

168328

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Serap TUNCER

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

F. Dr. Nebahat Demirezen

Prof. Dr. Ahmet Özlü

Prof. Dr. Ulvi Avcıata

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| KISALTMA LİSTESİ..... | i |
| ŞEKİL LİSTESİ | ii |
| ÇİZELGE LİSTESİ | v |
| ÖNSÖZ | vi |
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİ | 3 |
| 2.1 Tetrapireol Makrohalkalarının Genel Tanıtımı..... | 3 |
| 2.1.1 Makrohalkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı | 4 |
| 2.2 Porfirazinler..... | 6 |
| 2.2.1 Azaporfirin | 8 |
| 2.2.2 Metallsiz Azaporfirazinlerin Asitliği..... | 8 |
| 2.2.3 Asitlik ve Aromatiklik | 11 |
| 2.2.4 Azaporfirinlerin Metal Tuzlarıyla Reaksiyonları | 11 |
| 2.2.5 Metal Komplekslerin Bazık Özelliği..... | 14 |
| 2.2.6 Metallerin Mezo-azotlarla Girişimlerinin Bazlık Üzerine Etkisi | 15 |
| 2.2.7 Porfirazinlerin Kullanım Alanları | 16 |
| 2.3 Porfirinler | 17 |
| 2.3.1 Sitokromlar..... | 17 |
| 2.3.2 Myoglobin ve Hemoglobin | 19 |
| 2.3.3 Klorofil | 21 |
| 2.3.4 Porfirin Biyosentezi..... | 22 |
| 2.4 Ftalosiyaninler | 23 |
| 2.5 Ditiyomaleonitril disodyum Tuzunun Özellikleri | 25 |
| 2.5.1 Disodyum ditiyomaleonitrilin Kimyasal Olarak İncelenmesi..... | 26 |
| 2.5.2 Ditiyomaleonitril disodyum Tuzunun Elektronik Yapısı..... | 27 |
| 2.5.3 2 tuzunun Olefinlerle Yükseltgenme Mekanizması | 29 |
| 2.5.4 Sübstitüentli 2,3-disiyano-5,6-dihidro-1,4-ditiinler | 35 |
| 3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR..... | 37 |
| 3.1 Kullanılan Maddeler..... | 37 |
| 3.2 Kullanılan Cihazlar..... | 37 |
| 4. DENEYSEL KISIM | 38 |
| 4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi..... | 38 |
| 4.1.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi | 38 |
| 4.1.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun sentezi..... | 38 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| 4.1.3 | 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin sentezi | 39 |
| 4.1.4 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyum sentezi | 40 |
| 4.1.5 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino) porfirazinin sentezi..... | 40 |
| 4.1.6 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato kobalt sentezi..... | 41 |
| 4.1.7 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato çinko sentezi..... | 42 |
| 5. | SONUÇLAR ve YORUMLAR..... | 43 |
| KAYNAKLAR | | 57 |
| ÖZGEÇMİŞ | | 62 |



KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| ALA | Delta-aminolevülinat |
| AcOH | Asetik asit |
| AP | Azaporfirin |
| BuOH | Butanol |
| CCl ₄ | Karbon tetraklorür |
| CH ₂ Cl ₂ | Diklorometan |
| CHCl ₃ | Kloroform |
| CoPz | Kobalt porfirazin |
| CuPz | Bakır porfirazin |
| CF ₃ COOH | Trifloroasetikasit |
| DAP | Diazaporfirin |
| DMF | Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetilsülfoksit |
| DME | 1,2-dimetoksietan |
| DNA | Deoxyribo Nucleic Acid |
| E.N. | Erime Noktası |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared |
| H ₂ SO ₄ | Sülfürik asit |
| HOMO | En yüksek enerjili moleküler orbital |
| H ₂ Pz | Metalsiz porfirazin |
| H ₂ P | Metalsiz Porfirin |
| H ₂ Pc | Metalsiz ftalosiyenin |
| H ₂ Pz ^t | Metalsiz tetratersiyer butil porfirazin |
| H ₂ TAP | Metalsiz Tetraazaporfirin |
| H ₂ TAP ⁻ | Metalsiz tetraazaporfirin monoanyonu |
| H ₂ EP | Metalsiz etiyoporfirin |
| H ₂ MAEP | Monoazaetiyoporfirin |
| H(Me)PEt ₈ | N-metiloktaetilporfirin |
| H ₂ TAPPh ₈ | Oktafeniltetraazaporfirin |
| H ₂ TAPBr ₄ | Tetrabromürtetraazaporfirin |
| H ₂ TAP ⁺ Bu ₄ | Tersiyer butil sübstitüentli porfirazin |
| H ₂ Pc ⁺ Bu ₄ | Tersiyer butil sübstitüentli ftalosiyenin |
| H ₂ O | Su |
| HS | Hidrojen bağı olan yapı |
| IR | Infra-red (Kızıl Ötesi) |
| LUMO | En düşük moleküler orbital |
| LS | Lokalize yapı |
| M | Metal atomu |
| MAP | Monoazaporfirin |
| MgPz | Magnezyum porfirazin |
| MPc | Metalli ftalosiyenin |
| MO | Moleküler Orbital |
| MPz | Metalli porfirazin |
| MS | Kütle Spektroskopisi |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| Pc | Ftalosiyenin |
| Pz | Porfirazin |

| | |
|-----------------------------|--|
| MTAP | Metalli tetraazaporfirin |
| $[MX_2(\text{solv})_{n-2}]$ | Metal tuzunun solvato kompleksi |
| MeOH | Metanol |
| P | Porfirin |
| solv | Çözücü |
| S_{N2} | Süstitüsyon mekanizması |
| $SOCl_2$ | Tiyoniklorür |
| TAP | Tetraazaporfirin |
| TAP^{2-} | Tetraazaporfirin dianyonu |
| THF | Tetrahidrofuran |
| TLC | İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography) |
| UV-vis | Ultraviyole-visible (morötesi-görünür) |
| US | Delokalize yapı |
| ZnPz | Çinko porfirazin |



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1 | Şekil 2.1 (a) Porfirin, (b) Porfirazin (Tetraazaporfirin), (c)Tetrabenzoporfirin, (d) Ftalosiyanın | 3 |
| Şekil 2.2 | Metalsiz ve Metalli Porfirazin | 7 |
| Şekil 2.3 | Monoazaporfirin (MAP), diazaporfirin (DAP) ve tetraazaporfirin (TAP) iskelet yapıları..... | 8 |
| Şekil 2.4 | Monoanyon, dianyon ve H ₂ TAP'lerde HOMO-LUMO enerji değişimleri ... | 9 |
| Şekil 2.5 | Azaporfirin türevlerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları..... | 10 |
| Şekil 2.6 | Porfirinlerde ve pofirazinlerde N ₄ H ₂ reaksiyon merkezinin olası yapıları... 11 | 11 |
| Şekil 2.7 | Porfirazinlerde S _N 2 mekanizmasına göre metal bağlanması | 12 |
| Şekil 2.8 | H ₂ TAP'in çeşitli solventlerdeki solvasyonu | 14 |
| Şekil 2.9 | Sitokromların Absorpsiyon Spektrumları..... | 19 |
| Şekil 2.10 | Sitokromların a ve a ₃ ' te bulunan Hem a molekülü | 19 |
| Şekil 2.11 | Protoporfirin IX halka sistemi | 20 |
| Şekil 2.12 | Klorofil halkasının yapısı | 21 |
| Şekil 2.13 | Porfirin Biyosentezi | 23 |
| Şekil 2.14 | Ditiyomaleonitril dianyonunun oluşumu | 26 |
| Şekil 2.15 | Cis-ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (2) bazı reaksiyonları..... | 27 |
| Şekil 2.16 | Katılmanın gerçekleştiği halka yapısı..... | 28 |
| Şekil 2.17 | Disiyano ditiet ara ürünü | 28 |
| Şekil 2.18 | Halkalı dianyon yapısı..... | 29 |
| Şekil 2.19 | Disodyum tuzunun 2 mol tiyoniklorürle direkt yükseltgenme reaksiyonu . | 29 |
| Şekil 2.20 | Disodyum tuzuna (2) 1 mol tiyoniklorür ilavesi ve oluşan ara ürün 4..... | 30 |
| Şekil 2.21 | Disodyum tuzuna (2) 1 mol tiyoniklorürün daha ilave edilme reaksiyonu . | 30 |
| Şekil 2.22 | 2 tuzunun 2 mol tiyoniklorür varlığında 10 maddesini oluşturması | 30 |
| Şekil 2.23 | 7 bileşiğinin etilvinileterle olası Diels-Alder katılma reaksiyonu | 31 |
| Şekil 2.24 | Disiyano-1,2,3-tritiol-2-oksit (11) ile sodyum tuzunun (2) reaksiyonu | 31 |
| Şekil 2.25 | 10 maddesinin oluşumu | 31 |
| Şekil 2.26 | Ana ürün 9'un oluşumu | 32 |
| Şekil 2.27 | 2 tuzunun yükseltgenme mekanizması..... | 33 |
| Şekil 2.28 | Diels-Alder reaksiyonu..... | 34 |
| Şekil 2.29 | 7 bileşiğinin Diels-Alder türündeki reaksiyonu | 34 |
| Şekil 2.30 | 2, 4 ve 11 bileşiklerinden 7 ara ürününün oluşması | 35 |
| Şekil 2.31 | 7 maddesinin 9 maddesini ve 10 ana maddesini oluşturması | 35 |
| Şekil 2.32 | Ditiinlerin oluşum mekanizması | 36 |
| Şekil 4.1 | Sodyumsiyanoditiyoformiyat | 38 |
| Şekil 4.2 | Ditiyomaleonitril disodyum tuzu..... | 39 |
| Şekil 4.3 | 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin sentezi | 39 |
| Şekil 4.4 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato magnezyum sentezi | 40 |
| Şekil 4.5 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinin sentezi..... | 41 |
| Şekil 4.6 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato kobalt sentezi | 42 |
| Şekil 4.7 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato çinko sentezi | 42 |
| Şekil 5.1 | 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin IR spektrumu | 45 |
| Şekil 5.2 | 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin ¹ H NMR spektrumu..... | 46 |
| Şekil 5.3 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato magnezyum IR spektrumu | 47 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 5.4 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato magnezyum UV-Görünür Bölge spektrumu | 48 |
| Şekil 5.5 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato magnezyum ¹ H NMR spektrumu | 49 |
| Şekil 5.6 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinin UV- Görünür Bölge spektrumu..... | 50 |
| Şekil 5.7 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinin IR spektrumu ... | 51 |
| Şekil 5.8 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinin ¹ H NMR spektrumu..... | 52 |
| Şekil 5.9 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato kobalt IR spektrumu | 53 |
| Şekil 5.10 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato kobalt UV- Görünür Bölge spektrumu..... | 54 |
| Şekil 5.11 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato çinko IR spektrumu..... | 55 |
| Şekil 5.12 | Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)- porfirazinato çinko UV- Görünür Bölge spektrumu..... | 56 |



ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 2.1 2 tuzunun farklı olefinlerle oluşturduğu ürünler | 32 |
| Çizelge 4.1 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin elementel analiz sonuçları .. | 39 |
| Çizelge 4.2 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiino)-porfirazinato magnezyumun elementel analiz sonuçları | 40 |



ÖNSÖZ

Y.T.Ü. Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında, tezimin gerçekleşmesi için her türlü imkanları sağlayan, ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya;

Çalışma süresince bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve önerilerini bir an olsun benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet Gül'e;

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen ve yardımcı olan aileme teşekkür ederim.



ÖZET

Ftalosiyenin, porfirazin ve porfirin gibi tetrapirel makrohalkaları; boyar madde-pigment, enerji dönüşümü, elektrofotografi, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknoloji için boyar madde ve optik veri toplama gibi endüstride geniş uygulama alanları bulmalarından dolayı önemli bilimsel çalışma potansiyeline sahiptirler. Aynı zamanda yüksek simetri, düzlemsellik ve elektronik delokalizasyon gibi özelliklere sahip olmaları teorik çalışmaların oldukça ilgisini çekmektedir.

Porfirazin makrohalkaları için tüm sentetik yaklaşımlar, maleik ve fumarik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu temeline dayanmıştır. Bunlar arasında, sübtitüe olmuş maleonitrillerin template etki ile siklotetramerizasyonu, pratikte en çok başvurulandır. Son zamanlarda sübtitüe olmuş porfirazinlerin sentezi, sübtitüe olmuş maleonitril türevlerinin sentezinden yapılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, yeni çözüner porfirazin türevlerinin, sübtitüe olmuş 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin başlangıç maddesinin kullanılarak sentezlenmesidir. Bu maddenin sentezi, ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (1,2-dibromoetil)benzen ile reaksiyonundan meydana gelmiştir. 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin IR spektrumunda, karakteristik gerilme titreşimi değerleride görülmüş ve elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır.

Sübtitüe olmuş maleonitril türevinin porfirazine dönüşümü ise “magnezyum butanolat”ın template etkisiyle olmuştur. Bunun sonucunda koyu mavi renkli tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin)-porfirazinato magnezyum (MgPz) oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen MgPz'nin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait C≡N gerilme titreşimleri porfirazin oluşumundan sonra kaybolmuştur. UV spektrumunda beklenildiği gibi Q ve B bandları gözlenmiştir.

Metalli ve serbest porfirazinlerin hazırlanması için bilinen tek yöntem, MgPz'nin asitlerle muamele edilmesidir. MgPz'nin trifloroasetik asit ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu, tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin) porfirazin (H₂Pz) meydana gelmiştir. Bu kuvvetli organik asidin kullanılmasının nedeni, MgPz kompleksinden metalin koparılmasını sağlamak içindir. Metallik porfirazinlerin hazırlanmasında ise metal tuzlarının H₂Pz ile reaksiyonu söz konusudur. Metalsiz porfirazin ve metallik porfirazinin elektronik spektrumları birbirinden oldukça farklı olarak Q bandı H₂Pz' lerde iki pik verirken MPz lerde (Co, Zn) tek bir pik gözlenmiştir. Elde edilen ligandın ve komplekslerinin yapıları, FT-IR, UV, ¹H NMR, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin, tetraazaporfirin, ditiyomaleonitril disodyum tuzu, ftalosiyenin, porfirin, makrosiklik bileşikler.

ABSTRACT

Tetrapyrrol macrocycles such as phthalocyanines, porphyrines and porphyrazines have been of great scientific interest in industries for their wide-spread applications in the fields of colouring material-pigment, energy conversion, electrophotography, gas sensors, liquid crystals, infrared dyes for laser technology, optical data storage. They have also been of considerable interest to theoreticians owing to their high symmetry, planarity and electronic delocalization.

All synthetic approaches to the porphyrazine macrocycles are based on the cyclotetramerization of different synthons derived from maleic or fumaric acid derivatives. Among them, the template cyclotetramerization of substituted maleonitriles is of the greatest practical utility. The synthesis of substituted porphyrazines from the corresponding substituted maleo(fumaro)nitrile has recently been reviewed.

The aim of the present work has been to synthesize novel soluble porphyrazine derivatives by making use of a substituted maleonitrile starting material namely 2,3-Dicyano-5-phenyl-5,6-dihydro-[1,4]-dithiin. The reactants used to prepare this compound are disodium salt of maleonitrile and (1,2-dibromoethyl)benzene.

In order to convert the substituted maleonitrile derivative into porphyrazine, we have made use of its template reaction in the presence of magnesium butanolate, which is the typical method generally applied in cyclotetramerization to these tetrapyrrol derivatives. The dark blue Mg porphyrazine was obtained and namely as tetrakis-(5-phenyl-5,6-dihydro-[1,4]dithiino)-porfirazinato magnesium. The IR spectrum of the obtained MgPz, starting materials' C≡N stretching vibration disappeared during the porphyrazine formation. In the UV spectrum, Q and B bands are obtained in the expected position.

Almost the single procedure used to prepare metal-free porphyrazines is treatment of MgPz with acids. MgPz has been treated with trifluoroacetic acid to obtain tetrakis-(5-phenyl-5,6-dihydro-[1,4]dithiino)porphyrazine (H₂Pz). The use of the strong organic acid is because of its function to demetallize MgPz derivative. Preparation of the other metallo-porphyrazines has been usually realized by the reaction of the corresponding metal salt with the metal-free porphyrazine. In the UV spectrum of the H₂Pz, the Q band absorptions are split in two peaks, the same absorptions appear as a single peak in the MPz (Co, Zn) latter. Molecular structure of metal-free porphyrazine and its metal complexes have been investigated and characterized by UV, FT-IR, ¹H NMR, TLC and elemental analysis methods.

Keywords: porphyrazine, tetraazporphyrine, dithiomaleonitrile disodium salt, phthalocyanine, porphyrine, macrocyclic compound.

1. GİRİŞ

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

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

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

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

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

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

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

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

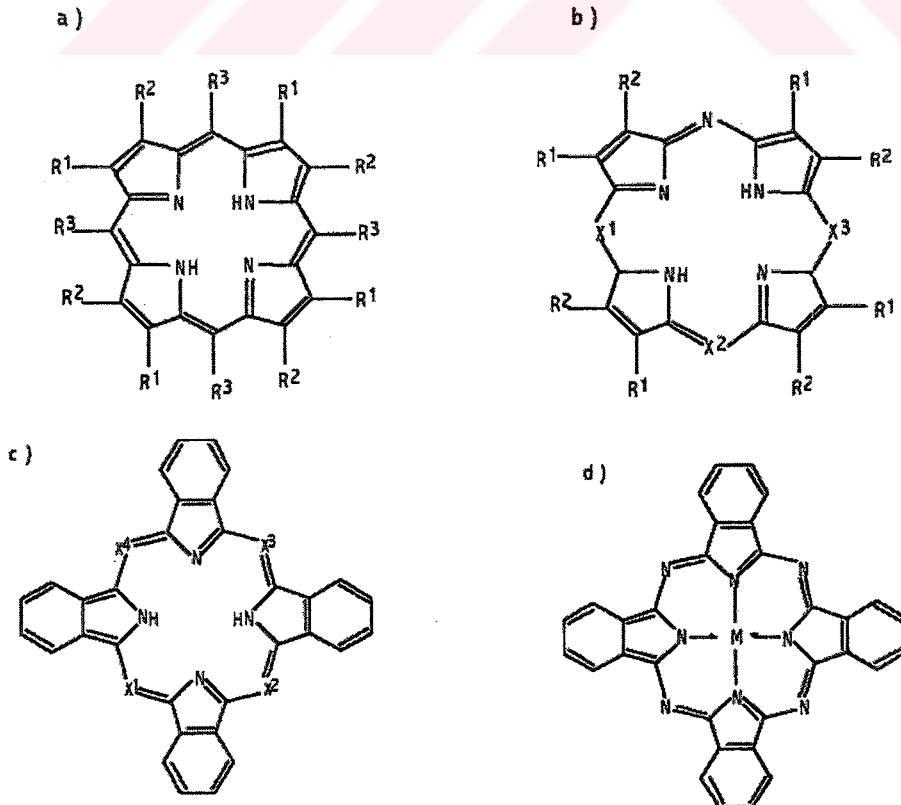
Bu çalışmada yeni metali ve metalsiz porfirazin türevlerinin sentezi ve sonraki kullanımlar açısından incelenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Tetrapirrol Makrohalkalarının Genel Tanıtımı

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapirrol türevleri pratik ve teorik olarak yoğun olarak incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Tüm yapılar da dikkat çeken ortak özellik 16 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört pirrol birimin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir (Şekil 2.1.a). Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin (Şekil 2.1.b), dört tane benzo yapısının pirrol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin (Şekil 2.1.c) ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanın (Şekil 2.1.d) denir.

Porfirinik makrohalkalar, çeşitli sentezlenebilme metodları, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgiye sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri moleküle çok önemli inceleme alanları doğurmuştur.



Şekil 2.1 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanın

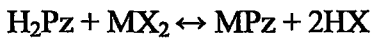
Özellikle moleküler dizayn, ligand süstitüsyon sistemlerinin kontrolü, halka simetri değişimi, yüksek simetri, planar düzenlenme ve elektronik delokalizasyon gibi özellikler teorik açıdan daha ayrıntılı incelenebilmelerine zemin oluşturmaktadır.

Yük transfer mekanizmaları, optik özellikler gibi teorik çalışmalar bu moleküllerin atomik yapılarının daha kolay anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır. Farklı moleküler dizayna sahip olan porfirazinin çeşitli Q bandları deneysel olarak incelenmekte ve yüksek simetri özellikleri yeni metodların geliştirilmesine vesile olmaktadır.

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

2.1.1 Makrohalkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı

Bir porfirin ligandının (N_4H_2) reaksiyon merkezi, pirol halkasının dört nitrojen atomu ve iki imino-hidrojen atomunun katkısıyla oluşmuştur (StuzhinveKhelevina,1996). Reaksiyon merkezinin yapısı, porfirin molekülünün elektronik ve geometrik yapısı metalloporfirin oluşumundaki kinetik parametrelerin üzerinde önemli etkileri vardır (Berezin 1981). Koordinasyon halkasının ortasındaki boşluğun boyutları, metal ve ligand arasındaki sterik uygunluğun derecesini belirler. Tetrapirrol ligandların en önemli özelliklerinden birisi de metal iyonları kendine koordine edebilme yeteneğidir (Stuzhin ve Khelevina, 1996).



Porfirin, porfirazinin ve ftalosiyaninin kararlı komplekslerinin oluşumu; koordine olmuş N olarak adlandırılan merkezi azot atomlarının σ elektronlarının, katyonun boş s, p_x , p_y ve $(n - 1)d_{x^2-y^2}$ veya $nd_{x^2-y^2}$ orbitallerini doldurmasıyla ikisi koordinatif kovalent bağ, ikisi kovalent bağ olmak üzere dört σ bağının oluşumu ($N \rightarrow M$) sonucu meydana gelir. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin bağlandığında kuvvetli σ bağlarının oluşumu, katı komplekslerde 10^{-2} - 10^{-7} molar aralığında H_2SO_4 konsantrasyonuna karşı son derece dirençli olmasını sağlamaktadır. Makro yapının karşıbağ π orbitalleri (π^*) ise heteroatomun elektronlarıyla doludur. Karşıbağ π orbitallerinin enerjilerinin düşük olmaları durumunda, heteroatomun n elektronlarının konjugasyonu metalin koordine olması aşamasında bulunmamayı tercih etmektedir. Sonuçta geriye kalan n elektronları σ karakterden daha çok π karakteri tercih etmesinden dolayı asitlerle kolayca protonlanamazlar. Çoğu durumda, metal iyonun π simetrisindeki d orbitalleri

(d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) doldurulmakta ve böylece makrosiklik tetrapireol ligandlarla π bağlarının geriye dönüşüm hali meydana gelmektedir. Metalin π elektronları heteroatomun n elektronlarının konjugasyonu metalin koordine olması aşamasında bulunmamayı tercih etmektedir. Sonuçta geriye kalan n elektronları σ karakterden daha çok π karakteri tercih etmesinden dolayı asitlerle kolayca protonlanamazlar. Çoğu durumda, metal iyonun π simetrisindeki d orbitalleri (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) doldurulmakta ve böylece makrosiklik tetrapireol ligandlarla π bağlarının geriye dönüşüm hali meydana gelir. Metalin π elektronları donör gibi davranırken ligand akseptör gibi davranmaktadır. Bu bağlar, σ bağları ile zıt yönlenerak $M \rightarrow N$ geri bağlanma dediğimiz olay meydana gelir. Metalin d_{π} elektronları, porfirazinin karşıbağ π orbitallerini doldurmasıyla meydana gelmektedir. Karşıbağ π orbitallerinin dolması enerjinin artmasını sağlarken, mezo konumundaki N atomlarının n elektronlarının, π konjugasyonuna geçişini engeller böylece σ karakteri ve asit protonlama kapasitesi artar.

