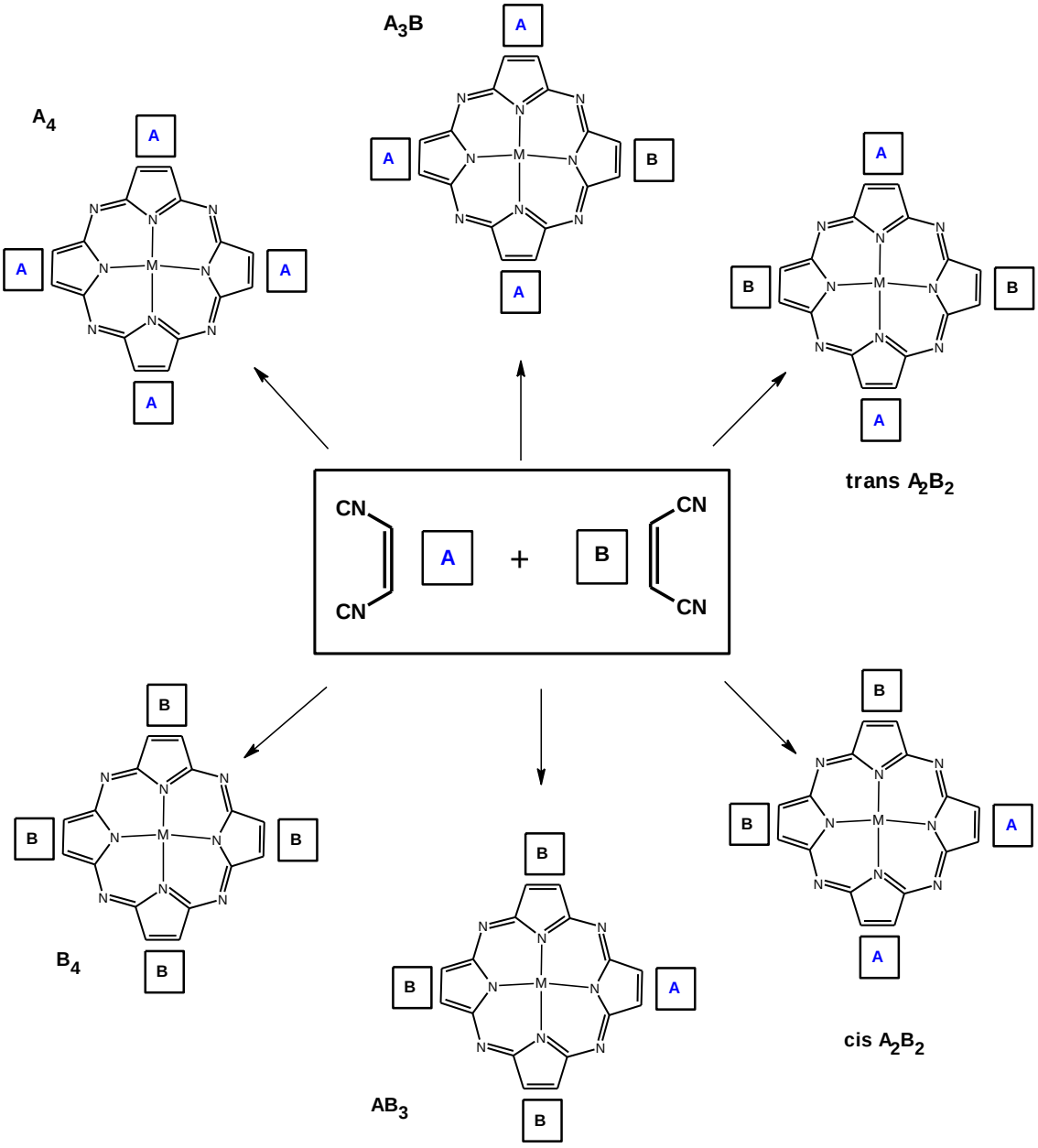
Porfirazinler ilk kez yapısal olarak R.P. Linstead tarafından karakterize edilmiştir. Porfirazinler, maleonitril türevlerinin template siklizasyonu ile porfirinlerden tamamen farklı sentezlenir. Özellikle, makrosiklik yapıya periferal konumlarda S, N, O gibi heteroatom içeren porfirazinlerin sentezi ile zenginleştirilmiştir (Schramm ve Hoffman, 1980). Porfirinlerin periferal konumlarına heteroatom bağlanması zordur (Velasquez vd., 1990; Guo vd., 1996). Porfirazinlerde dinitrilin siklizasyonu ile sübstitüe olmamış porfirazinlerin (Şekil 2.9) ve sübstitüe olmuş simetrik yapıların sentezi (Şekil 2.8) yapılabilir. Bu tepkimelerde template olarak kullanılan metal butoksit veya propoksit olarak Mg^{2+} dır.



Şekil 2.9 Sübstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması

Sübtitüe olmuş iki farklı dinitrilin doğrudan siklizasyonu ile asimetrik yapıların sentezlenmesi ve saflaştırılması kolaylıkla yapılır. H_2Pz konjuge sistemde iç halka çevresinde 18 π elektronu içerdiğinden (8 çifte bağ, içteki azot atomlarındaki 2p-elektronu) aromatik molekül gibi düşünülebilir. Porfirazin söylemlerinde iki farklı

isimlendirme mümkündür. Örneğin, Bakır(II)okta-etil porfirazin; Cu[Pz(Et)$_8$] olarak yazılabilir. Porfirazinler M[Pz(A_nB_{4-n})] genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirol periferal sübstitüentleri göstermektedir. AB_3 ve B_3A asimetrik porfirazinleri simgeler. A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir. Asimetrik porfirazin (Şekil 2.10) sentezlerinde;



Şekil 2.10 Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi

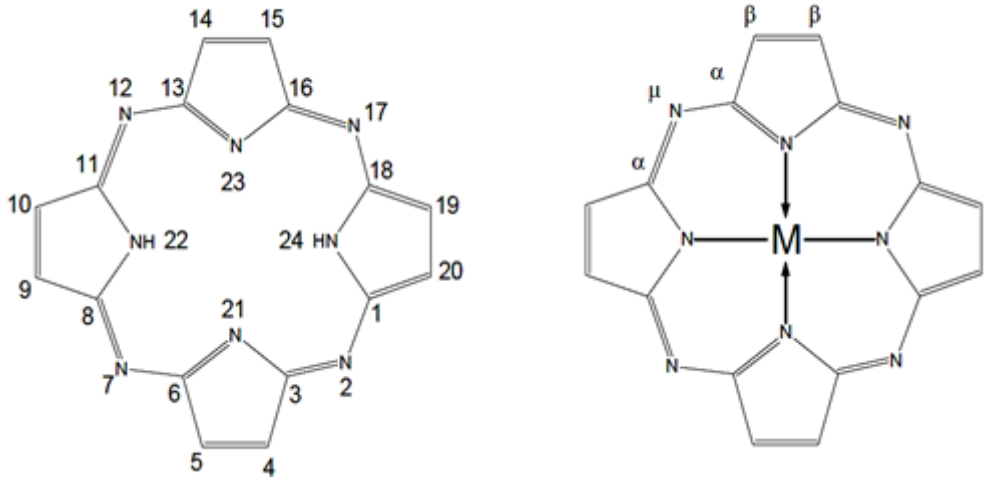
i) Dinitrillerden birinin baskın olmasıyla tepkime gerçekleşir, yani ana ürün A_4 veya A_3B olabilir (Kılıçarslan F. vd., 2009).

ii) Ürünlerin kromatografik ayrılmasına yardım için farklı polaritedeki dinitrillerin kullanılması gerekir.

iii) Spesifik olarak trans-A_2B_2 porfirazinlerin sentezi için ve cis- türevlerinin veya A_3B ve B_4 porfirazinlerinin oluşumunu azaltmak için hacimli B gruplarının kullanımı gerekir (Michel vd., 2003; Sibert vd., 1996; Sakellariu vd., 2002).

Porfirazinlerin makrohalkaları oldukça işlevsel makro moleküllerin oluşturulmasını sağlar. Bu tür makrohalkalı bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Nazlı, 2007). Metalsiz porfirazin (H_2Pz), porfirin ve ftalosiyanin arasında önemli özellikler taşımaktadır. Molekülün yerleşik sistemi karşılıklı olarak simetriktir ve iç kromoforunun 18 elektronu vardır.

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



Şekil 2.11 Metalli ve metalsiz porfirazinlerin numaralandırılması

Porfirazinler M[Pz(AnB_4-n)] genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirol periferal sübstitüentleri göstermektedir. Asimetrik porfirazinleri AB_3 ve B_3A simgelerken A_2B_2 trans ve cis- izomerler olabilir (Şekil 2.12). H_2Pz molekülü 18 π-elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir.

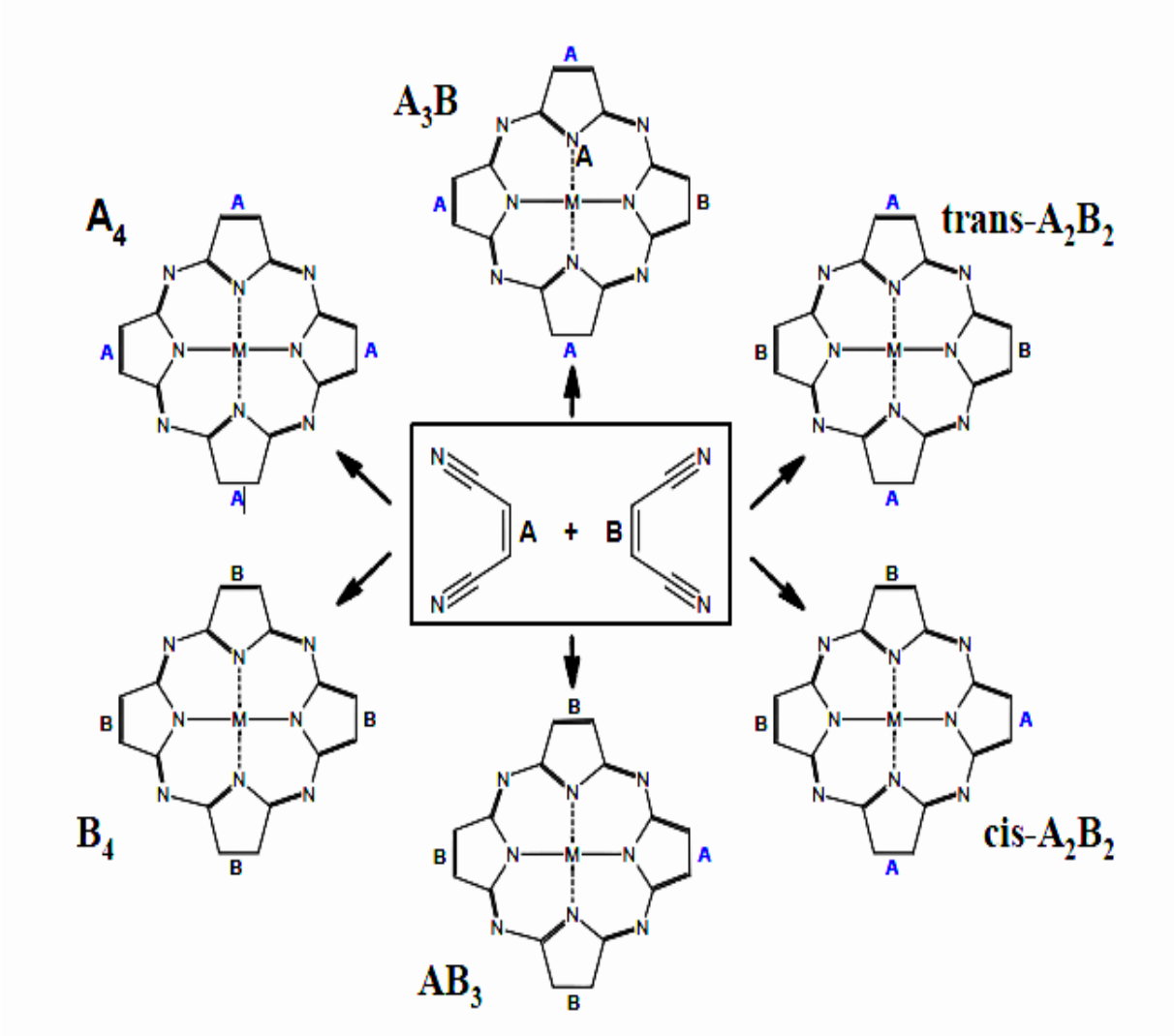
Pz halkasındaki dört tane μ-azotu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Bu nedenle Pz halkası amfoter özelliğine sahiptir.

Çekirdek olarak porfirazinlere benzeyen porfirinler hemoglobin, miyoglobin, sitokrom ve klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluştururlar. Bu moleküller doğada bulundukları organizmalarda yaşamsal önemi olan fotosentez, hücrelerin oksijenle beslenmesi ve elektron transferi gibi olaylarda rol aldıkları için porfirazinler ayrı bir ilgiye sahip olmuştur. Genel olarak porfirazinler fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte kullanılmaktadırlar.

Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir (De Diesbach,Von der Weid, 1927).

Porfirazinlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz porfirazinlerin IR spektrumları arasındaki fark, porfirazinlerin iç kısmındaki 3280 cm^{-1}'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Günümüzde dünyanın pek çok yerinde porfirazinler üzerinde araştırmalar yapılıp sentez yolları bulunmakta ve sentezlenen bu porfirazinlerin pratikte kullanım alanları araştırılmaktadır.



Şekil 2.12 Simetrik ve asimetrik porfirazinler

2.4.1 Porfirazlerin Tarihçesi

Porfirazinler ilk defa 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275 °C de on dakika süren bir reaksiyonla %92 verimle Mg-porfirazin elde etmiştir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk' yanet grubu birçok porfirazin elde etmeyi başarmıştır (Kalkan, 2002).

Porfirazin kimyasının babası olarak bilinen Reginald P. Linstead (1902–1966) in yaptığı dinitrillerin makrosiklizasyonu olarak bilinen sentez yöntemi verimi yüksek bir yöntemdir (Linstead, 1953). Aynı zamanda, H. Fischer ve F. Endermann tetraimidoaetiyoporfirin olarak isimlendirilen metil ve etil porfirazin türevlerini tanımlamışlardır (Fischer ve Enderman, 1937). 1952 yılında, Linstead; sübstitüe olmamış porfirazinleri sentezlemek için magnezyum butoksiti template ederek daha genel ve yeni bir yaklaşım rapor etmiştir. Bu rapor bugün de kullanılan porfirazinleri

sentezlemek için genel bir metottur. Linstead tarafından hazırlanan bu bileşiklerin çözünürlükleri sınırlıdır. 1980 yılında, Schramm ve Hoffman heteroatom olarak S içeren sübtitüe porfirazinleri sentezlemişlerdir (Schramm ve Hoffman, 1980). Bu çalışmada, S-metil bağlı porfirazinleri hazırlamak için disodyum maleonitril ditiyolatı magnezyum propanolat ile reflüks etmişlerdir. Bu yaklaşım kullanılarak farklı fizikokimyasal özellikli birçok sülfür içeren porfirazin bileşikleri sentezlenmiştir. Fitzgerald ve arkadaşları dialkil dinitrili hazırlayarak 1991 yılında kolay bir sentez rapor etmişlerdir (Fitzgerald vd., 1991). Daha sonra, asimetrik porfirazinler sentezlemişlerdir.

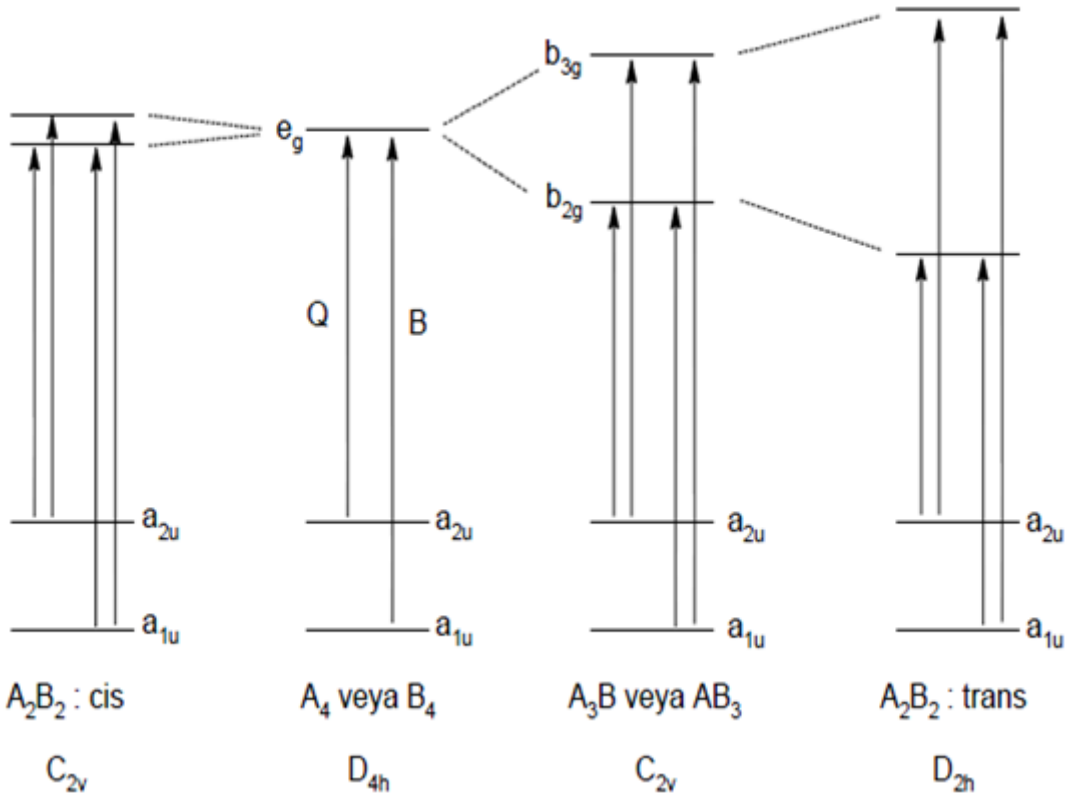
N-sübstitüe porfirazinler diaminomaleodinitrilden türetilen ikinci tip heteroatom türevleridir. Oktakis(dimetilamino)porfirazinler elektronca oldukça zengin sistemlerdir ve C_{60} ile yük transfer komplekslerini hazırlamak için kullanılmışlardır (Hochmuth vd., 2000). Taç eterli bileşikleri, asimetrik dimetilamino türevleri ve sülfür bağlı porfirazinler gibi, oksijen sübstitüe porfirazinler de mevcuttur (Andersen vd., 1998).

2.4.2 Porfirazlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Gouterman'ın dört-orbital modeli kullanılarak açıklamak mümkündür (Şekil 2.13) . Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler (M[Pz(A_4)]) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler.

Bu tür yapılarda bir çift dejenere LUMO(e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri bulunur. Porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif mezo azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Buna bağlı olarak kompleksler $a_{2u} \rightarrow e_g$ ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ olmak üzere iki tür elektronik geçiş gösterir. Bu geçişler elektronik absorbsiyon spektrumlarında $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan Q bandını ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-bandını veya Soret bandını oluştururlar.

Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarındadır. Q bandı ise sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında iken sübstitüe olmamış porfirazinlerde 100 nm maviye kaymıştır.



Şekil 2.13 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Porfirazinlerin Q bandındaki kaymanın dalga boyu alkil sübstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla olur. Hetero-atomlu bileşiklerde hetero-atomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı π-π* geçişleri de söz konusudur.

Bileşikteki simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olarak ikiye yarılır. Bu da Q bandının ikiye yarılmasını doğurur.

B bandının da beklenen ikiye yarılma yüksek enerjili $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{1u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalga boyu farklılığının küçük olmasından dolayı gözlenmez.

Trans-A_2B_2 porfirazinlerde yarılma C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A_3B ve AB_3 porfirazinlerine göre daha büyük olur. C_{2v} simetrisine sahip cis-A_2B_2 porfirazinlerinde de Q-bandında yarılma beklenir ancak bu yarılma gözlenmez.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hâl, bir singlet hâl olarak adlandırılır. Bu sistem bir manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarılma gözlenmez .

