

168305

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ 4-VİNİL BENZOİK ASİT İÇEREN
PORFİRAZİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Gülay ARSLAN

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Naciye COŞKUN

Ahmet Güf

.. Prof. Dr. Ahmet Güf **İSTANBUL, 2005**

[Signature]

*Yrd. Doç. Dr. Naciye Coşkun
[Signature]*

İÇİNDEKİLER.....	i
KISALTIMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Tetrapireol Makro Halkaları.....	3
2.2. Porphirinler.....	4
2.3. Ftalasiyaninler.....	5
2.4. Porphirazinler	7
2.4.1. Porphirazinlerin Mekanizması	11
2.4.2. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	12
2.4.3. Porphirazinlerin Elektrokimyası.....	15
2.4.4. Porphirazinlerin Asidik Özellikleri	17
2.4.5. Porphirazin Sentezlerindeki Gelişmeler	19
2.4.6. Periferel Konumlarda Tiyoetil Ester Grupları İçeren Porphirazinler.....	28
2.4.7. Porphirazinlerin Kullanım Alanları	31
2.5. Polimer Kimyası	33
2.6. Polimer Porphirazinler	38
3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER CİHAZLAR	40
3.1. Kimyasal Maddeler	40
3.2. Kullanılan Cihazlar	40
4. DENEYSEL KISIM	41
4.1. Solventlerin Kurutulması	41
4.2. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	40
4.2.1. Sodyum Siyanoditiyoformiyat Sentezi	41
4.2.2. Ditiyomaleonitrildisodyum Tuzu Sentezi	41
4.2.3. 1,2 bis (2-hidroksietiltiyo)maleonitril Sentezi	42
4.2.4. [2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (II) Sentezi	42
4.2.5. 2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis [2-(4' - vinil benzoiloksi)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (II) Sentezi	44

4.2.6. 2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis [2-(4'-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]magnezyum Polimerinin Sentezi.....	45
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	61



KISALTMA LİSTESİ

AIBN	Azobis(izo)butironitril
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPz	Bakır porfirazin
CNMR	Karbon NMR
DCCL	Disiklohegzilkarbodiimid
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
ESR	Elektron spin rezonans
EAS	Elektron absorpsiyon spektrumu
E.N.	Erime noktası
FT-IR	Fourier transform infrared
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
H ₂ P	Metalsiz porfirin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
IR	Kızıl ötesi
M	Metal, Molar
MgPz	Magnezyum porfirazin
MPc	Metalli ftalosiyenin
MO	Moleküler orbital
MPz	Metalli porfirazin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
P2	Ditiyomaleonitrildisodyum Tuzu
P3	1,2 bis (2-hidroksietiltiyo)maleonitril
P4	[2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (II)
P5	2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis [2-(4'- vinil benzoiloksi)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum
P6	2,3,7,8,12,13,17,18 oktakis [2-(4'- vinil benzoiloksi)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum'un polimeri
Pc	Ftalosiyenin
PPz	Polimer porfirazin
Pz	Porfirazin
TAP	Tetraazaporfirin
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	Ultraviyole-visible

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın.....	4
Şekil 2.2. Sübstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması.....	8
Şekil 2.3. Simetrik porfirazinlerin sentezi.....	8
Şekil 2.4. Porfirazinlerin IUPAC sistematik isimlendirmesi.....	9
Şekil 2.5. Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi.....	12
Şekil 2.6. Porfirazinlerde siklik yapının olası mekanizması.....	12
Şekil 2.7. Gouterman'ın dört-orbital modeli.....	17
Şekil 2.8. Protonlanmış metalloporfirazinler için HOMO ve LUMO enerji düzeyi diyagramı	17
Şekil 2.9. (HSO ₄)IrOPTAP molekülünün (1) CH ₂ Cl ₂ (2-10) CF ₃ COOH- CH ₂ Cl ₂ (C _{CF₃COOH} = 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.5, 1.95, 6.49 ve 12.98 mol/l, (11) CF ₃ COOH-H ₂ SO ₄ (C _{H₂SO₄} = 0.2 mol/l) ve (12) %100 H ₂ SO ₄ içeren asit-baz etkileşimleri sırasında elektron absorpsiyon spektrumundaki değişimler	18
Şekil 2.10. Porfirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı	19
Şekil 2.11. Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi	19
Şekil 2.12. Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması	20
Şekil 2.13. Alkenil(sulfanil) porfirazin (M= Cu, Co, Ni).....	21
Şekil 2.14. Oktakis(benziltiyo)tetraazaporfirinin uzayda yönlenmesi	22
Şekil 2.15. OktaS-benzil porfirazinler ve periferik konumlarda metal bileşikler	23
Şekil 2.16. Taç eter sübstitüe porfirazinlerin hazırlanması	24
Şekil 2.17. Polinükleer soliter-porfirazin-tiyolatlar.....	25
Şekil 2.18. Sülfür bağlı <i>cis</i> -gemini ve <i>trans</i> -gemini porfirazinlerin sentezi	26
Şekil 2.19. Hemiporfirazinler	26
Şekil 2.20. diseco-porfirazinler	27
Şekil 2.21. Hidroporfirazinlerin sentezi	27
Şekil 2.22. Şiş Kebap Türü Porfirazinler	28
Şekil 2.23. Oktakis(ferrosen)-sübstitüe porfirazin türevleri	28
Şekil 2.24. CoPz'nin MeCN'de alınan CV'si. Tarama hızı 40 mVs ⁻¹ , elektrolit 0.1 M Bu ₄ NBF ₄ , CoPz'nin konsantrasyonu 4x10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	29
Şekil 2.25. Oktakis(krown-eter)sübstitüe porfirazin türevleri	29
Şekil 2.26. MgPyPz molekülü	30
Şekil 2.27. {Oktakis(trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum}il porfirazinatomagnezyum}-oktabromür.....	31
Şekil 2.28. Monomer Moleküllerinin Polimerizasyon Tepkimesi.....	33
Şekil 2.29. Rastgele Kopolimer	34
Şekil 2.30. Ardışık Kopolimer	34
Şekil 2.31. Üç Bloklü Kopolimer	34
Şekil 2.32. İki Bloklü Kopolimer	34
Şekil 2.33. Aşı Kopolimer	35
Şekil 2.34. Basamaklı Polimerizasyon Tepkimesi	37

Şekil 2.35. Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	38
Şekil 2.36. Polimer Porfirazinler.....	39
Şekil 4.1. 1,2-Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi	41
Şekil 4.2. Ditiyomaleonitrildisodyum Tuzu Sentezi.....	42
Şekil 4.3. Sodyum Siyanoditiyoformiyat Sentezi.....	42
Şekil 4.2. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N ²¹ , N ²² , N ²³ , N ²⁴]magnezyum (II) sentezi : MgPz.....	43
Şekil 4.3. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoetiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum (II) sentezi (P5).....	44
Şekil 4.4. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoetiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum (II) polimeri	45
Şekil 5.1 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) IR spektrumu	47
Şekil 5.2 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.3 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)-porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum'un (P4) IR spektrumu	49
Şekil 5.4. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoetiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyumun(P5) farklı konsantrasyonlarda UV.- görünür bölge Spektrumu(c= 2.10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁵ , 2.10 ⁻⁶ mol/L).....	50
Şekil 5.5. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum (P5) IR Spektrumu.....	51
Şekil 5.6. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum (P5) ¹ H NMR Spektrumu.....	52
Şekil 5.7. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinilbenzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum (P5) ¹³ C NMR Spektrumu	53
Şekil 5.8. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyum polimeri (P6) IR Spektrumu	54

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Değişik porfirazin ve benzerlerinin Uv. Vis. Spektrumları.....	12
Tablo 2.2. Katılma ve Basamaklı Polimerizasyonun Karşılaştırılması.....	27



ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yol gösteren, ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Yard. Doç.Dr. Naciye COŞKUN'a;

Çalışmalarımız süresince bize destek olan ve önerileriyle yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e ;

Laboratuvar çalışmalarına katkıda bulunan tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Arkadaşlığımız süresince bana her konuda destek olan sevgili arkadaşlarım Tayfun HAYRAT, Müge DENİZ, Hemra HAYIROV, Gülşah GÜMRÜKÇÜ ,Onur ATAK ve Fatma AYTAN'a;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen değerli annem, babam ve kardeşlerime;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2005

Gülay ARSLAN

ÖZET

Porfirin, ftalosiyanın(Pc) ve porfirazinler(Pz) makrosiklik tetrapirrol türevleridir. Porfirin ve ftalosiyaninlere göre porfirazinler ilk sentez edildikleri tarihten beri daha az incelenen grup olmuştur. Çözünür türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentez edilmesi ile, porfirazinlerin yapı türevleri önem kazanmaya başladı.

Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, mezo pozisyonundaki azotun makro halkanın elektronik karakterini değiştirmesidir. Periferel süstitüe porfirazinlerin değişik optik, manyetik ve elektronik özellik sergileme potansiyelleri vardır. Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapirrol türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyaninlere alternatif olacağını göstermiştir. Bu alanlar; malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddelerdir. Farklı süstitüentler, porfirazin ligandlarının organik çözücülerde daha iyi çözünmelerini sağlar.

Bu çalışmanın amacı, periferel pozisyonda 4- vinil benzoiloksi grupları bulunduran porfirazin sentezinin yapılması ve yapısının aydınlatılmasıdır. Polimer porfirazin monomerin özelliklerini kuvvetlendireceği düşünülmektedir.

Amaçlanan bileşiği elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu karbondisülfür ve sodyumsiyanürden iki kademedeki sentezlendi. 1,2 bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril(P3) EtOH'lü ortamda 2-bromoetanol ile reaksiyonundan elde edildi. Periferel konumlarda tiyoetilhidroksi içeren magnezyum porfirazin bileşiği(P4) toz magnezyum ve n-propanol ile reflaks edilerek sentezlendi. 4-vinilbenzoik asit ile P4 bileşiğinin esterleşmesi, kuru piridinli ortamda DCCI ve p-toluensulfonik asit kullanılarak gerçekleştirildi. Oluşan yapılar FT-IR, UV.-vis., ¹H NMR, ¹³C NMR ve TLC yöntemleri ile aydınlatıldı. P5 bileşiğinin polimerleşmesi ise AIBN ile 60 °C'de 2 saat ısıtılması gerçekleştirilmiştir. Polimerin(P6) FT-IR spektrumu alınarak, yapısı tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin, tetraazaporfirin, ftalosiyanın, porfirin, 4-vinilbenzoik asit

ABSTRACT

Tetrapyrrolic macrocyclic ring systems are porphyrins and tetraazaporphyrins, which include phthalocyanines and porphyrazines. Although porphyrins and phthalocyanines have been studied well, porphyrazines have received considerably less attention since their first synthesis. With the recent introduction of efficient syntheses of soluble derivatives, however, porphyrazines promise to gain in prominence over their structural derivatives.

In contrast to porphyrins, meso substitution of nitrogen in tetraazaporphyrins modulates the electronic character of the macrocycle. Peripherally functionalised porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties. Intensive research interest in peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrrol derivatives should be considered as alternatives to the phthalocyanines that have found extensive application in many fields. These include material science and photodynamic therapy of tumors as well as pigments and dyes. A range of different substituents provides porphyrazine ligands with interesting new features such as greatly enhanced organic solubility compared to their phthalocyanine counterparts.

In the present work our aim has been prepared to different metallo porphyrazines which include 4-vinyl benzoic acid groups.

The starting point for all these compounds is sodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbondisulfide and sodium cyanide. Metal free and two hydroxyethylthio groups on peripheral position have been synthesized from the disodium salt of dithiomaleonitrile and 2-bromoethanol. MgPz has been synthesized through the reaction of magnesium and n-propanol with bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile(P3). Magnesium porphyrazine(P4) has been synthesized from the 4-vinylbenzoic acid and p-toluensulfonic acid. Molecular structure of porphyrazine have been investigated and characterized by UV, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and TLC analysis methods. Polymer porphyrazine have been synthesized from the reaction of (P5) and AIBN. Polymer porphyrazine(P6) have been investigated by FT-IR.

Keywords: Porphyrazine, tetraazaporphyrin, phthalocyanine, porphyrin, 4-vinyl benzoic acid

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri hakkında ilk defa 1895 yılında Alfred Werner açıklamalarda bulunmuştur. Atomları veya iyonları koordinasyonla birarada tutan kuvvetlere koordinatif bağlar denir. Bu şekilde meydana gelen bileşiklere de koordinasyon bileşikleri veya kompleksler adı verilir. Koordinasyon bileşikleri hem organik kimyanın hem de anorganik kimyanın ortak ilgi alanıdır.

Koordinasyon bileşikleri hakkında Alfred Werner 1923 yılında metal amonyak bileşikleri üzerinde yaptığı incelemelerde birtakım ifadeler yer verdi. Bu ifadeler eski valens teorisiyle açıklanamayan bu gibi bileşiklerde bir atom etrafında değerliğine tekabül eden miktardan daha fazla atom veya atom grubu toplayabilme özelliği ile ilgili idi. Werner'den sonra P.Pfeifter ve R. Weinland koordinasyon kimyası alanında en büyük adımları attılar.