Buna ilaveten, metalin makrosiklik liganda koordine olması sırasında, konjuge siklik sistemin planar yapısı bozulursa, azot atomlarının n elektronlarının konjugasyonu zayıflar. Bunun sonucunda molekülün bazlığı artış gösterir. Ya da metalin koordine olması yapıyı ligandan daha fazla kopular yaparsa bunun tam tersi durum söz konusu olur.

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

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

2.2 Porfirazinler

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

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

Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler lazımdır. Porfirazinlerin (Pz) ve ftalosiyanınların olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Porfirazinler, ftalosiyanınlar 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).

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

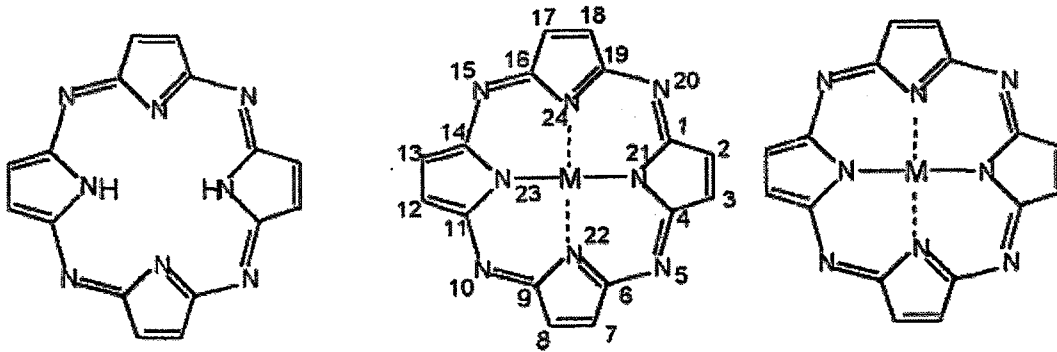
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275 °C de 10 dakika süren bir reaksiyonla % 92 verimle Mg-porfirazin elde

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

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

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

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

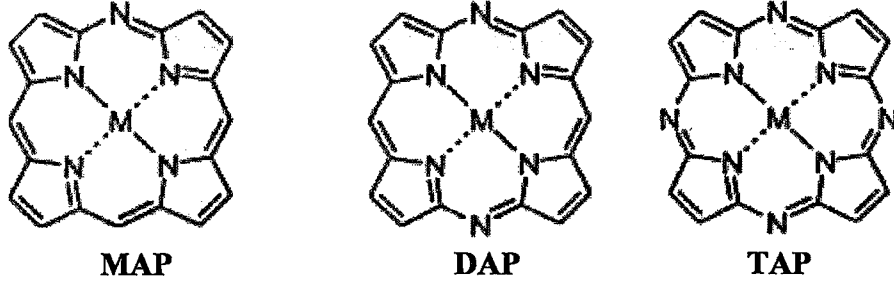


Şekil 2.2 Metalsiz ve metalli (MPz) porfirazin

Porfirazinler pek çok özellikleri ile ftalosiyanimlere benzeyen tetrapirel bileşik grubudur. Ftalosiyanimlerden daha hafif şartlarda sentezlenebilen porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukla ele alınmaya başlanmıştır.

2.2.1 Azaporfirin

Azaporfirin (AP) bileşikleri mezo-pozisyonunda bir, iki veya dört azot atomuna sahip porfirin (P) bileşiklerini ve koplanar (eşdüzlem) biçimde makro halkanın pirol halkalarına doğrudan bağlı bir veya iki aromatik halkalı porfirinleri içerir (Şekil 2.2). AP lerin fizikokimyasal özellikleri Pc ve P lere göre iyi aydınlatılmamıştır (Kobayashi, 2000).



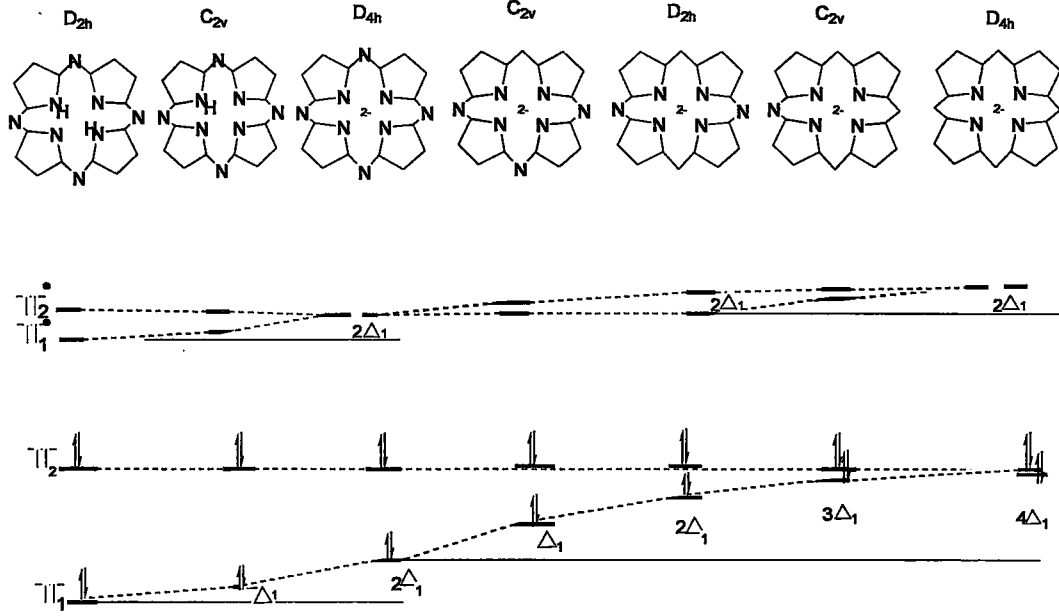
Şekil 2.3 Monoazaporfirin (MAP), diazaporfirin (DAP) ve tetraazaporfirinin (TAP) iskelet yapıları, M: metal atomu

2.2.2 Metalsiz Azaporfirazinlerin Asitliği

Öncelikle genel olarak metalli ve metalsiz porfirinlerin ve porfirazinlerin simetrisi ile elektronik geçişlere sebep olan enerji seviyelerini incelemek gerekir.

Şekil 2.4'de metalsiz porfirazinden başlayarak metalsiz porfirine doğru mezo konumunda bulunan her bir azot atomunun bir karbon atomu ile süstitüe olmasının ve içteki protonlardan her birinin sırayla kopmasının elektronik geçişleri ne şekilde etkilediği gösterilmiştir.

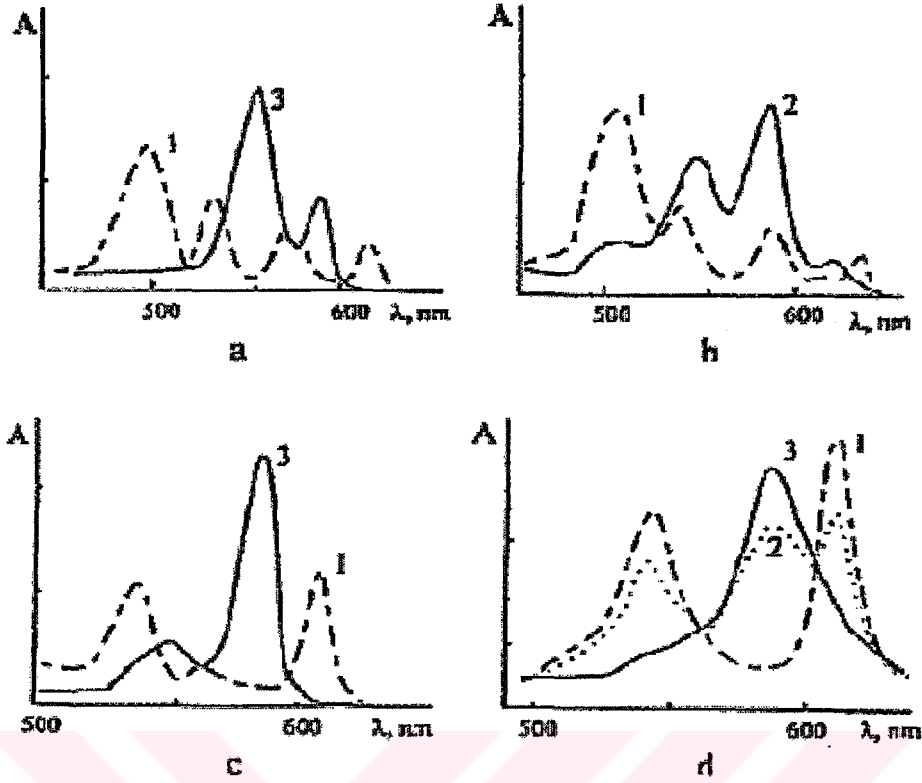
H₂TAP'lerin (metalsiz porfirazin) asit iyonizasyonu π molekül orbitallerindeki ve simetrisindeki değişiklikler ile açıklanır. Bu değişiklikler UV-Görünür Bölge spektroskopisi ile incelenir (Gurinovich, Shulga, Sinyakov ve Filatov, 1995). Gouterman'ın dört orbital modeli kullanılarak (Mchugh, Weiss, Gouterman, 1972), HOMO (π_1 ve π_2) - LUMO (π_1^* ve π_2^*) arasındaki elektronik geçişlerin Q ve B bantlarında sebep olduğu değişiklikler gözlenir. H₂P (metalsiz porfirin) veya H₂TAP molekülü D_{2h} simetrisine sahiptir. Buradaki $\pi_2 \rightarrow \pi_{1,2}^*$ ($a_u \rightarrow b_{2g}, b_{3g}$) ve $\pi_1 \rightarrow \pi_{1,2}^*$ ($b_{1u} \rightarrow b_{2g}, b_{3g}$) elektronik geçişleri sırasıyla Q ve B bantlarına karşılık gelir. Metalli porfirinler veya metalli porfirazinler D_{4h} simetrisine sahiptirler. π_1^* ve π_2^* orbitalleri dejeneredir. Dolayısıyla π_1 ve π_2 'den $\pi_{1,2}^*$ ye geçiş olur ve UV spektrumunda Q bandı tek pik şeklinde görülür.



Şekil 2.4 Monoanyon, dianyon ve H₂TAP'lerde HOMO-LUMO enerji değişimleri

Sheinin ve arkadaşları (Shenin, Berezin, Khelevina ve Koroleva, 1985), (Shenin, Andrianov, Berezin, 1984) H₂TAP'lerin (tetraazaporfirin) DMSO içindeki asit iyonizasyonlarını incelemişlerdir. Dört mezo -CH= grubunun azot atomuyla yer değiştirmesi asitlikte çok büyük bir artışa sebep olur. H₂TAP'ler H₂P'lere göre 10 kat daha asidiktirler. (H₂P'nin P_{ka1}= 12,36, H₂TAP'nin P_{ka1}= 22,35) H₂TAP'lardaki mezo-azot atomları porfirinlerin tersine anyonik formları kararlı yapar ve H₂TAP'lar DMSO içinde spektrofotometrik titrasyon şartlarında monoanyon HTAP⁻ ve dianyon TAP²⁻ oluşturacak iki iyonizasyon adımı içerirler. Şekil 2.5'de azaporfirinler nötral halde kesikli çizgilerle (-----), monoanyon halinde düz çizgi ile (—), dianyon halinde noktalarla (.....) gösterilmiştir. a) H₂EP (aetioporfirin), b) H₂MAEP (monoazaaetioporfirin), c) H(Me)PEt₈ (N-metiloktaetilporfirin), d) H₂TAP'dir. (a-c) DMSO-H₂O-Toluen karışımı içerisinde, d ise yalnızca DMSO' da alınmıştır. Bu iyonizasyon işlemi boyunca H₂TAP'de D_{2h} olan simetri HTAP⁻'de C_{2v}'ye düşer ve en son TAP²⁻'ta D_{4h}'a çıkar. Dianyonun UV spektrumu simetrideki benzerlikten dolayı metal komplekslerine benzer. DMSO'da yapılan ölçümlerde P_{ka1} ve P_{ka2}'nin sırasıyla 12,36 ve 13,43 şeklinde birbirine yakın olduğu görülür. İyonizasyonun ilk adımının entalpisi porfirinlerin iki katıdır ve entropisi pozitiftir.

Porfirin ve benzeri ligandlarda bulunan N₄H₂ merkezi asitlikte ve bazlıkta önemli rol oynar. Bu merkezin olası yapıları ve hangi şartlarda hangi yapıların kararlılık kazandığı hala tartışma konusudur (Şekil 2.6).

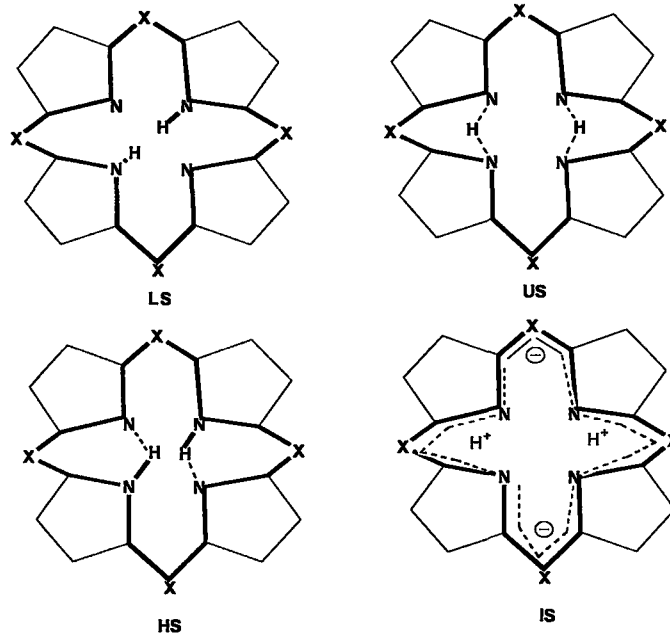


Şekil 2.5 Azaporfirin türevlerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları

LS yapısında (Lokale yapı) hidrojenler karşılıklı iki pirol halkasındaki azot atomlarına kovalent bağla lokalize olurlar. US yapısında (Delokale yapı) hidrojenler ise komşu iki azot arasında adeta üç merkezli bir yapı gibi delokale halledirler. Diğer bir olası yapı HS'de (Hidrojen bağlı olan yapı); hidrojenler bir azota kovalent bağla tutunurken diğer komşu azotla hidrojen bağı yaparlar. IS'de (İyonize yapı) dianyon halindeki ligantta hidrojenler molekülün tamamında iyonize olmuş yani H^+ halinde bulunurlar. Lokalize ve iyonize yapılarında içte pirol ve piridin türünde iki çeşit azot bulunurken hidrojen bağlı olan yapı ve delokale yapıdaki tüm azotlar eşittir (Stuzhin ve Khelevina, 1996). TAP'larda İyonize yapısı, solvasyonla kararlılık kazanırken, porfirinlerde lokalize yapısı baskındır ve komşu azotlarla zayıf hidrojen bağı yaparlar.

V'yugin ve arkadaşları (Smirnov, V'yugin ve Krestov, 1989) porfirinlerde N-H bağlarının solvasyonla kararlılık kazanmadığını gösterirken, Trofimenko ve grubu (Trofimenko ve Berezin, 1993) TAP'lardaki solvasyonu incelemiş, mezo-azotların aniyonik haldeki negatif yükün molekülün tamamına delokale olmasına yardımcı olduklarını ortaya çıkarmışlardır. Pirol halkalarına bağlı sübstitüentler de TAP'ların asitliğini büyük ölçüde etkilemektedir. H_2TAPPh_8 'de bulunan sekiz fenil grubunun pozitif indüktif etkisinden ve sterik engellemesinden dolayı asitliği sübstitüentsiz TAP'le kıyaslanınca azalırken, H_2TAPBr_4 'deki

dört brom atomunun akseptör olarak davranıp, asitliği arttırdığı görülmüştür (Khelevina, Chizkova ve Berezin, 1991).



Şekil 2.6 Porfirinlerde ve porfirazinlerde N_4H_2 reaksiyon merkezinin olası yapıları

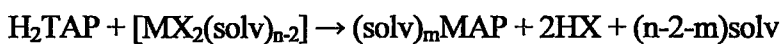
2.2.3 Asitlik ve Aromatiklik

Porfirin ve türevlerinin asitliği $H_2P < H_2TAP < H_2Pc$ şeklinde artar. Porfirin makro halkasındaki yapısal değişiklikler üzerinde yapılan çalışmalar (Stuzhin, 1997), pirol halkalarındaki $C_\alpha-C_\beta$ bağı uzunluğunun tetrabenzo substitüsyonuyla 0.0021 nm, tetraaza substitüsyonla 0.0040 nm uzadığını göstermiştir. Bu deneysel sonuç H_2TAP 'lardaki $HC_\beta=C_\beta H$ etilen çift bağlarıyla, tetrabenzoporfirinlerdeki benzen halkalarındaki çifte bağların birbirine eşitlendiğini gösterir (Berezin, 1981). HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı azaldıkça aromatiklik artar. LUMO'nun enerjisi düşer ve (-) yükün molekülün tamamına yayılması kolaylaşır (Berezin ve Enikolopyan, 1988). Bu durum mezo-azot atomlarının delokalizasyona yardım ettiği H_2TAP ve H_2Pc yapılarında daha belirgindir.

2.2.4 Azaporfirinlerin Metal Tuzlarıyla Reaksiyonları

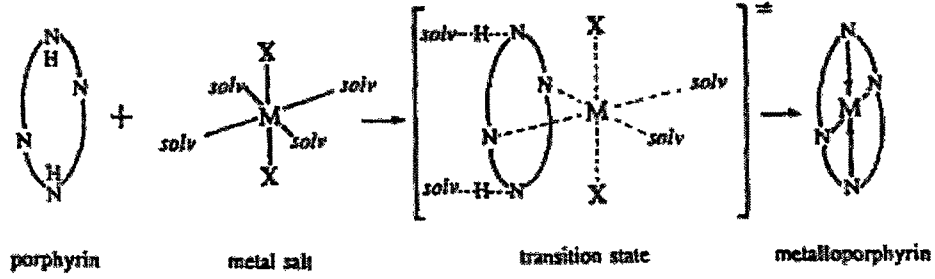
a) İç azot atomlarıyla metal arasındaki etkileşim:

Genel olarak porfirinler gibi azaporfirinler de metal tuzlarıyla MAP şeklinde şelat kompleksleri oluşturacak şekilde reaksiyona girmektedirler.



Burada H_2TAP azaporfirini, $[MX_2(solvent)_n]$ metal tuzunun solvato kompleksini, MAP metalloporfirini, solv çözücüyü gösterir.

Organik çözücülerde porfirin ligandlarıyla kompleks oluşumu Berezin ve arkadaşları tarafından (Berezin, Golubchi ve Koifman, 1973) tarafından bimoleküler S_N2 şeklinde olduğu ortaya konmuştur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Porfirazınlerde S_N2 mekanizmasına göre metal bağlanması

b) Mezo-Azot Atomlarıyla Metal Arasındaki Etkileşim:

Mezo-azotlar içteki azotlara göre daha fazla donör özelliğe sahiptirler. Dört mezo-azottan biri $H_2TAPH^+ \dots \dots A^-$ şeklinde bir yapı oluşturmaktadır (Berezin, Stuzhin ve Khelevina, 1986). H_2TAP ve H_2Pc 'ler (Gaspard, Verdaquer ve Viovy, 1973; Iodko, Bakonava ve Kaliya, 1983) tüm organik asitlerle olduğu gibi Lewis asitleriyle de reaksiyona girmektedirler ve bu Q bandlarındaki hipsokromik kaymayla belirlenmektedir.

Yalnız burada porfirin türevleri doğrudan Lewis asitlerinin kendileriyle reaksiyona girmeyip, eser miktarda su bulunan bir ortamda Lewis asitlerinin hidrolizlenerek oluşturdukları organik asitlerle etkileşmektedirler (Sheinin ve Berezin, 2002). Mezo-azotların metallerle zayıf olarak etkileşmeleri mümkündür, ancak bu tür bir girişim Q bandında değişime sebep olmayıp, yalnızca B bandında hipsokromik kayma olarak kendini göstermektedir.

c) Aza Süstitüsyonun Kompleksleşme Üzerine Etkisi:

Çinko ve bakır asetatlarla yapılan çalışmalarda reaksiyon hızının, benzoporfirin serileri üzerindeki bir karbon atomunun bir azot atomuyla yer değiştirmesiyle 20 kat, dört azot atomunun mezo konumuna yerleşmesiyle 5000 kat arttığı görülmüştür (Borovkov ve Akopov, 1984). Bu fark, mezo-azotların elektron çekici etkilerinden dolayı N-H bağlarındaki polarlığın artmasından kaynaklanmaktadır (Berezin, Stuzhin ve Khelevina, 1985; Khelevina, Berezin, Petrov ve Glazunov, 1990). Porfirinlere kıyasla TAP'ların bu yüksek reaktivitelerine artan

aromatiklikleri de ilave edildiğinde, TAP^{2-} anyonunun geçiş halinde kararlı olduğu düşünülmektedir.