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bu durumda bir singlet veya bir triplet hâl oluşur. Uyarılmış singlet hâlde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır.

Uyarılmış triplet hâldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet hâlindeki bir molekülden oldukça farklıdır. Örneğin bir molekül triplet hâlde paramayetik özellik gösterirken, singlet hâlde diamanyetik özellik gösterir.

Ayrıca singlet/triplet geçişinin, singlet/singlet geçişine göre daha az mümkün olması sonucu bir uyarılmış triplet hâlinin ortalama ömrü 10^{-4} s`den birkaç saniyeye kadar uzayabilirken bir uyarılmış singlet hâlin ortalama ömrü ise 10^{-5}- 10^{-8} s kadardır.

Porfirazinlerin fluoresans spektrumlarında birinci (S_1) ve ikinci (S_2) uyarılmış singlet durumlar mevcuttur. Temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hâle uyarılması ihtimali düşüktür. Bu olay sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür.

Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet hâlinden bir uyarılmış triplet hâle geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır. Metal porfirazinlere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorbsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olur.

Porfirazinler ve porfirinler π elektronları sayısı aynı yani izoelektronik olduğu için absorpsiyon spektrumunda benzer özellikler gösterirler. Buna rağmen porfirinlerin 450-460 nm arasındaki dörtlü spektrum, porfirazinde ikili spektrum şeklinde ortaya çıkar.

Porfirazin komplekslerinin π-π* Q band absorbsiyonları porfirinlere göre daha şiddetlidir. Ancak büyük bir kayma gösterir. Porfirazinler geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerdeki liganttan metal ve metalden liganda olan yük transferleri açısından da porfirinlerden farklıdır. Çünkü koordinasyon oyuğu porfirazin ve porfirinlerde farklıdır.

2.4.3 Porfirazinlerin Elektrokimyası

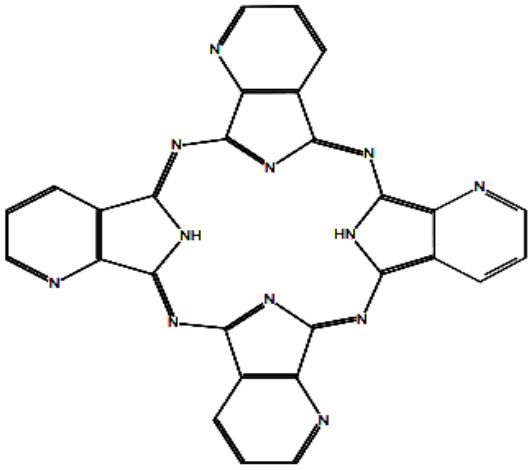
Porfirazinde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H_2S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılabilir. Porfirazinler sahip olduğu 18 π-elektron sistemi nedeniyle porfirin ve ftalosiyaninlerde de olduğu gibi tetrapirol halkanın ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler. Porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi aktif metaller içeren metal-porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da

gözlenebilmektedir. Ayrıca redoks aktif sübstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görülmektedir.

Porfirazinlerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içerisinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Porfirazin bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyaslandığında oktafenil–Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyelinin anodik alana kaydığı gözlenmiştir.

2.4.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

Porfirazinler hem mezo ve hem de endosiklik azot atomları asit-baz etkileşimlerine katılabilir. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir .

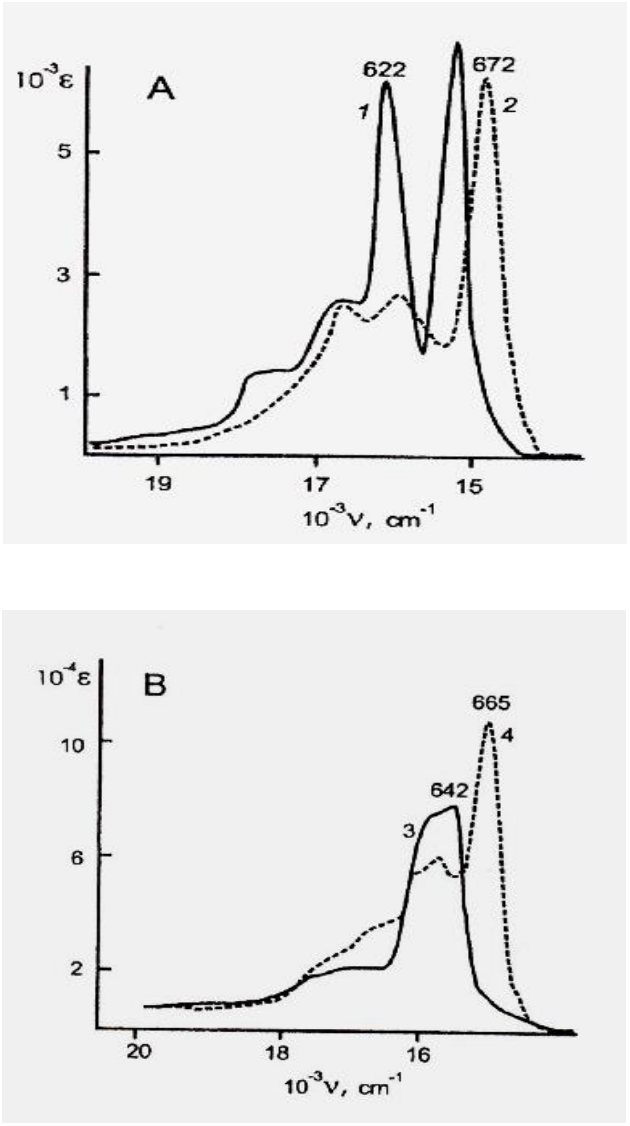


Şekil 2.14 [$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] bileşiği

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorbsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Pridin halkasındaki N atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler örneğin [$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] (Şekil 2.14) gibi yapılar mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır. Örneğin H_2SO_4 te başlangıçta çözünürlük %20 dir. Bileşiğin tetrakatyonunun %44-66 lık H_2SO_4 teki Uv-Vis spektrumları Şekil 2.15 de gösterilmiştir .

Piridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması ve quaternize olması mezo konumundaki N atomlarının bazlığını azaltır. Asit derişimi %75 in üzerine

çıkartıldığında pirolin ve mezo konumundaki azot atomlarını protonlanması da mümkün olabilmektedir ve Q bandı batakromik olarak 629 ve 672 nm ye kaymaktadır.



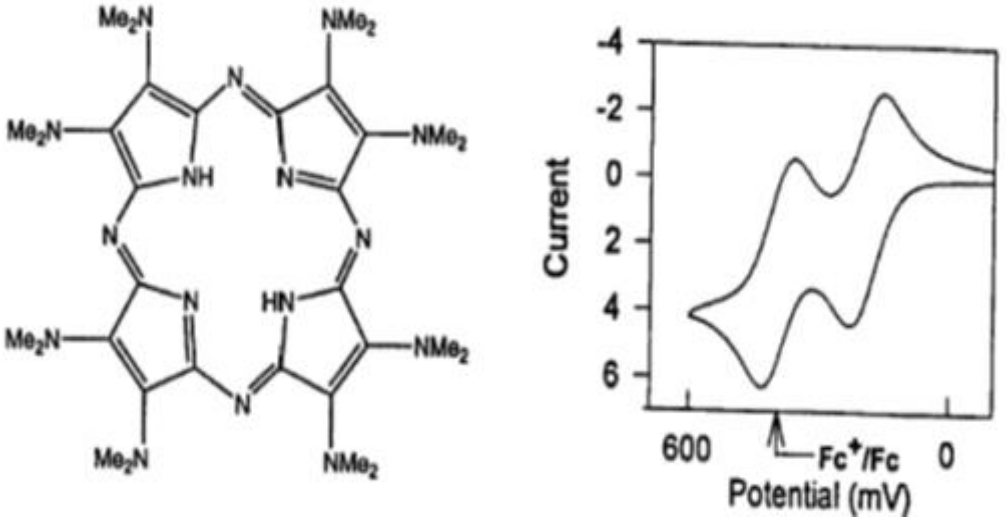
Şekil 2.15 [$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] ve [$Zn(^{2,3}Py)_4PA$] bileşiklerinin sulu H_2SO_4 çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları

[$H_2(^{2,3}Py)_4PA$] yapısındaki pridindeki azot halkalarının protonlanması ile %20- 50 lik H_2SO_4 çözeltisinde tetra-katyon oluşumundan dolayı çözünür hâle gelir.

Çözünürlük farklı metal kompleksleri için değişiklik gösterir. Aza-porfirinlerin (H_2AP) iki pirol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve dianyonlar oluşturur . Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyaninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

2.4.5 Porfirazinlerin Çözünürlüğü

Özellikle periferal konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis (dimetilamino)Pz heksandan metanola kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino)Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir. Siklik-voltametri bu boyanın kolayca yükseltgendiğini göstermiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği

2.4.6 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

Metalli porfirazinlerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Porfirazin türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Boyalar bu genel adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir.

Fonksiyonel boyaların kullanımı bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumunun belirli bir alanında boyanın seçici absorbsiyonu vardır. Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğün iyi olması görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorbsiyon göstermesi düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi (Langmuir Filmi) iletkenliğinin yarı iletkenlik sırasında bulunması serbest kararlı radikaller oluşturulması aranılan özelliklerdir. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarında haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filitrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde

çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin seçici olarak ince ipleri kesme etkisine dayanılarak kalın kabuklarda boyanın moleküle absorbsiyonu sağlanmaktadır. H_2Pz 'in katı çözeltideki elektron absorbsiyon spektrumunu polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmıştır. Bu kullanılarak esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır.

Porfirazini ftalosiyanin ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz. Katalizör olarak elektron akseptör sübstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil)-CoPz de siklohezanol ve siklohegzanon % 74 verimle katalizör hiç harcamadan oluşmuştur. Aynı şartlarda CoPc tamamen bozunmaktadır. Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından % 99 verimle elde edilmesinde CoPz katalizör fonksiyonu yapmaktadır. Metallo-ftalosiyaninlerde (MPc) katalitik aktivite merkezi-metal iyonuna bağlıdır. MPc'lerden CoPc ve FePc'lerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrodlarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleşleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong, 1999).

Elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltaiklerde, optik ışık düğmeleri gibi değişik kullanım alanları vardır.

2.4.6.1 Lazer Işınlarında

Porfirazinler, IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorbsiyon gösteren bir bileşim olarak metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilatta ki karışımı üzerinde çalışılmıştır.

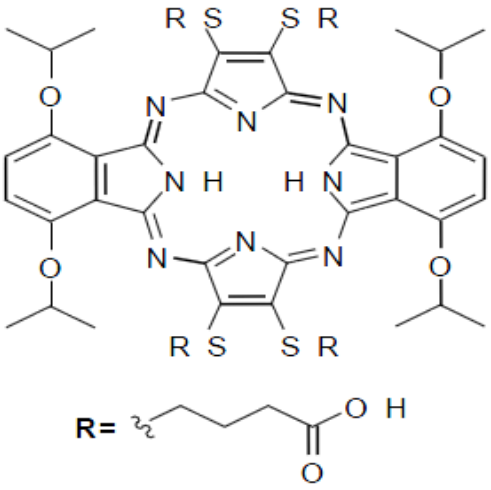
Metalli porfirazin olarak Mg (II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür.

2.4.6.2 Fotodinamik Tedavide

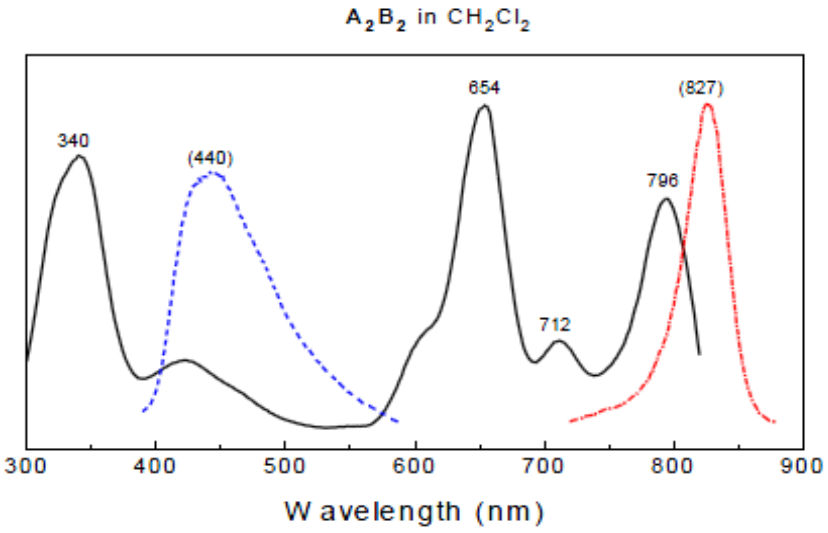
Fotodinamik tedavi kanser teşhisi ve iyileştirilmesinde son yıllarda yaygın olarak kullanılan önemli yöntemlerdendir. Kanser gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda

porfirazinlerin ve diğer tetrapirol türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünülmektedir.

Ftalosiyanin moleküleri oldukça zor çözünen moleküllerdir. Çeşitli substitüent grupları içeren ftalosiyaninlerin sentezi yalnızca çözünürlüğe değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal özelliklerine de etki etmiştir.



Şekil 2.17 Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin

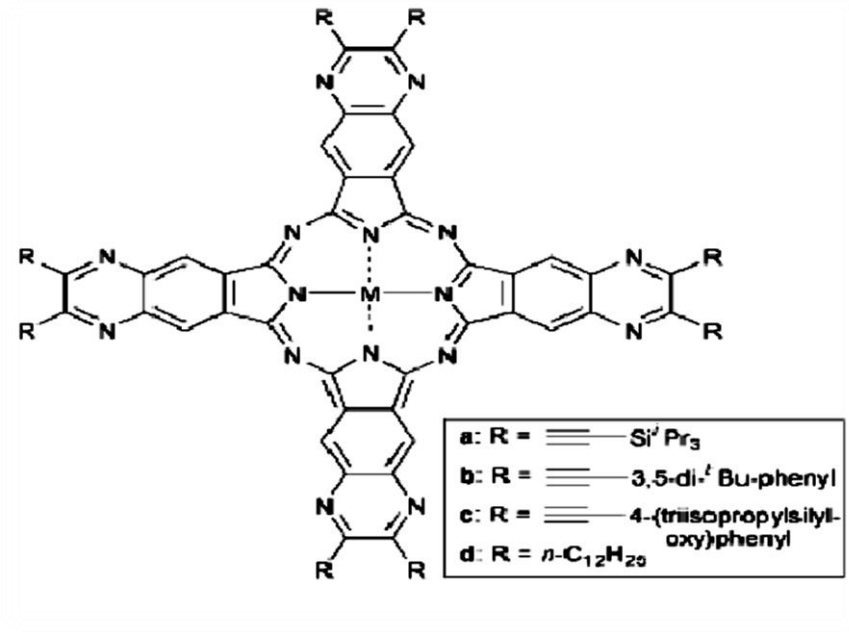


Şekil 2.18 CH2Cl2 içindeki M[Pz(A2B2)]'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)2, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo)

Zehirli olmayan ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 2.17). Bu yapılar tümörlerin görüntülenmesinde gerekli olan absorbsiyon/flüoroesans oranına uygun karaktere sahiptirler (Şekil 2.18).

Şimdiye kadar fotodinamik terapide kullanılmak üzere ışığa duyarlı (fotoalgılayıcı) porfirazinlerin sentezlenmesine yönelik birçok farklı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri asetilen eklenmiş tetra[6,7]kinoksalinoporfirazindir (Şekil 2.19). Bu porfirazin dialkinil-1,2- dianyon ile 1,2-diamino–4,5-disiyano benzenin iki basamaklı bir reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

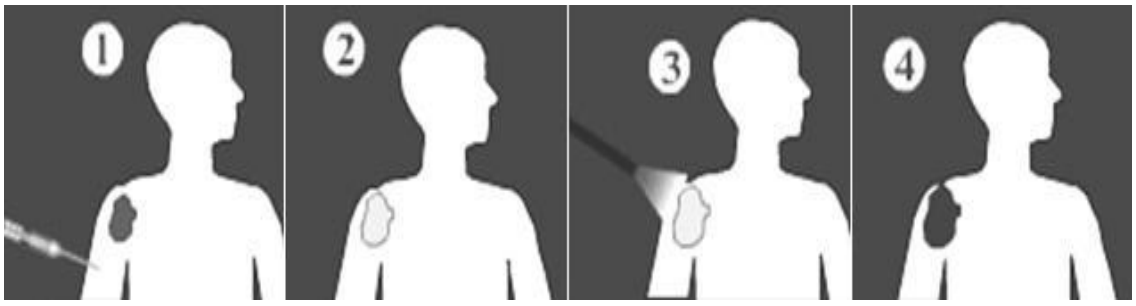
Elde edilen porfirazinle ilgili yapılan çalışmalarda bu maddenin yakın IR bölgesinde absorbsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla bu yapının foto-oksidasyon özelliğine sahip olduğunu ve ileride foto-dinamik tedavide foto-algılayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür (Mitzel, vd., 2001).



Şekil 2.19 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

Fotodinamik tedavide sübstitüe olmuş kompleksler foto-algılayıcı olarak kullanılır.

Foto-algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi gerekir. Daha sonra foto algılayıcının oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hâle getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen bağlandığı tümörlü dokuyu yok eder. Temel hâlde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktadır. Uyarılma sonucu oluşan oksijendeki bu elektronların spinleri birbirine zıttır. Bu yapı singlet oksijeni oluşturur. Singlet oksijen temel haldeki oksijenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlüdür.



Şekil 2.20 Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen *(1)* fotosensitizör belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir *(2)*. Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan fotosensitizör *(3)*, sadece bulunduğu bölgedeki dokunun yok edilmesine neden olur *(4)*.

Fotodinamik tedavide kullanılan maddelerin yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı seçicilik göstermesine, sitotoksiteye sahip olması gerekmektedir (Şekil 2.20).

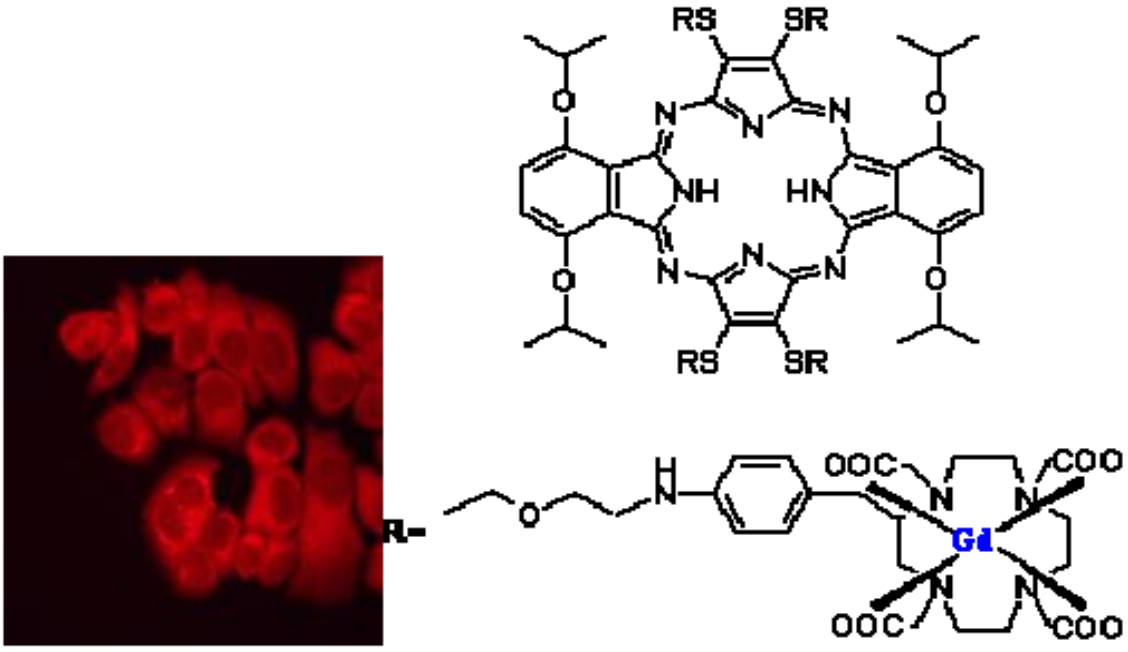
Fotodinamik tedavide kullanılan yapılar ışıkla uyarıldığı zaman dokulara ışığın iyi nüfuz eden bölgesi olan 600–800 nm arasında kuvvetli absorbsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimleri olması gereklidir. Ayrıca kullanılacak yapıların triplet hâl ömürlerinin verimliliği artıracak şekilde uzun olması gerekir.