Koordinasyon bileşikleri, çoklu metal merkezleri arasında metal-metal etkileşimi olan ve elektron delokalizasyonuna olanak sağlayan fotoaktif veya redoks-aktif üniteler içeren ligand sistemleri kullanılarak hazırlanır. Bu tip yapıları oluştururken, pofirinik makrosiklik molekül önem taşımaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısında bulunan metal iyonu, molekülün optik, elektrik ve manyetik özelliklerini etkilemektedir. Bu yönüyle koordinasyon bileşikleri organik bileşiklerden ayrılmaktadır (Leznoff ve Lever, 1989).

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Polimerizasyon bileşiklerinde katalizör olarak, antioksidan olarak, dezenfektan aracı olarak kullanıldığı gibi ilaç sanayiinde, elektrik-elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, metal ekstraksiyonunda, tekstil sanayiinde, stabilizatör maddelerin sentezinde kullanılmaktadır.

Tetrapirel türevi olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır. Gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu, bunun en önemli nedenleridir. Bu özellikler bu komplekslere elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensörleri, sıvı kristal, lazer teknolojisi ve boyar maddeler gibi çok çeşitli alanlarda geniş uygulama alanları açmıştır.

Porfirinler makrosiklik bileşikler olarak doğada canlı organizmaların metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Porfirinler geçiş metalleriyle koordine olabilecek uygun boşluğa sahiptirler. Porfirinlerin geçiş metalleriyle koordinasyonu sonucu metal porfirin kompleksleri

oluşur. Metal porfirin kompleksleri, biyolojik aktiviteleri sayesinde canlı organizma mekanizmalarında önemli rol oynamaktadırlar. Örneğin hemoproteindeki demir kompleksleri, klorofillerdeki magnezyum kompleksleri ve B₁₂ vitaminindeki kobalt kompleksleri gibi porfirin komplekslerinin sahip oldukları bu gibi biyolojik aktivitelerden yola çıkarak bu komplekslerin birçok alanda kullanımını üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Böylece bu bileşikler elektronik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal birçok reaksiyonlarda kullanım alanı bulmuşlardır.

Tetrapirel makrosiklik kompleksler olan ftalosiyanın ve porfirazinler, porfirinlerle benzer aktivitelere sahiptirler. Porfirinlerin biyokimyasal işlemlerdeki büyük önemi yanında, ftalosiyanın katalitik ve fotokatalitik uygulamalarını özellikle belirtmek gerekir. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment uygulamaları yanında değişik teknolojik kullanımları açısından ele alınan ftalosiyanın aksine, porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzerlikleri porfirazinleri gündeme getirmiş ve birçok makalenin konusu olmaya başlamıştır (Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook, difenil maleonitril ve magnezyum tuzunun 275°C'deki reaksiyonundan %32 verimle MgPz elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmışlardır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla organik çözücülerde daha kolay çözünebilmektedirler. Çözünürlükleri periferal substitüentlerinde yapılacak değişikliklerle artırılabilir. Serbest porfirazin molekülü karşılıklı olarak, simetriktir. Porfirazin halkası asidik ortamda baz özelliğini bazik ortamda asit özelliği göstermektedir. Asit özelliği göstermesi imino grubunun iyonlaşmasından, baz özelliği göstermesi ise sahip olduğu dört meso atomdan kaynaklanmaktadır. Metalsiz porfirazinler çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

Bu çalışmada yeni 4-vinilbenzoik asit içeren porfirazin türevlerinin sentezi ve daha sonraki kullanım açısından incelenmesi hedeflenmiştir.

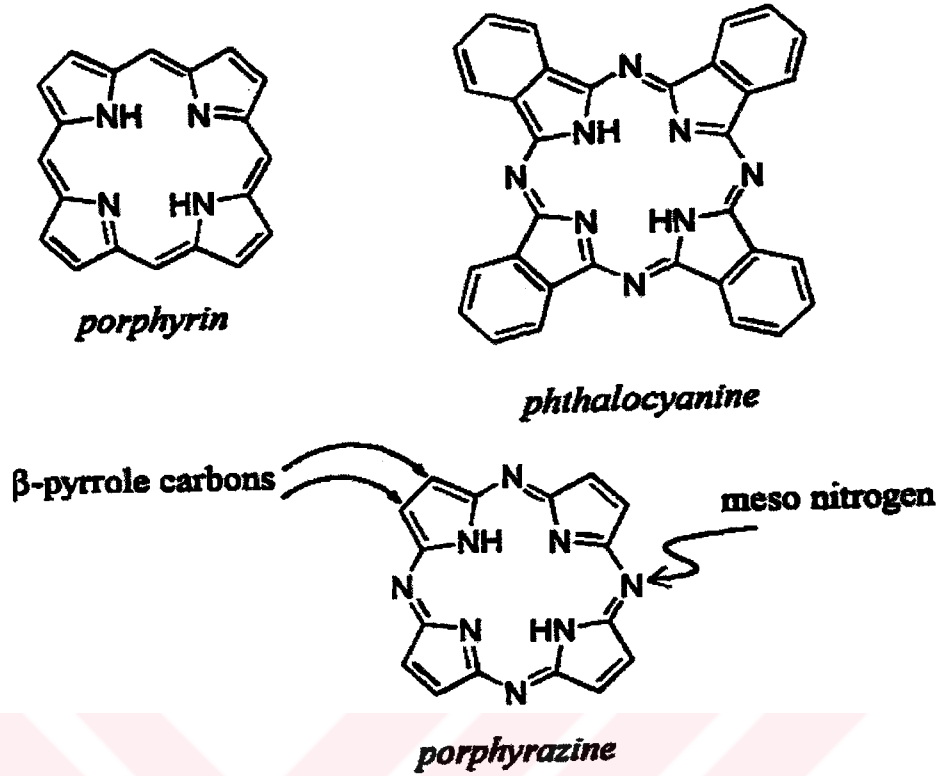
2. GENEL BİLGİ

2.1.Tetrapiol Makro Halkaları

En az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu olan halkalı bileşiklere, makrosiklik bileşikler denir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O, N, S) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlı idi. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ilk sentezlenen makrosiklik bileşikleridir (Constable, 1990).

Porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyanınler tetrapiol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde durulan konulardan birini oluşturmaktadır (McCleverty ve Meyer, 2004). Porfirin, dört pirol biriminin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanması sonucu oluşur. Porfirazinde dört pirol biriminin aza (-N=) fonksiyonel gruplarıyla birbirine bağlanmasıyla meydana gelir. Ftalosiyanınler ise porfirazin yapısına benzo gruplarının bağlanması sonucu oluşur (Şekil 2.1).

Tetrapiol ligandlarının bir diğer önemli özelliği de metal iyonlarını kendine koordine edebilme yeteneğidir (Stuzhin ve Khelevina 1996). Tetrapiol türevli makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalizör olarak kullanılmaya yakın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu önemli özellikleri arasındadır. Bu özellikleri tetrapiol türevlerine elektrofotografi, optik veri toplama, sıvı kristal, gaz sensör, lazer teknolojisi, boyar madde kullanımı gibi bir çok uygulama alanı ortaya çıkmıştır. Porfirinler ve ftalosiyanınler, diğer tetrapiol türevi bileşikleri olan tetrabenzoporfirin ve porfirazinlere göre daha fazla çalışılmıştır (Kalkan, 2003).



Şekil 2.1. Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanin

2.2 Porfirinler

Porfirinler, yapısında dört pirol halkası bulunduran makrosiklik bileşiklerdir. Dört pirol halkasının metin (-CH=) köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşur. Doğada bulunan porfirinler, porfirin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil vs) bağlanmasıyla meydana gelir.

Porfirinlerin karakteristik bir özelliği, pirol halkalarının azot atomlarına metal iyonları ile bağlanarak kompleks oluşturmasıdır. Metalloporfirinlerin canlı hayatında bir çok mekanizmada önemli görevleri bulunur. Hemoglobin molekülündeki demirli porfirin olan hem grubu, bitkilerde fotosentezden sorumlu olan ve içinde demir yerine magnezyum bulunan klorofil molekülü iyi birer örnektir. Metalloporfirinler biyolojik olaylarda önemli görevleri olan bir çok bileşiği oluşturmak üzere proteinlere bağlanırlar. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, katalaz örnek verilebilir.

2.3 Ftalosiyenin

Ftalosiyenler (Pc) uzun zamandır bilinen, sağlam yapılı renkli maddelerdir. İlk ftalosiyenin 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir. (Braun ve Tcherniac, 1907). 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). Ftalosiyenin molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda belirlenmiştir (Linstead, 1934).

Metalli ve metalsiz ftalosiyenlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyenlerin önemli özellikleri vardır.

- Ftalosiyenleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, bunun sonucunda çok saf ürünler elde edilir.
- Makrosiklik halkadaki 18π elektronundan oluşan π - sistemi UV'de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur.
- 70'den fazla değişik metal ile metallo ftalosiyenler sentezlenmiştir. Metal iyonun metallo ftalosiyenlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.
- Makrosiklik yapı üzerine çeşitli süstitüentler ekleyerek ftalosiyenlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür (Linstead ve Weiss, 1950; Lever, 1965; Berezin, 1981; Kasuga ve Tsutsui 1980).

1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyanın kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır.

Ftalosiyanın çok sayıda metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi boşluğu olan iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş makro halkadır. Ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılabilir. Porfirin halkası gibi ftalosiyanın de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998). Makro halkanın 18 π elektron sistemi UV spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyon yapmasına neden olur. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metallo ftalosiyanınlar sentezlenebilir. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri merkezde bulunan metal atomuna bağlıdır.

Metallo ftalosiyanınları genel olarak iki gruba ayırabiliriz. Elektrokovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyanın kompleksleri diğerine göre daha karalıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen de olsa çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışında diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik gerçekleşmez (Gürek, 1996). Ftalosiyanınların kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır.

Ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dür. Metallerin oyuk çapı bu değerden önemli derecede büyük ve küçük olduğunda, metal ftalosiyanın kolayca ayrılabilir.

Bu yüzyılın başlarından itibaren ftalosiyanınların mavi ve yeşil boyar madde olarak kullandığı bilinmektedir. Ftalosiyanınlar pigment ve boya olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin, alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan en önemli endüstriyel ürünlerdir. Halen çalışılmakta olan ftalosiyanınların kullanım alanları şöyle sıralanabilir;

- 1) Yakıt pillerinde elektro katalizör olarak,
- 2) Kimyasal sensörlerde duyarlı element olarak,

- 3) Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında,
- 4) Sülfür elementlerinin kontrolü için katalizör olarak,
- 5) Kanser terapi ve diğer medikal uygulamalar için foto dinamik terapi amaçlı,
- 6) Lazer aletlerinde,
- 7) Enerji jeneratörleri için fotovoltaik pil elementleri olarak,
- 8) Optik kompitürlerde okuma/yazma disklerinin uygulamalarında ve bilgi depolama sistemlerinde,
- 9) Elektrokromik display aletlerinde (Leznoff ve Lever, 1989; Lever ve Leznoff, 1993).

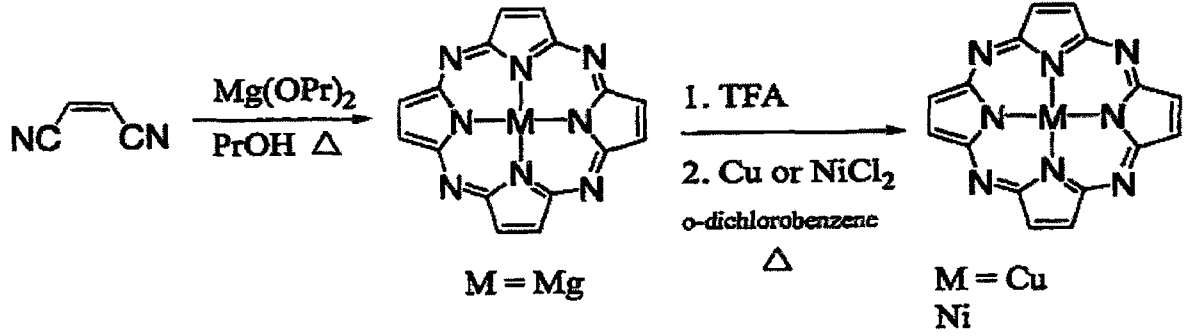
Ftalosiyanimler bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Buna örnek olarak, kobalt ftalosiyanimin sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyanimler benzinin içerisindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılabilir.

Son yıllarda elektriksiz iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyanim çekirdeğine periferel substitüentlerin eklenmesi, değişik kullanım alanları ve yeni malzeme üretimi için büyük kolaylık sağlayacaktır. Ayrıca substitüe olmamış ftalosiyanim bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanim kimyasındaki araştırmaların diğer bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir.