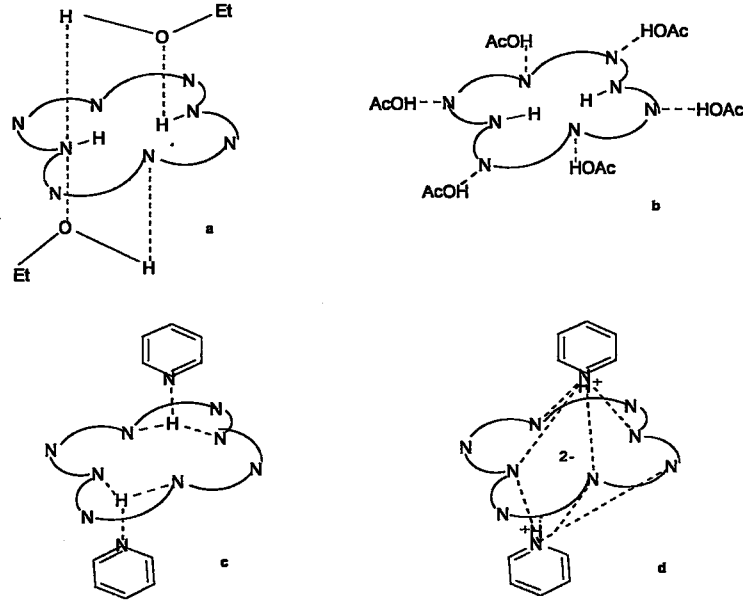
d) Sübstitüent Etkisi:

Sübstitüentsiz H_2TAP 'in (Berezin, Stuzhin ve Khelevina, 1985), alkil türevlerinin, ($H_2TAP(C_4H_8)_4$ ve $H_2TAP^tBu_4$ (Khelevina, Berezin, Petrov ve Glazunov, 1990)), aril türevinin, (H_2TAPPh_3 (Borovkov ve Akopov, 1984)) ve benzo türevinin $H_2Pc^tBu_4$ (Borovkov ve Akopov, 1984)) piridin içerisinde metal asetatlarla olan reaksiyonları incelenmiştir. Eğer elektron yoğunluğu reaksiyon hızını belirleyici faktörse, elektron donor grup olan alkil gruplarının hızı arttırması beklenir. $Cu(OAc)_2$ 'ın etanol içinde etioporfirin ($H_2P(MeEt)_4$) ile olan reaksiyonun sübstitüentsiz porfirin ile olan reaksiyondan 3.5 kat hızlı olduğu görülmüştür (Berezin, Golubchi ve Koifman, 1973). Aynı zamanda, N-H bağlarının kovalentlik kuvveti özellikle porfirazinlerde elektron çekici etkiyi arttırdığı için hızı belirleyici faktör olmaktadır (Karavaeva, Potapova ve Berezin, 1978; Khelevina, Stuzhin ve Berezin 1989). Halojenler gibi elektron çekici gruplar makrohalkaya bağlandığında reaksiyonlar ölçülemeyecek kadar hızlı olur (Petrov ve Khelevina, 1996; Khelevina, Timofeeva ve Berezin, 1994). Halojen etkisinin bu derece kuvvetli olması, N-H bağlarının iyonik karakter kazanması şeklinde açıklanabilmektedir. H_2TAPBr_4 , H_2TAP 'e göre 5 kat daha asidiktir. Benzo gruplar da N-H bağlarının asitliğini arttırmaktadır (Shenin, Andrianov ve Berezin, 1984).

e) Çözücü Etkisi

H_2TAP 'ın metal asetatlarla olan reaksiyonları piridin (Berezin, Stuzhin ve Khelevina, 1985), etanol (Stuzhin, Khelevina, Metel'kova ve Berezin, 1986), ve MeOH (Malkova, Andrianov, Berezin ve Trofimenko, 1993) içinde incelenmiş ve reaksiyonun en hızlı piridinde en yavaş olarak da asetonitril, asetik asit ve metanolde gerçekleştiği görülmüştür. H_2TAP 'lerde reaksiyon merkezinin solvasyonu, yapıyı belirler. Hidrojen bağı yapabilen çözücüler (alkoller) ve özellikle protonu olan çözücüler (asetik asit) aza-türündeki iç azot atomlarıyla hidrojen bağı yaparlar. Böylelikle N-H bağının kovalentliği artar, molekül LS yönünde kararlılık kazanır (Şekil 2.8a, 2.8b). Bu tür çözücüler içteki protonların kopmasını engeller ve metal bağlanmasını zorlaştırır. Bu noktada aza sübstitüsyonunun iç azotlardaki elektron yoğunluğunu azalttığı ve sonuçta LS ağırlıklı H_2TAP 'lerin reaktivitelerinin porfirinlere göre daha az olduğu sonucuna varılır. H_2TAP 'in etanoldeki reaksiyonu H_2P 'e göre 4 kat daha yavaştır. Etanol ile kıyaslandığında klorofilik asit içinde daha hızlı, DMF'te 4 kat, piridinde ise 5 kat hızlı olduğu görülmüştür (Boucher, 1979).

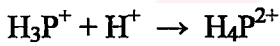
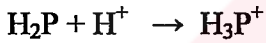
Şekil 2.8'de H₂TAP reaksiyon merkezinin a) etanolde b) asetik asitte c) piridinde d) piridinyum tuzu halindeki solvasyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.8 H₂TAP'in çeşitli çözücülerdeki solvasyonu

2.2.5 Metal Komplekslerin Bazik Özelliği

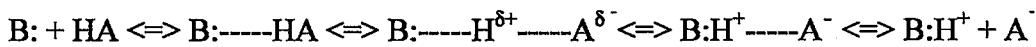
Azaporfirinler asidik ortamda baz özelliği de gösterirler.



Merkezde piridin türündeki azotlara ilave olarak mezo-azotlar bazik özellikler göstermektedirler. Dört mezo-azottan biri asit-baz etkileşimine katılmaktadır. Fakat genel olarak bu işlemin açıklanması zordur:

a) Asit-baz etkileşiminde, farklı asitlerin olduğu bir ortamda donör merkezlerin yerinin ve sayısının belirlenmesi,

b) Asit molekülleriyle donör merkezlerin girişimlerinin karakterizasyonu;



c) Bazlığın güvenilir kantitatif şekilde hesaplanması,

gerekir. Bu problemler, kuantum kimyası termodinamik ve spektrokimyasal metodların birbirine kombine edilmesi ile çözülebilmektedir.

Stuzhin ve arkadaşları (Stuzhin ve Khelevina, 1996) tetraazaporfirinlerin bazik özelliklerini daha ayrıntılı bir şekilde çalışmıştır. Kuvvetli ve zayıf asidik ortamda Q bandında batokromik kayma görülmüştür. Burada bir azot protonlanmıştır ve spektrofotometrik titrasyon çalışmaları da bu aşamada bir mol asidin reaksiyona girdiğini göstermiştir. Dolayısıyla bir mezo-azotun asit-baz etkileşimine girmesiyle LUMO yapısı kararlılık kazanmıştır. Asidik ve nötral ortamlarda monoaza- ve diaza- türevlerinde Q bandında çok büyük bir kayma gözlenmezken, luminesans ölçümlerinde Q ve B bantlarının kırmızı bölgelerinde iki elektronik geçiş görülmüştür (Gurinovich, Gurinovich ve Ivashin, 1988; Gurinovich, Sinyakov ve Shul'ga, 1970).

Mezo-azotlardan ziyade pirol halkalarına bağlı alkilerin bazlığı daha fazla etkilemesi ilginçtir. Bu durumda (+) yük π -konjuge sistemine delokalize olur ve mezo-azotların bazlığı daha da artar. Kuvvetli asit ortamda monoazaporfirinlerden metal kopar, diazaporfirinlerde ise asitlik artışı ile Q bandında batokromik kayma olur. Bu kaymanın ikinci mezo-azotun protonlanmasından kaynaklandığı öne sürülür. Alkil süstitüe tetraazaporfirin komplekslerinde ikinci mezo-azotun asit-baz etkileşimi Q bandında batokromik kaymaya sebep olur. Süstitüentsiz tetraazaporfirinlerde Q bandında değişme gözlenmez, sadece absorpsiyonun şiddeti artar (Stuzhin ve Khelevina, 1996).

2.2.6 Metallerin Mezo-azotlarla Girişimlerinin Bazlık Üzerine Etkisi:

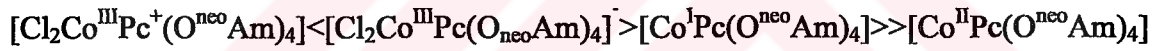
Metalin yapısının bazlık üzerine etkisini incelemek için π ve σ etkileşimleri göz önünde tutulmalıdır.

Kuvvetli iyonik karaktere sahip M-N bağları yapan kompleksler en fazla bazik olanlardır (Mg, Sc) ve asetik asit çözeltilerinde çok kolay demetalize olurlar. σ etkisiyle (M \leftarrow N) koordinasyon yapanlar daha az baziktirler ve metalin etkisi, elektronegativiteyle düzenlenir. Elektronegativitesi düşükse mezo azotlardan elektron çekmez dolayısıyla moleküldeki elektron yoğunluğunu azaltamaz (Zn<Al<In<Ga). Cu, Ni, Pd ve Co komplekslerinde σ -etkisini kuvvetlendirmek için π -etkisi de kullanılır ve bu kısmen π -geri bağlanmasıyla telafi edilir (M \rightarrow N). Hückel molekül orbital hesaplamalarına göre, MTAP'in ve MPC'nin (Schaffer, Gouterman ve Davidson, 1973) Ni ve Co komplekslerinin d_{xy} orbitalleriyle mezo-azotların p_{σ} orbitallerinin girişimi sonunda üzerlerindeki elektron yoğunluğunun azaldığı ve Zn ile Cu komplekslerine göre daha az bazik olduğu ortaya çıkmıştır. Yine $d_{x^2-y^2}$ orbitalleriyle girişim Zn>Cu>Ni>Co>Fe sırasında p_{σ} (N_{mezo}) orbitallerindeki elektron yoğunluğunu azaltır. d orbitalleri doldukça azot üzerindeki elektron yoğunluğu artar, azaldıkça boş olan orbitallere

azottan elektron akar. Ni, Co ve Fe ile karşılaştırıldığında Cu komplekslerinin yüksek bazlığı (Konkov, Zhidomirov, Kaliya, Khleskov ve Ivanov, 1989), 1s atomik orbitaline sahip protonun bakırın d_{xy} , d_{π} ve d_z^2 orbitalleriyle girişiminden kaynaklanmaktadır. II etkisi okso komplekslerinde çok belirgindir. Bu özellikle d orbitalleri boş olan Si, Ge ve Sn'da görülür. Azotun p orbitaliyle d orbitali girişim yapar kalaya doğru gidildikçe girişim azalır, azottaki elektron yoğunluğu artar. Zr ve Hf komplekslerinin bazlığı cis-lokalizasyonu sonucu π -etkisinin zayıflaması şeklinde açıklanabilir.

Eksenel ligandların metale bağlanması da bazlığı etkilemektedir. Zayıf asidik ortamda anyonun eksenel olarak metale bağlanması sonucu (-) yük etkisiyle asit formu kararlılık kazanabilir. Bakır kompleksleri ile kıyaslandığında çinko kompleksleri bu sebepten dolayı daha bazıktır. Kuvvetli asit ortamda eksenel ligandın dissosiasyonu söz konusu olduğu için P_K değerleri birbirine yakındır (Stuzhin ve Khelevina, 1996; Derkacheva, Kaliya ve Luk'yanets, 1983). Fakat okso ve hidrokso kompleksleri (+) yük etkisinden dolayı mezo-azotların bazlığını azaltarak protonlanır. Eksenel hidrokso grupları iyonik anyonlar haline gelir.

Metalin oksidasyon kademesi de bazlığı etkiler. Düşük oksidasyon kademeli metallere sahip makrohalkalar yüksek oksidasyona sahip olanlara göre daha bazıktır. Bu deneysel olarak neopentoksi ftalosiyanın kobalt komplekslerinde görülmüştür (Bernstein ve Lever, 1992).



2.2.7 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

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

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

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

Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin seçici olarak ince ipleri kesme etkisine dayanılarak kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu sağlanmaktadır. H₂Pz in katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunun polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmış, bu kullanılarak, esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır. Pz' i, Pc ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz.

Katalizör olarak elektron akseptör süstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil) içeren Pz de araştırılmaktadır. Tetrasiyanoetra (o-triflormetilfenil)-Co^{II}Pz de sikloheksanol ve sikloheksanon % 74 verim ile, katalizör hiç harcanmadan oluşmuştur. Aynı şartlarda Co^{II}Pc tamamen bozunmaktadır. Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından %99 verimle elde edilmesinde Co^{II}Pz katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatın sentezinde zincirin monomer geçişinde Co^{II}Pz katalizör fonksiyonu yapmaktadır. 1,5-dihidroksinaftalenin, 5-hidroksi-1,1,4-naftakinon'a havanın oksijeniyle yükseltgenmesinde Zn(II)Pz sensiblör olarak kullanılır. Bu madde gıda sanayinde çok önemlidir.

2.3 Porfirinler

Canlı doğasında birçok mekanizmada önemli görevleri bulunan metalloporfirinlerin en önemlileri, fotosentezde görev alan klorofil, oksijen taşınmasında birebir etkili olan hemoglobinin-myoglobinin ve elektron taşınmasında görev üstlenen sitokromlardır. Porfirinlerin canlı hayatındaki önemi biyoorganik açıdan incelenmesine önemli bir basamak oluşturmuştur. Buna göre sitokrom, hemoglobin ve klorofilin çalışma mekanizmalarını ayrıntılı olarak incelemekte fayda vardır.

2.3.1 Sitokromlar

Sitokromlar demir porfirin sistemi içeren, elektron taşıyıcı proteinlerdir, sadece aerobik hücrelerde bulunurlar. Bunların hücrelerdeki miktarı solunum aktivitesine bağlıdır. Örneğin

kalp kaslarında bol miktarda, karaciğer, böbrek ve beyinde daha az, akciğerler ve deride çok az sitokrom vardır.

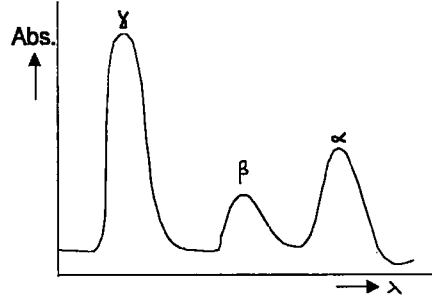
Sitokromların elektron taşıması hem grubundaki demirin tersinir olarak indirgenip yükseltgenmesi ile mümkün olur. Hem grubu görünür bölgede ışık absorpsiyonu yapar. Şekil 2.9 den görüleceği gibi absorpsiyon spektrumunda üç tane pik vardır. Sitokromlar; α , β ve γ ile gösterilen bu pikler, özellikle de daha uzun dalga boyundaki α piki yardımı ile birbirlerinden ayrılırlar. Sitokromlar arasındaki farklılıklar, yapıda değişik proteinlerin bulunmasından ve proteinin hem grubuna bağlanma yeri ve porfirin halkasındaki süstitüentlerin farklı olmasından kaynaklanır.

Mitokondri iç zarındaki sitokromların başlıca üç tip olduğu absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmıştır. Bunlar sitokrom a, b ve c dir. Bazıları tekrar alt gruplara ayrılırlar. Bütün sitokromların ortak özelliği merkezinde demir atomu bulunan porfirin halkası içermeleridir. Porfirin halkasına bağlı süstitüentler farklılık gösterir. Tabiatta en yaygın olan protoporfirin IX dur. Hemoglobin, myoglobin ve sitokromlarda protoporfirin bulunur. Şekil 2.10 de sitokromların yapısında bulunan farklı porfirinlerden bir örnek görülmektedir. Sitokromların solunum zincirindeki diziliş sırası b, c_1 , c, a, a_3 şeklindedir. Daha sonra verileceği gibi bunlar diğer proteinlerle birlikte kompleksler şeklinde bulunurlar.

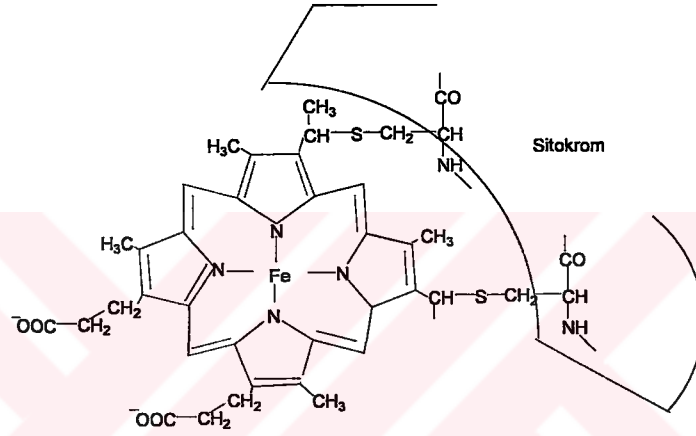
Sitokrom b: solunum zincirindeki ilk sitokromdur ve mitokondriyel DNA tarafından kodlanır. Kendisini kodlayan DNA nın baz dizisi yardımı ile amino asit sırası bulunmuştur. Farklı türlerdeki sitokrom b lerin polipeptit zincirleri 380-385 amino asitten oluşur ve sıralanmada benzerlikler vardır. Sitb integral bir proteindir, katlanmalar yaparak iç zarı boydan boya sekiz defa geçer, iki tane hem grubu içerir. Bunlardan bir tanesi b_L ile gösterilir, maksimum absorpsiyon dalga boyu 566 nm dir. L harfi düşük potansiyeli gösterir. Diğeri b_H dir, 562 de maksimum absorpsiyon yapar. Sitb_L nin sitoplazma, b_H in matriks tarafında (mitokondri sıvısı) bulunduğu sanılmaktadır. Her ikisinde de protoporfirinlerin merkezindeki demir atomlarının 5 ve 6. koordinasyon pozisyonlarında histidin bakiyeleri bulunur.

Sitokrom c: iç zarın dış kısmına çok gevşek bağlanmış olan küçük, periferik bir proteindir. Mol kütlesi 15 000 dir. Seyretilik tuz çözeltileri ile kolayca alınabilir, bu bakımdan çok iyi incelenmiştir. Amino asit dizisi türler arasında çok az farklılık gösterir. Hem grubu molekülün içine gömülmüş vaziyettedir, demirin 5 ve 6. koordinasyon pozisyonlarında bir histidin ve bir metiyonin bulunur. Sitokrom c ve c_1 de hem grubunun vinil yan zincirleri ile proteindeki sistein bakiyeleri kovalent olarak bağlanmıştır. Sitokrom c den gelen elektronlar hem a üzerinden hem a_3 e transfer edilir. Buradan elektronu Cu atomları alır ve oksijene aktarır. CN⁻

ve H₂S sitokrom a₃ ü deaktive ederler. Sitokrom a₃ hemoglobin gibi CO bağlar, fakat CO in inhibisyonu UV de geriye çevrilir (Pamuk, 2000).



Şekil 2.9 Sitokromların Absorpsiyon Spektrumları



Şekil 2.10 Sitokrom a ve a₃ te bulunan Hem a molekülü

2.3.2 Myoglobin ve Hemoglobin

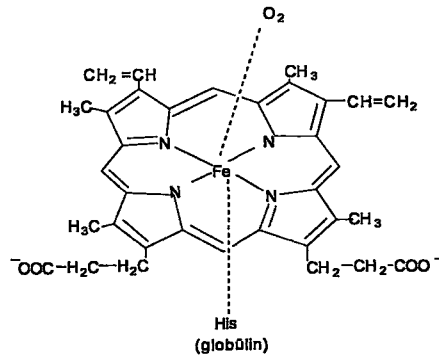
Fizyolojik rolleri ve yapıları ilk incelenen proteinlerden ikisi myoglobin ve hemoglobindir. Bunun başlıca sebebi bu moleküllerin hayati önem taşımalarıdır. Hemoglobin dokulara gerekli oksijeni sağlar ve oluşan karbondioksiti dokulardan uzaklaştırır. Myoglobin ise oksijeni depolar ve oksijen basıncının düştüğü durumlarda serbest bırakarak acil oksijen ihtiyacını karşılar.

Çok küçük canlılar hariç, oksijenin difüzyonla taşınma hızı metabolik olaylar için gerekli oksijeni sağlayamaz. Oksijenin kandaki çözünürlüğü ise 10^{-4} M (0,3 mL/100mL kan) gibi küçük bir değerdir; dolayısı ile yetişkin bir insanda ortalama 6 L kan bulunduğu dikkate alınırsa çözünürlükle sağlanan oksijen de yeterli olamaz. Oksijeni bağlayan ve dolaşım sistemi ile bütün organ ve dokulara hızla taşınmasını sağlayan moleküllere ihtiyaç vardır. Bu moleküller myoglobin ve hemoglobindir.

Tek bir polipeptid zincirinden oluşan myoglobin, mol kütlesi 18 bin dolayında, 153 amino asitten oluşan küçük bir proteindir. Myoglobinde 8 tane helis, kısa bağlantı zincirleri ile bir araya gelmiş ve katlanmalar sonucu küçük kompakt bir yapı kazanmıştır. Bu yapıda, iç kısımda 4,4x3,5x2,5 nm boyutlarında bir oyuk bulunur. Oksijenin bağlandığı hem molekülü bu oyuğa yerleşmiştir. Myoglobin hem grubunun etrafında hidrofobik bir ortam vardır. Bu ortam hem grubunun merkezinde bulunan demirin +2 değerlikte tutulması ve oksijen tarafından +3 e yükseltgenmemesi için çok önemlidir. Aksi takdirde Fe^{+3} e yükseltgenir ve oksijen bağlayamaz. Aynı durum hemoglobin molekülü için de söz konusudur.

Oksijenin bağlandığı hem molekülü protoporfirin IX halka sistemi içerir. Şekil 2.11 de görüldüğü gibi dört tane pirol halkasının metilen köprüleriyle bağlanmasından oluşan porfirin halkası düzlemseldir. Protoporfirin IX molekülünde pirol halkalarına yan zincir olarak 4 tane metil, 2 tane vinil ve 2 tane propiyonil grubu bağlanmıştır.

Hemoglobin 2α , 2β olmak üzere, 4 tane polipeptit zinciri içeren oligomerik bir proteindir. Bir bakıma dört tane myoglobin molekülünün hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları ile bir araya gelmiş şekli gibi düşünülebilir. Her alt birimde bir tane prostetik hem grubu olduğundan doygunluk durumunda hemoglobin molekülü 4 tane oksijen bağlayabilir. Bu molekülün hem gruplarının konumları da myoglobindekiye benzer. Merkezdeki +2 değerlikli demir atomuna oksijen bağlanabildiği gibi daha büyük afinite ile CO, H_2S ve NO molekülleri de bağlanır. Bu moleküllerin toksik etkileri hemoglobinin oksijen bağlamasına engel olmalarından ileri gelir. Hem molekülünün bulunduğu çevrenin hidrofobik olması sulu ortama göre CO bağlanmasındaki afiniteyi 100 defa azaltır. Aksi halde endojen olarak hücre içinde meydana gelen CO miktarı bile öldürücü olabilirdi (Pamuk, 2000).



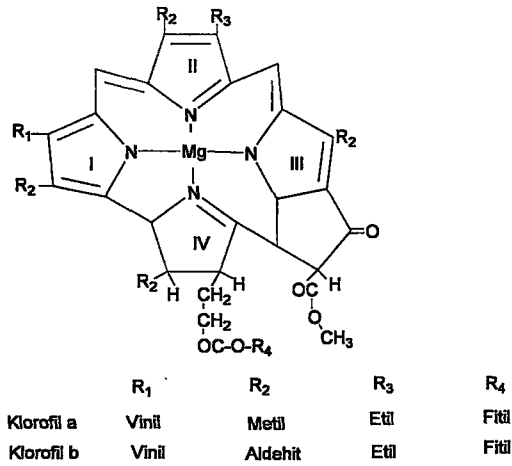
Şekil 2.11 Protoporfirin IX halka sistemi

2.3.3 Klorofil

Güneşten gelen görünür ve UV bölgedeki ışınların absorplanabilmesi için fotosentetik hücrelerde çeşitli pigmentler bulunur. Bu pigmentlerin absorpsiyon spektrumları üst üste geldiği zaman güneş ışığının çok önemli bir kısmını kapsar. Yüksek bitki türlerinde en çok bulunan pigment klorofildir. Klorofilden başka karotenoidler ve fikobilinler gibi yardımcı pigmentler de bulunur. Bütün bu moleküllerin ortak özelliği görünür bölgede absorpsiyon yapan konjuge çift bağlar içermeleridir.