Günümüzde hematoporfirin, ve protofirin gibi porfirin türevleri fotodinamik terapi için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak hematoporfirin türevleri ve protoporfirin esas absopsiyon bandı 400 nm civarında olduğundan dokuya nüfuz etmesi düşük ve absorbsiyon şiddeti de zayıftır.

Bağışıklık sistemi hastalıkları, AIDS, kan kanserleri, organ nakli reddi gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda porfirazinlerin ve diğer tetrapirol türevlerinin faydalı roller

üstlenebileceği düşünülmektedir. Işıkla harekete geçen bu ilginç moleküllerin ileride çok daha geniş bir kullanım alanına sahip olacağı düşünülmektedir.

Katyonik porfirinik makrosiklikler biyolojide, tıpta, katalizör ve materyal olarak kullanım alanına sahiptirler. $ZnPz^{8+}$'nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorbanslarının değişimi incelenmesi sonucunda DNA 'ya bağlandığı gözlenmiştir. (Anderson vd., 2000)



Şekil 2.21 Tümörlerin tedavisi için biomedikal olarak kullanılan gdpz ve tümörlü hücreler

2.4.6.3 Optik Veri Depolamada

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluklarıyla kanıtlanmış porfirazinler bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süre optik veri depolamasında kullanılan maddeler olmuşlardır.

Birçok teknolojik uygulama için organik materyallerin diğer yüzeylerle etkileşiminin kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Metal yüzeyleri üzerinde kendi kendine tekli tabaka oluşturan yapıların var olması organik-inorganik süper moleküllerin yapılmasını desteklemektedir.

Organik filmlerin yüzey özellikleri terminal fonksiyonel grupların oryantasyonu ve paketlenmesinden etkilenmektedir. Absorblanan yapının konformasyonunun kontrol edilmesi organik-inorganik makromoleküllerin reaktivitesinin ve yüzeylerdeki etkileşiminin düzenlenmesini sağlar.

Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır. Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu π- elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

İkinci derece nonlineer optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferal konumlarda bulunmasını gerektirir. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlineerliğin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir.

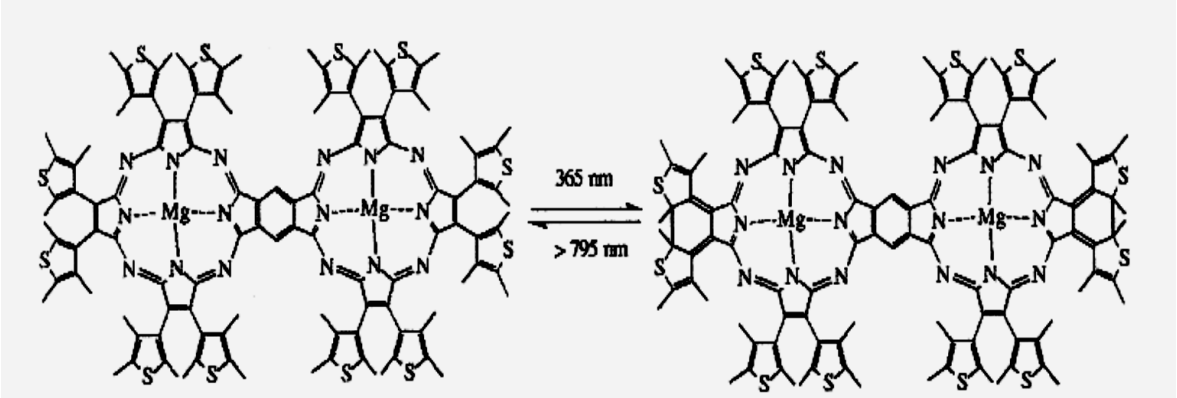
Porfirazinler nonlineer optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlineer optik suseptibilitesi ölçülmüştür.Ayrıca metalloftalosiyaninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır.

Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disklerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izeomerik form arasında dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 2.22).

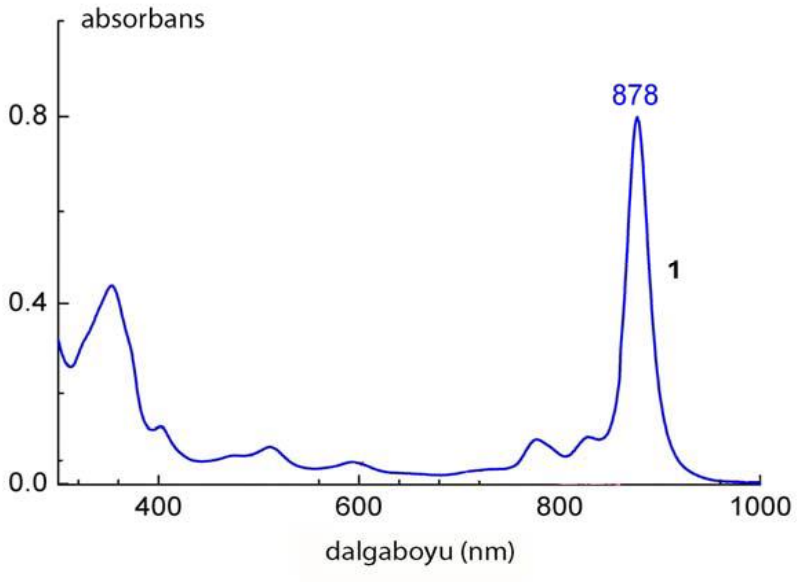
Porfirazinlerin metal kompleksleri arasında IR bölgesinde de yüksek flüoresans gösterdiği için fotokromik olaylarda değişikliklere duyarlı ikili optik okuma aracı olarak kullanılabilir.

Tetraantraporfirazine dayalı fotokromik sistemlerde vardır. Bu sistemlerde oksijen antrasen ile kovalent bağlıdır. Bileşiğin Q bandı bölgesinde birbirini takip eden iki-foton absorbsiyonu ile uyarılması sonucu oksijen serbest bırakılır. Dört adet oksijen molekülüne kadar serbest bırakma olabilir.

Tetraepidoksi porfirazinin absopsiyon spektrumu Şekil 2.23'de verilmiştir.

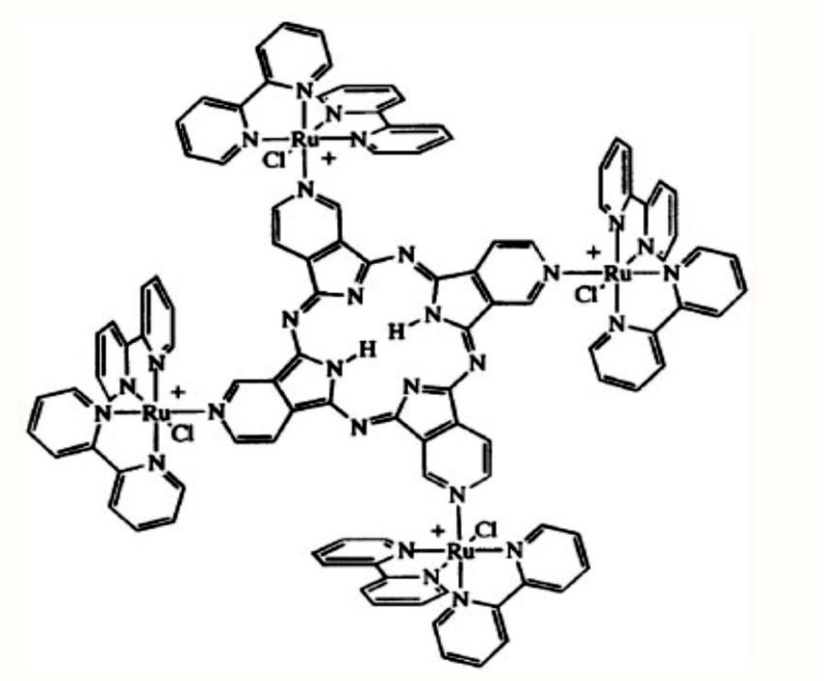


Şekil 2.22 Fotokromik olay



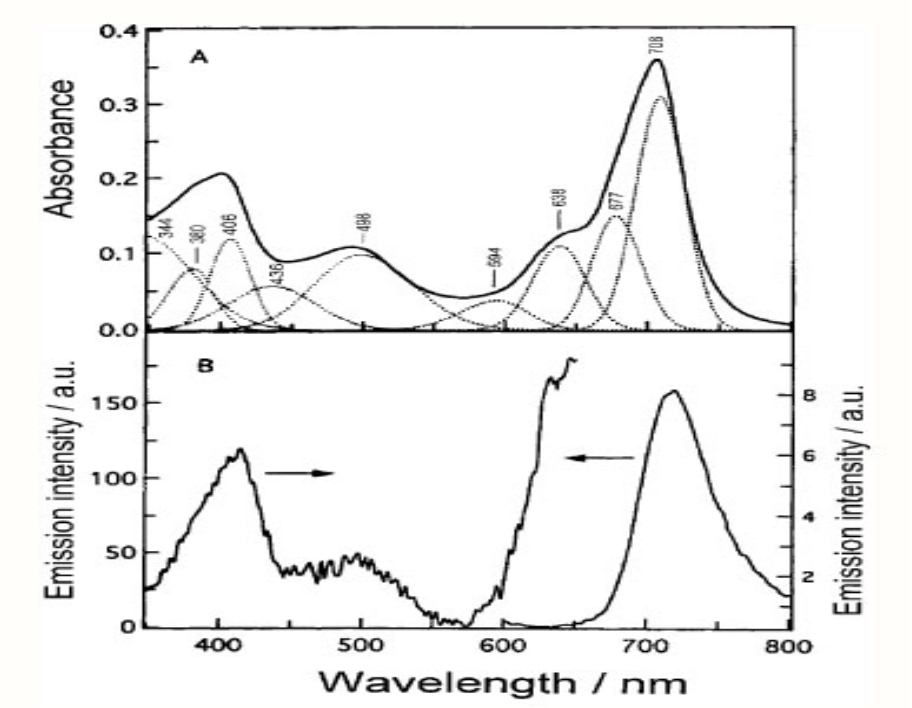
Şekil 2.23 Tetraepidoksiporfirazinin absopsiyon spektrumu

(3,4-pridil) porfirazinin dört adet [Ru(bpy)$_2$Cl] grupları ile oluşturduğu tetrarutanat porfirazin oldukça ilginç bir makromoleküldür. Bu sistemde meso-tetra(4-pridil)porfirin yapısından farklı olarak pridil grupları makrosiklik halkaya bağlanmıştır (Şekil 2.24). TPyP de merkezi ve periferal konumlardaki kompleksler arasında güçlü bir elektronik etkileşime izin verir .



Şekil 2.24 μ-{(3,4-pridil) porfirazin}-tetrakis (bidpridin (kloro) rutenyum (II)

TrPz nin etanoldeki elektronik spektrumu Şekil 2.25'de verilmiştir. Bu spektrumda gaussian fonksiyonunu temel alan 380 (B0-1), 406 (B0-0), 594 (Qy0-1), 638 (Qx0-1), 677 (Qy0-0) ve 708 nm (Qx0-0) porfirazin bantları gözlenmiştir.



Şekil 2.25 TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm de) ve uyarılma (725 nm de) spektrumları

Porfirazinin emisyon spektrumu 720 nm de porfirazin luminasans ile karakterize edilmiştir. Ayrıca uyarılma profili absorbsiyon spektrumuyla kısmi olarak örtüşmektedir. Bu tür örtüşmeler diğer tetrapridil türevlerine karşın yeterli miktardaki enerjinin rutenyum kompleksinden porfirazin çekirdeğine transfer olduğunu göstermektedir.

Ayrıca bilginin elektronik olarak saklandığı hafıza birimlerini küçültmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bununla ilgili bir fikir de, her bir yüzeyi bir sıra molekülden oluşmuş, çok ince tabaka seklindeki hibrit organiksilisyum elemanların kullanılmasıdır. Karşılaşılan problem ise silisyum üzerine bilgi yazılması sırasındaki zorlu yazma şartlarına dayanabilecek organik moleküllerin bulunmasıdır. Yapılan bir çalışmada bitkilerdeki klorofilde ve kandaki hemoglobinin oksijen taşıyan bölümü olan Hem grubunda bulunan porfirin, bu amaçla test edilmiş ve porfirin molekülünün 400 ^{0}C a kadar çıkan yüksek sıcaklıklarda trilyonlarca kez bilgi yazma ve okumaya dayanabildiği gözlenmiştir. Araştırmacılar, kimyevi olarak silikon yüzeye bağlanmış porfirin

moleküllerine gerilim uygulayarak bilgi taşıyan yükler yazmışlar ve silmişlerdir. Ayrıca her bir hafıza elemanı için genelde bir bit olan bilgi depolamanın üç bit kadar artırılabileceğini tespit etmişlerdir.

2.4.6.4 Nano Teknolojide

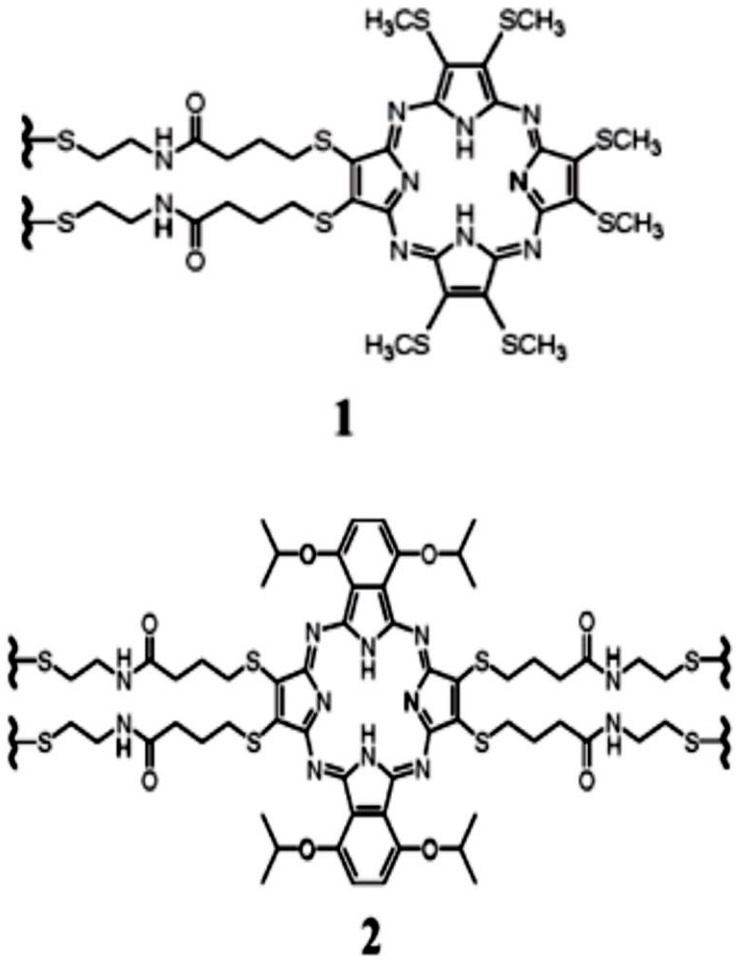
Detektörlerin, nanoelektronik devrelerin ve diğer araçların yapımında nano-tel önemli bir yer tutar. Ancak nano-tel yapımı ve özelliklerini kontrol edebilmek oldukça zordur. Bu nedenle farklı gruplar farklı yaklaşımlar uygulayarak çalışmalar yapılmaktadır.

Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakın olan iyonların indirgenmesini etkiler. Makrosiklik bileşikleri bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilmektedir.

İki yeni porfirazin türevi (Şekil 2.26) bu redoks potansiyellerini ölçmek için kullanılmıştır. Bu yapılar yüzeye yapıştıklarında kendiliklerinden farklı pozisyonlar oluşturmaktadırlar. Porfirazin türevlerinden **1** tiol bacaklarına sahiptir ve yüzeye dikey geometride yapışır. Diğer bileşik **2** ise yüzeye paralel olarak tutunur. Ancak bileşiklerin ikisi de çözeltide benzer indirgenme potansiyellerine sahiptir.

Aşağıdaki yapılar altın yüzeyine yapıştığında **1** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,43 V iken yüzeye daha yakın olan **2** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,80 V a kayar. Moleküllerin metal üzerine yapışması altın iyonunun çözünmesi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olur .

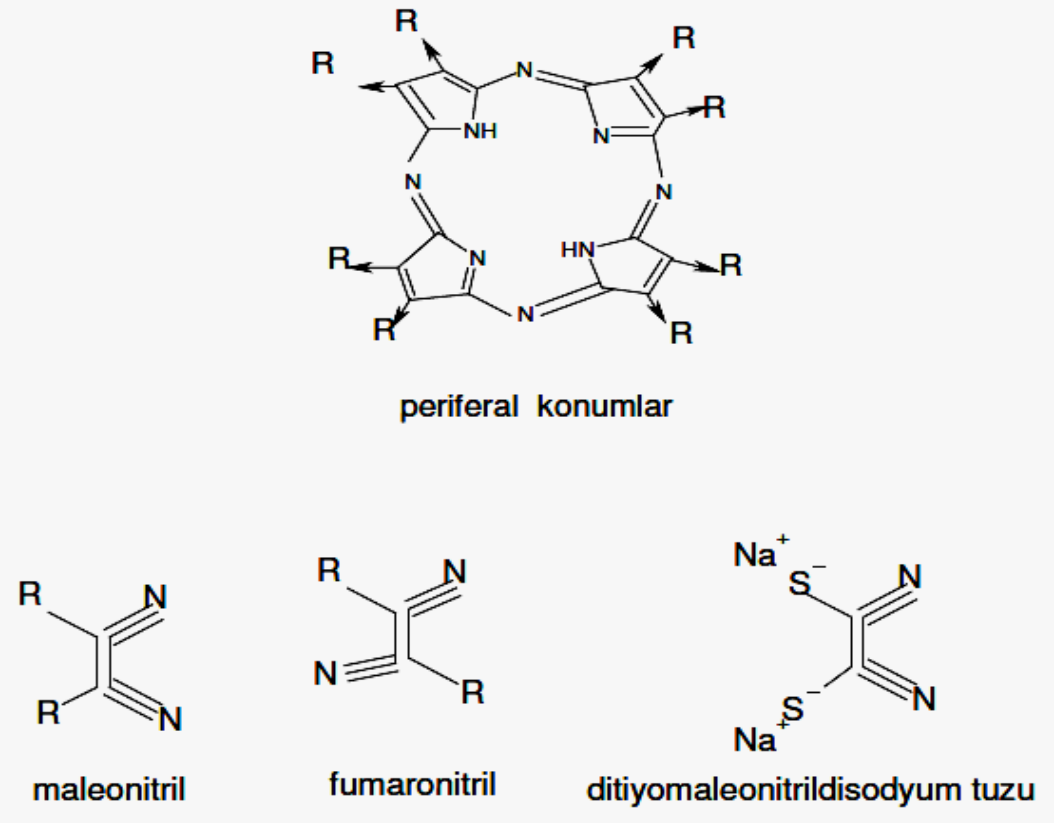
Nonlineer optik (NLO) fotonik ve optoelektronik alanında önemli bir konudur. Bu iş için araştırılan ftalosiyanin, porfirin ve hemiporfirazin mükemmel termal ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Aşırı delokalize iki boyutlu π elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir. Bazı porfirazin germanyum türevlerinin ince filmler oluşturularak üçüncü derece nonlineer optik suseptibilitesi literatürlerde ölçülmüştür (Nalwa vd., 1999).