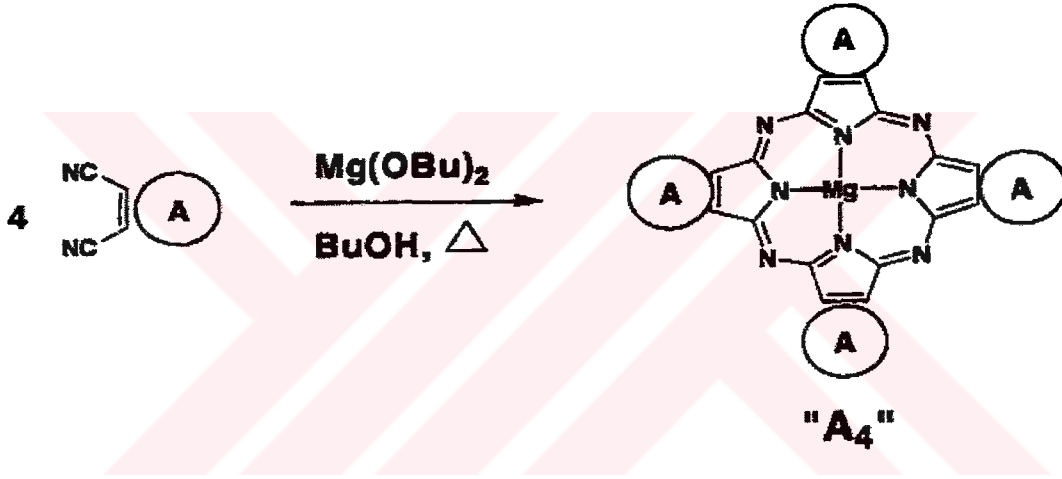
2.4. Porfirazinler

Porfirazinler, porfirin halkasında dört tane meso metil köprülerinin mezo aza köprüleriyle yer değiştirmesi sonucu oluşur (Şekil 2.2). Bu farklılık aslında porfirazinlerin porfirinlerden ayrı fizikokimyasal özellikler göstermesine yol açar. Yapısal olarak porfirinlere çok benzer oldukları halde doğada bulunmazlar. Porfirazinler; maleonitril türevlerinin template siklizasyonu ile porfirinlerden tamamen farklı sentezlenir (Şekil 2.2). Özellikle, makrosiklik yapıya periferel konumlarda S, N, O gibi heteroatom içeren porfirazinlerin sentezi ile ilgili çalışmalar çoktur (Schramm ve Hoffman, 1980). Porfirinlerin periferel konumlarına heteroatom bağlanması zordur (Velasquez vd., 1990; Guo vd., 1996). Porfirazinlerde dinitriline siklizasyonu ile substitüe olmamış porfirazinlerin (Şekil 2.2) ve substitüe olmuş simetrik

yapıların sentezi (Şekil 2.3) yapılabilir. Bu reaksiyonlarda template olarak kullanılan metal butoksit veya propoksit olarak Mg^{2+} 'dir.

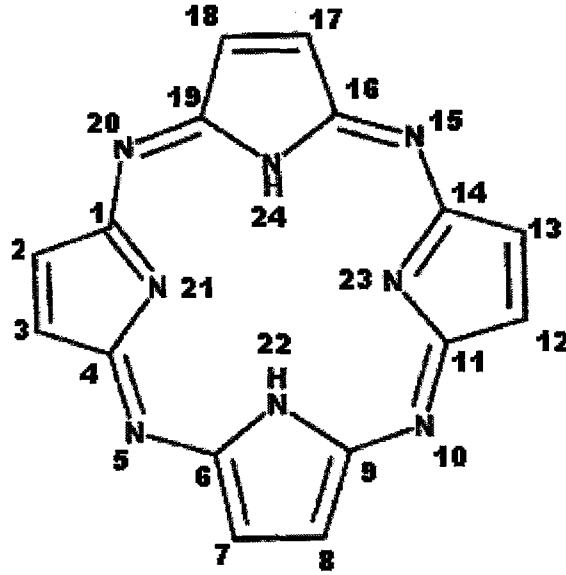


Şekil 2.2. Sübtitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması



Şekil 2.3. Simetrik porfirazinlerin sentezi

Sübtitüe olmuş iki farklı dinitrilin doğrudan siklizasyonu ile asimetric yapıların (Şekil 2.2) sentezlenmesi ve saflaştırılması kolaylıkla yapılır. Porfirazin söylemlerinde iki farklı isimlendirme mümkündür. IUPAC 'a göre sistematik isimlendirme Şekil 2.4'de görülen şekilde atomlar numaralandırılarak isimlendirilir.



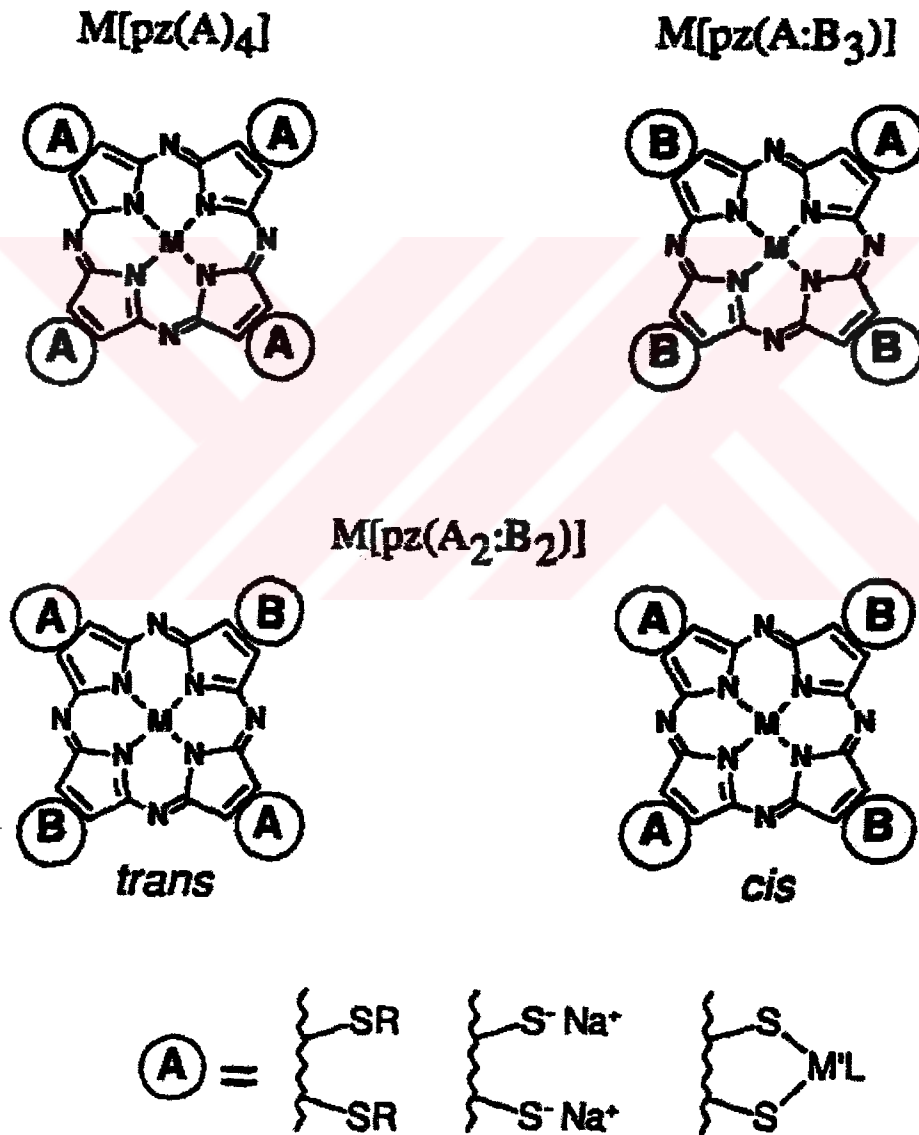
Şekil 2.4. Porfirazinlerin IUPAC sistematik isimlendirilmesinde kullanılan numaralandırma

Porfirazinlerin kısa olarak isimlendirilmesi, bakır(II)okta-etil porfirazin; $\text{Cu}[\text{pz}(\text{Et})_8]$ olarak da yapılabilir. Porfirazinler $\text{M}[\text{pz}(\text{A}_n\text{B}_{4-n})]$ genel formülü kullanılarak isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirrol periferel süstitüentleri göstermektedir. AB_3 ve B_3A asimetrik porfirazinleri simgeler. A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir. Asimetrik porfirazin sentezlerinde (Şekil 2.5) ;

- i) Dinitrillerden birinin baskın olmasıyla reaksiyon gerçekleşir, yani ana ürün A_4 veya A_3B olabilir.
- ii) Ürünlerin kromatografik ayrılmasına yardım için farklı polaritedeki dinitrillerin kullanılması gerekir.
- iii) Spesifik olarak trans- A_2B_2 porfirazinlerin sentezi için ve cis türevlerinin veya A_3B ve B_4 porfirazinlerinin oluşumunu azaltmak için hacimli B gruplarının kullanımı gerekir (Michel vd., 2003; Sibert vd., 1996; Sakellariu vd., 2002).

Porfirazin kimyasının babası olarak bilinen Reginald P. Linstead (1902-1966)'in yaptığı dinitrillerin makrosiklizasyonu olarak bilinen sentez yöntemi yüksek verimli bir yöntemdir. (Linstead, 1953). Aynı zamanda, H. Fischer ve F. Endermann tetraimidoaetiyo porfirin olarak isimlendirilen metil ve etil porfirazin türevlerini tanımlamışlardır (Fischer ve Enderman, 1937). 1952 yılında, Linstead; süstitüe olmamış porfirazinleri sentezlemek için magnezyum

butoksiti template ederek daha genel ve yeni bir yaklaşım rapor etmiştir. Bu rapor bugün de kullanılan porfirazinleri sentezlemek için genel bir metottur. Linstead tarafından hazırlanan bu bileşiklerin çözünürlükleri sınırlıdır. 1980 yılında, Schramm ve Hoffman heteroatom olarak S içeren sübtitüe porfirazinleri sentezlemişlerdir (Schramm ve Hoffman, 1980). Bu çalışmada, S-metil bağlı porfirazinleri hazırlamak için disodyummaleonitril ditiyolat ve magnezyum propanolat ile riflaks etmişlerdir. Bu yaklaşım kullanılarak farklı fizikokimyasal özellikli birçok sülfür içeren porfirazin bileşikleri sentezlenmiştir.



Şekil 2.5. Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi

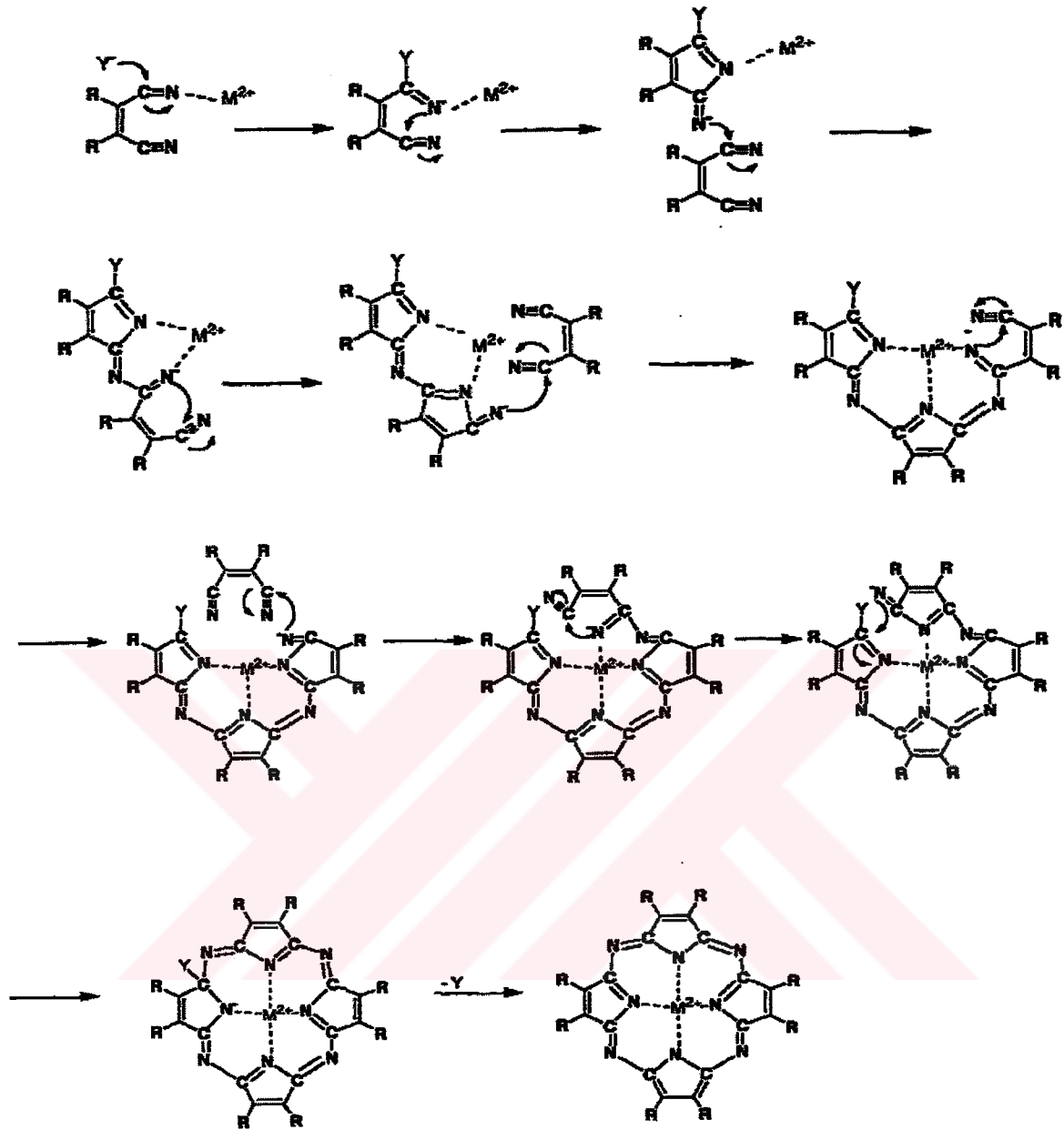
Fitzgerald ve arkadaşları dialkil dinitrili hazırlayarak 1991 yılında kolay bir sentez rapor etmişlerdir (Fitzgerald vd., 1991). Daha sonra, asimetric porfirazinler sentezlemişlerdir.