Bitkilerde klorofilin a ve b olmak üzere iki farklı tipi vardır. Klorofil molekülü, hem molekülüne benzer şekilde bir protoporfirin halkası içerir. Ancak hem molekülüne göre bazı farklılıklar vardır. Merkezdeki demir atomunun yerini Mg almıştır. III nolu pirol halkası bir siklopentan halkası ile kaynaşmıştır. Asidik yan zincirler esterleşmiştir, birisi metil diğeri fitil (uzun zincirli gruplar) esterine dönüşmüştür. Yapıya fitil grubunun girmesi hidrofobik karakteri artırmıştır. Son olarak da IV nolu pirol halkası kısmen indirgenmiştir. Klorofil a ve b molekülleri arasındaki fark ise II nolu pirol halkasına metil grubu yerine klorofil b de -CHO grubunun geçmiş olmasıdır.

Reaksiyon merkezindeki klorofilin görevi ise, ışık enerjisini tutarak bunun kimyasal enerjiye çevrilmesine yardım etmektir. Bir molekülün ışık absorpsiyonu onun elektron yapısına bağlıdır. Foton absorpsiyonu sonucu elektronlar üst enerji seviyelerine çıkarlar, böylece molekül uyarılmış duruma geçer. Fotosentetik pigmentlerde uyarılan elektron konjuge çift bağlardaki π orbitallerine ait bir elektrondur (Pamuk, 2000).



Şekil 2.12 Klorofil halkasının yapısı

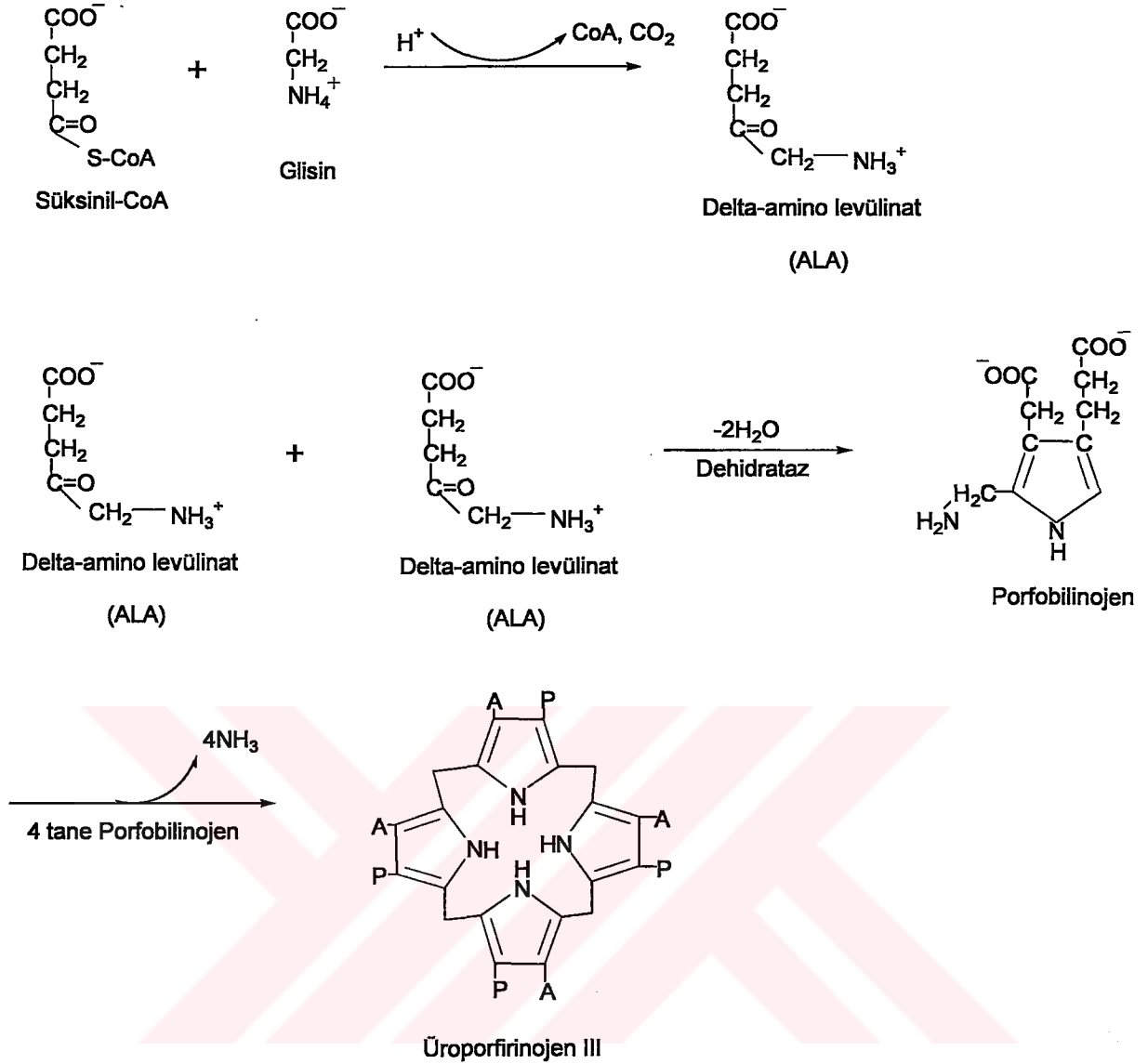
2.3.4 Porfirin Biyosentezi

Amino asitlerin proteinler dışındaki biyomoleküllerin sentezinde kullanılmasına ait örneklerden birisi de Glisin metabolizmasının tetrapirrol halkasının sentezinde kullanılmasıdır. Bu halka sistemini içeren bileşik sınıfları arasında; hem, klorofil, fikobilinler ve kobalamin bulunur. Hepsinin sentezi δ -amino levülinik asitle başlar. Bu reaksiyon mitokondrilerde meydana gelir. Reaksiyonu *δ -amino levülinat sentetaz* enzimi katalizler.

Sitoplazmada 2 mol δ -amino levülinat, 2 mol suyun ayrılması ile kondense olarak porfobilinojeni meydana getirir. Moleküllerden birisi enol şekline dönerek aldol kondensasyonu verir. Enzim bir dehidratazdır.

Daha sonraki basamakta dört tane porfobilinojen NH_3 kaybederek 2-metilen pirol türevine dönüşür. Bunların bağlanması ile halkalı yapıdaki üroporfirinojen oluşur. Dekarboksilasyonlar ve yan zincirlerdeki çeşitli değişiklikler sonucu yukarıdaki sayılan bileşiklerin yapısında bulunan farklı porfirinler meydana gelir. Üroporfirinojen halka sisteminin oluşmasında iki enzim görev alır. Bunlardan bir tanesi *üroporfirinojen I sentetaz*, diğeri *üroporfirinojen III kosentetaz*dır. Bu enzimlerden herhangi birinin eksik olması durumunda *porfiriya* olarak bilinen genetik hastalıklar ortaya çıkar.

Protoporfirin halkası içeren hem ve diğeri bileşiklerin sentezindeki en önemli kontrol basamağı delta-amino levülinat ın (ALA) sentezlendiği basamaktır. Bu reaksiyon hem ve ilgili diğeri ürünler tarafından geri beslemeli olarak engellenir (Pamuk, 2000).



Şekil 2.13 Porfirin Biyosentezi

2.4 Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan iminozindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Porfirin ve porfirazinden farklı olarak dört benzo ünitesi içermektedir. Ftalosiyenin tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Porfirin halkası gibi ftalosiyenin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998). Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrohalkanın 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülünün periferik konumlarına çeşitli sübstitüentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyenlere farklı özellikler kazandırılabilir.

Pc ler bozunmadan süblimleşirler ve kolay kristallenirler. Isısal olarak kararlıdırlar. 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar.

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

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

Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografisi en güvenilir yöntemdir. Ftalosiyanimler bu yöntemle yapısı kesin olarak belirlenen bileşiklerdir. Yapı olarak ftalosiyanimler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Porfirindeki metin grupları ile aza köprüleri yer değiştirmişlerdir.

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

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanim ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac 1907). Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürde, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir (Diesbach, 1927). Ftalosiyanim molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir (Linstead, 1934). Linstead tarafından ftalosiyanim yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanim üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H₂Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu

mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bu durum merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre 0.026 nm küçülmesine neden olur. Periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan bir çok metalli ve metallsiz ftalosiyanınin boyar madde olması dışında önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

*Ftalosiyanınler kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.

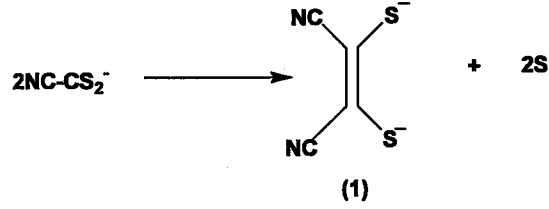
*Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C dan önce parçalanmaz (Lawton, 1958).

*Makrohalkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi UV de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.

*Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyanınlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrohalkanın yükseltgenme-indirgenme veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

2.5 Ditiyomaleonitril disodyum Tuzunun Özellikleri

1955 yılında Bahr ve Scheleitzer (Bahr, Scheleitzer, 1957), DMF içerisindeki alkali siyanürlerle karbon sülfürün reaksiyonu sonucu siyano ditiyoformik asidin (NCCS₂H) kararlı tuzlarını oluşturmuşlardır. Daha önceden sentezi yapılmamış olan bu tuzlar, belirli şartlar altında dimerleşerek, elementel sülfür kaybıyla kendiliğinden ditiyomaleonitrilin dianyonunu (1) oluşturmaktadırlar (Şekil 2.14). Bu dianyonun katyonu sodyum, potasyum veya tetraalkil amonyumdan herhangi biri olabilir.



Şekil 2.14 Ditiyomaleonitrilin dianyonunun oluşumu

Ditiyomaleonitrilin dianyonunun (1) metillendirilmesiyle meydana gelen ürünlerin yüksek dipol momente sahip olmaları cis-konfigürasyonunda olduklarını ispatlamaktadır.

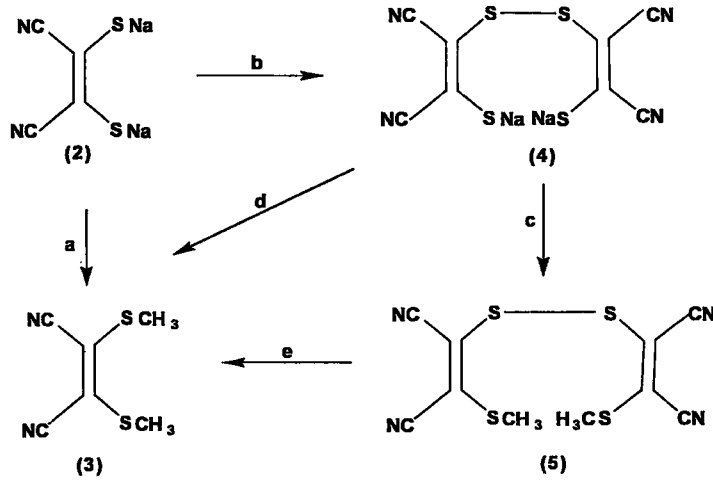
Bahr ve Scheleitzer (Bahr ve Scheleitzer, 1957) aynı bileşiklerin düşük dipol momente sahip olan trans-izomerinin sentezini de gerçekleştirmiştir. Seçici metilleme çalışmaları sonucu, her izomerden farklı dimetil türevlerinin yüksek verimle elde edilmesi sağlanmış, bu türevler IR ve UV-Görünür Bölge Spektrumları ile karakterize edilmişlerdir. Fakat bu ürünlerin oluştuğuna dair en büyük kanıt sahip oldukları dipol momentleridir. Cis-yapısındaki bis(metilmerkaptomaleonitril'in $\mu=5,08$ D olan dipol moment değeri trans- türevi olan bis(metilmerkaptomaleonitril'de $\mu=1,57$ D'e kadar düşmektedir.

Cis- izomerlerinin (1) metil türevleri ile sodyum, potasyum ve tetrametil amonyum tuzları beklenmedik bir şekilde kararlıdır. Bu kararlılığın kükürtler arasındaki bağlanma sonucu halkada artan elektron delokalizasyonundan kaynaklandığı termodinamik çalışmalarla ispatlanmıştır.

Monomerik siyanoditiyoformik asidin kararsız yapısına rağmen, bileşiğin sodyum, potasyum, birkaç ağır metal ve tetraalkilamonyum tuzları sentezlenebilmiştir. Tuzların eldesi sodyum siyanüre DMF içerisinde karbon sülfür ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Tetraetilamonyum tuzu sodyum tuzunun metanolde tetraetilamonyumhidroksit ile muamelesi sonucu, diğer ağır metal tuzları da benzer metatetik reaksiyonlarla sentezlenmiştir.

2.5.1 Disodyum Ditiyomaleonitrilin Kimyasal Olarak İncelenmesi (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962a)

Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun bazı reaksiyonları Şekil 2.15'de gösterilmektedir:



Şekil 2.15 Cis-ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (2) bazı reaksiyonları

a) Su, metanol, DME (1,2-dimetoksi etan) gibi farklı çözücüler kullanılarak 2 tuzunun metil iyodürle, cis-3 bileşiğini oluşturması sağlanmaktadır. Bu reaksiyon amfiprotik çözücülerde daha yavaş olmaktadır.

b) Cis-2 yarım mol brom, iyot, tiyonil klorür veya tetrasiyanoetilen gibi yükseltgenlerle yükseltgenerek, disodyum cis-cis-bis-(2-merkaptto-1,2-disiyanovinil)disülfür'ü (4) meydana getirmektedir. Cis-2 tuzu alkil halojenürlerle basit yer değiştirme reaksiyonları vermektedir ve pek çok polihalojenür tarafından yükseltgenmektedir. Örneğin 4 tuzu 1,1,2,2,-tetrabromoetan ile oda sıcaklığında ve DME içerisinde saf olarak ele geçmektedir.

c) 4 tuzu oda sıcaklığında kuru DMSO içerisinde metil sülfatla metillendirildiğinde, dimetil türevi cis-cis-bis-(2-metilmerkaptto-1,2-disiyanovinil) disülfürü (5) vermektedir. 2 ve 4 tuzlarının kararlılıkları reaksiyondaki değişkenlere, alkillendirilmeleri de mono ve dianyonlar arasındaki dengeye bağlıdır. Oluşan mono ve dianyonların kararlılığı sahip oldukları kanyonlara ve kullanılan çözücülerin cinsine göre değişmektedir.

d) 4 tuzu metil iyodürle DME içerisinde % 90 verimle 3 ürününü oluşturmaktadır.

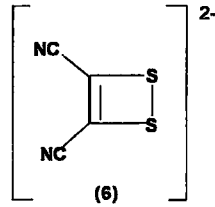
e) 5 bileşiği, DME içerisinde iki mol sodyum iyodürle reaksiyona sokulmaktadır. İyodun ayrılmasını takip eden metil iyodürle metillendirme işleminden sonra yüksek verimle 3 ürünü elde edilmektedir.

2.5.2 Ditiyomaleonitril Disodyum Tuzunun Elektronik Yapısı

2 tuzunun kararlılığı öncelikle klasik tiyolat yapısıyla açıklanmıştır.

Klasik tiyolat yapısı (cis-1,2-ditiyolat): Cis yapısındaki S^- ve S^- yükleri ile Na^+ ve Na^+ yüklerinin birbirlerini itmesi beklenir. Ancak S^- ve Na^+ çekim kuvveti bu itme kuvvetine oranla o kadar fazladır ki yapı trans- haline geçmez. Cis- konfigürasyonu daha düşük enerjili olduğundan daha kararlı olur (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962a). İkinci açıklamada halkalı yapıya (6) odaklanılmıştır.

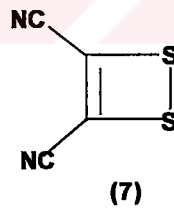
Halkalı yapı (6): Kararlılık, kükürtler arasındaki kovalent bağlanma sonucu oluşan yüksek elektron delokalizasyonundan kaynaklanır (Şekil 2.16) (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962a).



Şekil 2.16 Katılmanın gerçekleştiği halka yapısı

Reaktif 7 bileşiği, 2 tuzu reaksiyonlarında kullanılır (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962b).

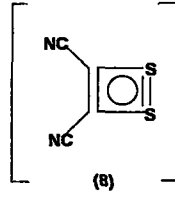
Disiyano ditiet ara ürünü (7): 7 bileşiğine (Şekil 2.17) iki elektron ilave edildiğinde elektronlar çok farklı şekilde yerleşebilir ve bu farklı düzenlenmede en kararlı hal 2 tuzunun olduğu haldir.



Şekil 2.17 Disiyano ditiet ara ürünü

7 ara ürününün varlığı kabul edildiğinde aşağıdaki üç nokta açıklığa kavuşmuş olur:

- 7 bileşiğindeki halka açılarak klasik tiyolat yapısına ulaşılmış olur.
- $12-\pi$ elektronunun halka ve siyano grupları üzerine delokalize olduğu düşüncesi desteklenmiş olur.
- Kükürtler üzerine lokalize olan negatif yüklerin boş $p\pi-d\pi$ hibrit orbitalleri üzerine delokalize olduğu (Şekil 2.18) açıklanmış olur.

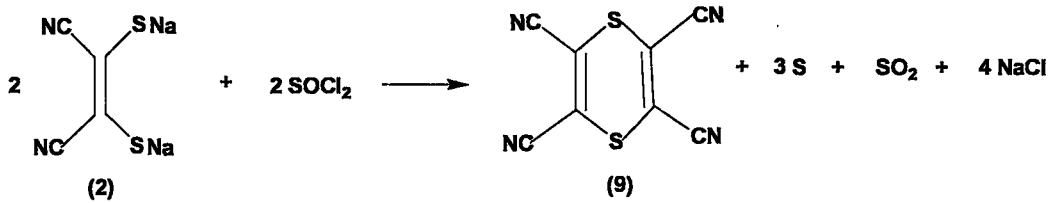


Şekil 2.18 Halkalı dianyon yapısı

Sülfürler arasındaki d orbital girişimi çeşitli disiyanomerkaptoetilen türevlerinin kararlılığına etki eden faktörlerden biri ise, söz konusu orbital girişimi, 3 bileşiğinin kararlılığında da büyük rol oynayacaktır. d ve p orbitallerinin kısmen örtüşerek zayıf da olsa pd^2 şeklinde hibrit orbitalleri oluşturduğu ve buna paralel olarak sülfürdeki 2p-3d enerji aralığı girişime izin verecek derecede küçük olması halinde, yapının bir dianyon şeklinde olduğu ileri sürülmektedir (Şekil 2.18). Şekildeki noktalı daire halka içindeki 6π elektron sistemini, kükürtler arasındaki düz çizgi ise hibritleşmeyle oluşan $p\pi$ bağıını göstermektedir. Sonuç olarak, 2 tuzunun yaygın olan ditiyolat halinde ya da halkalı dianyon 8 şeklinde bulunduğu savunulmaktadır. Fakat yapı ancak X-Işını ile kesinlik kazanabilecektir.

2.5.3 2 Tuzunun Olefinlerle Yükseltgenme Mekanizması (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962b)

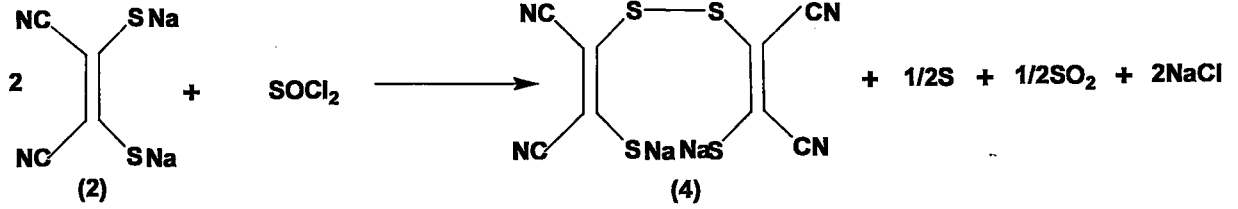
1 mol disodyum ditiyomaleonitril, 1 mol yükseltgenle (klor, brom, iyot, sülfür mono klorür, potasyum ferrisiyanür, tiyonil klorür) reaksiyona girdiğinde tetrasiyano-1,4-ditiin (9) bileşiği oluşmaktadır. Reaksiyonlar tiyonilklorürle gerçekleştirildiğinde çalışmaların daha verimli olduğu ve daha kolay şartlarda çalışıldığı belirtilmiştir. 2 tuzu DME'de çok az çözünür ve tiyonilklorürle yapılan reaksiyonların çoğunun heterojen olmasına rağmen, bu reaksiyon homojendir. Sülfür ve NaCl'ün DME'deki çözünürlükleri azdır ve reaksiyon esnasında çökerler. 9 bileşiği çözünür. Buna göre Şekil 2.19'daki reaksiyon ileri sürülebilir:



Şekil 2.19 Disodyum tuzunun 2 mol tiyonilklorürle direkt yükseltgenme reaksiyonu

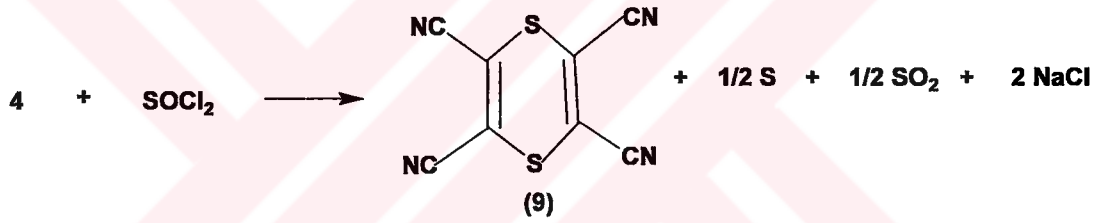
1) 0°C ' de yarım mol SOCl_2 ile 1 mol 2 bileşiği DME içerisinde reaksiyona girdiğinde, koyu-kırmızı turuncu renk oluşmakta ve 2 bileşiği çözünmektedir. Bu homojen karışımda basit formülü $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_4\text{Na}_2$ olan bileşiğin oluştuğu ve bu bileşiğin disodyum trans-trans bis(2-

merkaptο-1,2-disiyanovinil)disulfür (4 maddesinin trans izomeri) olduğu öne sürülmektedir. Bu durumda 9 bileşigi çok az miktarda oluşmuştur. Ayırma işlemleri sırasında cis-cis-izomerinin trans-trans- izomerine dönüşmesi nedeniyle elde edilen ürünün trans-trans- yapıda olmasına rağmen, spektral çalışmalar 4 ürününün cis- konfigürasyonunda olduğunu göstermiştir (Şekil 2.20).