Şekil 2.26 Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (2) porfirazin yapıları

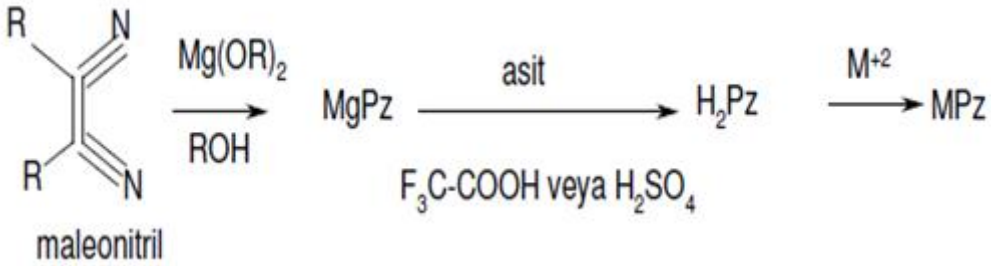
2.4.7 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinler olarak bilinmektedir. Bunlarda benzen halkasının yokluğu nedeniyle yalnızca periferal konumlar bulunur (pirrol grubunun 3 ve 4 numaralı konumları). Burada da ftalosiyaninlerde oldugu gibi dinitril bileşikleri kullanılmaktadır. Kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir. Bunun trans izomeri olan fumaronitril bileşiği reaksiyona girmemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir. Bileşiğin sentezi oldukça basittir, karbon sülfür ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyondan meydana gelen ditiyoformat bileşiğinin yükseltgenmesiyle dimerleşmesi sağlanmakta ve izobutanol kloroform varlığında istenen bileşiğe ulaşılmaktadır.



Şekil 2.27 Periferal konumlar ve tuzlar

Porfirazin sentezinin ftalosiyanin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin kompleksinin (MgPz) trifluoroasetik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetallation) sonrasında metalsiz porfirazin (H_2Pz) üzerinden değişik porfirazin türevlerine gitmek mümkün olmaktadır.



Şekil 2.28 Metal porfirazin eldesi

Burada, ditiyomaleonitril ile çeşitli alkil halojenürler kullanılarak sentezlenen bileşiklerle ileri reaksiyonlar denenmiştir. Bunlardan en önemlisi, 2-bromoetanol ile olandır. Elde edilen etilenoksi grubu reaktif olduğundan çeşitli karboksilli asitlerle esterleştirilmiş ve değişik porfirazin türevleri elde edilmiştir. Bu yolla, başka

yöntemlerle elde edilemeyen oktakis (benzo-15-crown-5) yapısı bulunan etilenoksi köprülü porfirazinler elde edilebilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri söyle sembolize edilebilir:

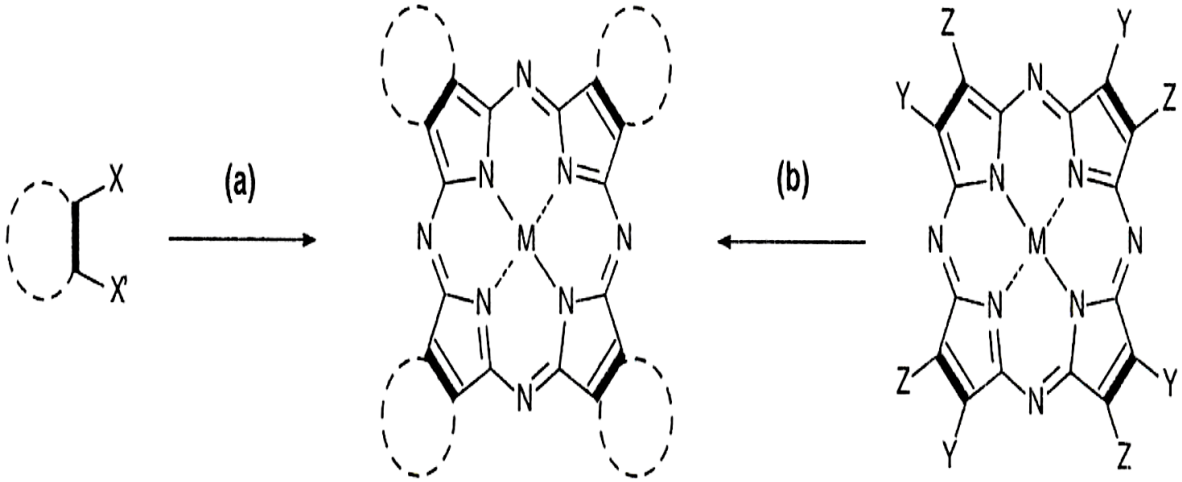
$MgPz(C_2H_4OCOFc)_8$ (FcCOOH: Ferrosen karboksilli asit)

$MgPz(C_2H_4OCOPy)_8$ (PyCOOH: Piridin 2/3-karboksilli asit)

$MgPz(C_2H_4OBz\text{-}15\text{-}taç\text{-}5)_8$ (HOOC-Bz-15-taç-5: Benzo-15-taç-5 karboksil

Pz sentezi Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template (kalıp) etkisi sonucu oluştuğundan MgPz türevi olacak, bunun asitle tepkimesi metalsiz Pz verecektir. Diğer metal türevlerinin hazırlanması H_2Pz üzerinden gerçekleşecektir. Yani genel olarak uygulanan yöntem Mg türevinin uygun bir asitle önce metalsiz türevine dönüştürülmesi son ürünün de değişik metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak MPz'lerin hazırlanmasıdır.

Porfirazinlerin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan Şekil 2.29 'de gösterilen yöntem oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle uygun sübstitüent kullanarak doğrudan template etkiyle birçok porfirazin sentezlenmiştir.



Şekil 2.29 Porfirazinlerin sentezi

Ancak bazı durumlarda yukarıda anlatılan yöntemle bazı yapılar porfirazine doğrudan dönüşmemektedir. Bu durumda Şekil 2.30'da gösterilen yöntem uygulanabilir. Bu yöntem birincisine göre daha spesifik çalışma gerektirmektedir.

Metalsiz porfirazinler;

- Süksinoimidinlerin klorbenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla,

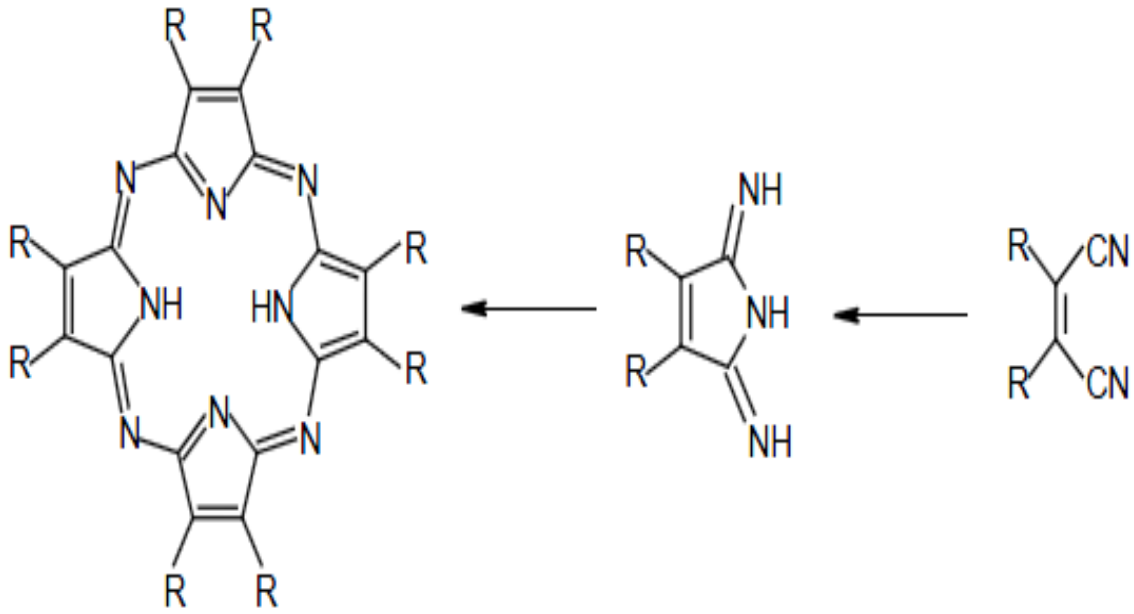
- Magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla,

- Magnezyum talaşının alkollerde ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum alkoksidin maleonitriller ile ısıtılmasıyla,

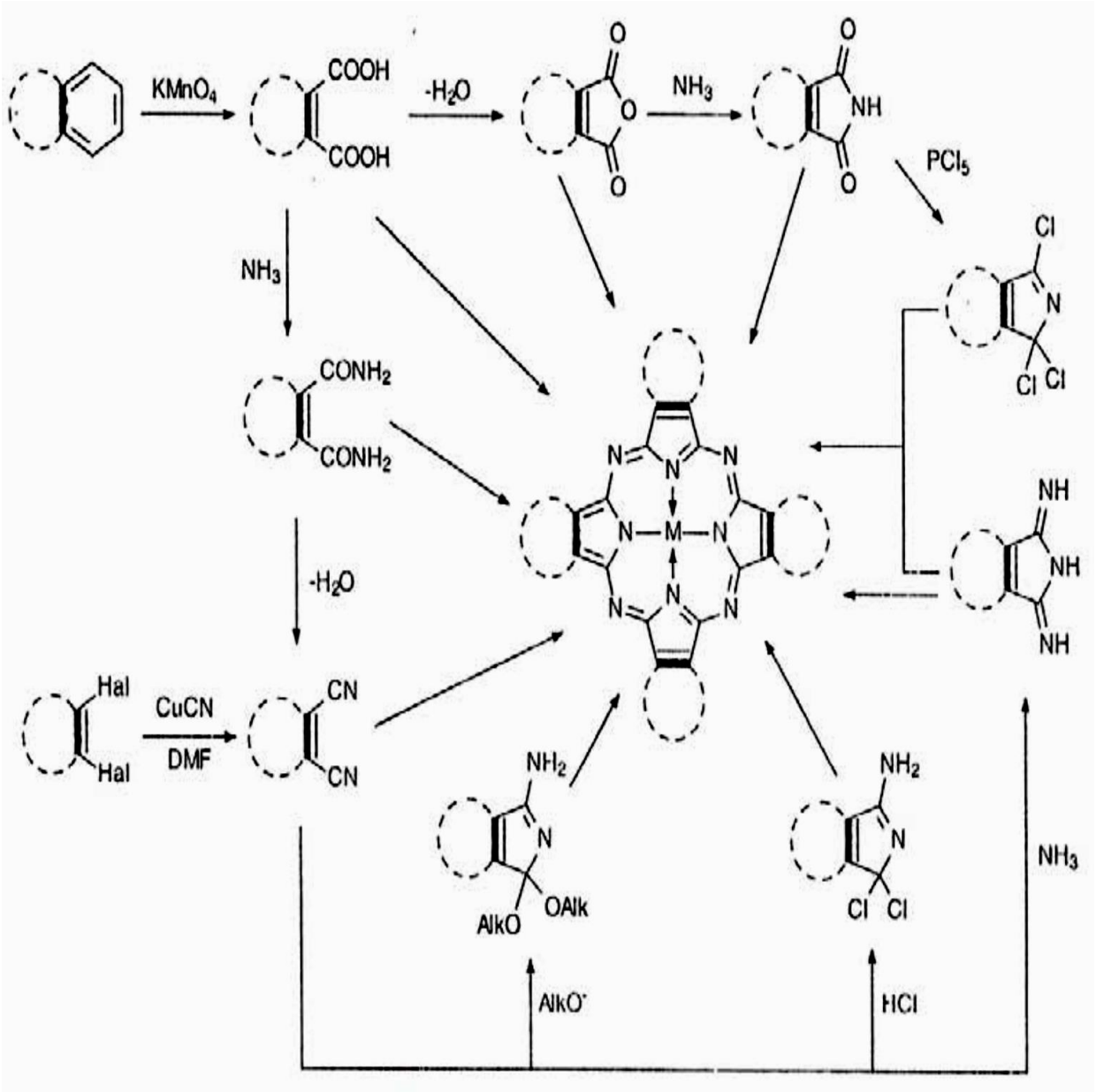
- Süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla

elde edilirler. Ancak günümüzde ikinci sıradaki yöntem daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalli porfirazinler de genellikle metalsiz porfirazinlerin metal tuzlarıyla reaksiyonundan elde edilmektedir.

İlk olarak metiltiyo türevleri sentezlenen porfirazinlerine daha sonra farklı zincir yapılı alkil gruplar bağlanarak özellikle sıvı kristal yapımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 Metalsiz porfirazin sentezi

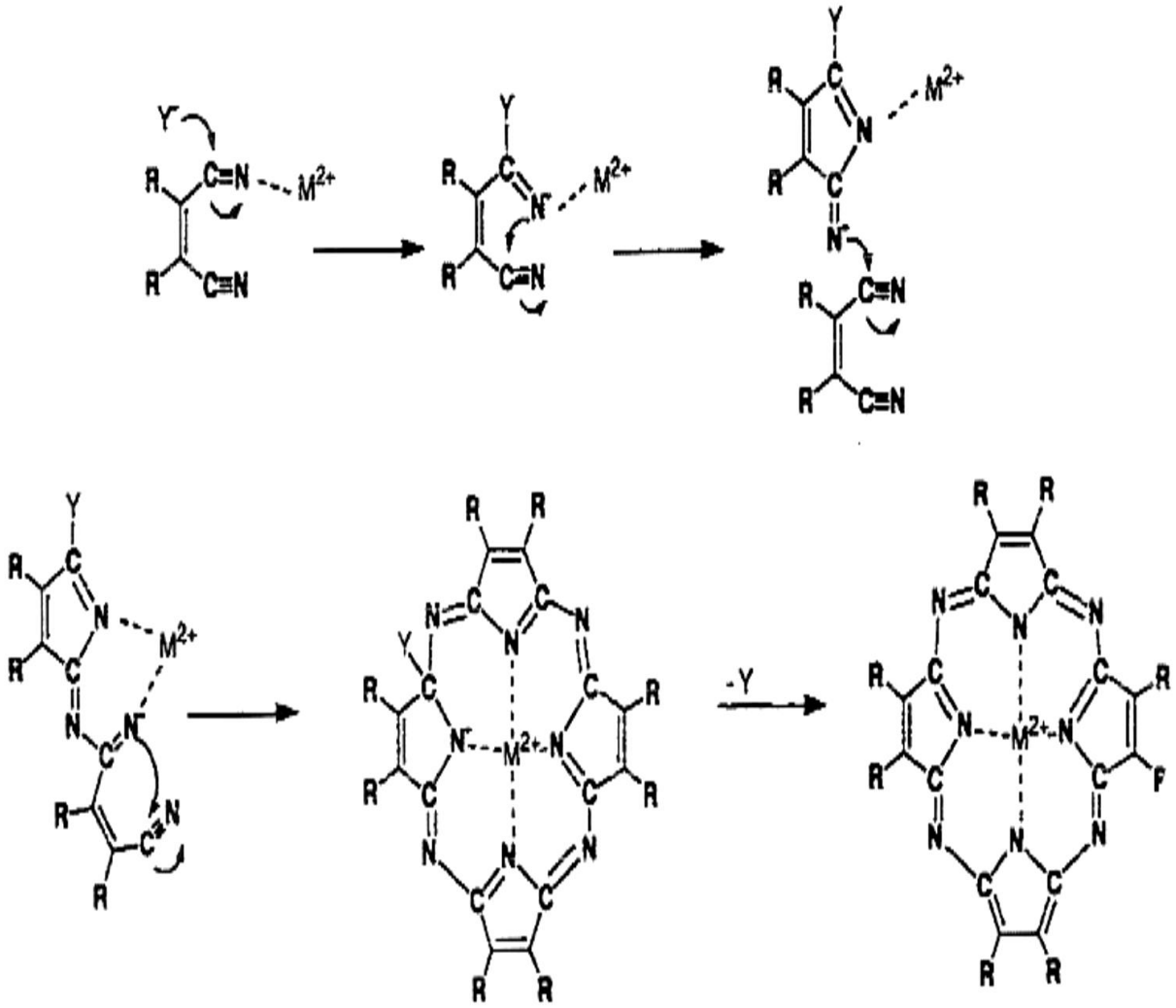


Şekil 2.30 Porfirazinlerin sentezi

Ftalonitrillerden ftalosiyaninlerin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir. Genellikle alkoksit olan bir nükleofil ″Y″ mekanizmayı tetikler. Reaksiyon nükleofil olan ″Y″ grubunun nitril karbonuna saldırısıyla reaksiyon başlar.

Nitril azotunun moleküldeki diğer nitril karbonuna molekül içi bir atak gerçekleştirmesi sonucunu doğurur. Bu karbon da kendisine bağlı olan azot atomunu nükleofil yapar. Bu azot atomu diğer ftalonitrile atak yapar.

İki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapı oluşturur. Sonuçta Y grubu indirgenerek ortamdan uzaklaşır (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbondisülfür, isobütanol, kloroform, metanol, aseton, dietileter, etanol, 1,3-dibrompropan, sodyumsülfat (Na_2SO_4), magnezyum talası, iyot, n-propanol, trifloroasetikasit, silikajel 60(0.04-0.063), amonyak (%25), bakır (II) asetat, nikel (II) asetat , kobalt (II) asetat , Merck ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

1- Infrared spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (KBr teknigi ile) (YTÜ)

2- ^{1}H NMR Spektrofotometre : Varian Unity Inova 500 MHz ($CDCl_3$ içinde) (İÜ)

3- Ultravile-visible spektrofotometresi : Agilent 8453 UV/Vis Spectrometer, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)

4- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water

5- Analitik Terazi : Agust Sauter D-7470

6- Steady-state Fluoresans Spektrofotometresi : Floromax-P Spektroflorometre (YTÜ)

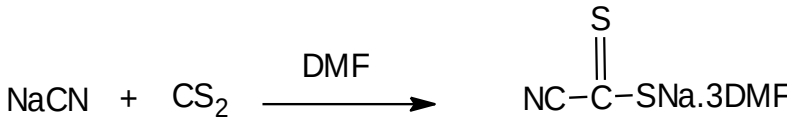
7- Kütle Spektrometresi: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS ve Micro TOF ESI-MS

3.3 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi

4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g , 0,1 mol) CS_2 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobütanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN`ü ortamdan uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P_2O_5 üzerinden kurutulur.