N-sübstitüe porfirazinler diaminomaleodinitrilden türetilen ikinci tip heteroatom türevleridir. Oktakis(dimetilamino)porfirazinler oldukça elektronca zengin sistemlerdir ve C_{60} ile yük transfer komplekslerini hazırlamak için kullanılmışlardır(Hochmuth vd., 2000). Taç eterli bileşikler , asimetric dimetilamino türevleri ve sülfür bağı porfirazinler gibi, oksijen sübstitüe porfirazinler de mevcuttur (Anderson vd., 1999).

2.4.1 . Porfirazinlerin Mekanizması

Porfirazinlerin dinitrilden oluşum mekanizması üzerine çalışma olmadığı halde, ftalonitrillerden ftalosiyenin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne,sürülebilir (Michel,2000).

Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi, bu mekanizmada nükleofilik "Y" grubu nitril karbonuna nükleofilik saldırıyla reaksiyon başlar. Bu nükleofil olarak rol oynaması ve diğer nitril karbonundaki molekül içi saldırı için nitril azotunu dengede tutarken, nitril karbondaki geometrinin lineerden trigonale değişmesine neden olur. "Y" genellikle alkoksittir, fakat aynı zamanda iki değerlikli metale koordinasyonu ile aktive olan diğer bir maleonitril olduğu ileri sürülmektedir. Reaksiyon iki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla devam eder. Bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapıyı oluşturur ve Y grubu indirgenerek elimine olur.



Şekil 2.6. Porphirazinlerde siklik yapının olası mekanizması

2.4.2. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Tablo 2.1'de karşılaştırmak amacıyla Linstead'in sübstitüe olmamış porfirazin ($M[pz]$), oktaalkilporfirazin ($M[pz(Et)_8]$), oktatiyoalkilporfirazin $M[pz(SMe)_8]$, ftalosiyanın ($M[pc]$) ve tetrafenilporfirinin $M(TPP)$ spektroskopik verileri yer almaktadır.

Tablo 2.1. Değişik porfirazin ve benzerlerinin Uv. Vis. spektrumları.

M	M[pz] max, nm 10^3 \AA	M[pz(Et) ₆] max, nm 10^3 \AA	M[pz(SMe) ₆] max, nm 10^3 \AA	M[pc] max, nm 10^3 \AA	M(TPP) max, nm 10^3 \AA
Mg	584 (50.3)		672 (75.2)	674 (49.4)	603 (10)
	536 (41.7)		620 (26.5)	647 (43.9)	562 (22)
			500 (12.9)	610 (44.5)	521 (2.5)
	326 (47.9)		375 (68.9)	347 (47.3)	427 (600)
H ₂	617 (47.5)	340 (79.4)	709 (35.0)	698 (52.1)	647 (3.4)
	545 (46.0)	515 (sh)	637 (25.5)	665 (51.8)	592 (5.3)
		558 (39.8)	515 (20.0)	638 (46.2)	548 (8.1)
		600 (7.94)		602 (44.3)	515 (18.7)
	333 (47.0)	627 (63.1)	367 (42.3)	350 (47.4)	419 (478)
Ni	577 (47.7)		660 (42.2)	671 (51.0)	529 (17.1)
	530 (41.4)		482 (18.6)	643 (44.7)	490 (3.5)
	345 (45.0)		347 (39.9)	351 (45.74)	416 (233)
Cu	578 (49.8)		667 (48.4)	678 (53.4)	580 (2.19)
	531 (41.3)		610 (19.9)	648 (45.1)	540 (20.4)
			497 (14.8)	611 (45.6)	505 (3.65)
	334 (45.7)		363 (36.2)	350 (47.4)	417 (447)

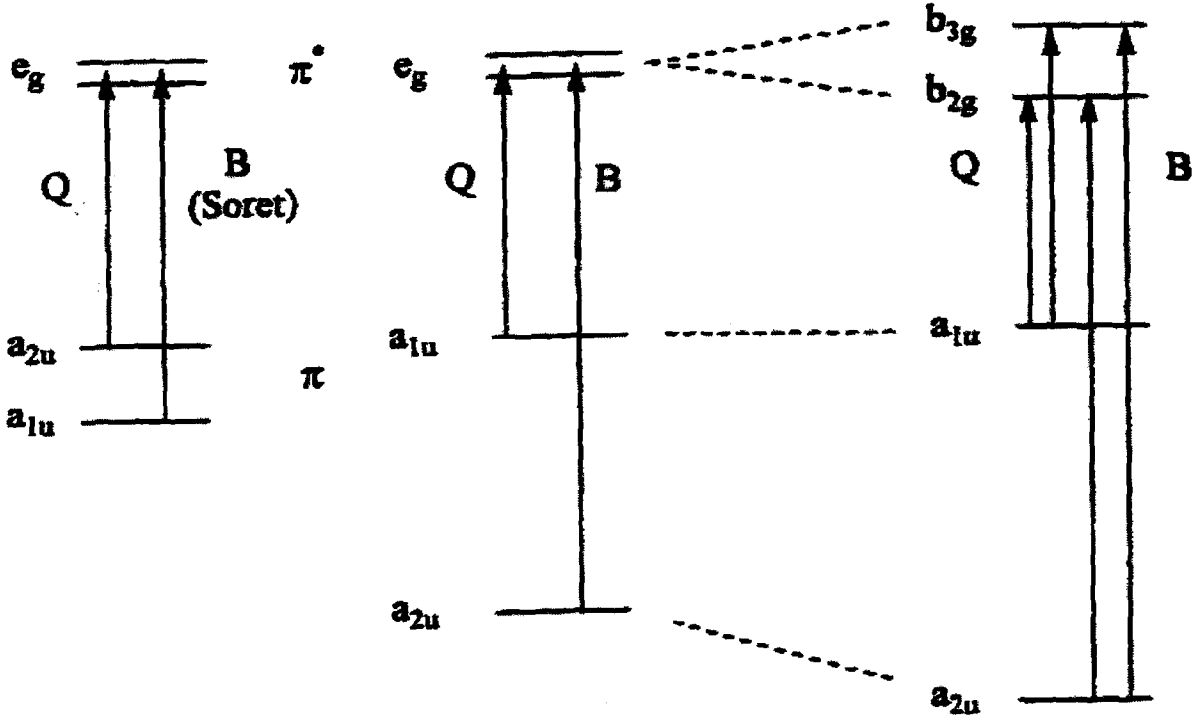
Ftalosiyenin ve porfirinlerdeki gibi, porfirazinlerin elektronik spektrumu , Tablo 2.1’de görülen spektrumlar Şekil 2.7.’deki Gouterman’ın dört-orbital modelini kullanarak açıklanabilir. (Michel, 2000). Bu makrosiklik bileşiklerde, merkezde bulunan metal iyonunun sarılarak simetrik yapıların oluşmasıyla (M[pz(A₄)] (veya B₄) meydana gelen yapıda D_{4h} simetrisi söz konusudur. Bu yapılarda bir çift en düşük enerjili boş orbital olan LUMO (e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) seviyeleri mevcuttur. Bu makrosikliklerde B ve Q bandları iki HOMO ‘dan e_g orbitallerine geçişlere karşılıktır.

Porfirinlerde, iki HOMO enerji seviyesi 400 nm civarında yoğun Soret veya B-bandına ve 550 nm civarında zayıf Q-bandına yol açar. Ftalosiyeninlerde ve porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif meso azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Bu kompleksler iki tür elektronik geçiş gösterir. Daha uzun dalga boylu olan ve a_{2u} → e_g ‘ye uyan Q bandı veya daha kısa dalga boylu olan ve a_{1u} → e_g geçişine uyan B-band veya Soret bandıdır. Porfirazin ve ftalosiyeninlerde B-bandı 350 nm civarında, Q bandında sübtitüe ftalosiyeninlerde 690 nm civarında, sübtitüe olmamış porfirazinlerde ise

100 nm maviye kaymıştır. Porfirazinlerde Q bandının dalgaboyu alkil süstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla kayar. Tablo2.1'de bu kaymalar gösterilmektedir. Fakat A=(S-R)₂ olduğu zaman 580 nm'den 670 nm'ye kayar. Bu spektrum M[pc]'ye benzer. Ek olarak heteroatomlu bileşiklerde heteroatomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı n- π^* geçişleri de söz konusudur.

Makrosiklik simetri azaldıkça, örneğin H₂Pz'de, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olmak üzere ikiye yarılr. Bu da Q bandının Q_x ve Q_y olmak üzere ikiye yarılmasıyla sonuçlanır. Yüksek enerjili a_{2u} → b_{2g} ve a_{2u} → b_{3g} geçişleri arasındaki dalgaboyu farklılığı küçük olduğu için görünmez. C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A₃B ve AB₃ porfirazinlerde, trans-A₂B₂ porfirazinlerdekine göre daha az yarıma olur. Cis-A₂B₂ porfirazinler C_{2v} simetrisine sahip olduklarından teorik olarak Q-bandında kayma olmalı, ancak kayma gözlenmez. Soret bandının da ikiye yarılması beklenir. Oktakis(dimetil)amino porfirazinde Soret bandı 334 nm'de, n- π^* geçişine karşılık gelen 522 ile Q bandı 705 nm'de görülür. Dimetilamino azotlarındaki bağ oluşumuna katılmayan elektron çiftleri n- π^* geçişlerinden dolayı benzer makrosiklik bileşiklere göre daha kırmızıya kaymıştır.

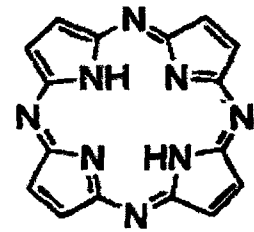
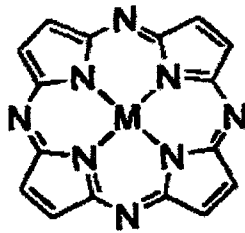
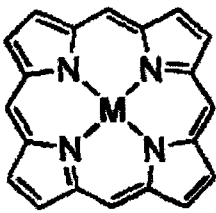
Porfirazinlerin fluoresans spektrumlarında birinci (S₁) ve ikinci (S₂) uyarılmış singlet durumlar söz konusudur. Bu durum ftalosiyanimler için çok iyi bilinen genel yaklaşımdır. Fluoresan spektrumu üzerine sülfür atomlarının sayısı ve emisyon şiddetinin etkisi vardır. S₁ uyarılmış durumunda sülfür n- π^* ve temel hale geçişlerine ışınsız dönüşümü nedeniyle hızla yok olur. S₁ emisyonu çok az olarak gözlenir.



Porphyrin

Porphyrazine

Porphyrazine

 D_{4h} D_{2h} or C_{2v} 

Şekil 2.7. Gouterman'ın dört-orbital modeli

2.4.3. Porfirazinin Elektrokimyası

Porfirazinin porfirin ve ftalosiyanimlerde olduğu gibi tetrapirrol halkasının sahip olduğu 18 π -elektron sistemi sebebiyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

Porfirazinlerin elektrokimyası ve buna süstitüent, metal ve çözücü sisteminin etkileri üzerine son yıllarda çalışmalar yapılmıştır.

Porfirazinler porfirin ve fitalosiyanimlerde olduğu gibi genellikle porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi redoks aktif metale sahip metalporfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenmektedir. Ayrıca redoks aktif süstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görülmektedir.

Pz'nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırarak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz vb) ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilir. H₂Pz'nin ve Pz'nin süstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasikloheksil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşmaktadır. Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanılmıştır. İki mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon (batokromik) görülür ve elektron absorpsiyon spektrumunda 30 nm kayma olur. Elde edilen mavi pigment havada hızla başlangıç Pz'ye yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil-H₂Pz yükseltgendiğinde dimetilmaleimid %80 verim ile elde edilmektedir.