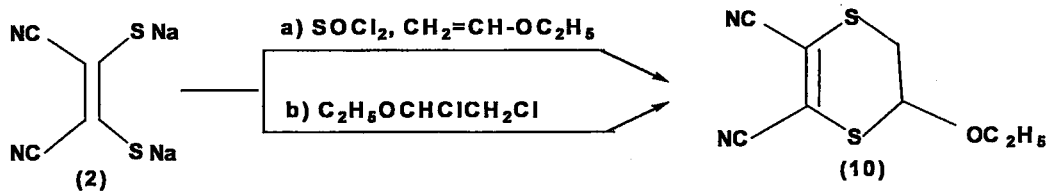
Şekil 2.20 Disodyum tuzuna (2) 1 mol tiyoniklorür ilavesi ve oluşan ara ürün 4

2) Yarım mol daha SOCl_2 ilave edilince renk açılmakta ve ditin 9 kantitatif olarak ele geçmektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Disodyum tuzuna (2) 1 mol daha tiyoniklorürün ilave edilme reaksiyonu

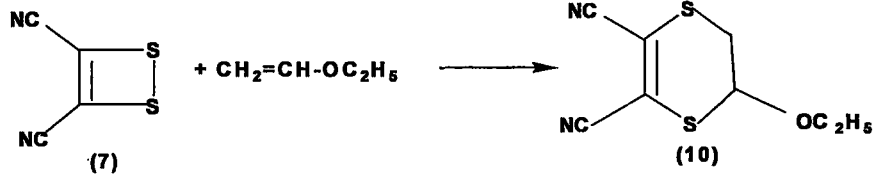
3) 1 mol 2 tuzu, 1 mol SOCl_2 ile DME içerisinde aşırı miktardaki etil vinileterle reaksiyona girdiğinde, ana ürün olarak % 63 oranında 2,3-disiyanο-5-etoksi-5,6-dihidro-1,4-ditiin (10) bileşigini vermektedir. %15 oranında ise 9 ürünü oluşmaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 2 tuzunun 2 mol tiyoniklorür varlığında 10 maddesini oluşturması

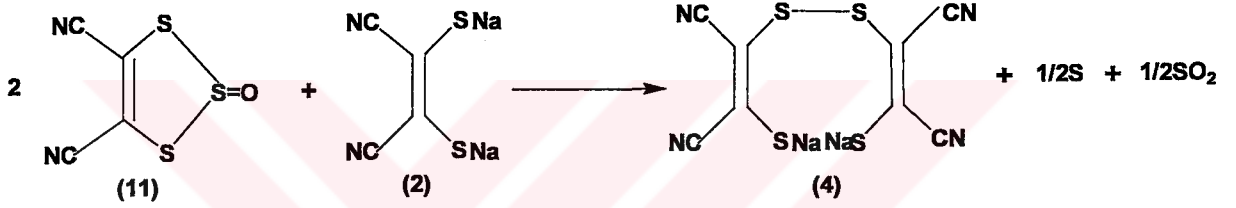
Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun tiyoniklorürle yükseltgenme reaksiyonu 9 bileşiginin oluşumuyla sonuçlanır. Fakat 10 ürünü gibi sentezi hedeflenen maddeler, 9 bileşiginin oluşumu sırasında ara kademelerde meydana gelen ara ürünlerin ortamdaki çift bağılı bileşiklere katılmasıyla oluştukları için, mekanizma ara ürünleri de içermek zorundadır.

Dolayısıyla ara kademelerin incelenmeleri gerekir. Örneğin 7 maddesinin Diels-Alder reaksiyonuna benzer şekilde bir dien bileşiği gibi davranıp ortamdaki etilvinil eterle reaksiyona girdiği ve 10 ürününü oluşturduğu gözlenmiştir.



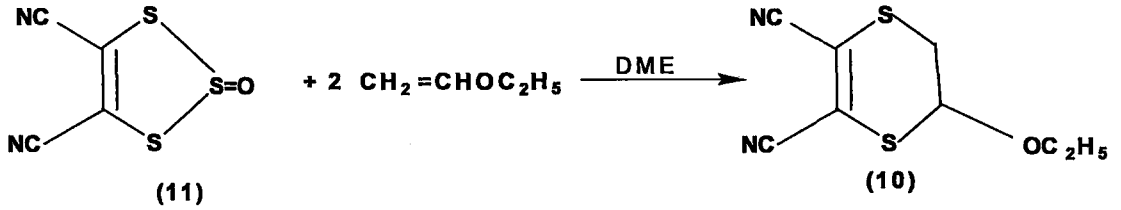
Şekil 2.23 7 bileşiğinin etilvinil eterle olası Diels-Alder katılma reaksiyonu

Ayrıca 2 maddesini çözücü olarak kullanılan aşırı miktardaki tiyoniklorürle reaksiyona girmesi sonucu disiyano-1,2,3-tritiol-2-oksit (11) oluşmaktadır. Bu bileşik de 4 ürününün oluşmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2.24 Disiyano-1,2,3-tritiol-2-oksit (11) ile sodyum tuzunun (2) reaksiyonu

Tritiol 11, DME içerisinde etil vinileterle yavaş bir şekilde reaksiyona girerek %78 oranında 10 ürünü ile çok az miktarda 9 bileşiğini oluşturmaktadır.



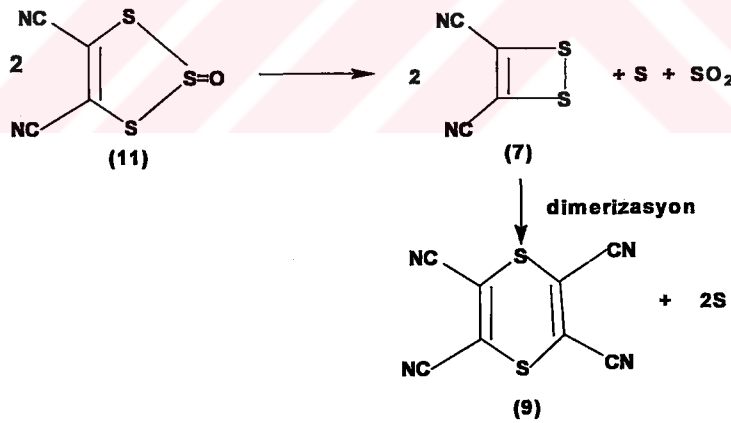
Şekil 2.25 10 maddesinin oluşumu

Şekil 2.23 ve Şekil 2.24 de bahsedilen reaksiyonlar 7 ve 11 ara ürünlerinin yer aldığı ara kademelerdir. 2 tuzundan 9 maddesinin oluşumu 4 (Şekil 2.27-b,d), 7 (Şekil 2.27-d,e) ve 11 (Şekil 2.27-a,b) ara kademelerinden geçmek suretiyle gerçekleşmektedir. Bu ara ürünler oluşurken ortamda etil vinileter gibi bir olefin olduğu takdirde 10 bileşiği (ditiyomaleonitril disodyum tuzunun heterohalkalı türevleri-Çizelge 2.1) ana ürün, 9 bileşiği ise yan ürün olarak ele geçmektedir.

Çizelge 2:1 2 tuzunun farklı olefinlerle oluşturduğu ürünler

| Olefin | Yükseltgen | Verim % | Ürün |
|--|--|---------|--|
| p-CH ₃ OC ₆ H ₄ - | H ₂ O içinde K ₃ Fe(CN) ₆ | 11 | p-CH ₃ OC ₆ H ₄ - |
| CH ₃ OCH=CH ₂ | DME içinde SOCl ₂ | 36-60 | CH ₃ O- |
| C ₂ H ₅ OCH=CH ₂ | H ₂ O içinde K ₃ Fe(CN) ₆ | 25 | C ₂ H ₅ O- |
| C ₂ H ₅ OCH=CH ₂ | DME içinde SOCl ₂ | 63 | C ₂ H ₅ O- |
| 3,4-2H-dihidropiran | H ₂ O içinde K ₃ Fe(CN) ₆ | 28 | 3,4-2H-dihidropiran- |

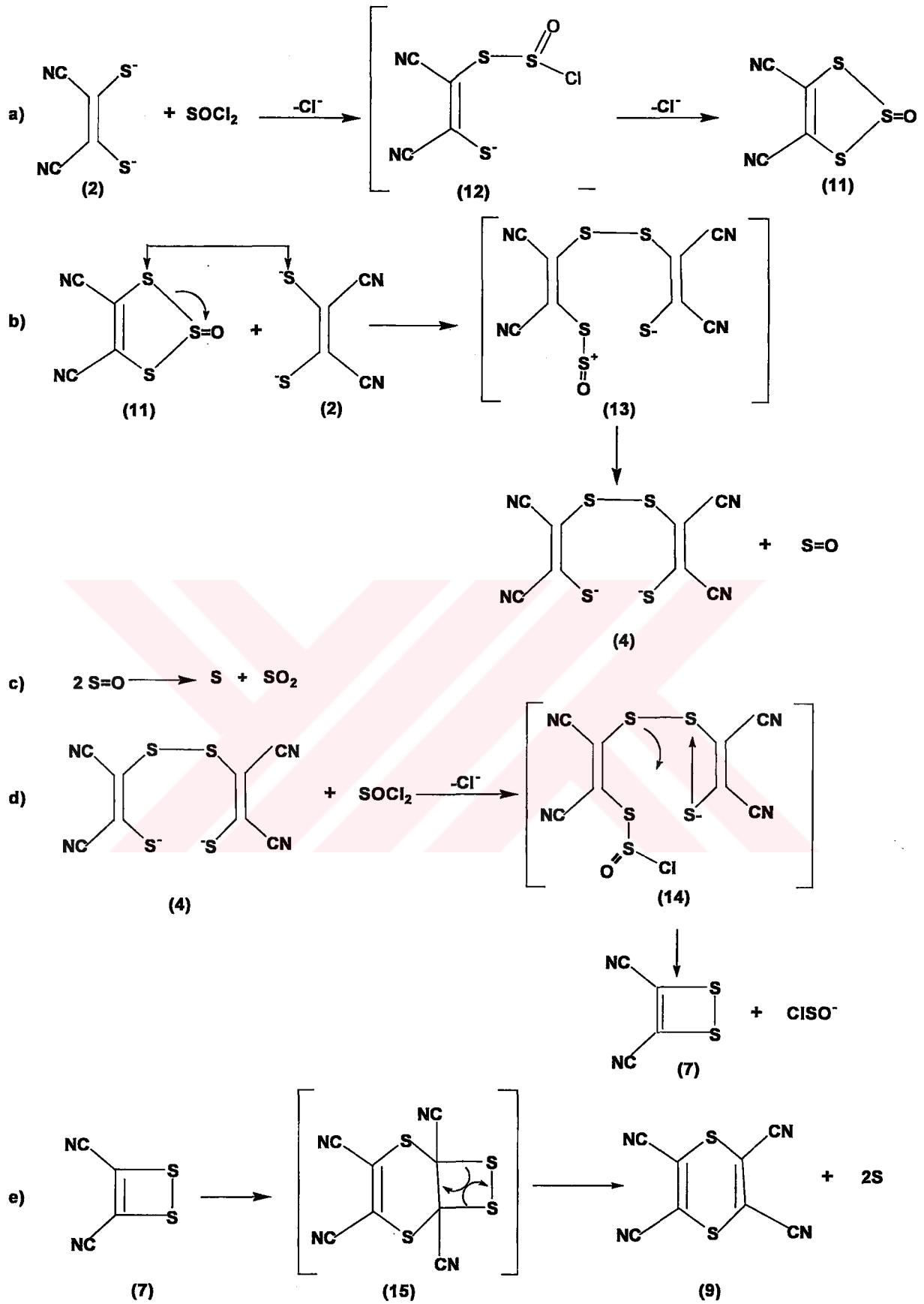
9 bileşiği sentezlenirken, birinci aşamada 2 bileşiğinden 4 bileşiği, ikinci aşamada 4 bileşiğinden 9 bileşiği oluşmaktadır. (Şekil 2.141) 11 bileşiği, metilenklorür içinde kararlıdır. Fakat DME gibi bazik çözücülerde %95 oranında 9 bileşiğine dönüşmektedir. 11 bileşiği kendiliğinden bozunmakta ve bozunma sonucu 7 bileşiği meydana gelmektedir. Yapılan kinetik çalışmalarla 7 maddesinin 9 maddesinin başlatıcısı olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.27-e) (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962b).



Şekil 2.26 Ana ürün 9'un oluşumu

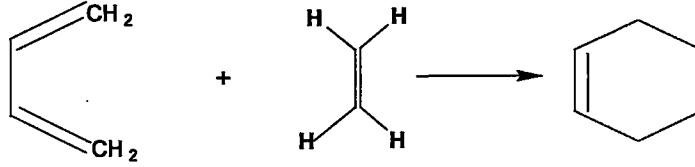
Şekil 2.27 de 2 tuzunun yükseltgenme mekanizması gösterilmektedir. Bu mekanizma hem 4,7,11 gibi ara ürünleri hem de S_N2 reaksiyonlarında meydana gelen geçiş halleri 12,13,14 ve 15'i de içermektedir.

Bu mekanizmaya dayanılarak reaksiyonların Diels-Alder türünde olduğu ve bir çeşit katılmanın meydana geldiği öne sürülmektedir. Şekil 2.28 ve Şekil 2.29 reaksiyonların birbirine benzediği gösterilmektedir.



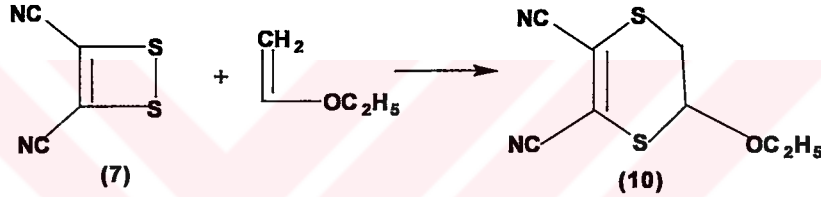
Şekil 2.27 2 tuzunun yükseltgenme mekanizması

Bu mekanizma ile doymamış bir bileşiğin örneğın etil vinileterin gerçekte 7 ara ürününe 2+2 şeklinde katıldığı öne sürülmektedir. Yani bir Diels-Alder reaksiyonunda olduğu gibi (Şekil 2.28) iki çift bağlı bileşiğın (burada etil vinileter-disodyum tuzu çiftinin) reaksiyonu gerçekteşmektedir.



Şekil 2.28 Diels-Alder Reaksiyonu

Etil vinileter ile dianyon halindeki sodyum tuzunun (7) reaksiyonunun da Diels-Alder katılmasına benzer şekilde yürüdüğu düşünölmektedir (Şekil 2.29).

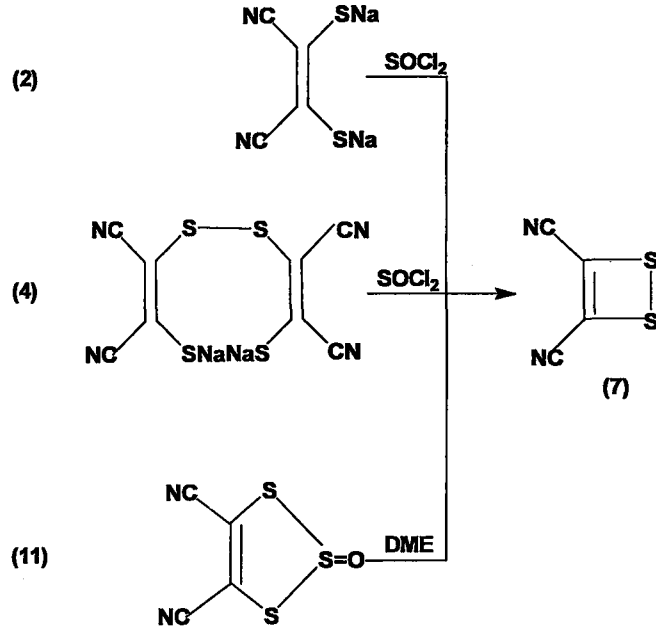


Şekil 2.29 7 Bileşiğinin Diels-Alder türündeki reaksiyonu

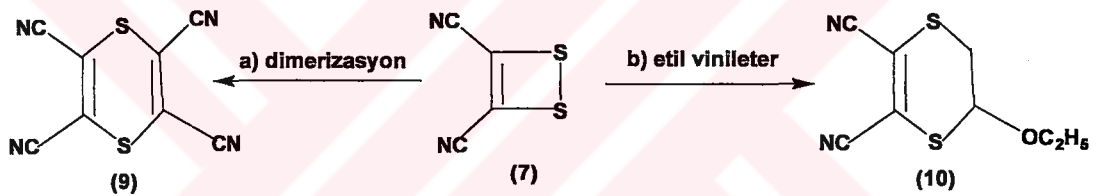
Önceki bölümlerde, disodyum dimerkaptomaleonitrilin disodyum cis-cis-bis-(2-merkapto-1,2-disiyanovinil) disülfür (4) ile tiyonil klorür varlığında yükseltendiği, 11 bileşiğinin eterik çözücülerde 7 ara bileşiğinden geçerek 9 bileşiğini oluşturduğu, az miktarda etil vinileter varlığında, 9 bileşiğinin çok az oluşup, 10 ana ürününün ele geçtiği ve Diels-Alder reaksiyonuna benzer şekilde ara ürün olan 7'nin etil vinileterle tutulduğu açıklanmıştır (Simmons, Blomstrom, Vest, 1962a; Simmons, Blomstrom, Vest, 1962b). Bu reaksiyonlar Şekil 2.30 ve Şekil 2.31 de özetlenmektedir.

Şekil 2.30 da 2 ve 4 bileşiklerinin tiyonilklorürle reaksiyona girmesi sonucu 11 bileşiğinin ise 1,2-dimetoksi etan içerisinde 7 ara ürününü oluşturması özetlenmiştir.

Şekil 2.31 de ise 7 bileşiğinin dimerleşerek 9 maddesini veya etil vinileter tarafından tutularak 10 maddesini oluşturduğu gösterilmektedir.



Şekil 2.30 2, 4 ve 11 bileşiklerinden 7 ara ürününün oluşması



Şekil 2.31 7 maddesinin 9 maddesini ve 10 ana maddesini oluşturması

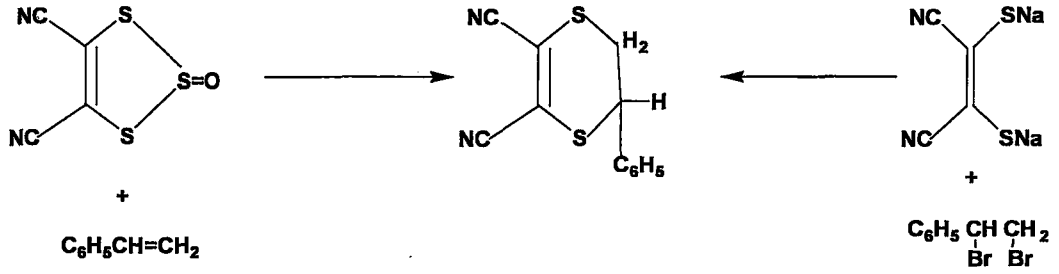
Bu reaksiyonlar, süstitüe 2,3-disiyano-5,6-dihidro-1,4-ditiinlerin sentezinde çok kullanılırlar.

2.5.4 Süstitüentli 2,3-disiyano-5,6-dihidro-1,4-ditiinler (Simmons, Blomstrom ve Vest; 1962c)

Ditiinler,

- 1) 2 tuzunun olefinler varlığında yükseltgenmesiyle (Şekil 2.22),
- 2) 4 tuzunun olefinler varlığında yükseltgenmesiyle,
- 3) Sodyumsiyanoditiyoformatın olefinler varlığında yükseltgenmesiyle,
- 4) 11 maddesinin olefinlerle reaksiyonu sonucu (Şekil 2.25),
- 5) 2 tuzunun 1,2-dihaloetanla metatetik reaksiyonları sonucu (Şekil 2.22), oluşturulabilirler.

Olefinlerle reaksiyona girdikleri için yükseltgenlerin çoğu uygun değildir. Genellikle DME ile tityoniklorür, su ile potasyumferrisiyanür kullanılır.



Şekil 2.32 Ditiinlerin oluşum mekanizması

Disiyanodihidroditiinler 11 maddesinin olefinler varlığında bozunmasıyla da elde edilebilmektedirler. 11 maddesi, sıcak stiren çözeltisi içerisindeki ksilene ilave edildiğinde % 31 verimle oluşan 2,3-disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-1,4-ditiin, 2 tuzunun dibromostrenle bağımsız olarak metatetik reaksiyonu sonucu da elde edilebilmektedir.

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbon disülfür, isobütanol, kloroform, metanol, dietileter, etanol, çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat, karbon tetraklorür, aseton, hekzan, n-butanol, tetrahidrofuran (THF), 1,2-dimetoksietan (DME), magnezyum talaşı, iyot, trifluoroasetikasit, Merck, Fluka ve Riedel firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

1- Infrared spektrofotometresi : ATI-Unicam Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)

Infrared spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum One FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)

2- $^1\text{H-NMR}$ Spektrofotometre: Bruker-Spectrospin 250 MHz (Çözücü olarak CDCl_3) (İTÜ)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrofotometre: Varian Unity Inova 500 MHz (Çözücü olarak CDCl_3) (İÜ)

3- Elementel Analiz: Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series (İÜ)

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

5- TLC de UV-VIS model, 50 Hz UVP (Ultraviyole Lamba) kullanıldı (YTÜ)

6- Elde edilen saf maddelerin erime nokta tayin cihazı : Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)

7- Destile Su Cihazı : Maxima Ultra-Pure Water

8- Analitik Terazisi : Agust Sauter D- 7470

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

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

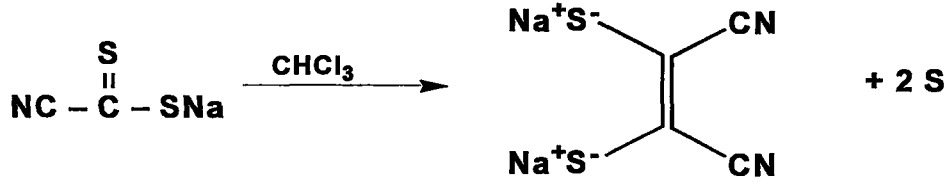
4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobutanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ~1,5 saat geri soğutucuda ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN den kurtarmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğutucuda bir gece bırakıldığında uzun iğne halinde ürün koyu sarı-kahverengi kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 30 g (% 89). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir.



Şekil 4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat

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

28,2 g (0,082 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 90 ml CHCl₃ da çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 5 gün kendi haline ağız kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır, süzüntüdeki metanolün ³/₄ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Ürün süzülüp, eterin uzaklaştırılması sonucunda limon sarısı kristaller oluşur. Etüvde kurutulur. Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 6,78 g (% 97).