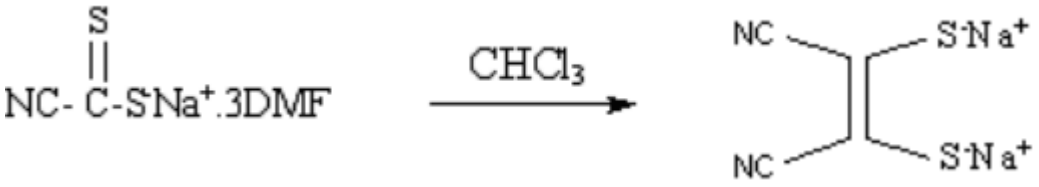
Verim 31 g (%90). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat

3.3.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

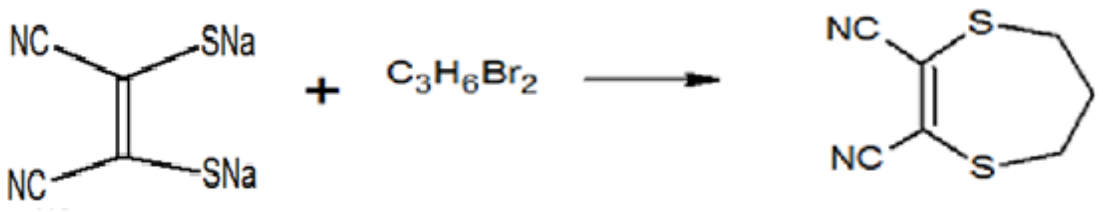
34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyano ditiyoformiyat 100 ml $CHCl_3$`da çözülüp süzüldüğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağzı kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda $CHCl_3$ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metanol`ün ¾ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller oluşur. Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve $CHCl_3$ da çözünmez. 300 ^oC de erimeden bozunur. Verim 1,7 g (% 64)



Şekil 3.2 Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu

3.3.3 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril sentezi (Lelj vd.,1992)

1,6 g ditiyomaleonitril disodyum tuzu metanolde çözülür. Buz banyosunda 0°C de soğutuldu. Üzerine 1,83 mL 1,3 dibrom propan içeren metanol damlatılır. Buz banyosu kaldırılarak 24 saat 25 °C de karıştırılır. 24 saat -20°C de bekletilir. Metanolün uzaklaştırılması ile oluşan koyu kahve renkli madde kloroformda çözülür. Distile su ile yıkanır, Na_2SO_4 üzerinden kurutularak süzülür. $CHCl_3$ un uzaklaşması için tekrar beklemeye bırakılır. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim 2,78 g (% 42), $C_7H_6N_2S_2$ (M_A= 182,266 g/mol)

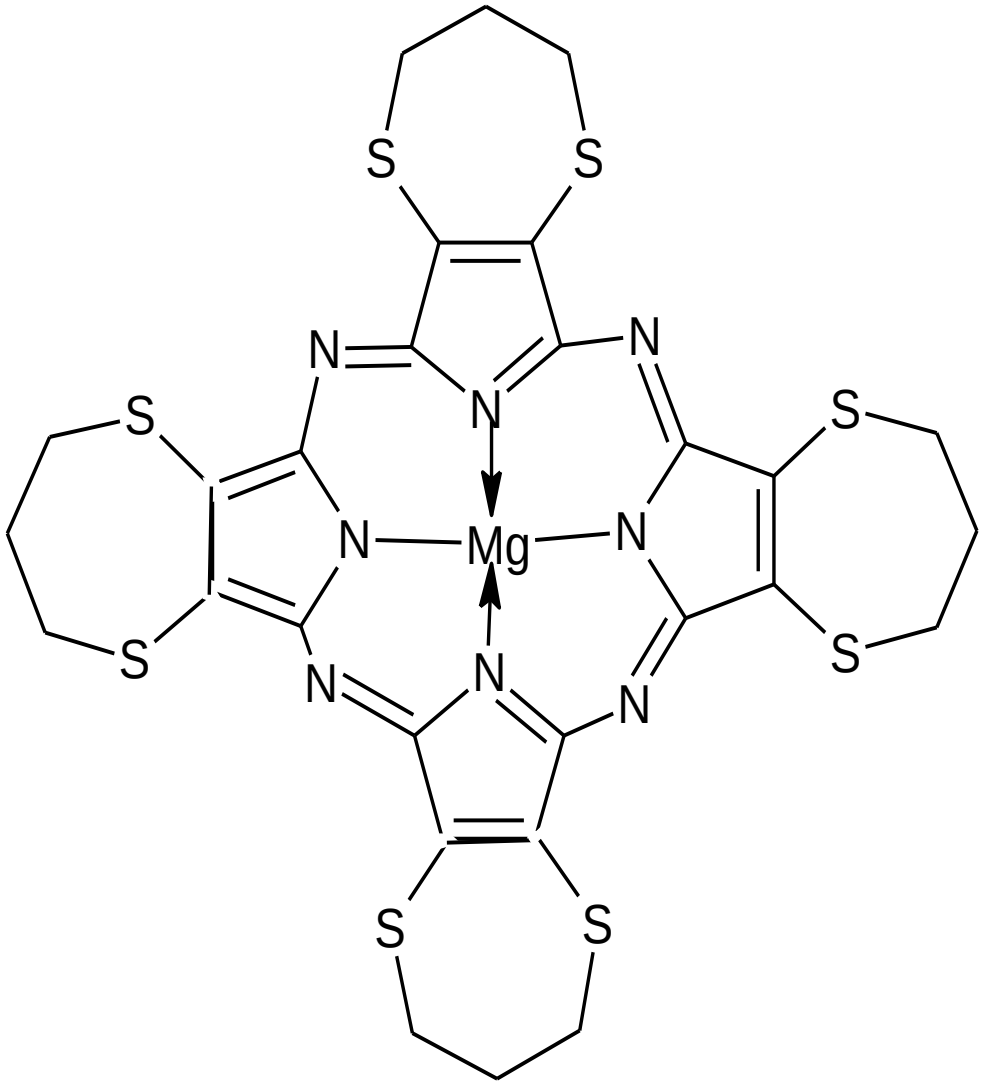


Şekil 3.3 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril sentezi

3.3.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]magnezyum(II) (MgPz) sentezi (Ricciarci vd., 2000)

0,038 g Mg 120°C de n- propanol ile 12 saat reflaks edilir. 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril tuzu ilave edilerek 24 saat daha reflaks edilir. Oluşan ürün sıcakken süzülür ve filtrede kalanlar önce sıcak metanol ardından aseton ile yıkanır. Vakum altında çözücüler uzaklaştırıldığında viskoz koyu mavi renkli ürün elde edilir. Ürün silikajel kolona uygulanarak kloroform ile saflaştırılması sağlanır. Kolondan alınan saf ürün aseton ile kristallendirilir. Verim 1,66 g (% 31) $C_{28}H_{24}MgN_8S_8$

(M_A: 753,369 g/mol) (Kütle spektrumu Şekil 5.5)

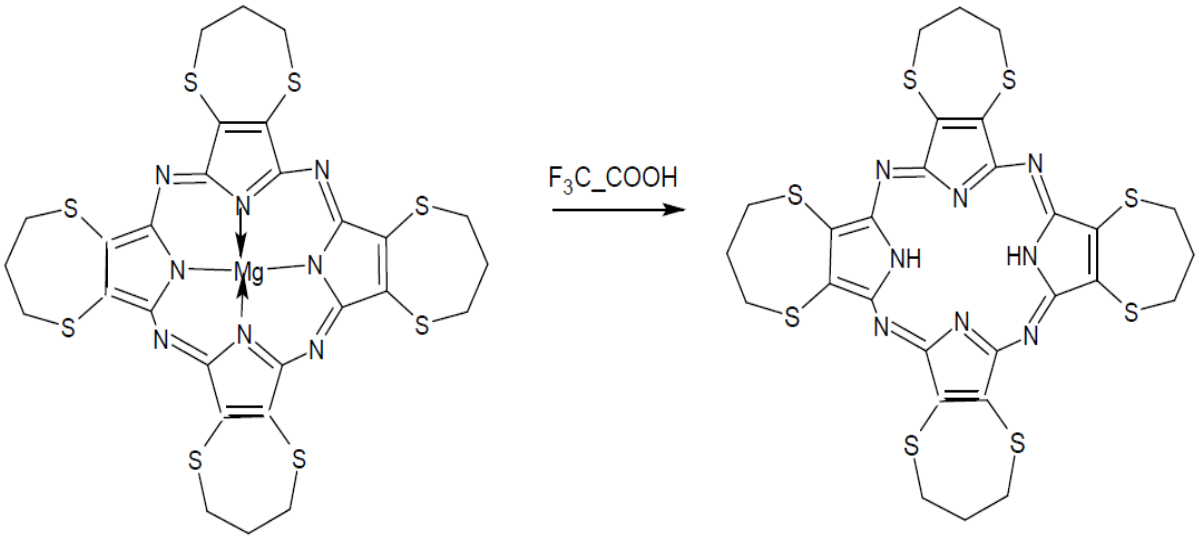


Şekil 3.4 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato magnezyum(II) (MgPz)

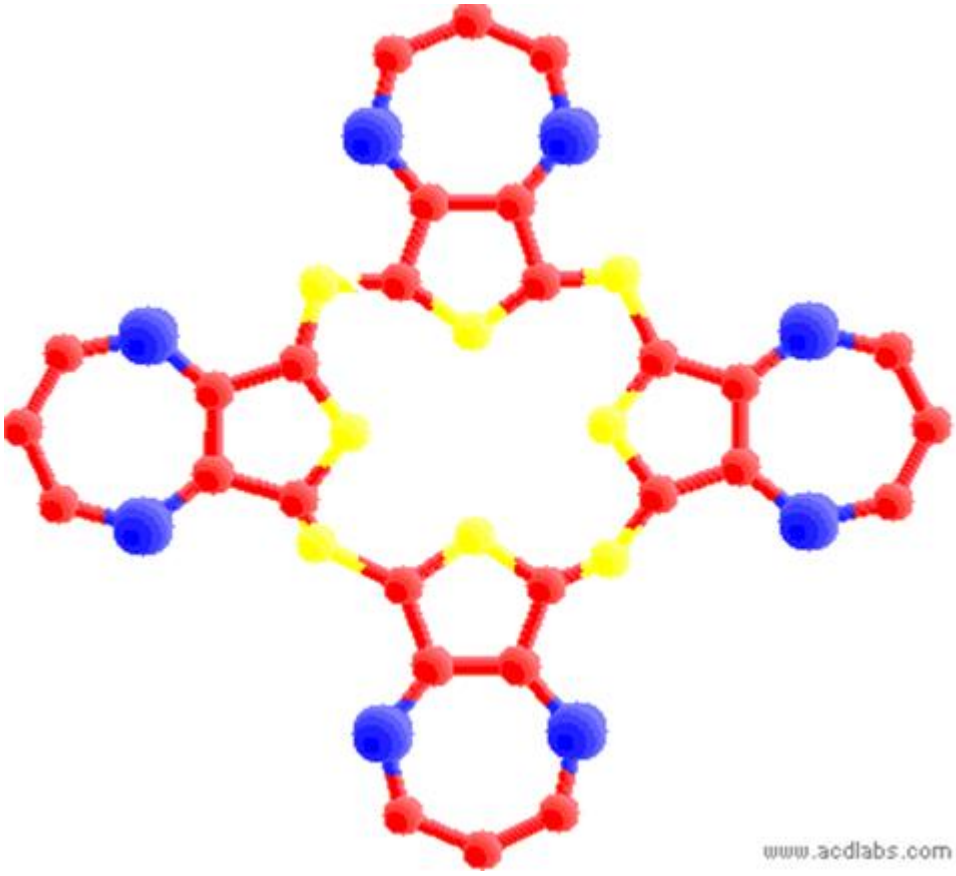
3.3.5 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]hidrojen (H_2Pz) sentezi (Ricciarci vd., 2000)

Magnezyum porfirazin trifloroasetik asitte çözülür. Buz üzerine dökülerek amonyak ile nötralizasyonu gerçekleştirilir. Sarımsı-yeşilimsi kısım süzülür ve kalıntı kloroformda çözülür. Kloroformun uzaklaştırılması ile elde edilen ürün metanolle yıkanır.

$C_{28}H_{26}N_8S_8$ (M_A: 731,08 g/mol) (Kütle spektrumu Şekil 5.10)



Şekil 3.5 MgPz den H_2Pz sentezi

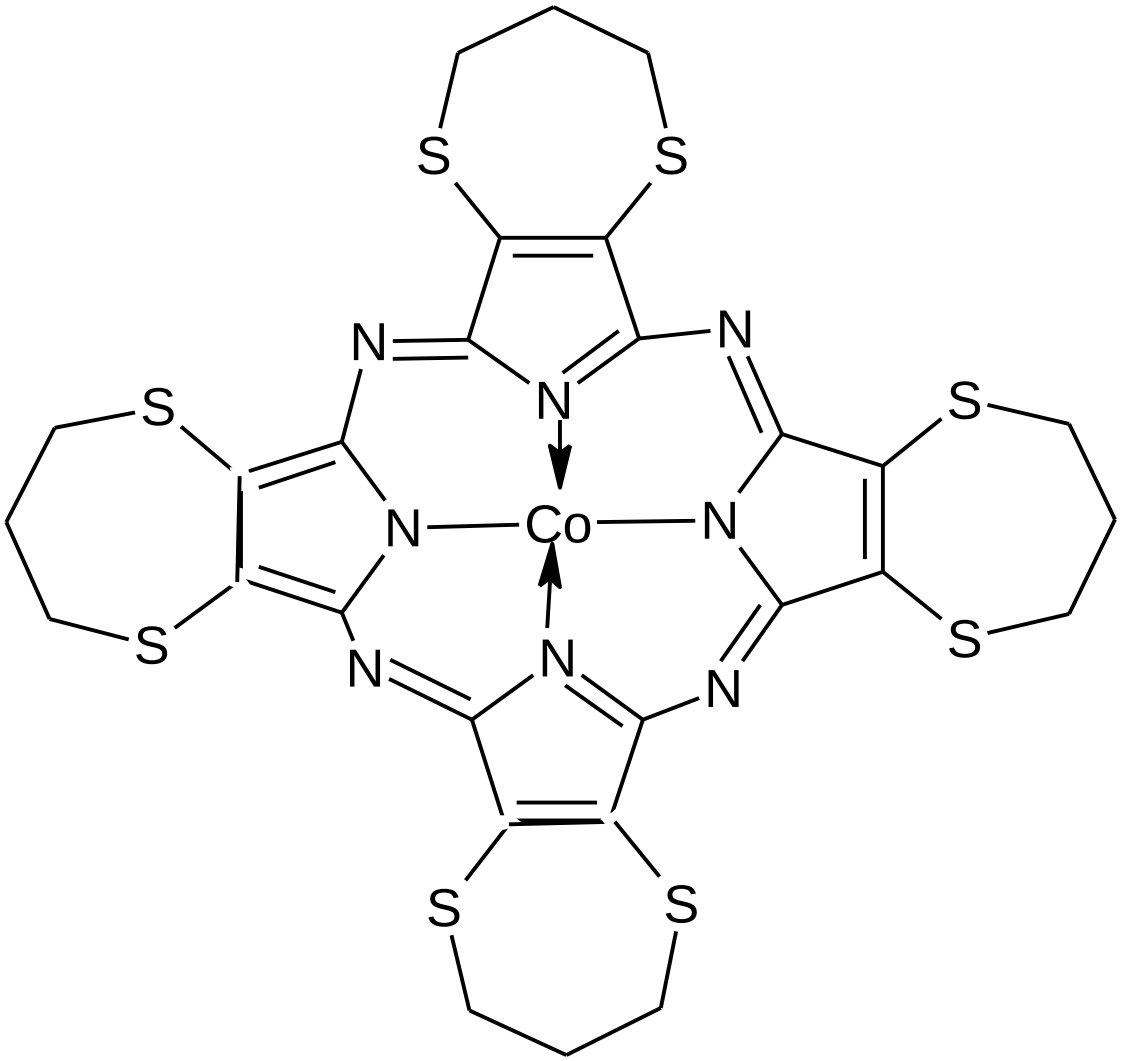


Şekil 3.6 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato hidrojen (H_2Pz)

3.3.6 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$] kobalt(II) (CoPz) sentezi

0,212 g (0,133 mmol) metalsiz porfirazin 0,37 g (0,25 mmol) kuru Co(CH3COO)2.4H2O nın 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür, klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır . (Artan Co(CH3COO)2 tuzu kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolle yıkanarak, TLC ye bakılır ve vakum etüvünde kurutulur. Sonuçta mavi renkli ürün elde edilir.

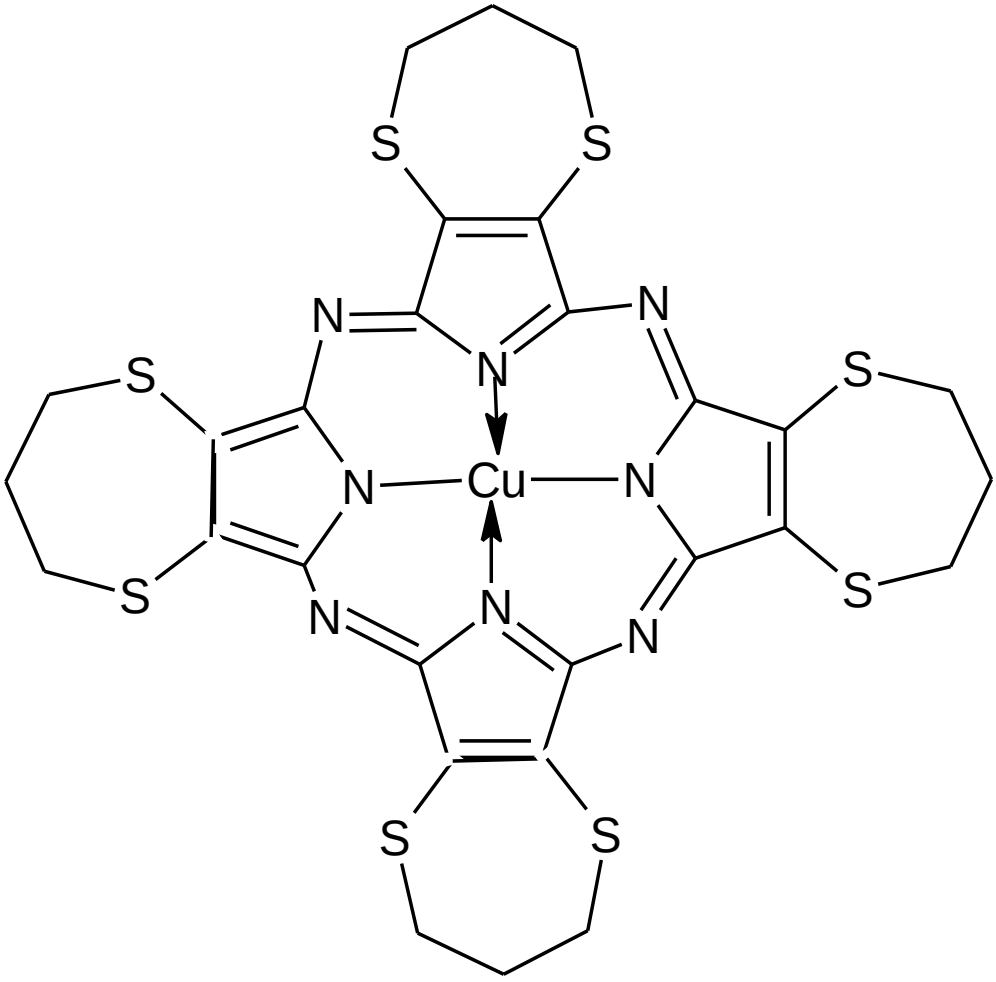
$C_{28}H_{24}CoN_8S_8$ (MA:787,997 g/mol).



Şekil 3.7 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato kobalt(II) (CoPz)

3.3.7 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$] bakır (II) (CuPz) sentezi

0,212 g (0,133 mmol) metalsiz porfirazin 0,3 g (0,21 mmol) kuru $Cu(CH_3COO)_2.4H_2O$ nın 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür, klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır. (Artan $Cu(CH_3COO)_2$ tuzu Kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolle yıkanarak TLC ye bakılır ve vakum etüvünde kurutulur. Sonuçta mavi yeşil renkli ürün elde edilir. $C_{28}H_{24}CuN_8S_8$ (MA:792,61 g/mol) .