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

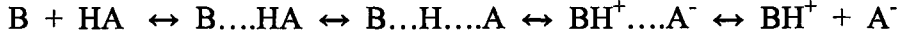
Pz'nin reaksiyon aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metodlarla sağlanır. Pz'lerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içerisinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Burada tetrapropilamonyum perklorat porfirin kompleksleri ile kıyaslandığında elektrofil olarak davranır. Pz bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyaslandığında oktafenil -Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyeli anodik alana kaymaktadır. Co^I ve Co^{III} komplekslerinin oluşması porfirinlerde ve CoPc'de elektrokimyasal redoks-reaksiyonlarından izlenebilir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektron akseptör grubun girmesi ve en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine neden olur. Dört nitro grubu H₂Pz iyonizasyon potansiyeline yükseltir. (6,53 eV den 8,5 eV kadar). Sekiz siyano grubu içinse 9 eV kadardır.

Pz türevlerinin değişik yükseltgenme prosesleri için stabil katalizörler bulunmaktadır (Koca , 2001)

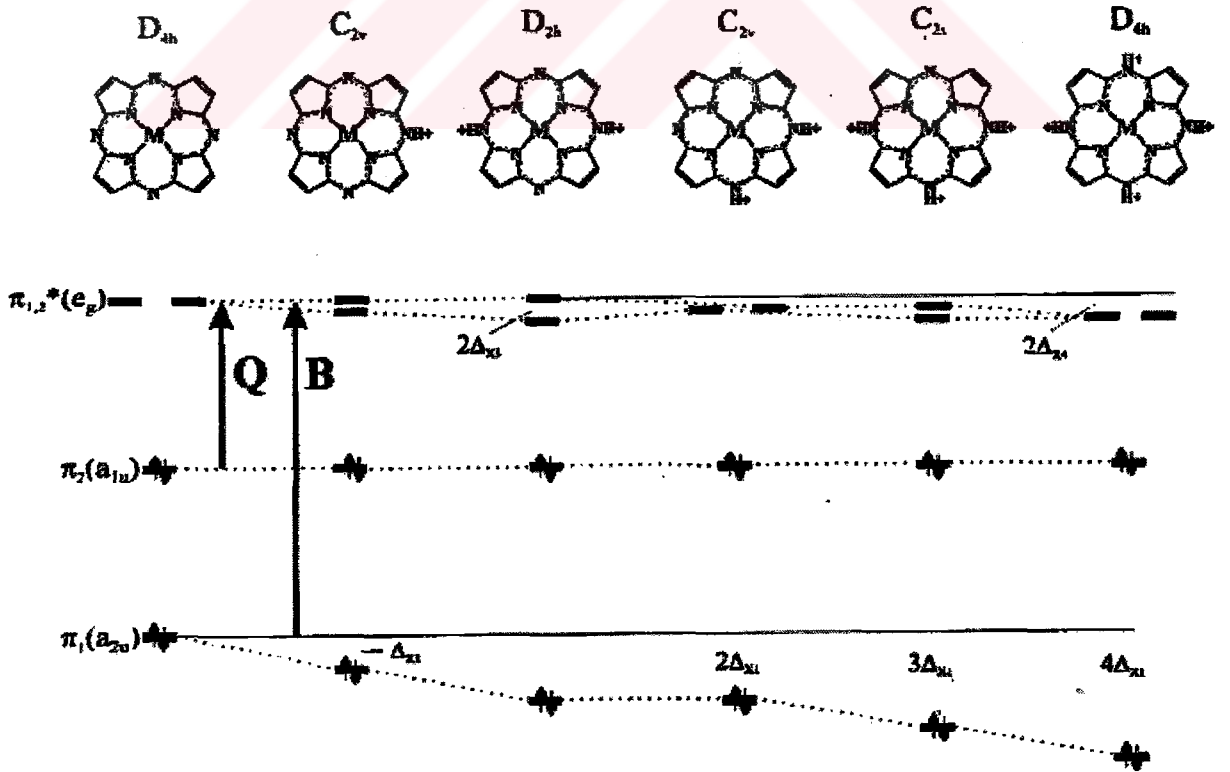
2.4.4. Porfirazinlerin Asidik Özellikleri

Tetraazaporfirin dört adet azot atomuna sahiptir ve zayıf konjuge bazlardır (Khelevina vd., 2003; Khelevina vd., 2003; Ivanova ve Stuzhin, 2004; Stuzhin vd., 2004;Khelevina vd., 2005; Khelevina vd., 2001;).



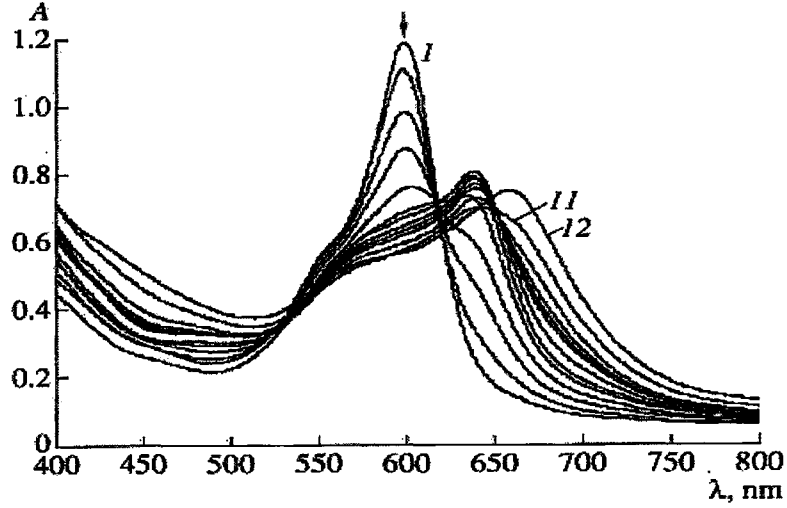
Burada B tetraazaporfirin, HA ise asittir.

Asit molekülünden donör merkeze proton transferinin derecesi birbirinden farklıdır. Tetraazaporfirinlerde hem ekzosiklik (mezo) ve hem de endosiklik azot atomları asit-baz etkileşimlerini içerir. Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Metal porfirazinlere proton katılması, onların simetrilerini değiştirir ve dolayısıyla absorbans spektrumlarında değişiklikler gözlenir.



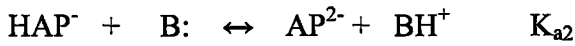
Şekil 2.8. Protonlanmış metalporfirazinler için HOMO ve LUMO enerji düzeyi diyagramı

Şekil 2.9'da görülen iridyum porfirazin bileşiğinin asit etkisiyle absorbanlarının değişimi görülmektedir.



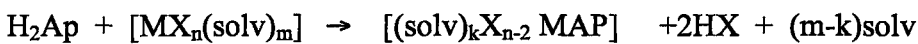
Şekil 2.9. $(\text{HSO}_4)\text{IrOPTAP}$ molekülünün (1) CH_2Cl_2 (2-10) $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($c_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.5, 1.95, 6.49$ ve 12.98 mol/l, (11) $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2$ mol/l) ve (12) %100 H_2SO_4 içeren asit-baz etkileşimleri sırasında elektron absorpsiyon spektrumundaki değişimler

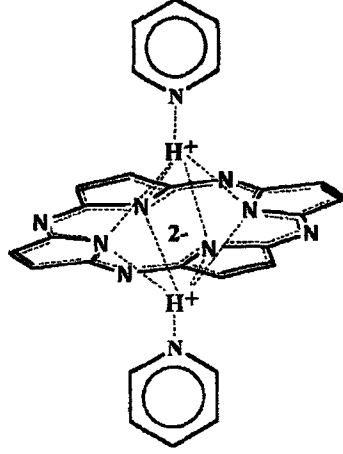
Azaporfirinlerin (H_2AP) iki pirrol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve di-anyonlar oluşur (Stuzhin, 1999).



Yüksek asitliklerinden dolayı , porfirazinler ve ftalosiyeninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir). Piridinle böyle yapıların oluşumu ilk kez Walley tarafından öne sürülmüştür ve DMSO, DMF gibi farklı aminlerle de bu yapıları oluşturdukları gözlenmiştir(Şekil 2.10) (Walley, 1961).

Porfirazin ligandlarının asitliklerinin yüksek olmasının başka bir sonucu, onların metal tuzlarıyla artan reaktivitesidir.

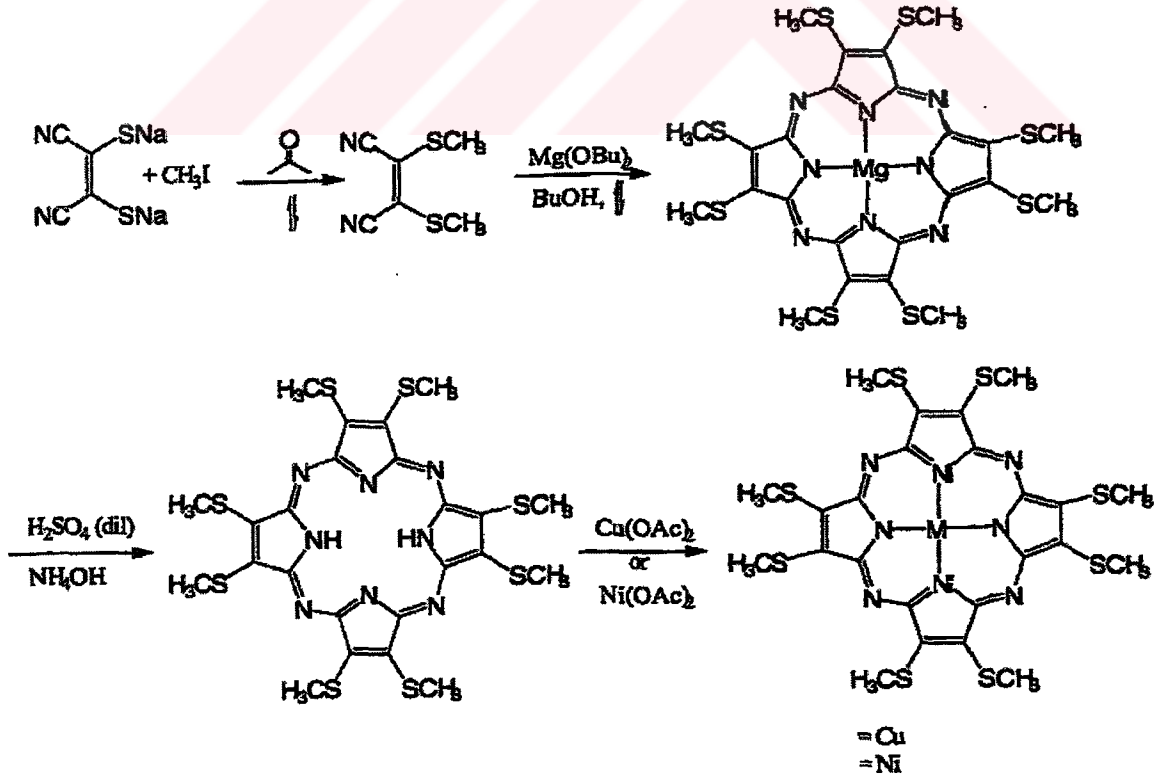




Şekil 2.10. Porphirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı

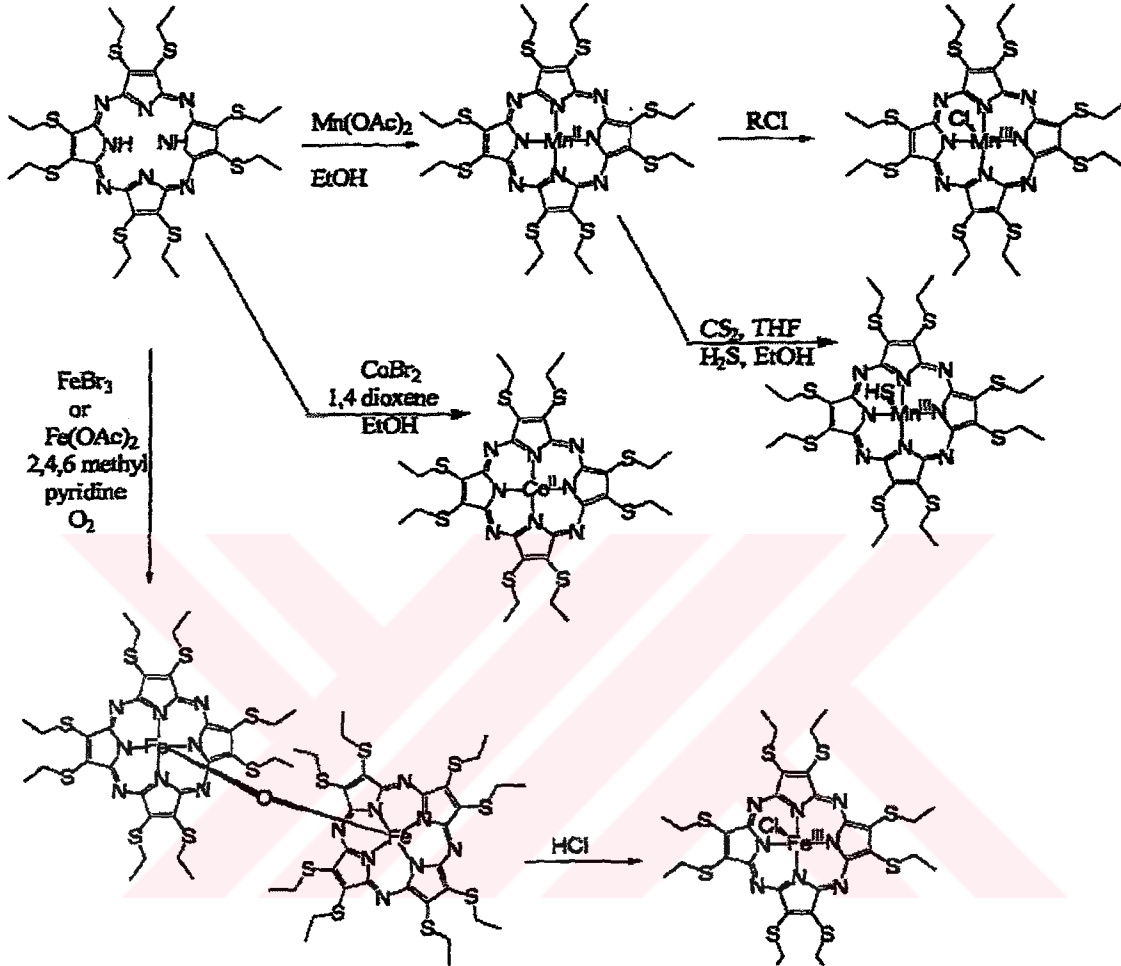
2.4.5. Porphirazin Sentezlerindeki Gelişmeler

Periferik konumlarda sülfür içeren porfirazinlerden oktakis(S-R) porfirazin Schramm ve Hoffman tarafından 1980 yılında ilk kez sentezlenmiştir (Schramm, Hoffman, 1980). $Mg[pz(S-Me)_8]$ bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle Şekil 2.11'de görüldüğü gibi sentezlenmiştir.