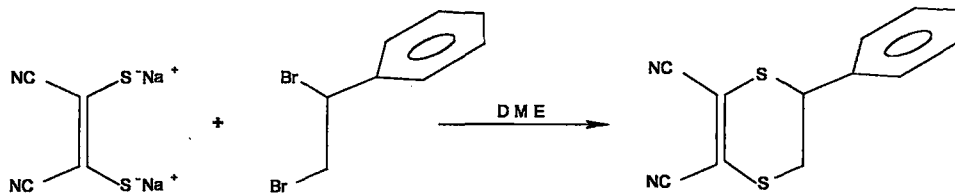
Şekil 4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu

4.1.3 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin sentezi (E₀) (Simmons, Blomstrom ve Vest, 1962c):

5,20 g (0,028 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu ile 5,30 g (0,020 mol) dibromostren, 50 ml DME içerisinde 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon atmosferinde kaynatılır. Karışım oda sıcaklığına geldiğinde distile su içerisine dökülür ve filtre edilir. Süzülerek ayrılan katı ürün su ile tekrar iyice yıkanır ve kurutulur. Kahve renkli kuru katılar 25 ml'lik porsiyonlar halinde üç defa CCl₄ ile ekstrakte edilir. Birleştirilen ekstraktların çözücüsü bir miktar uçurulup doygun hale geldikten sonra bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Çöken koyu sarı renkli ürünler filtre edilir ve kurumaya bırakılır. CCl₄, aseton CH₂Cl₂, CHCl₃, Piridinde iyi, Dietileter, isobutanol ve metanolde az, su ve petrol eterinde çözünmemektedir. Ürün Formülü: C₁₂ H₈ N₂ S₂. Verim 0,8 g (% 16,5). E.N: 124-125 °C. Maddeye ait IR, ¹H NMR spektrumları ekte verilmiştir.

Çizelge 4.1 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin elementel analiz sonuçları

| Elementler | C | H | N | S |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| Teorik | 58,98 | 3,300 | 11,46 | 26,24 |
| Analiz | 57,59 | 3,15 | 11,14 | 26,19 |

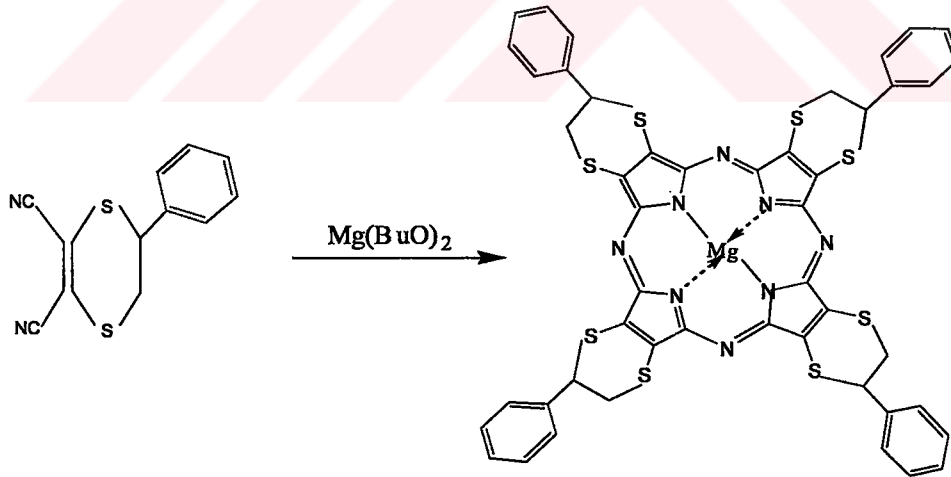
Şekil 4.3 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin sentezi (E₀)

4.1.4 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyum sentezi (E₁): MgPz

0,022 g (0,905 mmol) magnezyum tozu ve 1-2 I₂ kristali 18 ml BuOH ile çözülerek 24 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de reaksiyona sokulur. Renk gri bulanık hale gelince Ar gazı altında 0,4 g (1,637 mmol) 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin ilave edilir. 4 saat sonra koyu maviye döner. Reaksiyon 24 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez sıcakta süzülür. Kalıntı bol sıcak BuOH ile yıkanır. Süzüntüler alınır ve çözücü evaporatörde uçurulur. Balondaki kalıntı önce n-hekzan ile daha sonra metanol ile muamele edilerek temizlenir, süzülür. Çökelti vakumda kurutulur. Ürün, kloroform ve diklorometanda oldukça iyi çözünmekte, dietilelerde az, metanol, etanol ve suda çözünmemektedir. Verim: 0,283 g (% 70). Ürünün Formülü: C₄₈H₃₂MgN₈S₈ (M: 1001,66 g/mol). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumu ekteidir.

Çizelge 4.2 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyumun elementel analiz sonuçları

| Elementler | C | H | N | S |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| Teorik | 57,55 | 3,220 | 11,18 | 25,61 |
| Analiz | 56,85 | 3,15 | 11,35 | 24,84 |

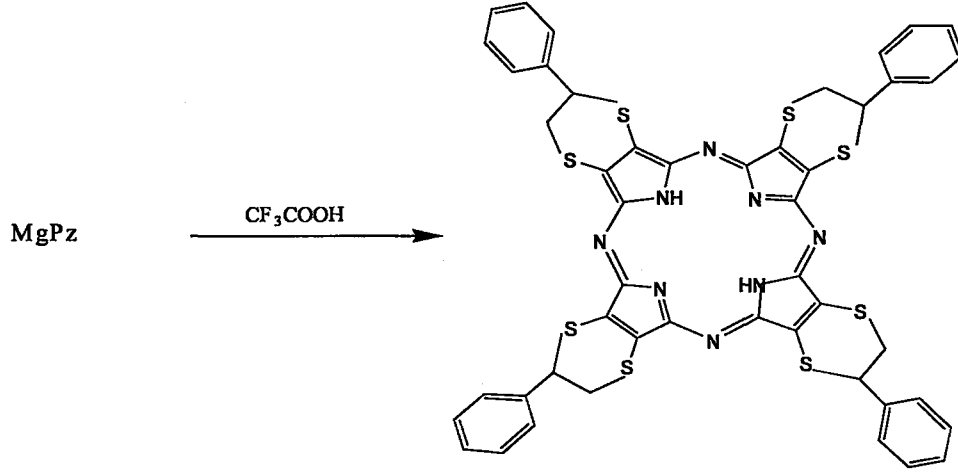


Şekil 4.4 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)- porfirazinato magnezyum sentezi (E₁)

4.1.5 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino) porfirazin sentezi (E₂): H₂Pz

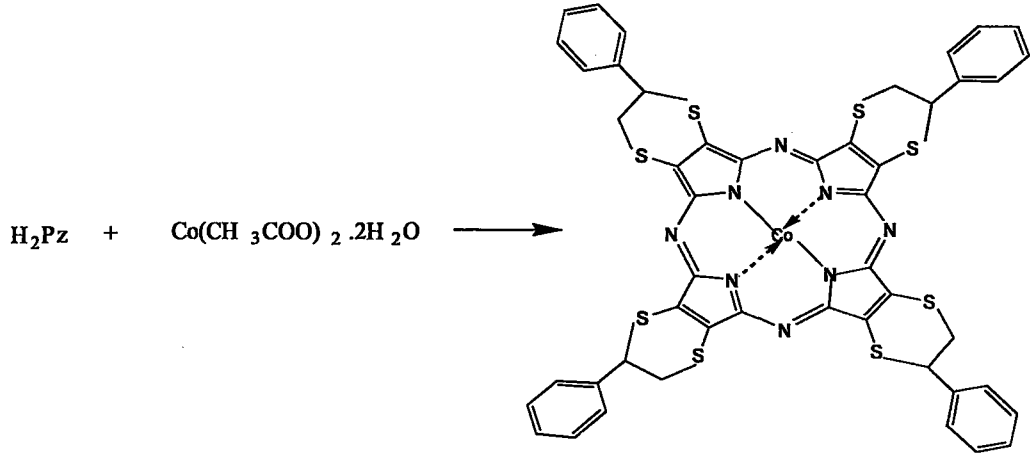
0,2 g (0,199 mmol) MgPz ~5-6 ml CF₃COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında bir gece bekletilir. Sabah buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. Ortamın pH ının nötrlenmesi için

üzerine derişik NH_3 eklenerek ürün süzülür. Oluşan çökelti sırasıyla su, metanol ve dietileter ile temizlendikten sonra koyu mor renkli metalsiz porfirazin (H_2Pz) katı olarak elde edilir. Verim: 0,115 g (% 58). Kloroform ve THF de iyi çözünür. Ürünün Formülü: $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{S}_8$ (M: 979,37 g/mol). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ektedir.



Şekil 4.5 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino) porfirazin sentezi (E_2)

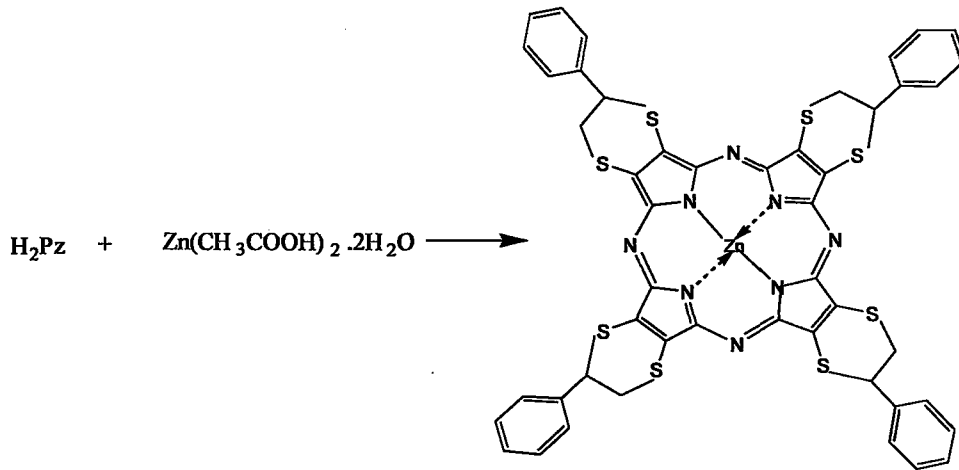
4.1.6 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato kobalt sentezi (E_3): CoPz 0,025 g (0,102 mmol) susuz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözünene kadar kaynatılır. 0,050 g (0,051 mmol) metalsiz porfirazinin 10 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen kobalt asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak THF ile yıkanarak süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla yıkanarak ortamda kalan kobalt asetat tuzu uzaklaştırılır. Daha sonra metanolla yıkanarak kurumaya bırakılır. Mavi renkli CoPz elde edilir. Verim 0,025 g (%50). Kloroform, THF, dietileter ve diklormetanda çözülür. Metanol, etanol ve asetonunda çözünmemektedir. Formül: $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{CoN}_8\text{S}_8$ (M: 1038,30 g/mol). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ektedir.



Şekil 4.6 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato kobalt sentezi (E₃)

4.1.7 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)- porfirazinato çinko sentezi (E₄): ZnPz

0,025 g (0,112 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında çözüne kadar kaynatılır. 0,050 g (0,051 mmol) metalsiz porfirazinin 10 mL THF de çözümlü Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen çinko asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak THF ile yıkanarak süzünüye alınır. Birleştirilen süzünülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla yıkanarak ortamda kalan çinko asetat tuzu uzaklaştırılır. Daha sonra metanolla yıkanarak etüvde kurumaya bırakılır. Mavi renkli ZnPz elde edilir. Kloroform, THF, dietileter de iyi çözümlenirken, metanol, etanol ve asetonunda çözümlenmemektedir. Verim 0,028 g (% 56). Ürün Formülü: $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{ZnN}_8\text{S}_8$ (M: 1044,76 g/mol). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumu ektedir.



Şekil 4.7 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato çinko sentezi (E₄)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Sübstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde kullanılan genel yöntemlere uygun şekilde öncelikle söz konusu sübstitüenti içeren ve daha öncede Simmons ve çalışma grubu (Simmons, Blomstrom, Vest 1962c) tarafından çalışılan 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiin bileşiği E_0 , sentezlenmiştir. Daha sonra E_0 dinitrilinin magnezyum butanolat varlığında siklotetramerizasyonu sonucu $MgPz E_1$ türevi hazırlanmıştır. Bu E_1 bileşiğinin kuvvetli bir organik asitle (örn: trifloroasetik asit) oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmasından metalsiz $H_2Pz E_2$ bileşiği elde edilir. Metalsiz türevlerden metallilere geçiş bu makrohalkaların metallendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. $H_2Pz E_2$ 'nin Kobalt (II) ve Çinko (II) asetat tuzlarının, etanol ve THF gibi çözücü karışımlarıyla geri soğutucu altında kaynatılmasıyla metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir.

E_0 maddesinin FT-IR spektrumuna baktığımızda 2953, 2980 cm^{-1} de $-CH$ ve $-CH_2$ alifatik gerilme titreşimleri, 2211 cm^{-1} de keskin $C\equiv N$ piki, 3055 cm^{-1} civarında $C_{aromatik}$ (C-H) gerilme titreşimi, 1625 cm^{-1} de $C=C$ bağ oluşumu ve 701 cm^{-1} de ise $S-CH_2$ piki ortaya çıkmıştır. Ligandın E_0 1H NMR spektrumuna baktığımızda, $S-CH_2$ ve $S-CH$ protonlarına ait kimyasal kaymaları sırasıyla 3,76 ppm de bir dublet, 4.50 ppm de bir triplet olarak kendisini göstermektedir. Aromatik-H' lerin kimyasal kaymaları ise sırasıyla 7,32 ppm de bir triplet, 7.30 ppm de bir dublet ve 7,31 ppm de ise bir triplet olarak ortaya çıkmaktadır.

E_0 maddesinin Mg butanolat varlığında siklotetramerizasyonu ile oluşan koyu mavi renkli $MgPz$ ' nin FT-IR spektrumunda ise, E_0 maddesinin FT-IR spektrumunda 2211 cm^{-1} de gördüğümüz keskin $C\equiv N$ pikinin kaybolması $MgPz E_1$ maddesinin oluşumunu desteklemektedir. Bununla birlikte 2957 cm^{-1} civarında görülen alifatik gerilme titreşimleri, 3061 cm^{-1} de bulunan $C_{aromatik}$ (C-H) gerilme titreşim pikleri ve $S-CH_2$ için 696 cm^{-1} de görülen gerilme titreşimi hedef yapının fonksiyonel gruplarını doğrulamaktadır. Bir tetrapirrol sistemin oluştuğunu gösteren en iyi veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. Metallik porfirazinler D_{4h} simetrisine sahiptirler. π_1^* ve π_2^* orbitalleri dejeneredir. Dolayısıyla π_1 ve π_2' den $\pi_{1,2}^*$ ye geçiş olur ve E_1 maddesinin UV spektrumunda 669 nm de görülen Q bandı tek pik şeklinde görülmüştür.

E_1 bileşiğinin kuvvetli bir organik asit olan trifloroasetik asit ile muamelesi sonucu $H_2Pz E_2$ bileşiği oluşmuştur. Magnezyum ve metalsiz türevleri arasındaki belirgin fark koyu maviden morumsu maviye geçiş ve çözünürlükteki azalmadır. $H_2Pz E_2$ maddesinin FT-IR spektrumuna baktığımızda, $MgPz E_1$ den farklı olarak E_2 maddesinin iç çekirdeğindeki serbest NH protonları 3300 cm^{-1} civarında yeni bir yarılmaya neden olmaktadır. E_2 maddesinin 1H NMR

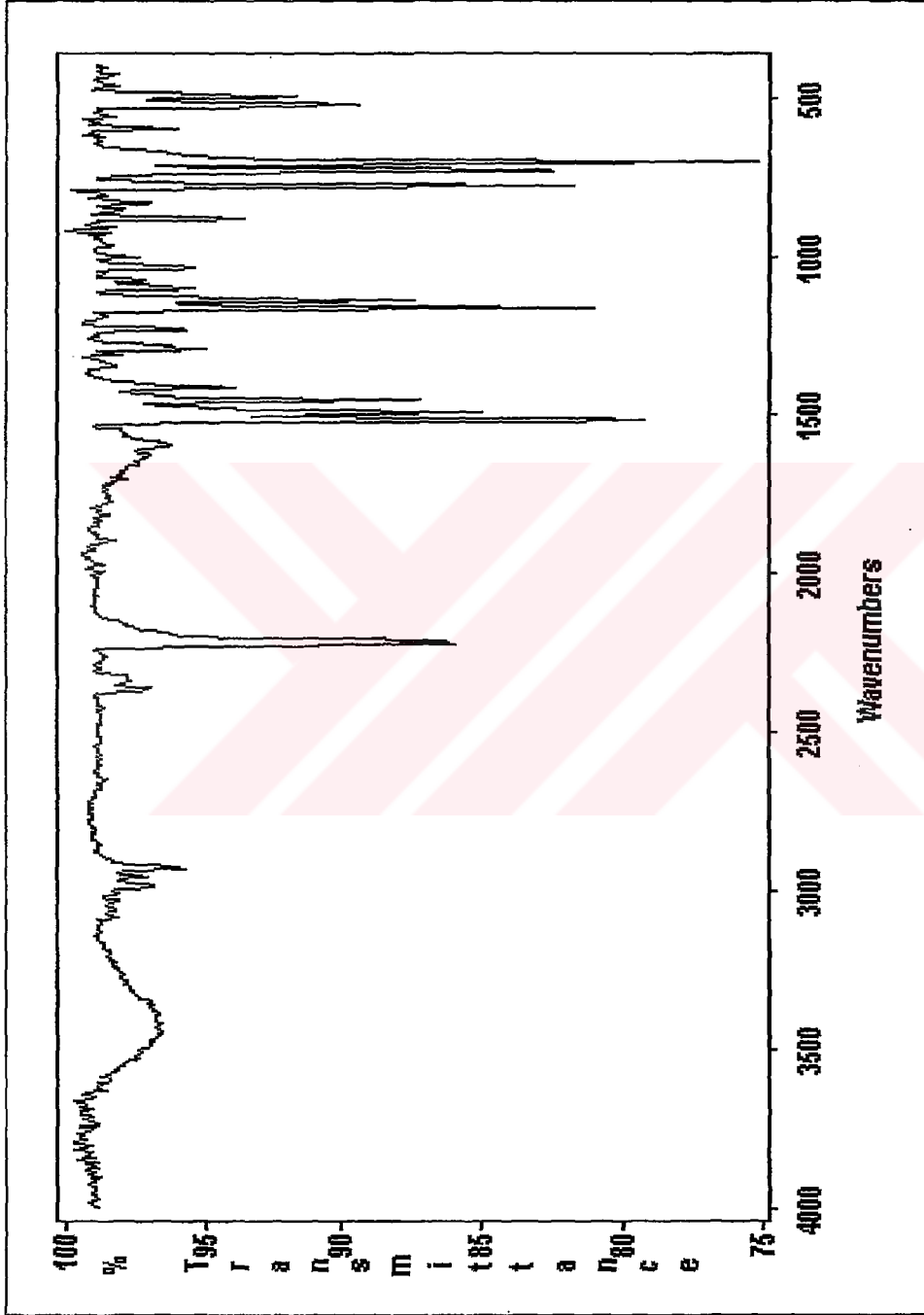
spektrumuna baktığımızda 3,71 ppm de S-CH₂, 4,98 ppm de S-CH grubu ve 7,53-7,33-7,32 ppm lerde Ar-H' lerin kimyasal kaymaları ortaya çıkmıştır.

Metallilerin aksine metalsiz porfirazinler D_{2h} simetrisine sahiptir. Metalsiz porfirazinlerdeki π_1 ve π_2 ' den $\pi_{1,2}^*$ ' ye olan elektronik geçişler Q bandında yarılmaya sebep olmaktadır. Dolayısıyla E₂ maddesinin Q bandı 625 ve 714 nm arasında iki omuz şeklinde ortaya çıkmıştır.

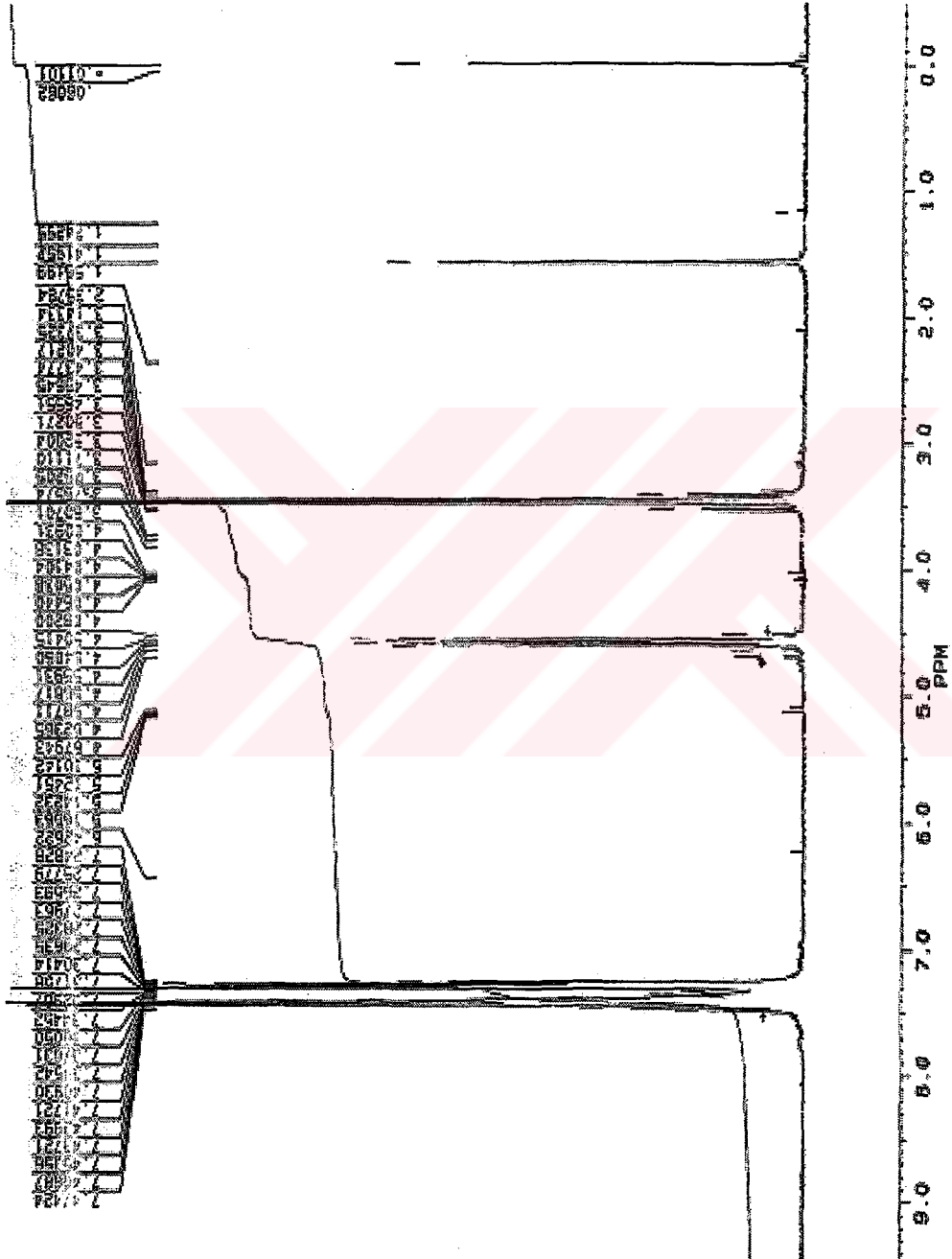
H₂Pz E₂ maddesinin Kobalt (II) asetat ve Çinko (II) asetat tuzlarının THF + Etanol çözücü karışımı içerisinde argon gazı altında kaynatılmasıyla metali porfirazin türevleri elde edilmiştir. Metallerin kobalt ve çinko olarak tercih edilmesinin nedeni ise sırasıyla paramanyetik ve diyamanyetik Pz oluşumlarını sağlamaktır. CoPz E₃ ve ZnPz E₄ bileşiklerinin FT-IR spektrumları benzerlik göstermektedir ve çekirdekdeki serbest NH protonlarına ait olan gerilme titreşimleri kaybolmuştur.