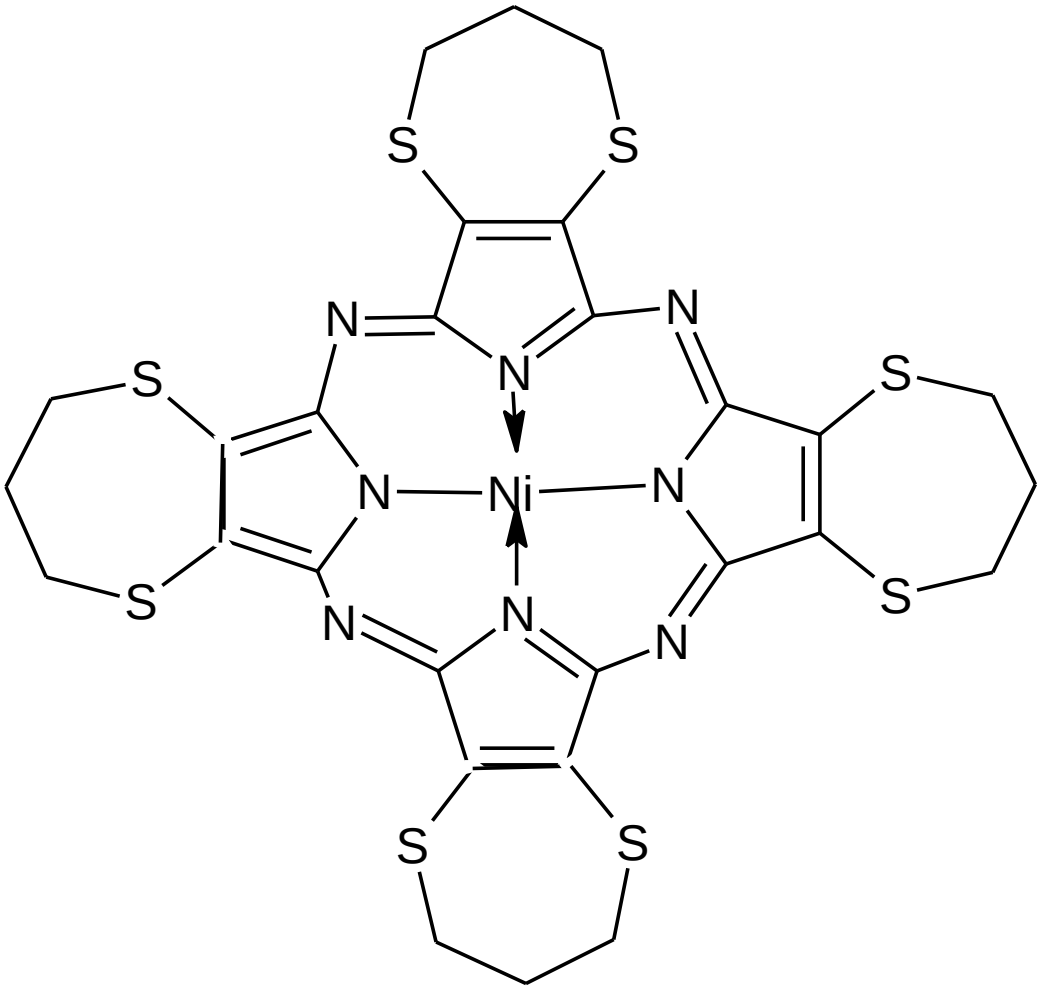


Şekil 3.8 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato bakır(II) (CuPz)

3.3.8 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$] nikel (II) (NiPz) sentezi

0,212 g (0,133 mmol) metalsiz porfirazin 0,37 g (0,25 mmol) kuru $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ nın 20 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 8 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında reflüks edilir. Oluşan ürün süzülür, klorofom ile yıkanarak porfirazin alınır . (Artan $Cu(CH_3COO)_2$ tuzu kloroformda çözünmez). Çözücüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı metanolle yıkanarak TLC ye bakılır ve vakum etüvünde kurutulur. Sonuçta mavi yeşil renkli ürün elde edilir.

$C_{28}H_{24}NiN_8S_8$ (MA:787,757 g/mol) .



Şekil 3.9 Tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato nikel (II)(NiPz)

BÖLÜM 4

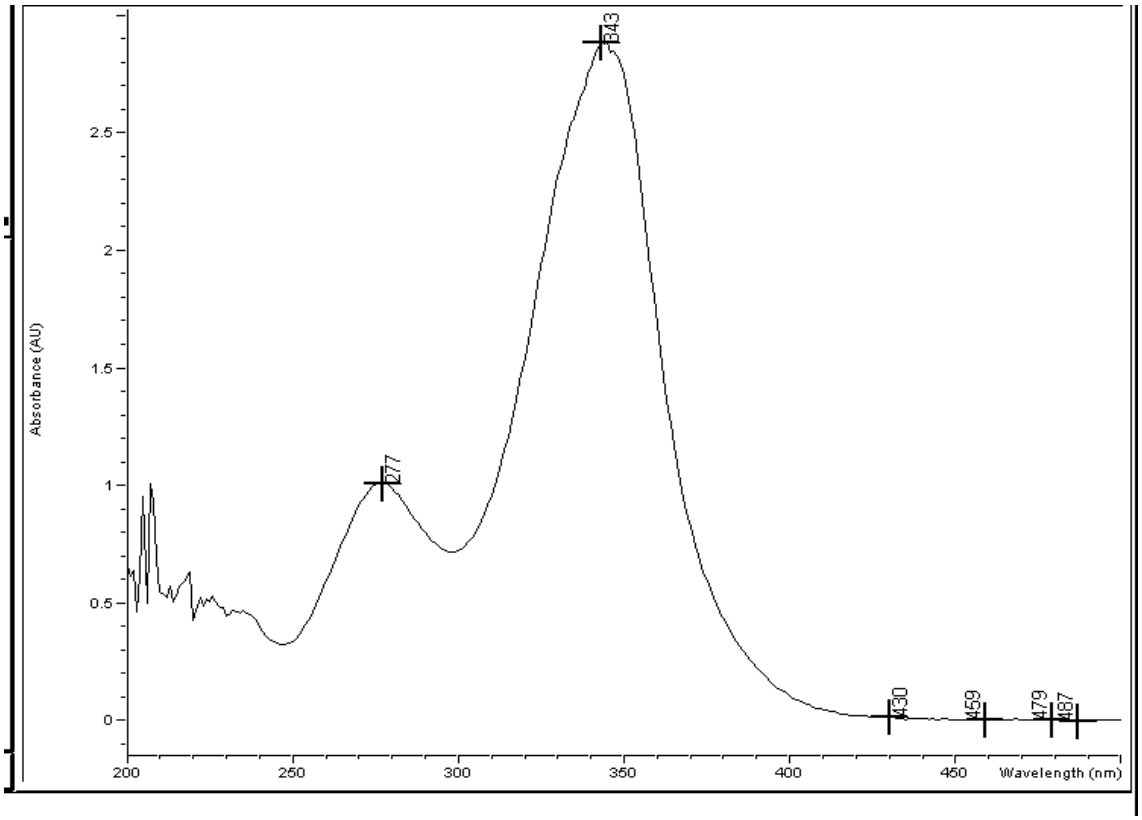
SONUÇ ve ÖNERİLER

Sübstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde genel olarak uygulanan yöntem, dinitril bileşiklerine sübstitüentlerin eklenmesi ve bunu takiben siklotetramerizasyonun gerçekleştirilmesidir (Morelli vd., 1991; Ricciardi vd., 1998; Wolf vd., 1960; Riccardi vd.,1996).

Bu çalışmada porfirazin sentezi için başlangıç maddesi ditiyomaleonitril disodyum tuzudur (Leznoff ve Lever, 1989). Ditiyomaleonitril disodyum tuzu kuru NaCN'ün karbondisülfürle DMF içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Molekülün periferal konumlarında elektron verici hacimli S-donör gruplarının yer alması, molekülün değişik fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesini sağlar. Ayrıca tiyolat üzerine farklı gruplar bağlanarak sübstitüe porfirazinler elde edilebilir.

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan madde 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril bileşiğidir. 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril bileşiği, disodyumtuzu halindeki maddenin 1,3-dibrompropan ile metanol içerisinde oda sıcaklığında 24 saat süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir.

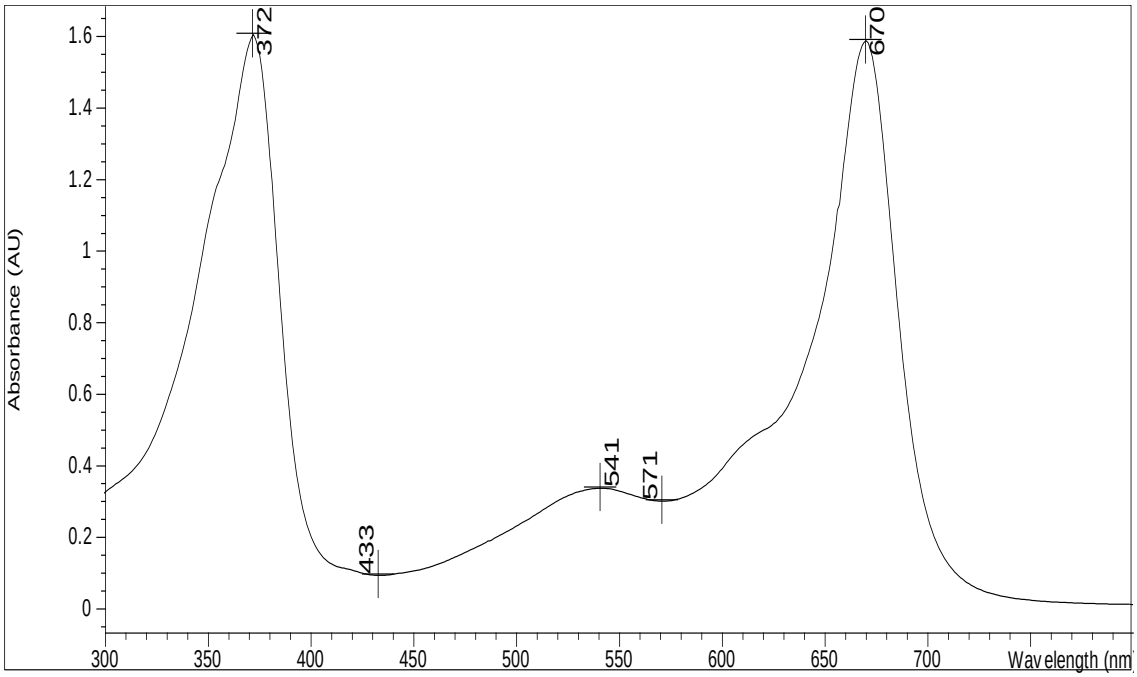
Sentezlenen ligand magnezyum propanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur ve koyu mavi renkli tetrakis (1,4-ditiyo-2-sikloheptil) porfirazinato magnezyum (MgPz) bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 4.1 2,3-disiyano-1,4-ditiyo-2-siklohepten maleonitril bileşiğinin UV spektrumu

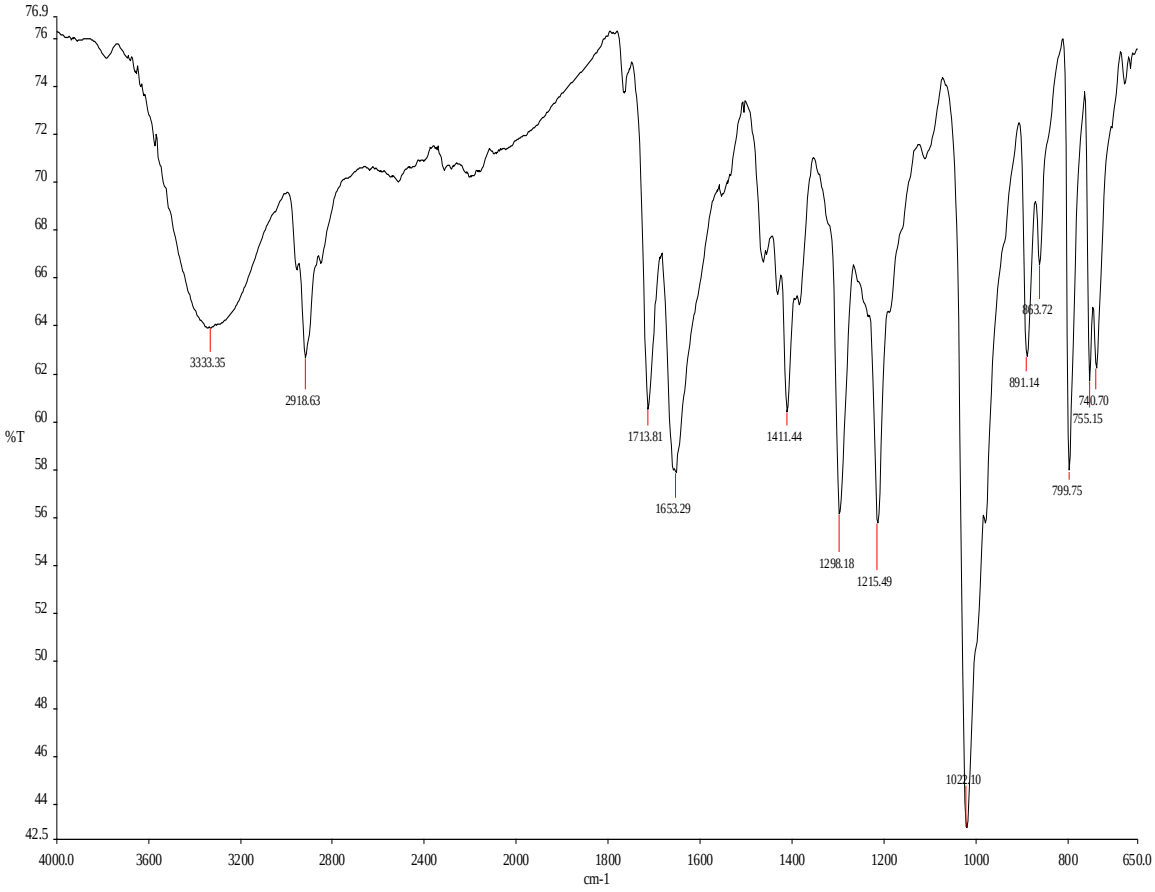
Porfirazinlerin UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band n→π∗ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Metalli porfirazin bileşiklerinde porfirazin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli porfirazin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve tek bir Q bandı verir. Elde edilen ürünün kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki π - π * geçişlerine (a_{2u}_e_g) ait 372 nm de B-bandı ve yine π - π * geçişlerine (a_{1u}_e_g) ait 670 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür (Şekil 4.2).



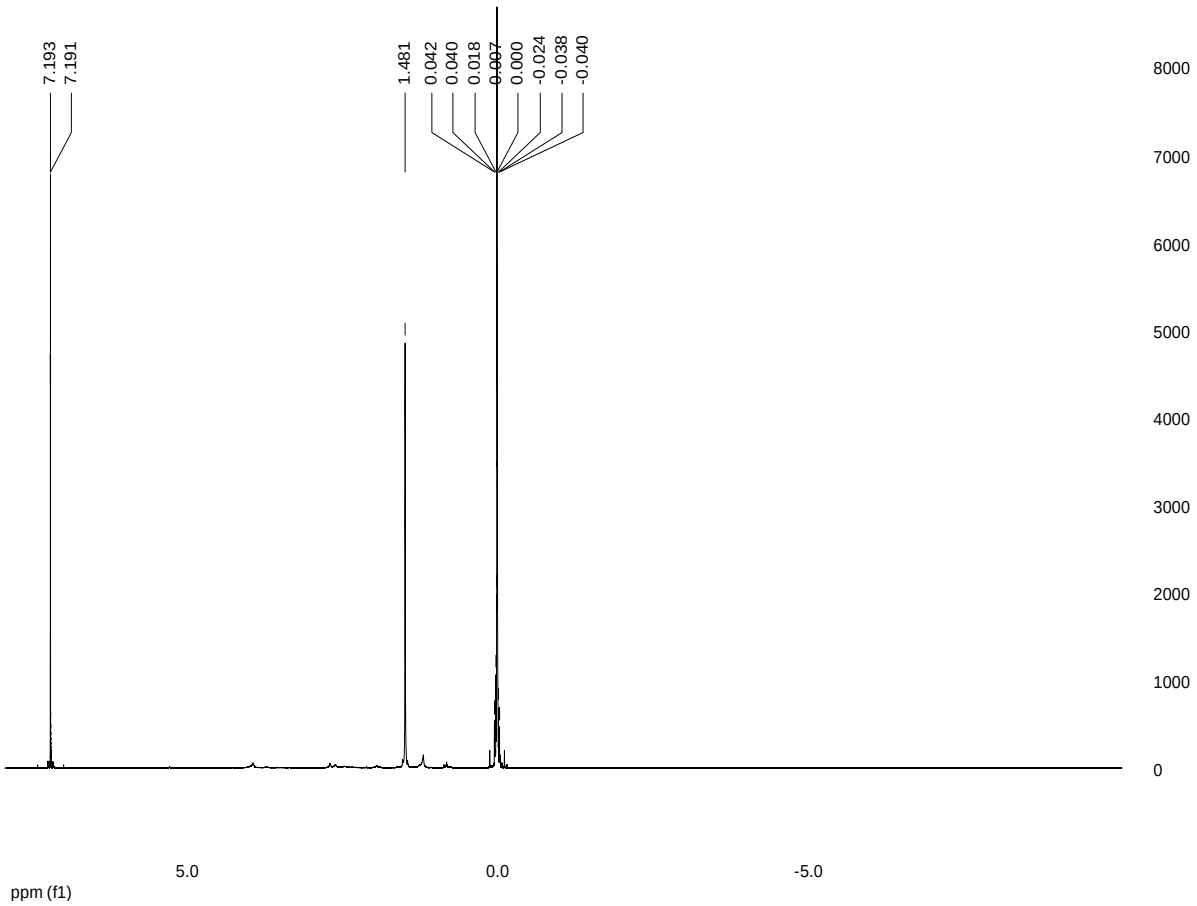
Şekil 4.2 MgPz bileşiğinin UV spektrumu

FT-IR spektrumunda 2918 cm^{-1} de alifatik C-H gerilim titreşim piki, 3333 cm^{-1} de H_2O piki ve 1411 cm^{-1} de C=C gerilim piki görülmüştür (Şekil 4.3).

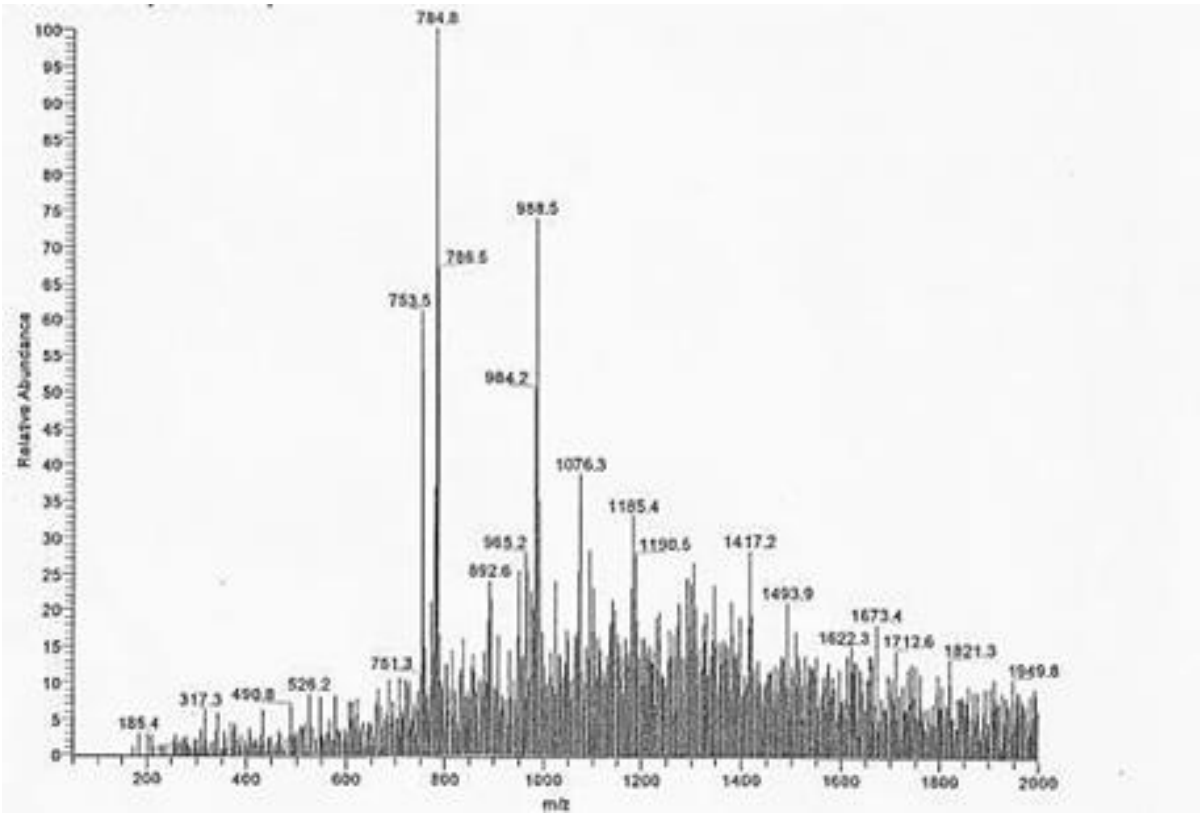


Şekil 4.3 MgPz bileşiğinin IR spektrumu

MgPz bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda, SCH_2 ,C-CH_2 –C ve CH_3 gruplarına ait sırasıyla 4.20, 1.48 ve 0.07 ppm de pikler görülmüştür. 7.2 ppm de gözlenen pik çözücüye aittir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 MgPz bileşiğinin NMR spektrumu