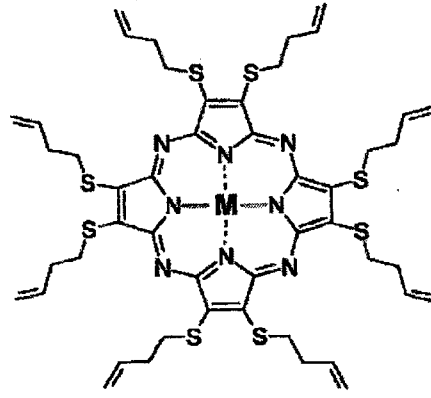
Şekil 2.11. Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi

S-etil porfirazinler de sentezlenmiş ve bunların $Mn(OAc)_2$, $CoBr_2$, susuz $Fe(OAc)_2$ metalli bileşikleri Şekil 2.12’de olduğu gibi hazırlanmıştır(Belviso vd., 2001).



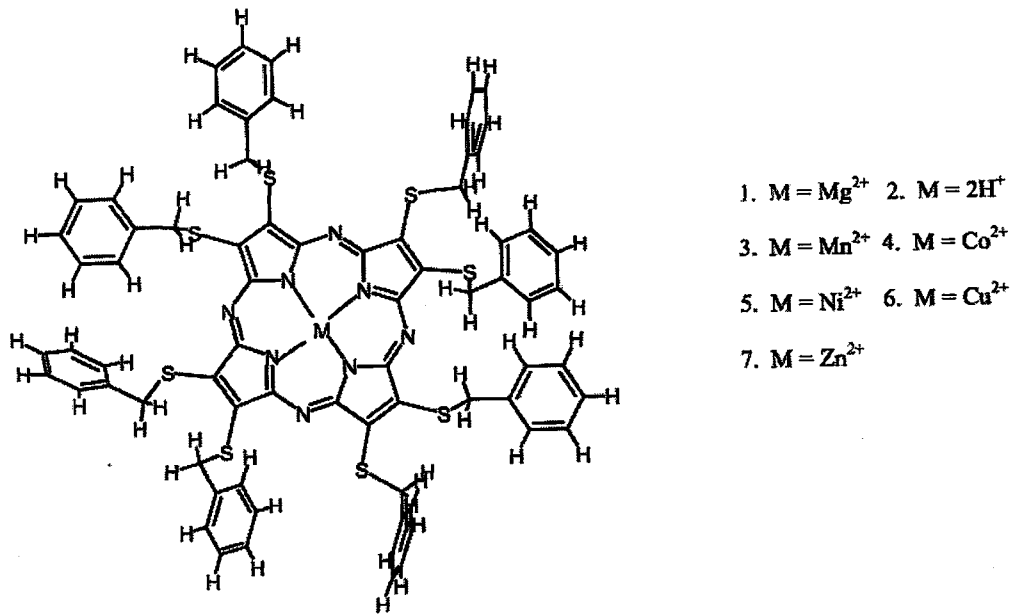
Şekil 2.12. Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması(Ricciardi vd., 1999)

S-etil porfirazinlerin Mn^{2+} komplekslerinin(Ricciardi vd., 2000) ve lantanit komplekslerinin (Ricciardi vd. , 1998) spektroskopik ve siklik voltametik davranışları ve ayrıca bu bileşiklerin Co^{2+} komplekslerinin de kristal yapıları incelenmiştir (Ricciardi ve Rosa, 1999). Periferel konumlarda alkenil(sulfanil) içeren porfirazinin (Şekil 2.13) Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} komplekslerinin diskotik nematik mesofaz özellik gösterdiği saptanmıştır (Belviso vd., 2000).



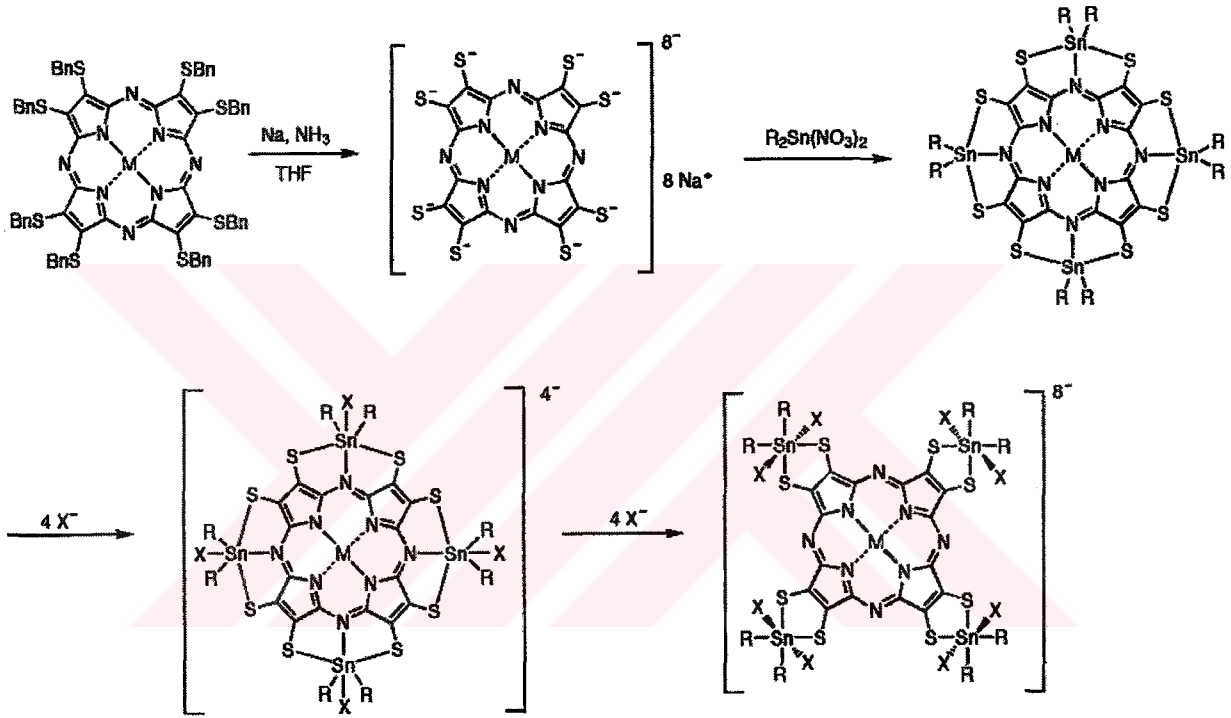
Şekil 2.13. Alkenil(sulfanil) porfirazin (M= Cu, Co, Ni)

Oktakis(benziltiyo)tetraazaporfirinin Şekil 2.14.'de görülen kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin benzen, kloroform, diklormetan ve THF'de oldukça çözüldüğü, ^1H NMR verilerinde 3.84-4.99 ppm aralığında iki tane CH_2 piki verdiği, ancak Zn kompleksinin 2.84, 2.94, 3.60 ppm'de üç adet pik verdiği çalışmada tespit edilmiştir. Uv.-görünür bölge spektrumlarında B bandı 370-316 nm arasında, Q bandı 627-671 arasında, metalsizde ise Q bandı 602 ve 667 nm'de olmak üzere ikiye bölünmüştür. Siklik voltametrik incelemelerinde ise Mn^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri reversibl oksidasyon dalgası vermiş metalsizde ise iki irreversibl oksidasyon dalgaları elde edilmiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin ise hiçbir oksidasyon dalgası vermediği gözlenmiştir.



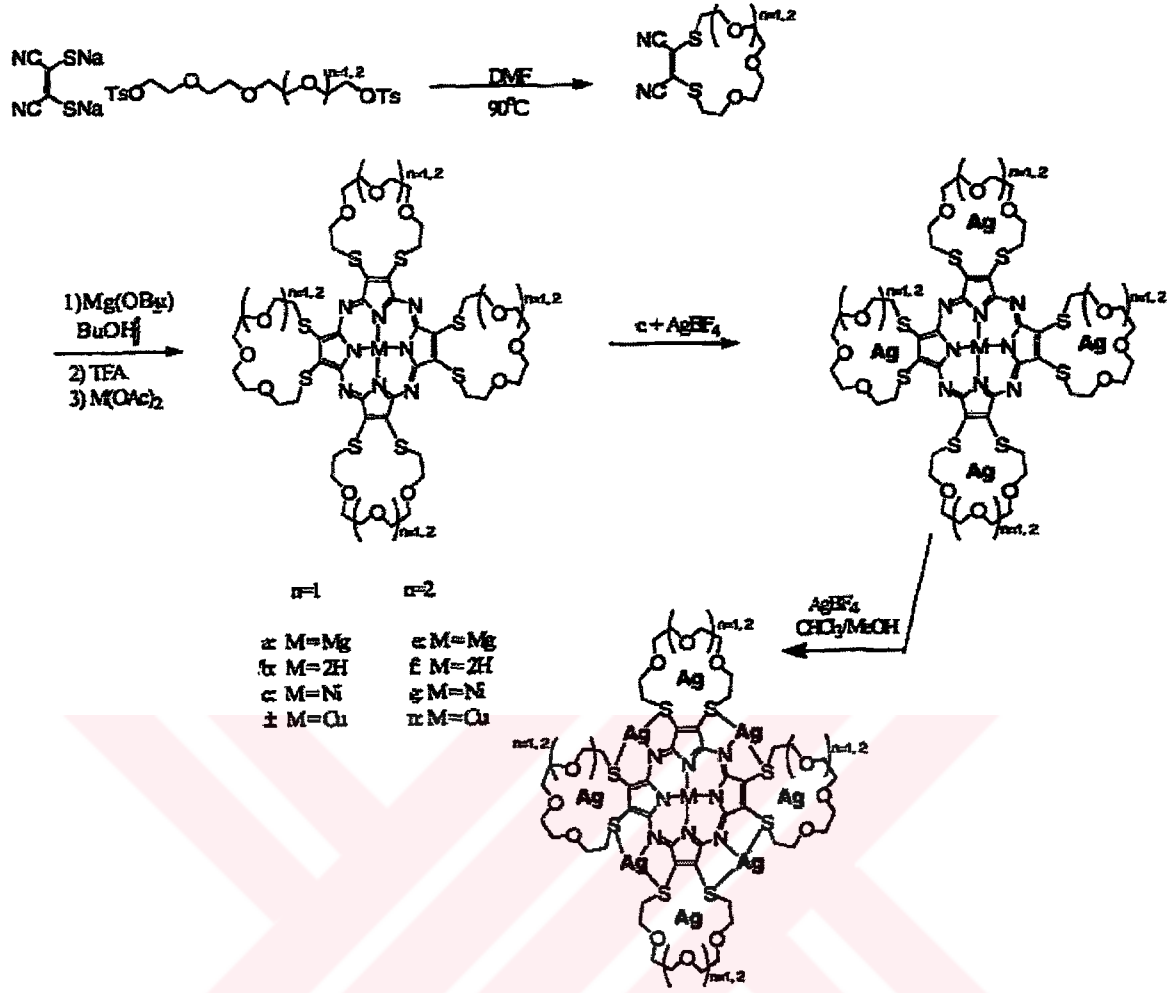
Şekil 2.14. Oktakis(benziltiyo)tetraazaporfirinin uzayda yönlennesi

Pirol halkalarının β -karbon atomuna, bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti içeren heteroatomların bağlanmasıyla oluşan porfirazinlerde, aynı zamanda bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti içeren mezo-azot atomlarında metal iyonlarına koordine olabilir. Bu maddelerde hetero atomlardan ileri gelen Soret ve Q bandları arasında güçlü $n \rightarrow \pi^*$ yük transfer bandlarını içerir. Bu, periferel metal kompleksleşmesiyle bu band kaybolur. Ayrıca, mezo-azotlara da metaller koordine olabilir. Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi star-tetra-kalay porfirazin kompleksi ilk rapor edilen star porfirazinlerdir. Burada mezo-azota metal koordinasyonu da söz konusudur.