CoPz E₃ ve ZnPz E₄ maddelerinin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde porfirazin yapıları için karakteristik bölge olan Q ve B bantları gözlemlenir. H₂Pz E₂ maddesinin UV spektrumunda, Q bantında gördüğümüz ikiye yarıma yeniden metali türevlere geçtiğimizde tek pik haline geçmiştir. Buna göre, CoPz E₃ ve ZnPz E₄ maddeleri için gözlemlenen Q bantları sırasıyla 636 nm ve 665 nm de bulunmaktadır.

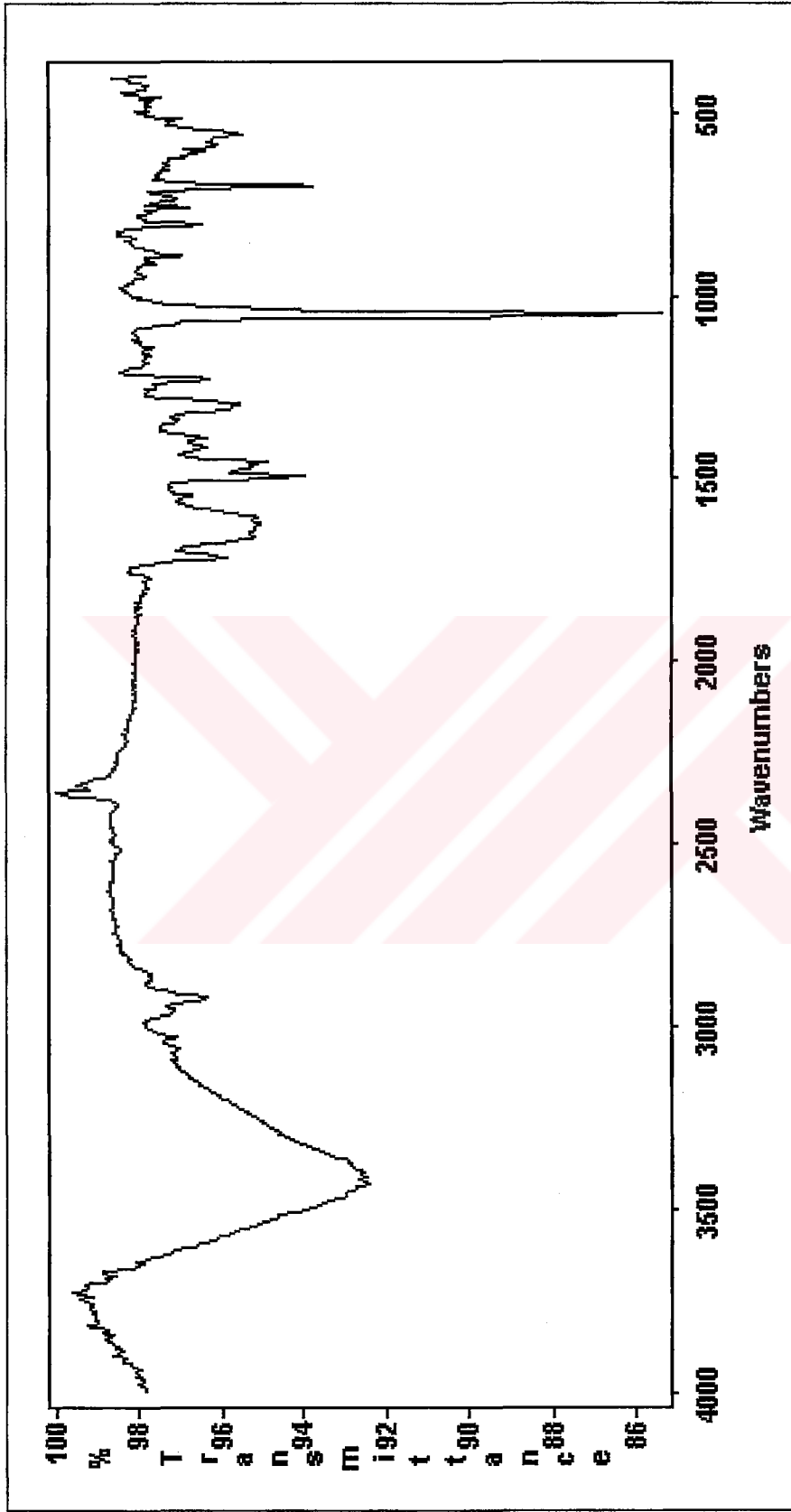
Sonuç olarak, bu tez kapsamında tetrapireol türevlerine yeni bir örnek bileşik olarak değerlendirilebilecek, çoğu organik çözücülerde çözünebilen simetrik yapıda, tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin) süstitüenti taşıyan yeni porfirazinler sentezlenmiştir.



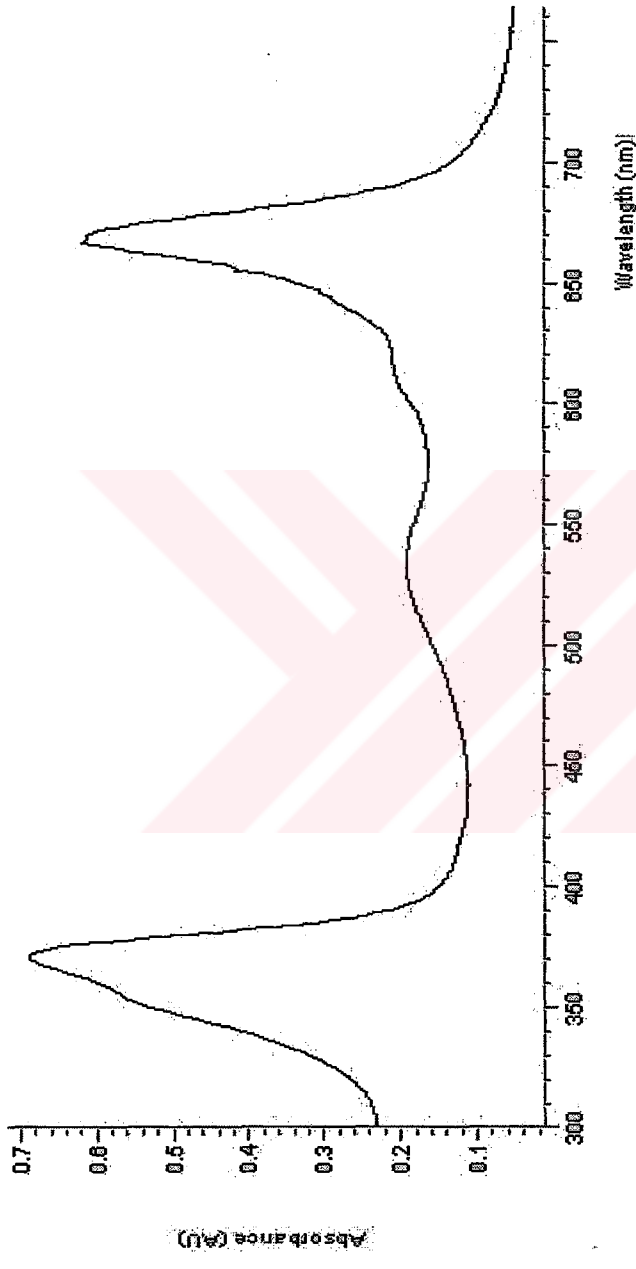
Şekil 5.1 2,3-Disyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin (E₀) IR spektrumu (KBr tablet 4000-500 cm⁻¹)



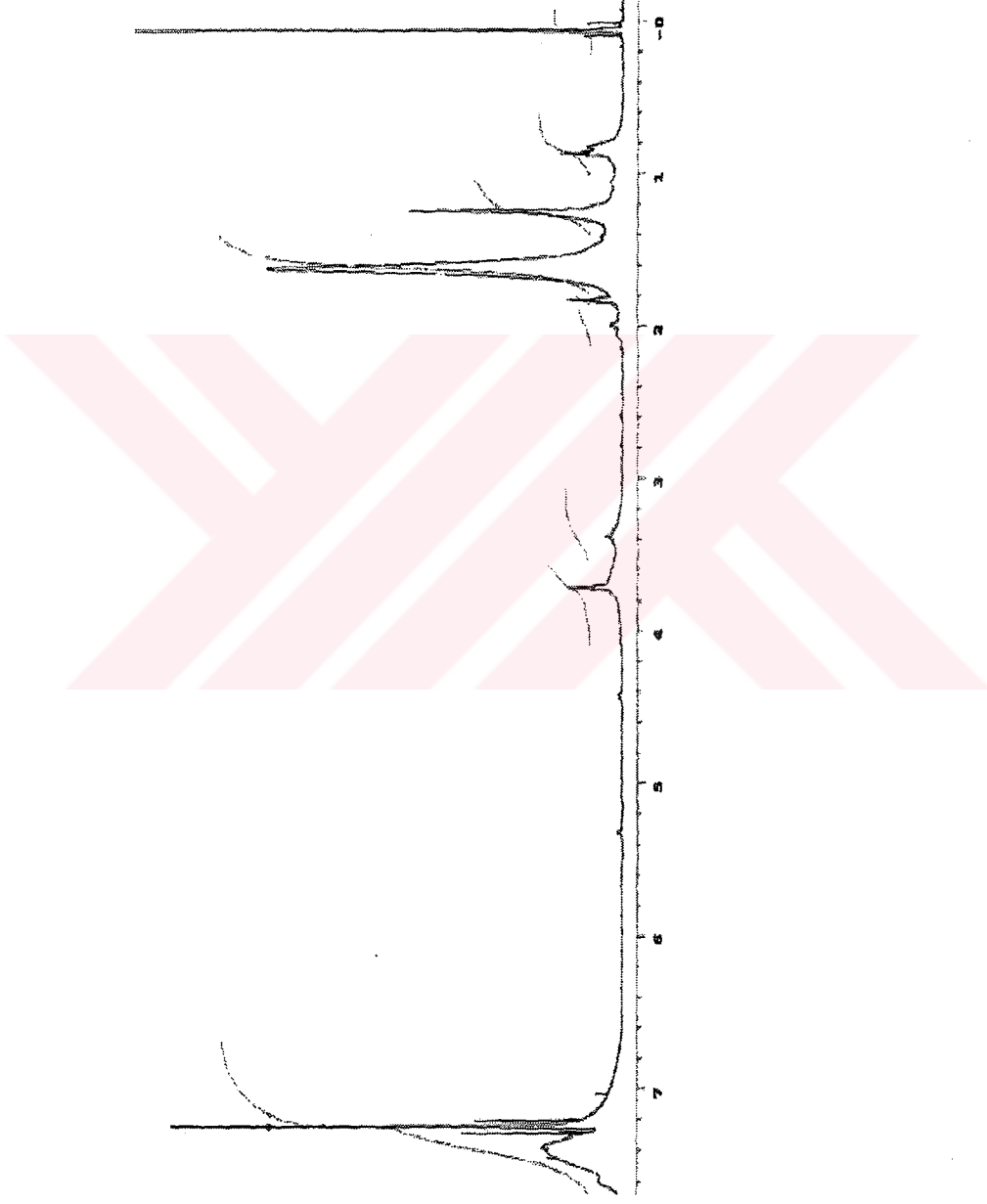
Şekil 5.2 2,3-Disiyano-5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]-ditiinin (E) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



Şekil 5.3 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyumu (E₁) IR spektrumu (KBr tablet 4000-500 cm⁻¹)



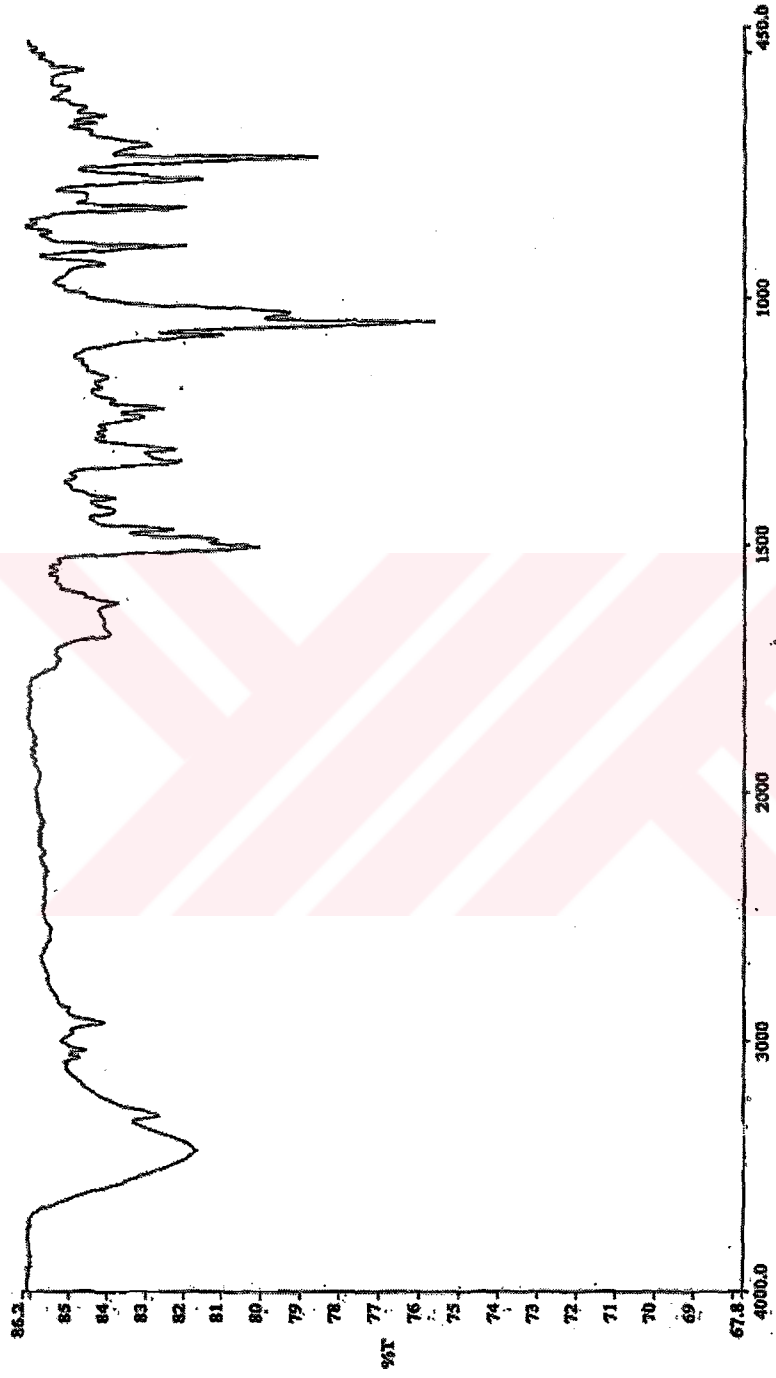
Şekil 5.4 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyumun (E₁) CHCl₃ içindeki UV spektrumu



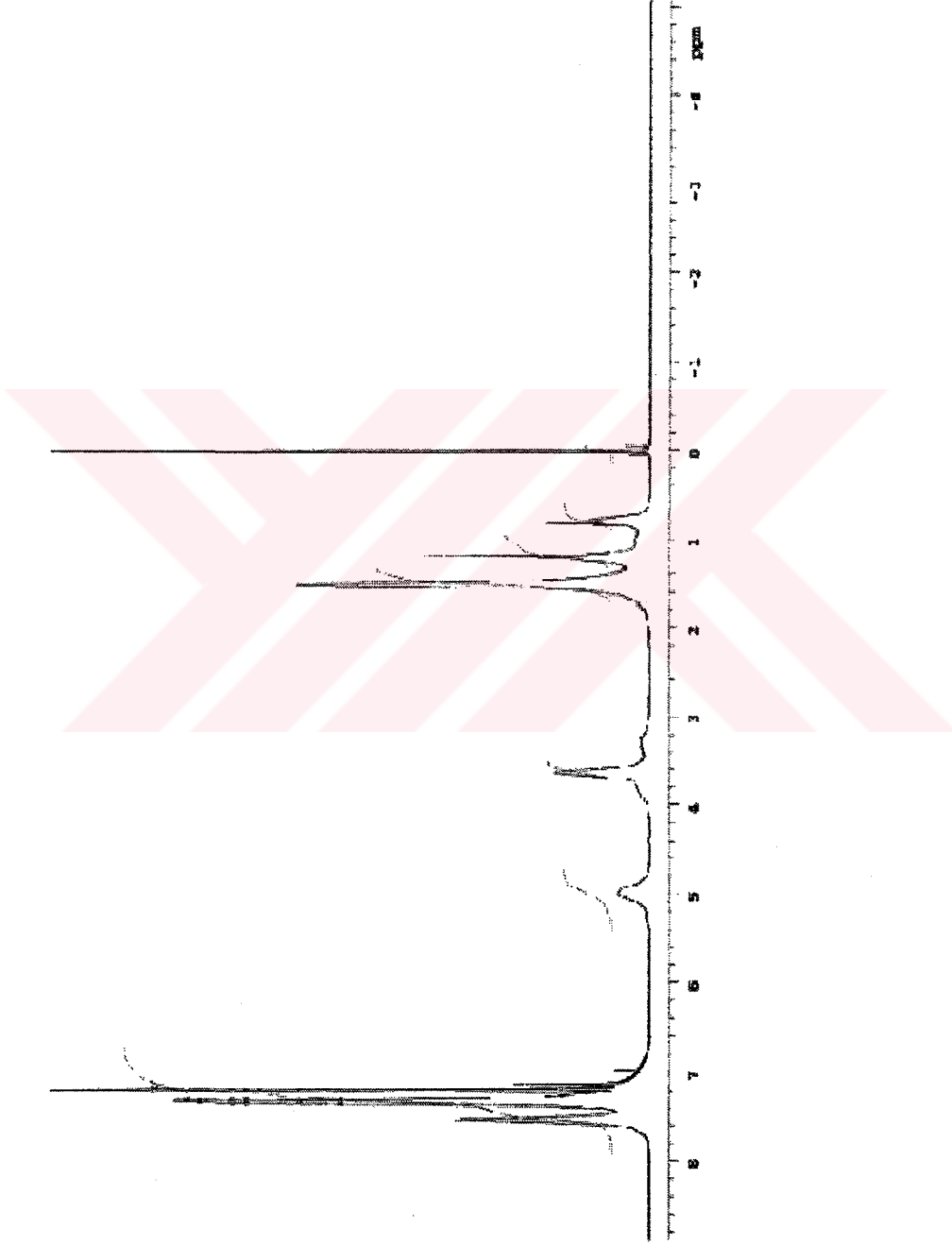
Şekil 5.5 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato magnezyumun (E₁) ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



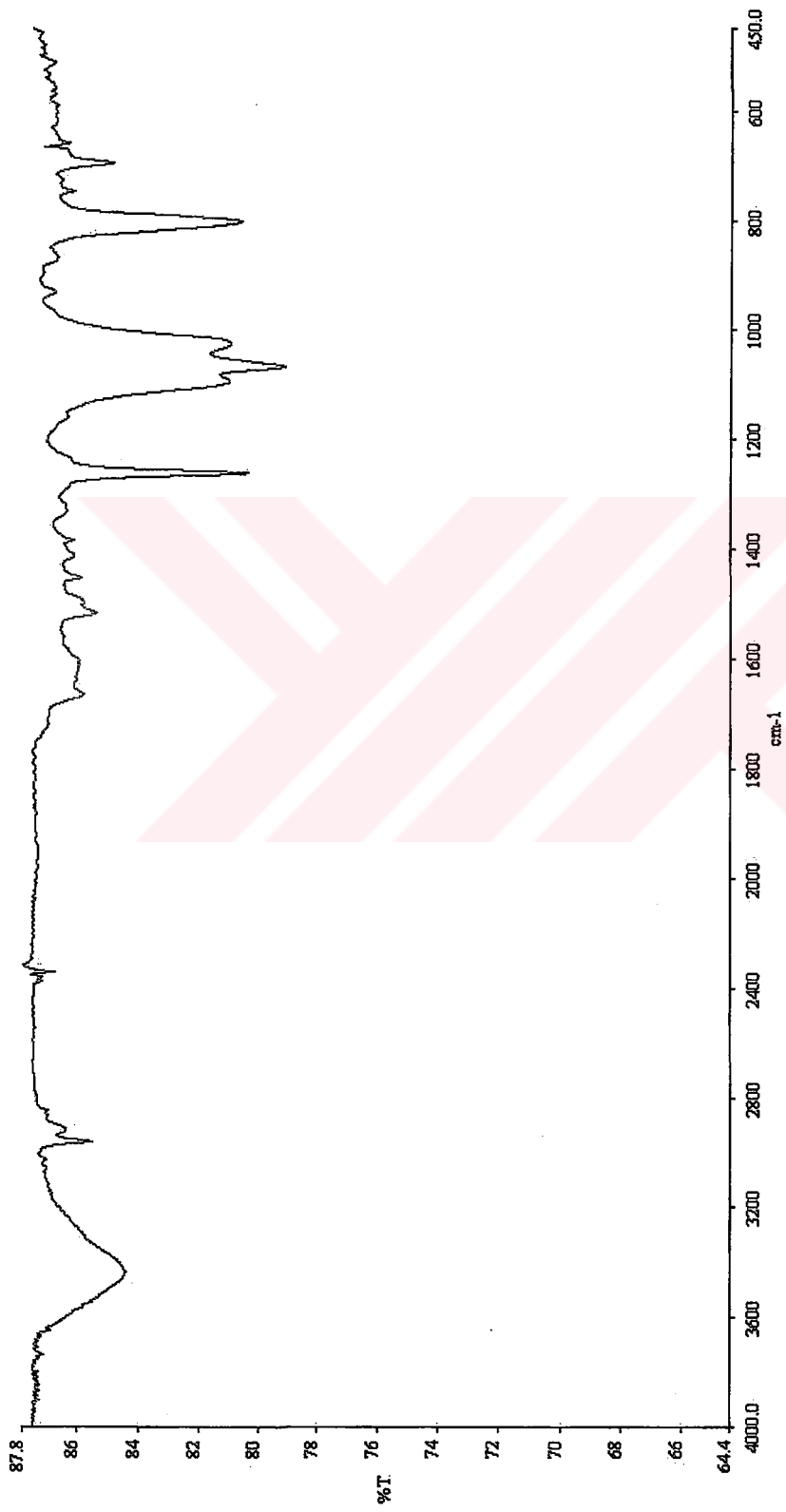
Şekil 5.6 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino) porfirazinin (E₂) CHCl₃ içindeki UV spektrumu