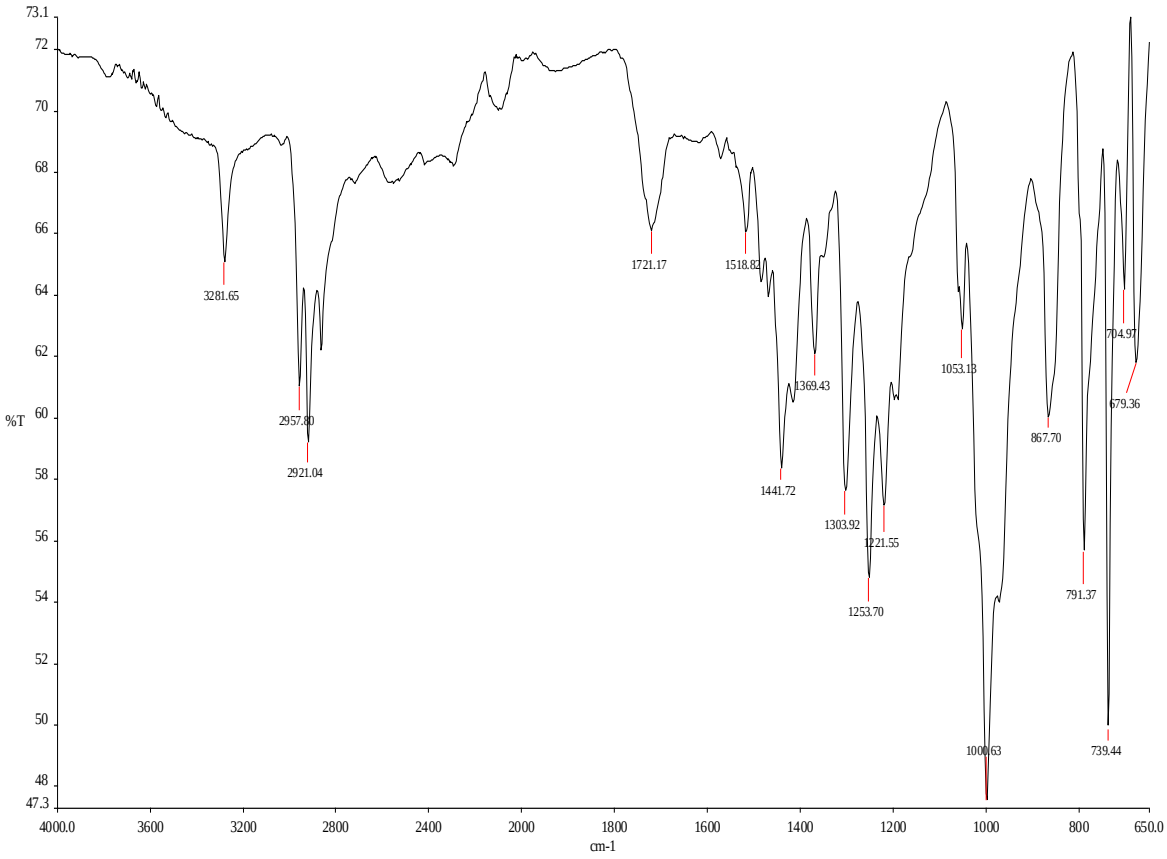


Şekil 4.5 MgPz bileşiğinin kütle spektrumu

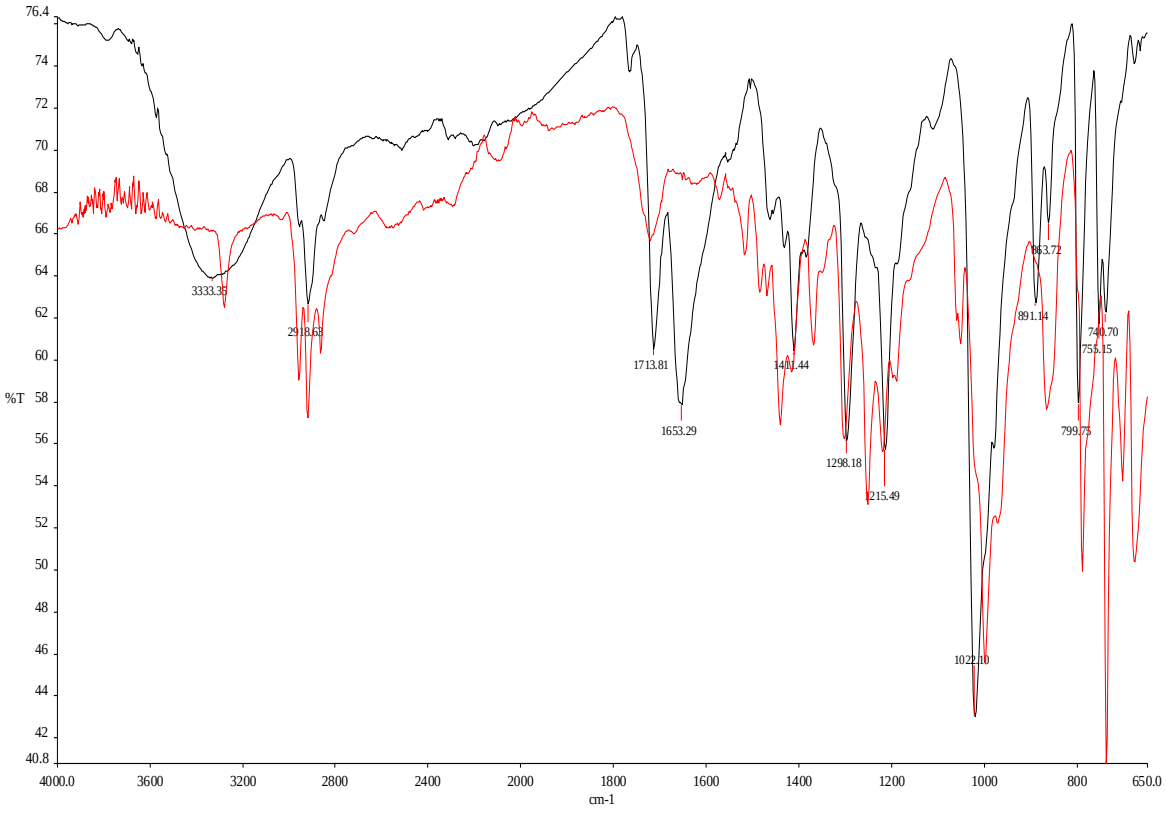
Bileşiğe ait kütle spektrumunda 753,5 [M] mol piki görülmektedir (Şekil 4.5).

Yapılan çalışmada periferal pozisyonlarda siklohеptil grupları içeren porfirazinler sentezlenmiştir. Tetrakis (1,4-ditiyo-2-siklohеptil) porfirazinato magnezyum bileşiğinin metalsiz türevlere dönüştürülmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4, HCl olabildiği gibi trifloroasetikasit gibi kuvvetli bir organikasit de olabilmektedir. MgPz bileşiğinin trifloroasetik asit içerisinde çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Ortamın pH'ının nötralleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Bu maddelerin saflaştırılması için metanolle yıkama işlemi yapılmıştır.

Metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait 3281 cm^{-1} civarında gözlenen gerilme titreşimleri metalin ayrılığını gösterir. 2957 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1}'de alifatik CH ve 1441 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimleri elde edilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 H_2Pz bileşiğinin IR spektrumu



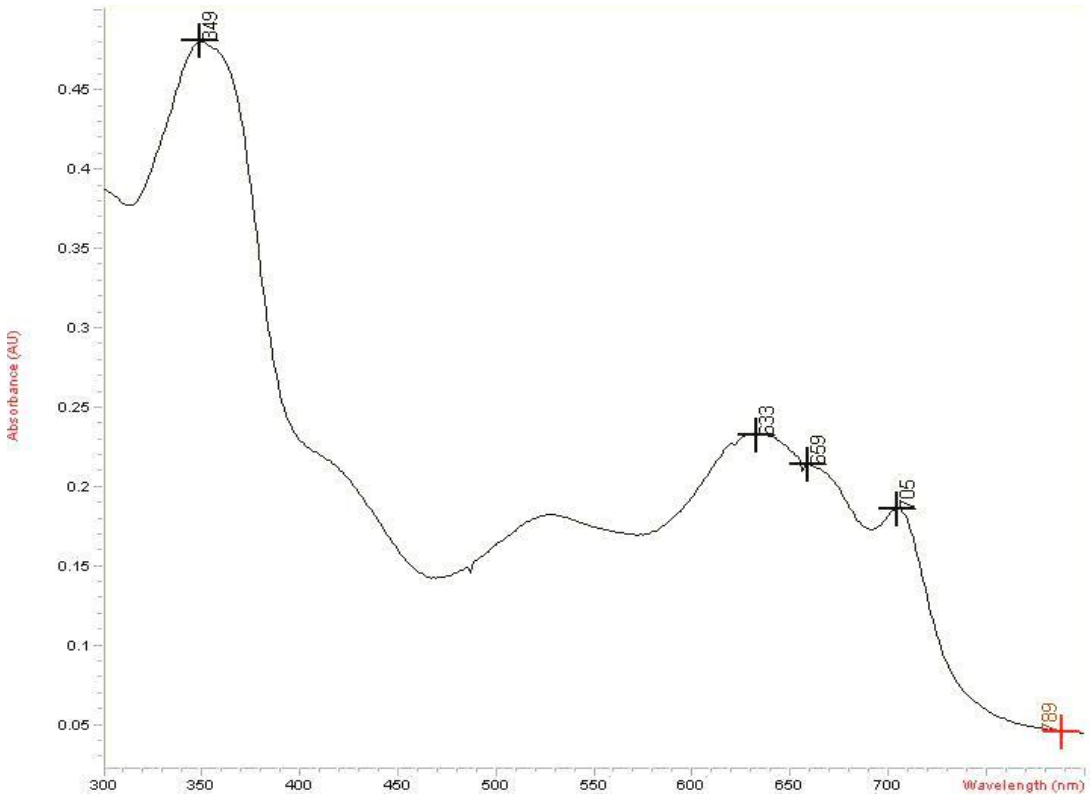
Şekil 4.7 MgPz ve H_2Pz bileşiklerinin IR spektrumları karşılaştırılması

Metalli ve metalsiz porfirazinlerin IR spektrumları arasındaki fark, porfirazinin iç kısmındaki 3281 cm^{-1}'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz porfirazinler 650- 720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo porfirazinler ise şiddetli tek bir band verirler.

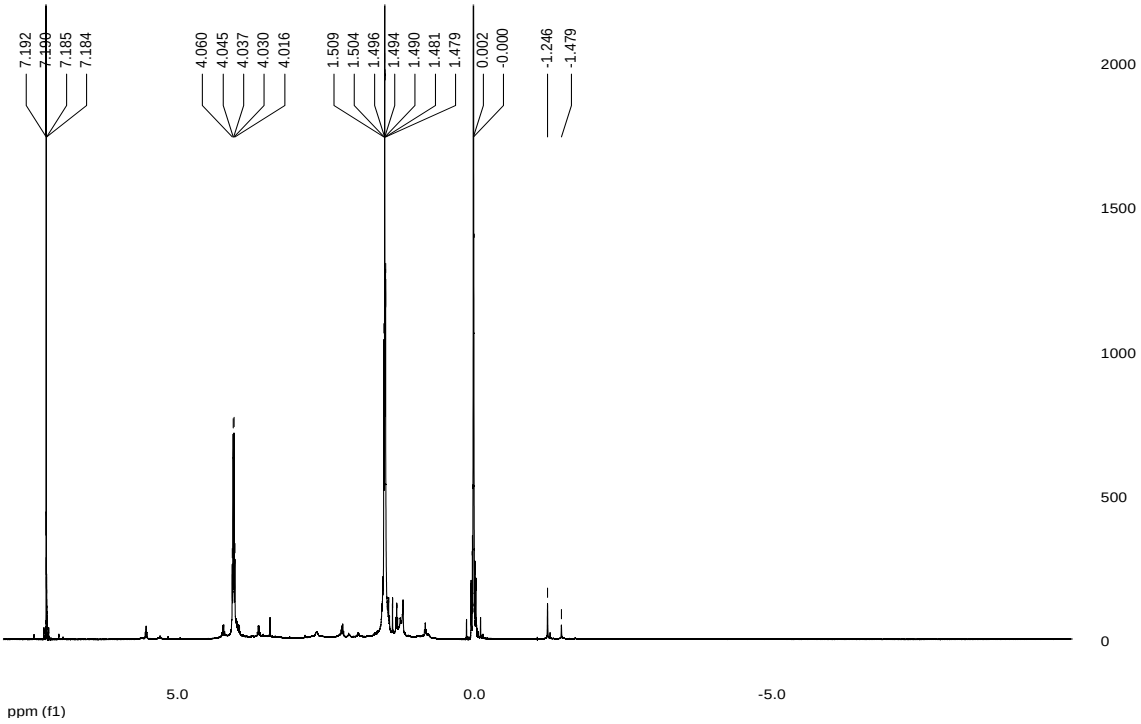
Metalsiz porfirazinlerde porfirazin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelir ve molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorbsiyon piki gözlenir.

Metalsiz porfirazin (H_2Pz) e ait karakteristik B bandı 349 nm de görülmüştür. İki değerlikli metalloporfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek π - π * geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metalsiz porfirazinlerde bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa dalga boyunda iki pike yarılmaktadır. Bu çalışmada metalsiz porfirazinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 659 nm ve 705 nm de tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 H_2Pz bileşiğinin UV spektrumu

H_2Pz bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda SCH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.0 ppm, CH_2 gruplarına ait kayma değeri 1.49 ppm olarak belirlenmiştir. 7.2 ppm de tespit edilen pikler kloroforma aittir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 H_2Pz bileşiğinin NMR spektrumu

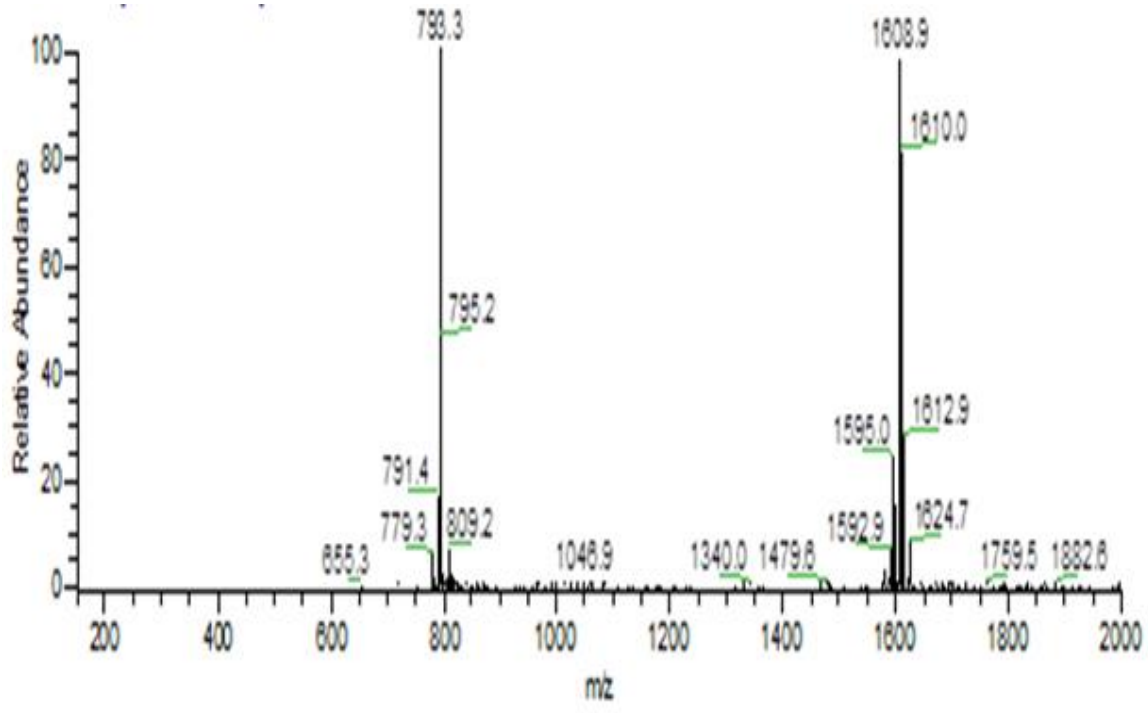
Metalsiz porfirazinlerin ^{1}H-NMR spektrumda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin (4n+2 elektron) etkisiyle, porfirazin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır.

N–H taki proton ^{1}H NMR spektrumunda geniş bantta δ= -1.25 ppm de belirlenmiştir. Çekirdekteki protonların tipik perdelenmesi metalsiz porfirazinlerin ^{1}H NMR spektrumundaki karakteristik özelliğidir. Burada porfirazinin aromatik yapıda bir 18-π elektron sistemine sahip olması ana nedendir. Molekülün tam ortasında yer alan iki protonun π-elektronlarınca perdelenmesi normal organik bileşiklerde karşılaşılan bir durum olmayıp; ftalosiyanin, porfirazin ve porfirin gibi tetrapirol türevlerinin karakterizasyonunda büyük ölçüde yardımcı olur.

Tetrametilsilan (TMS)'dan daha kuvvetli alandaki bu protonlar porfirazin ve ftalosiyaninlerde çözücü ve konsantrasyona bağlı olmakla birlikte genellikle – 5.0 ile -10.0 ppm arasında bir kimyasal kayma değeri gösterirler. Burada iç N-H protonları için gözlenen d=-1.25 ppm değeri aromatik yapının sekoporfirazine dönüşüm sonucu kısmen deformasyonuna dayanabilir.

H_2Pz de CH_2 gruplarına ait kayma değeri 1.5 ppm olarak belirlenmiştir.

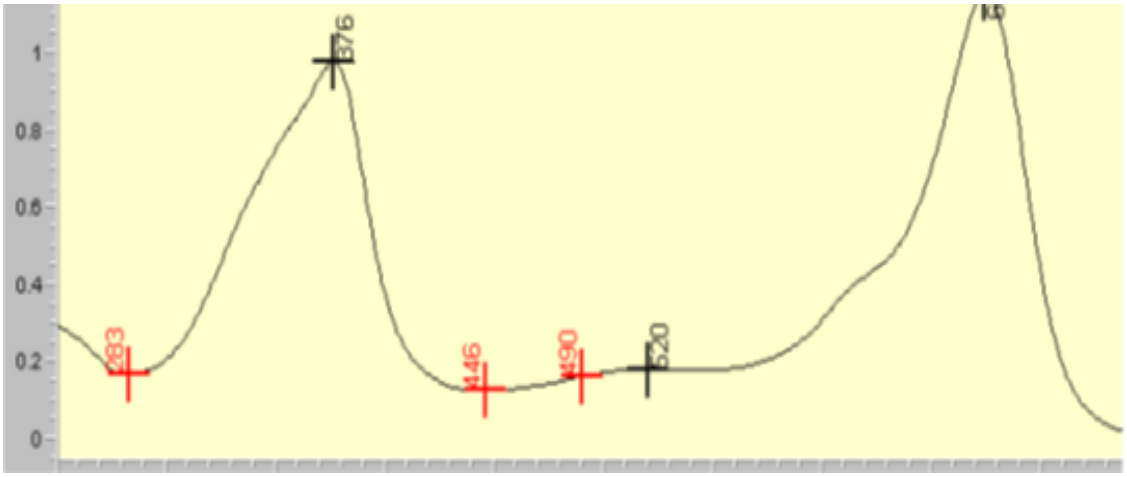
Bileşiğe ait kütle spektrumunda 731,08 [M] + ^{39}K + ^{23}Na mol piki görülmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 H_2Pz bileşiğinin kütle spektrumu

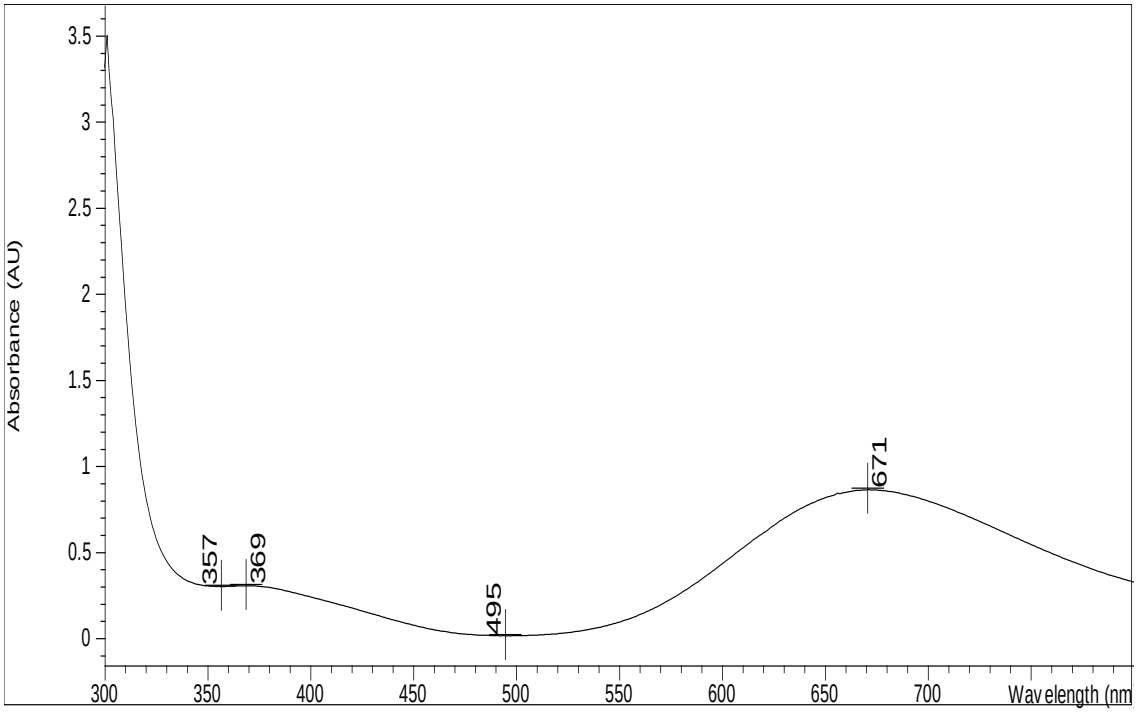
Metalsiz porfirazin bileşiğinin $Co(CH_3COO)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $Ni(CH_3COO)_2$ tuzları ile etanollü ortamda, argon atmosferi ve geri soğutucu altında 50-60 ^{0}C'de 12 saat ısıtılarak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir.

CoPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B bandı ve Q-bandı sırasıyla 376 nm, 673 nm de görülmüştür (Şekil 4.11).



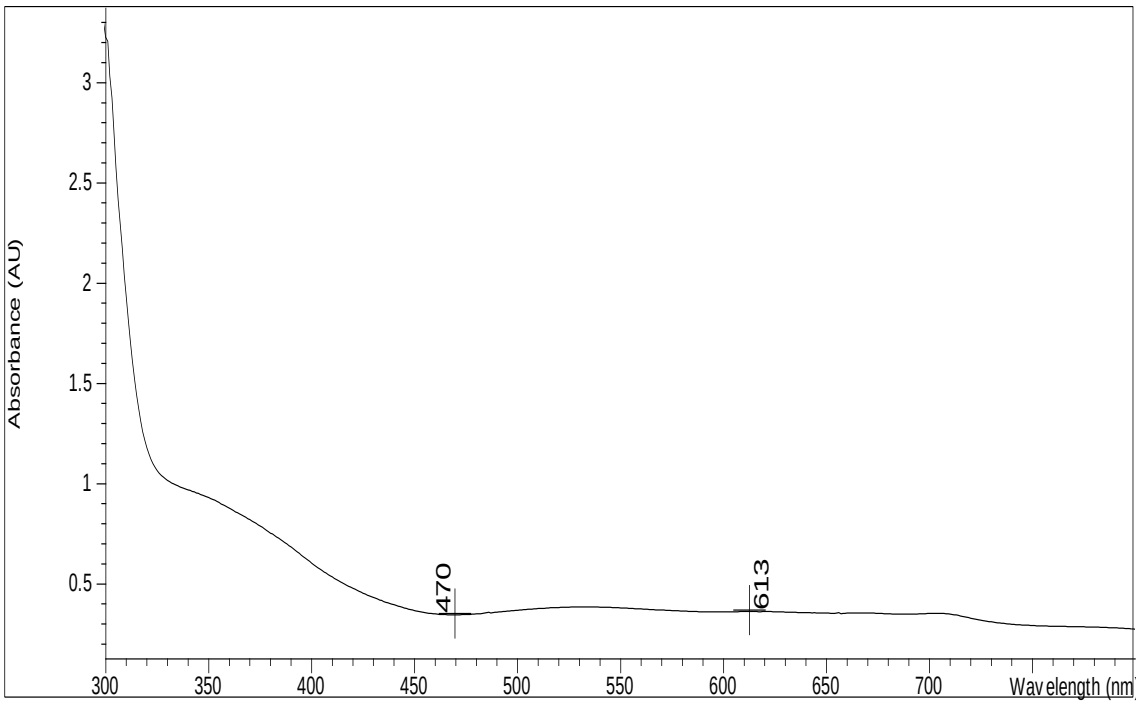
Şekil 4.11 CoPz bileşiğinin UV spektrumu

CuPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 357 nm ve 671 nm'de görülmüştür (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 CuPz bileşiğinin UV spektrumu

NiPz bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B bandı ve Q-bandı sırasıyla 470 nm, 613 nm de görülmüştür (Şekil 4.13).

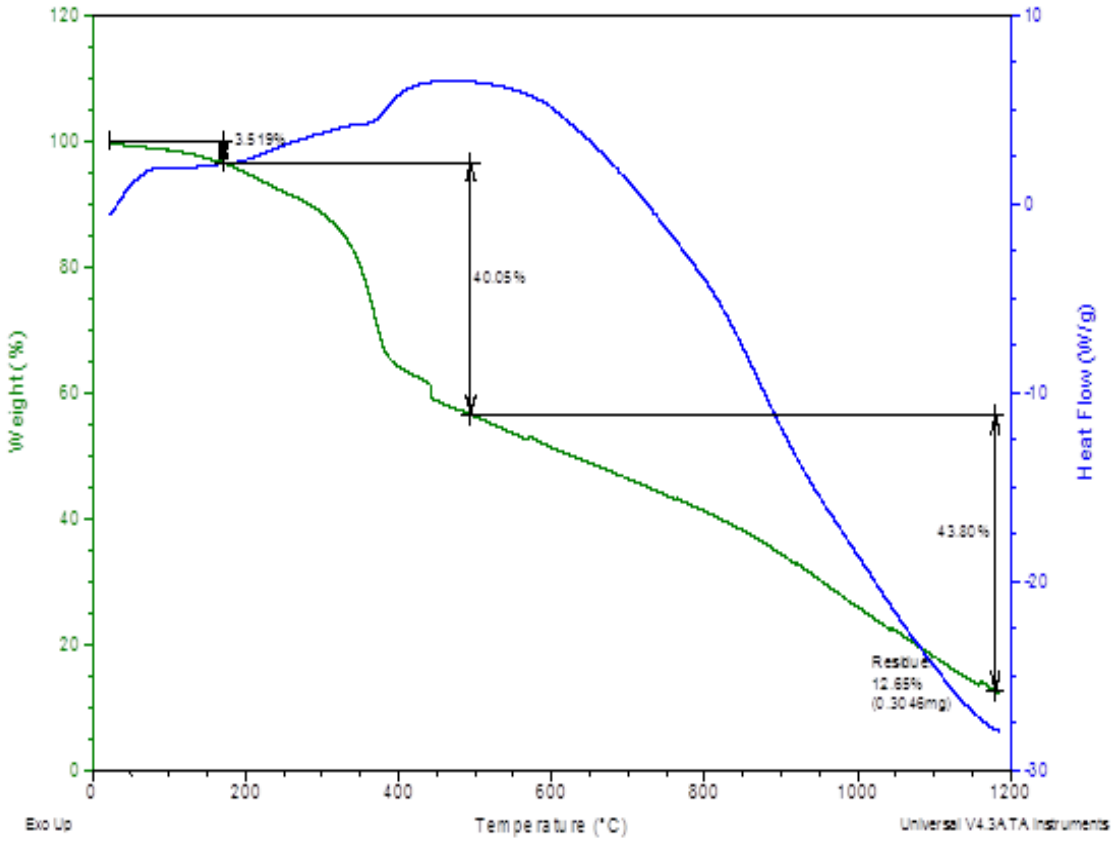


Şekil 4.13 NiPz bileşiğinin UV spektrumu

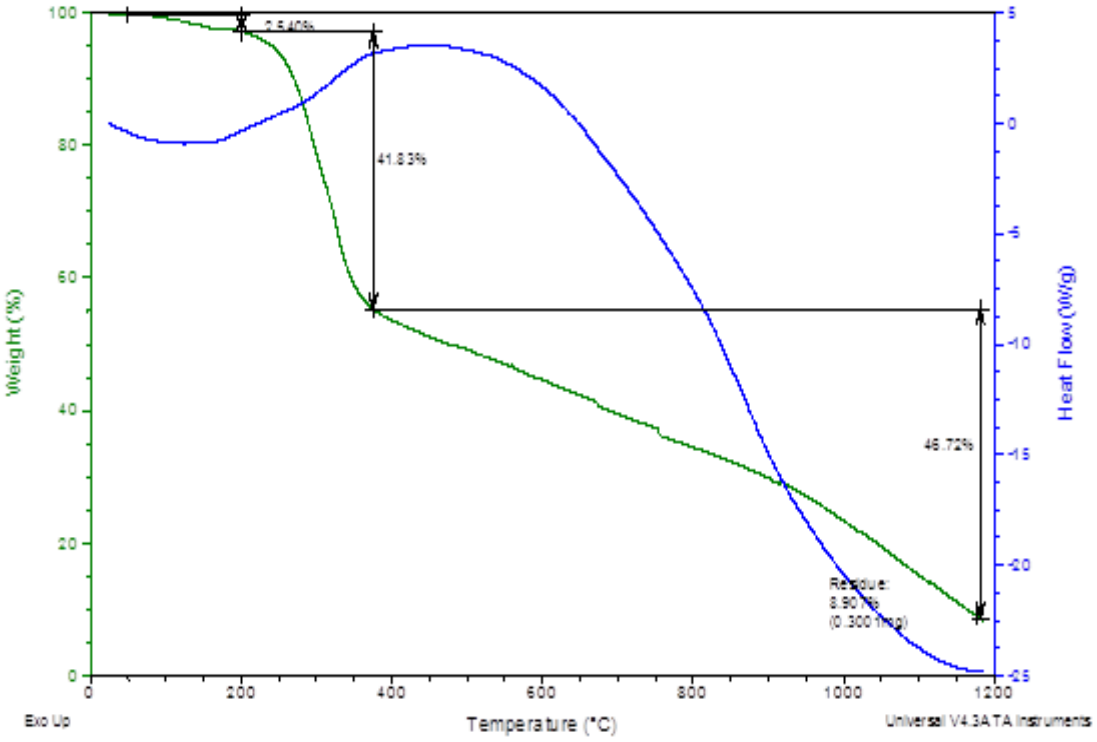
CoPz, CuPz ve NiPz bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde Q absorbsiyon bandları 673, 671 ve 613 nm de gözlemlenmiştir.

MgPz ve H_2Pz maddelerinin termal analizleri TGA-DSC teknikleri ile incelendi. Bu maddeler 25 ^oC'den 1200 ^oC'ye ısıtıldı.

MgPz maddesinin termal olarak bozunması 3 aşamada gerçekleşti. 1. aşamadaki 25-180 ^oC aralığındaki % 3,52 ağırlık azalmasına karşılık gelen endotermik pik 3 mol su molekülünün uzaklaştığını göstermektedir (Hesaplanan : % 3,34). 2. aşamadaki % 40,05 ekzotermik ağırlık kaybı sikloheptil tiyo gruplarının ağırlık kaybına karşılık gelmektedir (Hesaplanan : % 40,99). 3. aşamadaki ağırlık kaybı ise % 43,80'dir. Başlangıçtan itibaren toplam ağırlık kaybı % 87,37'dir. Kalan % 12,65 'lik kısım metalik Mg ve karbon siyahıdır.



Şekil 4.14 MgPz bileşiğinin DSC-TGA analizi



Şekil 4.15 H_2Pz bileşiğinin DSC-TGA analizi

H_2Pz maddesinin termal olarak bozunması 3 aşamada gerçekleşti. 1. aşamadaki 25-200 ^oC aralığındaki % 2,54 ağırlık azalmasına karşılık gelen endotermik pik 2 mol su molekülünün uzaklaştığını göstermektedir (Hesaplanan : % 2,30). 2. aşamadaki % 41,83 ekzotermik ağırlık kaybı siklohеptil tiyo gruplarının molekülden uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (Hesaplanan : % 41,66). 3. aşamadaki ağırlık kaybı ise % 46,72'dir. Başlangıçtan itibaren toplam ağırlık kaybı % 91,09'dur. Kalan % 8,90'lık kısım karbon siyahıdır.

KAYNAKLAR

[1] Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis (ferrocene)-substitued Porphyrazines", Transition Metal Chemistry., 26: 689-694.

[2] Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrazines. Synthesis and Physical Properties of Tetraazaporphyrins", Inorg. Chem., 38:6143-6151.

[3] Anderson, M. E., Barett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", Journal of Inorganic Biochemistry., 50: 257-260.

[4] Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: , X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of [1,1ı- Bis (diphenylphosphino) ferrocene]-[(nortphalocyanine)dithiolato]palladium(II)",J. Am. Chem. Soc., 116: 2639-2640.

[5] Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring _nteractions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of `free-base`and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", J. Mater. Chem., 10: 297-304.

[6] Berezin, B. D., (1981). Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalociyanines, Whiley Interscience., New York.

[7] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Uber die Producte der Einvirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Ber. Deutsch. Chem. Ges.. 40: 2709-2714.

[8] Canikli M. , (2006). Yeni Tip Porfirazin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[9] Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of The Structure of Porphine", J. Am. Chem. Soc., 4144-4151.

[10]Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., (1991), "Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins", Synthesis., 9: 686-688.

[11]Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005), "Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine–Magnesium", Inorganic Chem. Communications 8., 3: 285-288.

[12]Gonca E., (2004). Periferal konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

[14]Hayırov H., (2010). Asimetrik Porfirazinlerin ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[15]Hochmuth, D. H., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2000), "Ci Symmetric and Non-Centrosymmetric Cristalline Complex of [60] Fullerene with Octakis(dimethylamino)porphyrazinato-Copper(II) and Nickel(II)", Eur. J. Inorg. Chem., 593-596.

[16]Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard G., (2000), " The Porphyrin Handbook", 2,301, Acedemic Press, San Diego, CA.

[17]Kasuga, K. and Tsutsuı, M., (1980), "Some New Developments in The Chemistry of Metallophthalocyanines", Coord. Chem. Rev., 32, 1:67-95.

[18]Keskin B., (2003). Yeni t-Butilbenzil bromür gruplar içeren polifonsiyonel porfirazinlerin sentezi, karekterizasyonu ve komplekslerinin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[19]Keskin B ., (2010). Yeni Tür Porfirazin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[20]Khelevina, O. G., Chizhova, N. V. ve Stuzhin, P. A., (2000), "Modification of - position in Porphyrazines by Substitution Reactions", J. Porphyr. Phthalocya., 4: 555-563.

[21]Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I. S., (2003), "Acid-base Properties of Octaaryltetraazaporphyrins", Russian Journal of General Chemistry, 73: 3, 478-481.

[22]Kılıçarslan F. A. , (2010), Periferal Konumlarda Hacimli Substitüentler İçeren Porfirazinler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[23]Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of Phthalocyanine: Syntheses and Properties", Coord. Chem. Rev., 156:163-182.

[24]Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), "Phthalociyanines Properties and Application", 1, VCH, Weinheim, 1-54 ve 133-289.

[25]Linstead, R. P., Weiss, F. T., (1950), "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance", J. Chem. Soc., 2975-2981.

[26]Luo, Q., Cheng, S. ve Tian H., (2004), "Synthesis and Photochromism of a New Binuclear Porphyrazinato Magnesium (II)", Tetrahedron Letters., 45: 7737-7740.

[27]McCleverty, J. A. ve Meyer, T. J., (2004), Comprehensive Coordination Chemistry II, 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam.

[28]McKeown, N. B., (1998). Phthalociyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press.

[29]Michel, S. L. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), " Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrazines", Inorg. Chem., 42: 814-820

[30]Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetlylenic Quinoxalinoporphyrazines as Photosensitisers for Phtodynamic Therapy", Chem. Eur. J.,5:1233-1241.

[31]Montalban, A. G., Sakellariou, E. G., Riquet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-append Porphyrazines: Synthesis and Conversion Into Solitaire Ru(II) Complexes", Inorganica Chimica Acta, 317: 143-148.

[32]Morelli, G. and Ricciardi, G., (1991), "Discotic Mesomrphism of The 2,3,7,8,12,13,17,18- octakis(octylthio)tetrazaporphyrin Copper (II) complex", Chemical Physics Letters, 185 :468- 472.

[33]Moser, F. H., (1983). The phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properts, CRC, Boca Raton., Florida.

[34]Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., (1999), "Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π conjugation Lenght on Third-order Optical Nonlinearity of Two-dimensional Molecules", Chemical Physics., 245: 17-26.

[35]Ödevci Ö., (2005). Periferal Konumlarda 9-antrassenkarboksi Esterlerini İçeren Porfirazinlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[36]Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P., (1999), "Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substitued Dinitriles and Porphyrazines", Eur. J. Inorg. Chem., 269-276.

[37]Ricciardi, G., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (1998), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfonly) Tetraazaporphyrins", Journal of Porphyrins and Photo., 2: 177-188.

[38]Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L. ve Benncini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethilysulfanly)porphyrazinato)Cobalt (II). Metal-Ligand Bonds in Co(OESPz) and in Related Cobalt (II) Tetrapyrroles: Insights from a Densty Functional Study", Inorg. Chem., 38: 1422-1431.

[39]Ricciardi, G., Belviso, S. and Lelj, F., (2000), "The Mn(OESPz)($OESPz_2$-2, 3, 5, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis(ethylsulfonyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrinato Dianion) Complex in Situ Regerative Defluorinating Agent", Inorg. Chem., 39 1618-1620

[40]Rojo, G., de la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux I., Torres, T., Zyss, J. ve Lopez-Agullo, F., (1999), "Novel Unsynnnetrically Substituted Push-Pull Phthalosyanines for Second-Order Nonlinear Optics", Chemical Physics., 245: 27-34.

[41]Rodriguez-Morgade, M. S. ve Stuzhin, P. A., (2004), "The Chemistry of Porphyrazines: an Overview", J. Porphyrins Phthalocynnines, 8: 1129-1165.

[42]Sağlam, Ö. ve Gül, A., (2001), "Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers", Polyhedron., 20: 269-275.

[43]Sakamato, K., Kato, T., Kawaguchi, T., Ohno-Okumura, E., Urano, T., Yamaoka, T., Suzuki, S. ve Cook, M. J., (2002), "Photosensitizer Efficacy of Non-peripheral Substituted Alkylbenzopyridoporphyrazines for Phtodynamic Therapy of Cancer", Journal of Photochemistry and Photobiology., 153: 245-253.

[44]Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", J. Am. Chem.Soc., 84: 4756-4771.

[45]Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., (1996), "Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation", Coord. Rev., 147: 41-86.

[46]Stuzhin, P. A., (1999), "Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphalites", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,. 3: 500-513.

[47]Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V. ve Khelevina, O. G., (2003), "Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in Proton-Donor Media", Russian Journal of Coordination Chem., 29: 352-356.

[48]Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998), "Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrazine Derivatives", Chemical Physics., 240 : 191-196.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Meryem AKGÜL
Doğum Tarihi ve Yeri	: 01.01.1986 İstanbul
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	: akgul.meryem@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Eğitimi	Marmara Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Esenler İbrahim Turhan Y.D.A. Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2012	Esenler Doktor İlhami Faydagör İ.Ö.O	İngilizce Öğretmeni
2011	Esenler Mareşal Fevzi Çakmak İ.Ö.O	İngilizce Öğretmeni
2010	Esenler Çok Programlı Lisesi	Kimya Öğretmeni