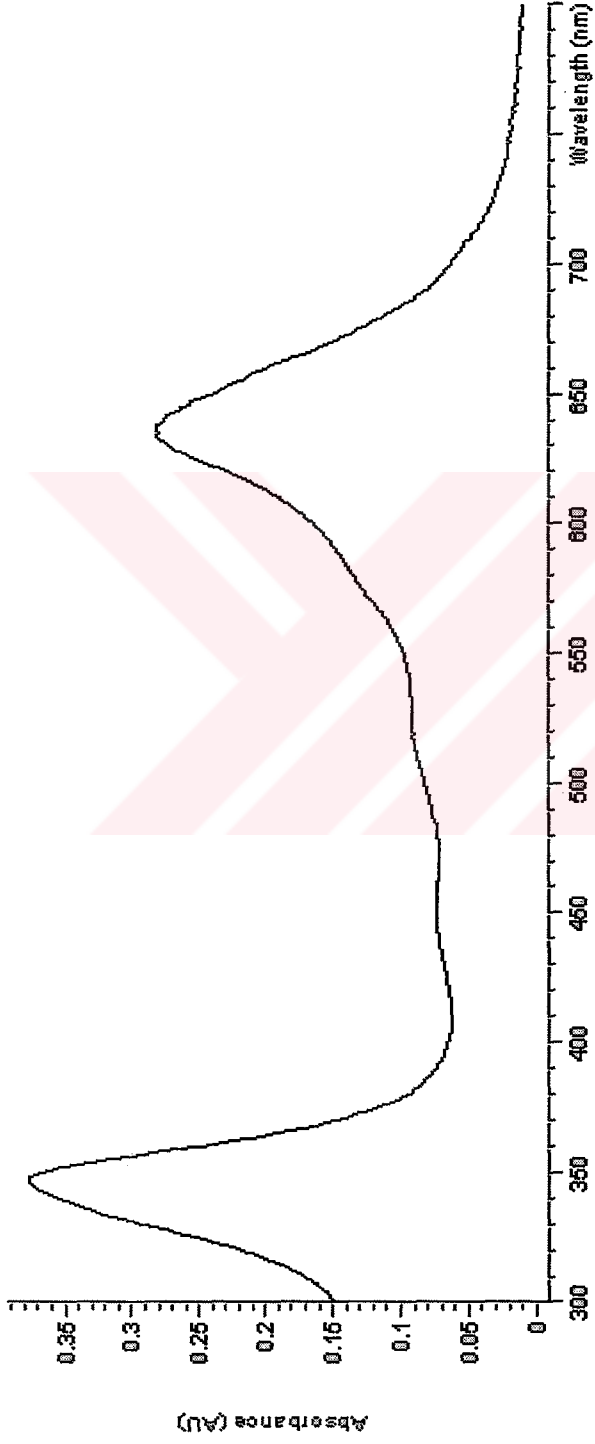
Şekil 5.7 Tetrakis-(5-phenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin) porfirazin (E₂) IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



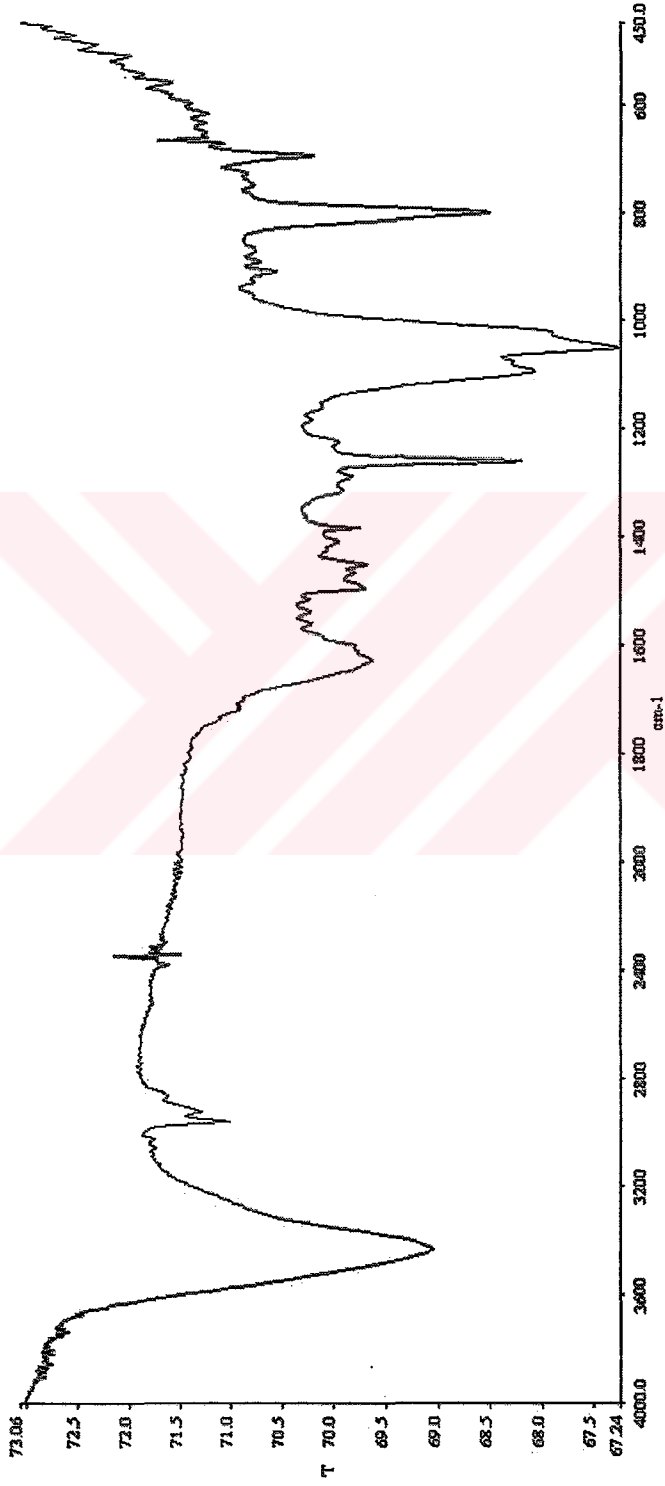
Şekil 5.8 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin) porfrazinin (E_2) 1H NMR spektrumu ($CDCl_3$ içinde)



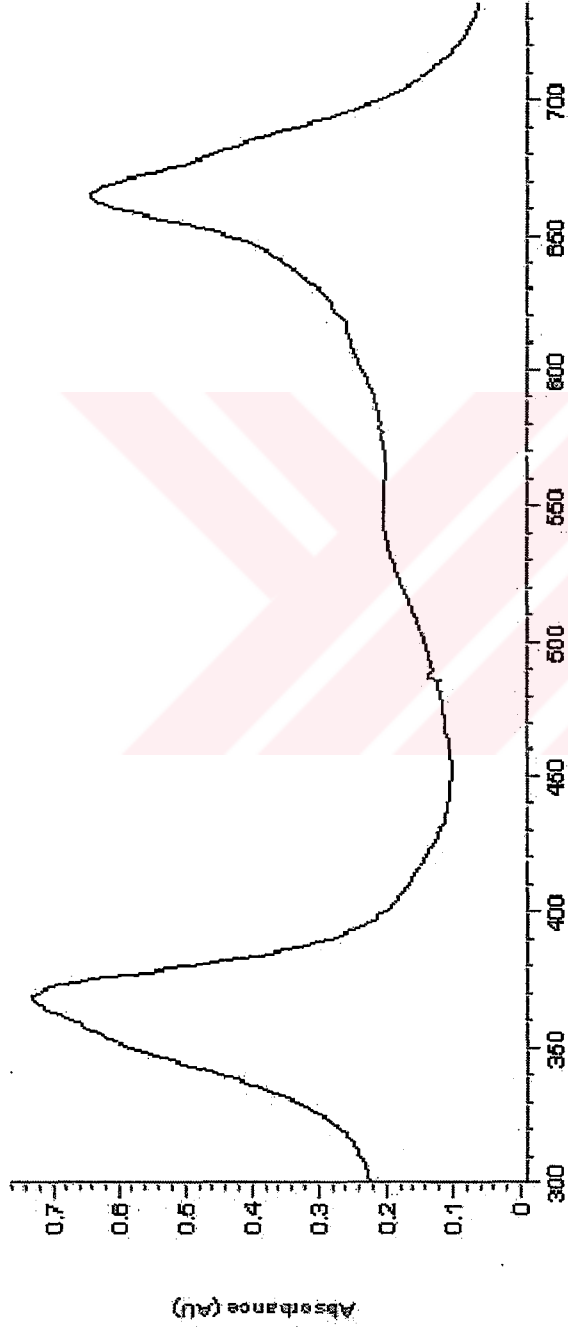
Şekil 5.9 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato kobaltın (E₃) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



Şekil 5.10 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)-porfirazinato kobaltın (E₃) THF içindeki UV spektrumu



Şekil 5.11 Tetrakis-(5-phenil-5,6-dihidro-[1,4]diazepin)-porfirazinato çinkonun (E₄) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



Şekil 5.12 Tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiin)-porfirazinato çinkonun (E₄) THF içindeki UV spektrumu

KAYNAKLAR

- Baguley, M. E., France, H., Linstead, R. P., Whalley, M., (1955), *J. Chem. Soc.*, 3521.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensäure", *Chem. Ber.*, 10:8-26.
- Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1957), "Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensäure", *Chem. Ber.*, 90, 438-443.
- Bekaroğlu, Ö., (1996), "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *App. Organometal. Chem.*, 10:605-622.
- Bekaroğlu, Ö., (1976), *Koordinasyon Kimyası, İ.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.*
- Berezin, B. D., (1978), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Newyork.
- Berezin, B. D., (1981a), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Interscience, New York.
- Berezin, B. D., Enikolopyan, N. S., (1988), "Metalloporphyrins", Nauka, Moskow.
- Berezin, B. D., Khelevina, O. G., ve Stuzhin, P. A., (1985), "Kinetics of the Formation of Metal Complexes of Tetraazaporphin in Pyridine", *Zh. Fiz. Khim.*, 59:2181-2187.
- Berezin, B. D., Khelevina, O. G., ve Stuzhin, P. A., (1986), "Acid-base interactino of tetraazaporphyrinin organic solvents", *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1677-1681.
- Berezin, B. D., Golubchi, O. A., Koifman, O. I., (1973), "Effects of solvents on kinetics of porphyrin reactions with metal-salts", *Zh. Fiz. Khim.*, 47, 2817-2819.
- Bernstein, P. A. ve Lever, A. B. P., (1992), "Protonation of Cobalttetraeneopentoxo-phthalocyanine as a Function of Oxidation State", *Inorg. Chim. Acta.*, 200:543-547.
- Borovkov, N. Y., Akopov, A. S., (1984), "Complexing kinetics of 4,4^I,4^{II},4^{III}-tetra-tert-butylphthalocyanine with metal-salts in pyridine", *Koord. Khim.*, 10, 455.
- Boucher, L. J., (1979), "Metal complexes of phthalocyanines in coordination chemistry of macrocyclic compounds", chapter 7, Ed, Melson, G. A., Plenum Pres, New York, 466-470.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709-2714.
- Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of the Structure of Porphine", *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.
- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Cook, A. S., Williams, D. B. G., White, A. J. P., Williams, D. L., Lange, S. J., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1997), *Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 670.
- Davison, A. ve Holm, R. H., (1967), "Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete", *Inorg. Synthesis*, 10:8-26.
- Derkacheva, V. M., Kaliya, O. L., Luk'yanets, E. A., (1983), "Influence of the structural factors on basicity of Phthalocyanines", *Zh. Obshch. Khim.*, 51, 2313-2318.
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.

- Eichhorn, H., Rutlon, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and Photochemical Properties of Octacinnamoyl-substituted Tetraazaporphyrins", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, 1801-1810.
- Ficken, C. E., ve Linstead, R.P., (1952), "Tetracyclohexeno-tetrazaoporphin, Conjugated Macrocycles – Part XXIII", *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- Fitzgerald, J. P., Yap, G. P. A., Rheingold, A. L., Brewer, C. T., May, L. ve Brewer, G. A., (1996), "Intermediate-spin Iron(III) Octaethylazaporphyrinates With Weakly Coordinating Anions: Synthesis, Characterization and Crystal Structure", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249-1253,
- Fitzgerald, J., Taylor, W., ve Owen, H., (1991), *Synthesis*, 686.
- Gaspard, S., Verdaquer, M. ve Viovy, R., (1973), "Phthalocyanines, Kinetics of the Decomposition of 4,4',4'',4'''-tetracarboxylated Copper (II) Phthalocyanine", *C.R. Acad. Sci. Paris*, 277:821-826.
- Goldberg, D. P., Montalban, A. G., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., (1998), *Inorg. Chem.*, 37, 2873.
- Gurinovich, G.P., Gurinovich, I. F., Ivashin, N. V., (1988), "Electronic-structure of metallo porphyrin pi-anions", *J. Mol. Struct.*, 172, 317-343.
- Gurinovich, G.P., Shulga, A. M., Sinyakov, G. N., Filatov, I. V., (1995), "Study of electronic-structure of porhyrin pi-anions", *J. Mol. Struct.*, 348, 65-68.
- Gurinovich, G.P., Shulga, A. M., Sinyakov, G. N., (1970), "Oscillatory models of azaporphyrins", *Izv. Am. SSSR, Ser. Fiz.*, 34, 620.
- Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.
- Haoyun, A.N., (1994), "Bis and oligo (benzocrownether)s", *Chem. Rev.*, 94:939-991.
- Iodko, S. S., Barkonava, S. V., Kaliya, O. L., (1983), "Oxidation-reduction reactions of phthalocyanines and related compounds", *Zh. Obshch. Khim.*, 53, 157-164.
- Karavaeva, E. B., Potapova, T. I., Berezin, B. D., (1978), "Dissociation of Mg, Zn and Co complexes with tetrabenzoporphyrin in DMSO-H₂SO₄ mixture", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Technol.*, 21, 1099-1110.
- Khelevina, O. G., Berezin, B. D., Petrov, O. A. ve Glazunov, A. V., (1990), "Azaporphyrins and Features of their Coordination of 3d Metal Salts in Pyridine", *Koord. Khim.*, 16:1047-1051.
- Khelevina, O.G., Chizova, N.V. ve Berezin, B.D., (1991), "Complexation of 3d Metals with Bromo Derivatives of Tetraazaporphyrins", *Koord. Khim.*, 17:400-404.
- Khelevina, O.G., Stuzhin, P. A., Berezin, B. D., (1989), "Solvent effect on Cu(II) salt complexation with tetraazaporphyrin", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Technol.*, 32, 44-47.
- Khelevina, O.G., Timofeeva, S. V., Berezin, B. D., (1994), "Synthesis and spectra of tetrachlorotetraazaporphyrin", *Zh. Org. Khim.*, 30, 295-296.
- Kobayashi, N., (2000), "Meso-Azaporphyrins and Their Analogues, in *The Porphyrin Handbook*, pp 301-333, Eds, Kadish., Smith, K.M., and Guillard, R., Academic Pres, New York.

- Konkov, K. A., Zhidomirov, G. M., Kaliya, O. L., Khleskov, V. I., Ivanov, Y. V., (1989), "Quantum-chemical analysis of spectra for metal azaporphyrin complexes by the indo/s method", *Teor. Eksp. Khim.*, 25, 471-476.
- Kontratenko, V.N., Movchun, V.N., Koprnenkov, V.N., Luk'yanets, E.A. ve Yagupol'shii, L.N., (1992), *Russ. J. Org. Chem. (Eng. Transl.)*, 28, 1723.
- Koprnenkov, V. N. ve Rummyantseva, G. I., (1975), Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) Porphyrzine and its Metallic Derivatives, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 45, 1521.
- Koprnenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E., ve Luk'yanets, E. A., (1979), "Phthalociyanines and Related Compounds XVI. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Amino, Alkoxy and Alkylthio Substitued Porphyrzines", *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 49, 1233.
- Koprnenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E., ve Luk'yanets, E. A., (1982), *Chem. Heterocycl. Comp. (Eng. Transl.)*, 1269.
- Koprnenkov, V. N., Luk'yanets, E. A., (1995), "Porphyrzines, Sythesis, Properties, Applications", *Izv. Akad. Nauk. Ser.Khim.*, 12:2320-2336.
- Lawton, E.A., (1958), "Thermal Stability of Copper Phthalociyanine", *J. Phys. Chem.*, 62, 384.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), *Phthalocyanine - Properties and Applications, Vol 1-4*, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), *Phthalociyanines Properties and Application*, 1, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993a), *Phthalociyanines Properties and Application*, 2, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993b), *Phthalociyanines Properties and Application*, 3, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1996), *Phthalociyanines Properties and Applications*, 4, VCH, Weinheim.
- Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
- Linstead, R. P. ve Whalley, M., (1952), "Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles - Part XXII", *J. Chem Soc.*, 4839-4846.
- Luk'yanets, E. A., (1992), "Phthalocyanines and their Analogues in New Fields of Technology", *Mol. Mat.*, 1: 209-216.
- Malkova, O. V., Andrianov, V. G., Berezin, B. D. Ve Trofimenko, G. M., (1993), "Complexing Properties of Porphyrins in Acetonitrile", *Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 36(4): 116-120.
- Mchugh, A. J., Weiss, C., Gouterman, M., (1972), "Porphyrins. 24. Energy, oscillator strength, and zeeman splitting calculations (SCMO-CI) for phthalocyanine, porphyrins, and related ring-systems, *Theor. Chim. Acta*, 24, 346-356.
- McKeown, N., B., (1998), *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press.
- Moser, F. H., (1983), *The Phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properties*, CRC, Boca Raton, Florida.

- Nemunkin, V. N., Kostramina, N. A. ve Volkov, S. V., (1995), "Synthesis Of Lutetium Octaalkylthiotetraazaporphyrin Complex", Russian Chemical Bulletin, 44, March.
- Nostrum, C. F. V. ve Nolte, R. J. M., (1996a), "Functional Supramolecular Materials : Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines", J. Chem. Commun., 21:2385-2392.
- Pamuk, F., (2000), "Biyokimya", A. Ü., Fen Fakültesi, Ankara.
- Petrov, O. A., Khelevina, O. G., (1996), "The kinetics of proton transfer from NH groups of halogenated tetraazaporphyrins in the pyridine-chlorobenzene system", Zh. Fiz. Khim., 70, 751-777.
- Purcel, K. F., Kotz, J. C., (1977), Inorganic Chemistry, W. B. Saunders Co., Philadelphia.
- Schaffer, A. M., Gouterman, M., Davidson, E. R., (1973), "porphyrins. 28. Extended Hückel Calculations on Metal Phthalocyanines and Tetraazaporphyrins", Theoret. Chim. Acta, 30, 9-30.
- Scheider, W., (1975), "Two-body Diffusion Problem and Applications to Reaction Kinetics", Struct. Bonding., 123-131.
- Schipper, E. T. W. M., Heuts, J. P. A., Hopstaken, H. P. C., Henricus, P. C., Pinckaers, R. P. M., Piet, P., German, A. L., (1995), "Effects of Solvents on the Cobalt Phthalocyanine-Catalyzed Oxidation of Hydrophobic Thiols", J. Mol. Catal. A; Chemical, 97(1):7-14.
- Shenin, V. B., Berezin, B. D., Khelevina, O. G., Stuzhin, P. A., Telegin, F. Y., (1985), "Acidic Ionization of Tetraazaporphyrin in Dimethyl-Sulphoxide, Zh. Org. Chim., 21, 1571-1576.
- Shenin, V. B., Ivanova, Y. B., Berezin, B. D., (2002), "Influence of water on the equilibria of protonation of mesoporphyrin IX dimethyl ether in acetonitrile", Russ. J. Coord. Chem., 28, 149-151.
- Shenin, V. B., Andrianov, V. G., Berezin, B. D., (1984), "Influence of substitute effects in meso-tetraphenylporphyrin on its acidic ionization in DMSO", Zh. Org. Chim., 20, 2192-2224.
- Shushkevich, I. K., Kopranenkov, V. N., Dvornikov, S. S. ve Solov'ev, K. N., (1987), J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.), 46, 368.
- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962a), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaleonitrile", J. Am. Chem. Soc., 84:4756-4771.
- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962b), "Thiacyanocarbons III. Mechanism of the oxidation of disodium dimercaptomaleonitrile to tetracyano-1,4-dithiin", J. Am. Chem. Soc., 84, 4772-4781.
- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962c), "Thiacyanocarbons IV. The oxidation of disodium Dimercaptomaleonitrile in the presence of olefins and the structure of 1,2-dithietes", J. Am. Chem. Soc., 84, 4782-4789.
- Smirnov, V. I., V'Yugin, A. I. ve Krestov, A. G., (1989), "Effect Of Properties Of Organic Solvents on Solvation of a Tetraphenylporphine Complex with Zinc(II)", Zh. Fiz. Khim., 63:2245-2249.
- Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., Metel'kova, S. S. ve Berezin, B. D., (1986), "Kinetics of the Reaction of Tetraazaporphin with Manganese (2+), Copper (2+), Zinc and Cadmium Acetates in Ethanol", Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.. Khim. Khim. Tekhnol., 29(5):19-23.
- Stuzhin, P. A., Hamdush, M., Ziener, U., (1995), Inorg. Own. Acta, 236, 131.

Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., (1996), "Azaporphyrins: structure of the reaction center nad reactions of complex formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147, 41-86.

Stuzhin, P.A., (1997), "NMR spectroscopic investigation of unsubstituted porphyrazine and structure of the porphyrazine ligands", *Khim. Geterosikl.*, 10, 1364-1370.

Trofimenko, G. M., Berezin, B. D., (1993), "Effect of the structure of ligand reactive center and tetraazaporphyrin complexes on their solubility in organic solvents", *Zh. Neorg. Chim.*, 38, 1049-1052.



ÖZGEÇMİŞ

| | | |
|---------------|--------------|---|
| Doğum tarihi | 18. 09. 1978 | |
| Doğum yeri | Hamburg | |
| Lise | 1993-1995 | Tokat Erbaa Coşkun Önder Lisesi |
| Lisans | 1997-2002 | Fatih Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü |
| Yüksek Lisans | 2002-2004 | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı |