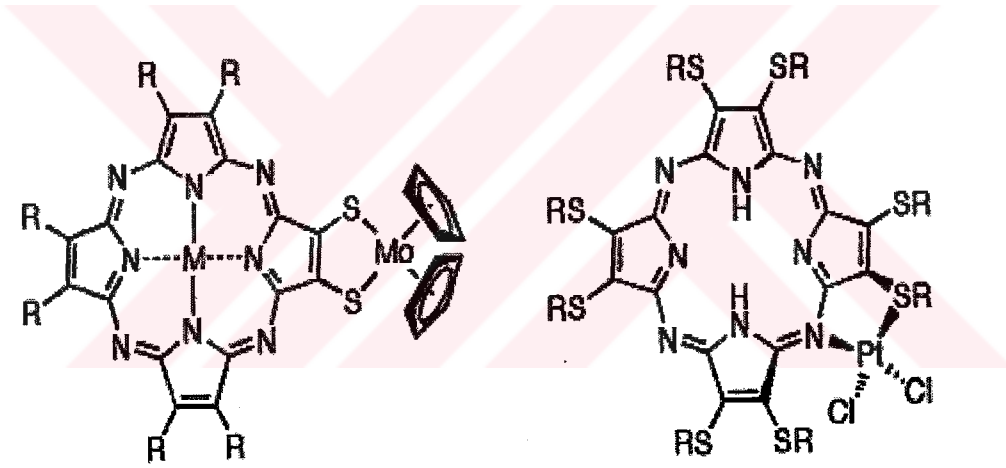
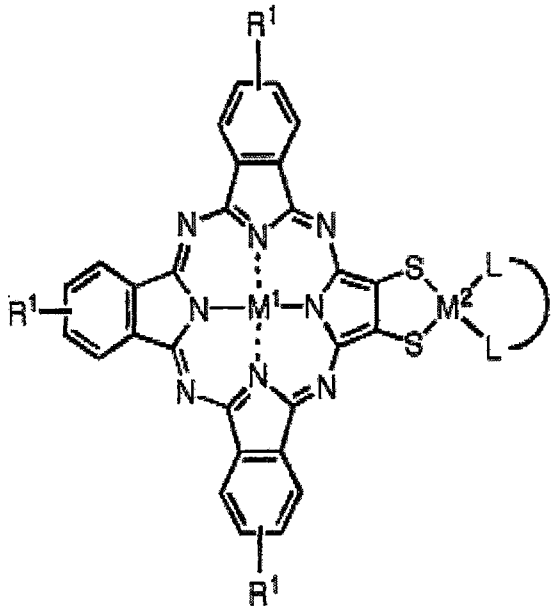
Şekil 2.15. OktaS-benzil porfirazinler ve periferel konumlarda metal bileşikleri

Periferel konumlarda dört adet taç eteri içeren porfirazinlere sekiz tane Ag(I) bağlanabilir (Şekil 2.16). Bu bileşik AgBF₄'ün aşırı etkileşmesinden elde edilmiştir.



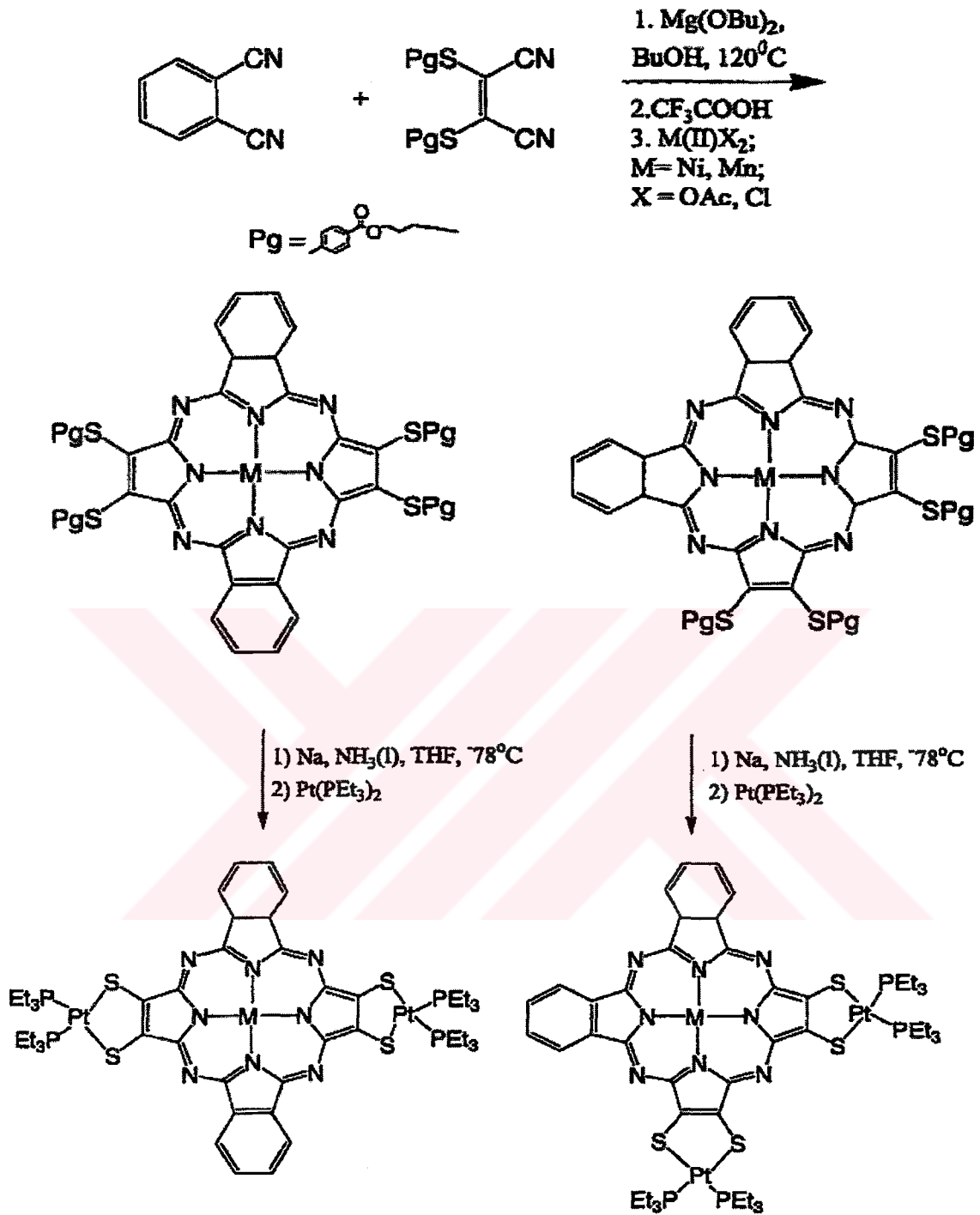
Şekil 2.16. Taç eter sübtitüe porfirazinlerin hazırlanması(van Nostrum vd., 1996)

Soliter-porfirazinlerde (Şekil 2.17.) merkezde ve periferel konumlardaki metal iyonları arasındaki etkileşim dikkat çekicidir (Baumann vd., 1994; Baumann vd., 1996; Goldberg vd. 1998; Montalban vd., 2001; Zhao vd., 2003). Periferel metalli makrosiklerin elektronik spektrumunda Q bandlarında yarımla gözlenmemiştir. Redoks-aktif molibdosenli soliter porfirazinler periferel konumlarda ditiyolen bağlanma yerlerinden bağlanırlar. Molibdosen grubu e^- akseptör ve e^- donör çifti olarak rol oynayabilir. Pt(II) iyonlu soliter porfirazin periferel konumda mezo-azota koordine olabilir



Şekil 2.17. Polinükleer soliter-porfirazin-tiyolatlar

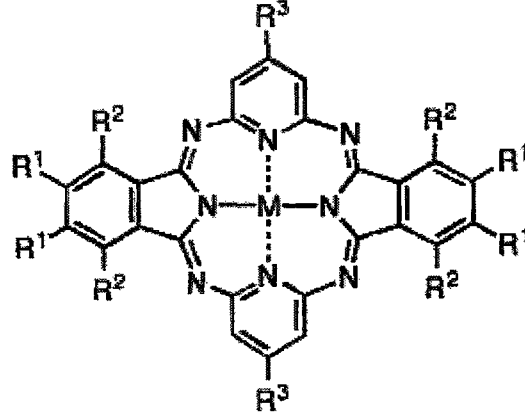
Gemini porfirazinlerin cis- ve trans- izomerleri kromatografik tekniklerle izole edilebilir (Sibert vd. 1996) Gemini porfirazinler iki periferel metal ile koordine edilmiş yapılardır. Gemini porfirazin üniteleri, bitişik porfirazinler tarafından periferel metal iyonu taşınımı ile, dimer- ve trimer- yapı bloğu olarak kullanılırlar.



Şekil 2.18. Sülfür bağlı cis-gemini ve trans-gemini porfirazinlerin sentezi (Sibert vd., 1996)

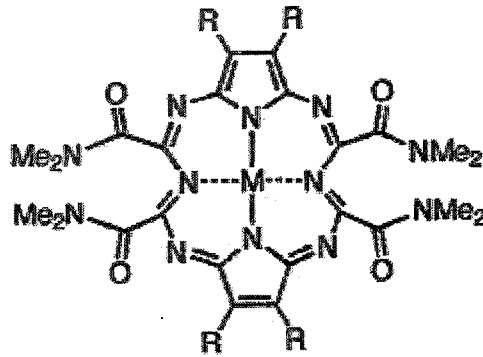
Hemiporfirazinler (Şekil 2.19) ise iki pirol halkası yerine benzen veya aromatik heterosiklik yapılar bulunur. İlk örneği Elvidge ve Linstead tarafından 1,3-diiminoisindol ve 2,6-diamino piridin'in kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin genel özelliği termal stabilitesi ve sulu asidik ortamda stabil olmasıdır. Schiff baz karakteri taşırlar. Sübstitüe olmamış hemiporfirazinler inorganik asitlerde, CF_3COOH gibi organik asitlerde, veya kloronaftalen

gibi kaynama noktası yüksek organik solventlerde kısmen çözünür. Periferal süstitüsyon ile çözünen ürünler elde edilir (Rodriguez ve Stuzhin, 2004). Bu bileşiklerin 610 nm civarında Q bandı vermesi aromatik porfirazinik karakterin ispatıdır.



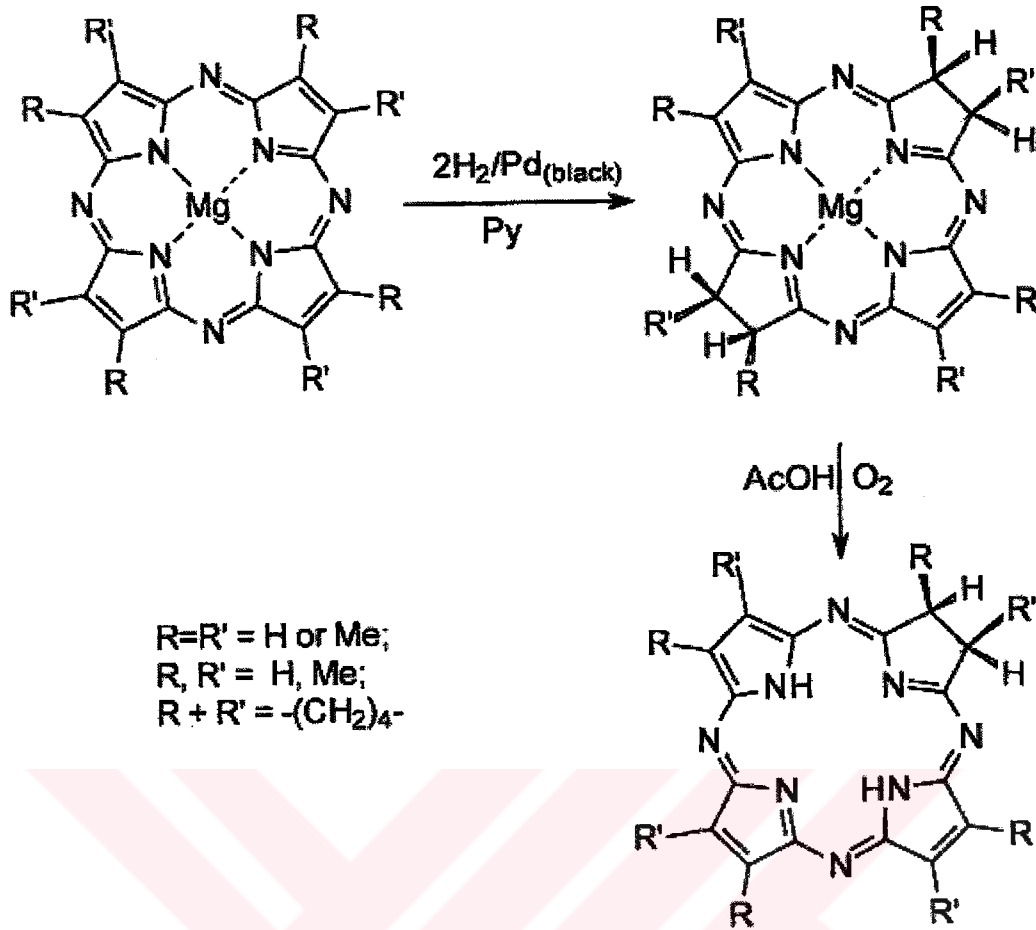
Şekil 2.19. Hemiporfirazinler

Seco-porfirazinler ise porfirazin halkasındaki $C_{\beta}=C_{\beta}$ bağlarının bölünmesi sonucu oluşan yapıların aromatik karakterinin değişmesine yol açmaz.(Şekil 2.20.). Elektronik spektrumları aromatik aza-porfirin varlığını gösterir. Q bandı iki keskin pike yarılır ve 50-70 nm ile kırmızıya kayar. Soret bandında daha az yarılma gözlenebilir.



Şekil 2.20. diseco-porfirazinler

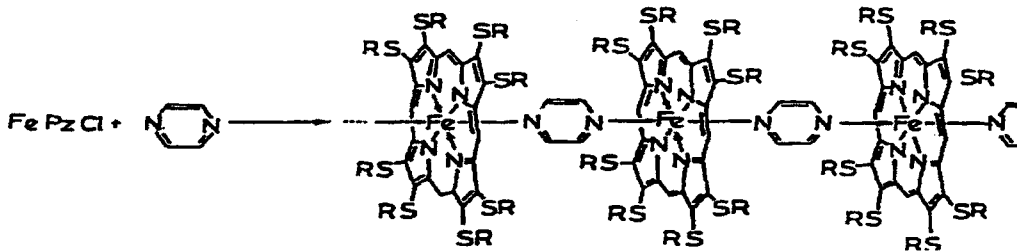
Hidroporfirazinler ise porfirazinlerin hidrojenasyonu ile elde edilir. (Şekil 2.21.)



Şekil 2.21. Hidroporfirazinlerin sentezi

Porfirazin Topluluk Ve Kümeleri pirol alkasındaki β -pozisyonundan fonksiyonel gruplarla bağlanması sonucu oluşurlar. Merdiven polimerler yüksek termal, elektrik ve optik özellikleri birleştireceği beklenmektedir.

Şiş-kebab şeklindeki porfirazinler, oktakis (oktiltiyo) porfirazinler sentez edilerek, Fe ve Co türevlerinin aksenal süstitüsyonundan hazırlanmıştır (Hasanov, 1997) (Şekil 2.22).

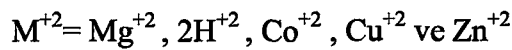
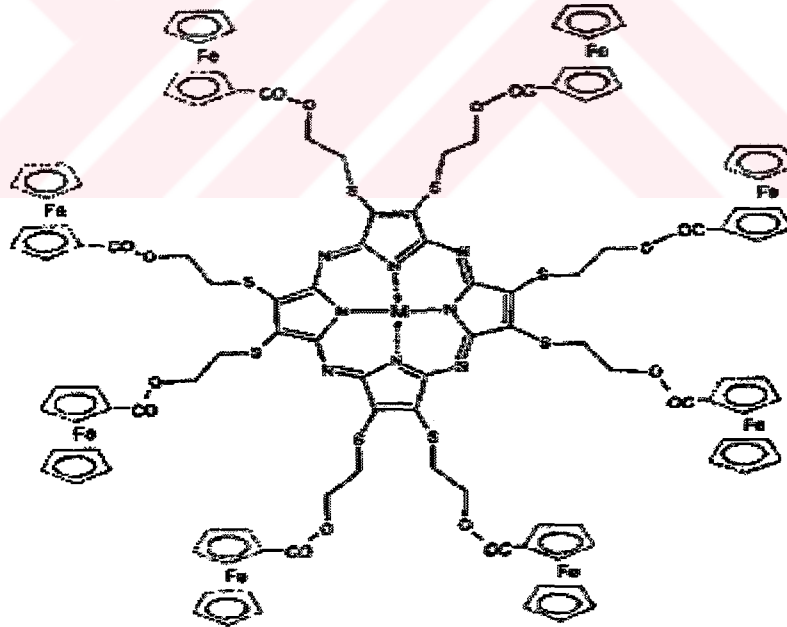


Şekil 2.22. Şiş Kebab Türü Porfirazinler

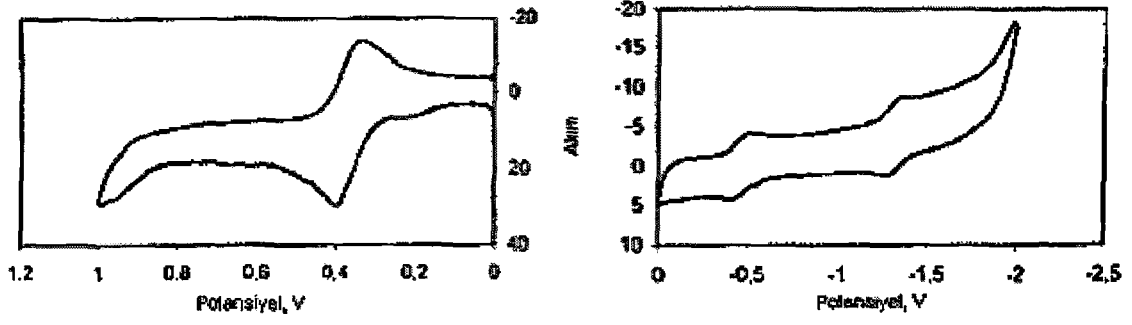
2.4.6. Periferel Konumlarda Tiyoetil Ester Grupları İçeren Porfirazinler

Ferrosen, elektrokimyasal açıdan karakteristik özellikleri nedeniyle kendi başına standart olarak değerlendirilebildiğinden, ftalosiyanın ve tetrafenilporfirin çekirdeklerine ve organometalik eklenmek suretiyle hem ferrosenler arasındaki hem de ferrosen-tetrapirrol arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Ferrosen gruplarının standart davranışlarına göre tetrapirrol ünitesinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. İlk defa porfirazinin sekiz adet ferrosen grubu ile süstitüsüyonu sonucunda elde edilen ürünlerin yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Akkuş ve Gül, 2001).

Periferel pozisyonlarda bulunan ferrosen gruplarının elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri yöntemiyle incelenmiş ve ferrosen gruplarına ait elde edilen sonuçlarda aynı potansiyelde görülen organometalik kısımların, birbirinden ve porfirazin kümesinden yeteri kadar etkilenmediği görülmüştür. (Şekil 2.23.)

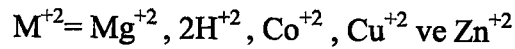
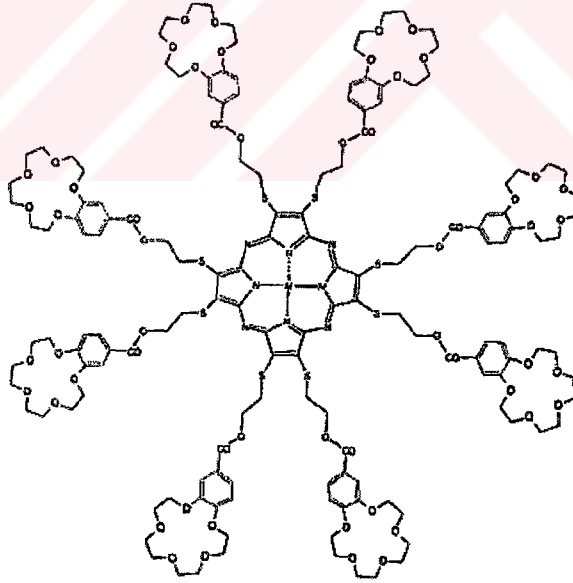


Şekil 2.23. Oktakis(ferrosen)-süstitüe porfirazin türevleri



Şekil 2.24. CoPz'nin MeCN'de alınan CV'si. Tarama hızı 40 mVs^{-1} , elektrolit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$, CoPz'nin konsantrasyonu $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

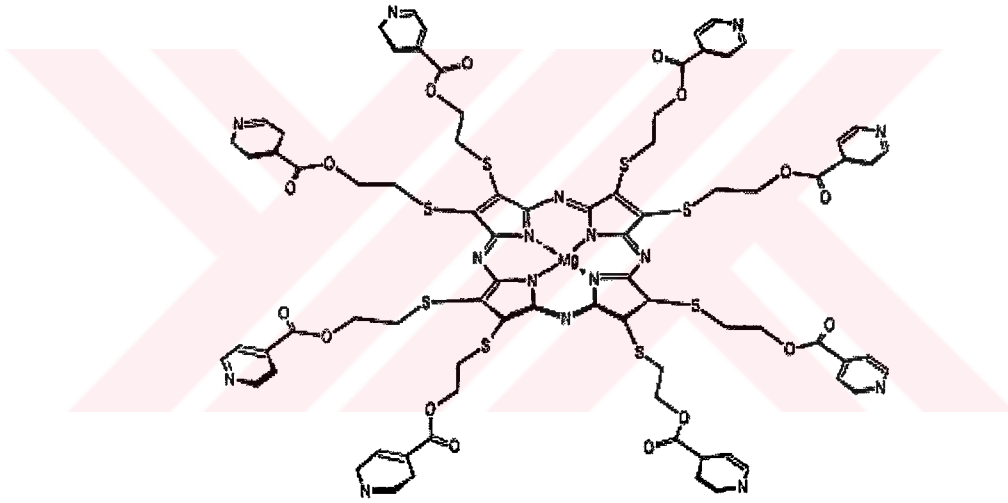
Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun uygun reaktanlarla alkilendirilmesiyle sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş taç eter içeren porfirazin sentezlenmiştir. Taç eterlerin tetrapirrol makrohalkalarına kombine edilmesiyle oluşturulan bileşiğin sentezinden sonra, taç eter grupları ile süstitüe edilmiş yeni bir porfirazin sentezlenmiştir. (Şekil 2.25.). Sentez disiklokarbodiimid (DCCI) varlığında benzo-15-krown'in karboksilik asit türevi ile reaksiyona sokularak porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağlı sekiz taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğe ulaşılmıştır (Sağlam ve Gül, 2001).



Şekil 2.25. Oktakis(krown-eter)süstitüe porfirazin türevleri

Periferal konumdaki N- donör grupların kuaternizasyonu ile elde edilmiş olan katyonik yapılar DNA ve proteinlere bağlanabilme, fotodinamik kanser tedavisi, antiviral materyaller, DNA miktarını tayini gibi biomedikal uygulamalar açısından ilgi çekicidir. Bunlara ilaveten N-donör gruplar üzerinden değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) koordinasyonları elde edilen supromoleküler yapılar gerek enerji dönüşümü ve gerekse çok bileşenli sistemlerin oluşturulmasında önemlidir.

Son aşamada periferal piridinler üzerinden paramanyetik metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturulmuş nonanükleer supramoleküler yapılar sentezlenmiştir (Şekil 2.26.). Sentezlenen paramanyetik supramolekülün EPR yöntemi ile yapısı incelenmiş ve katyonik porfirazinin proteinlerle biomedikal etkileşimleri ele alınmıştır (Öztürk ve Gül, 2004).

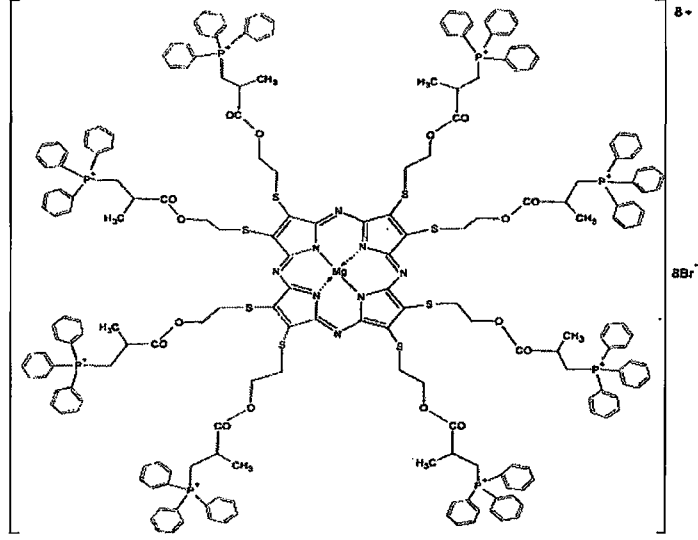


Şekil 2.26. MgPyPz molekülü

Periferal konumlarında fosforlu sübstitüentler taşıyan tetrapirrol türevleri literatürde son yıllarda görülen porfirin çalışması ile sınırlı kalmıştır (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001; Öztürk ve Gül, 2004; Eichhorn vd., 1996).

Fosfonyumil porfirazin, tetrapirrol halkasının π düzleminin periferal pozisyonunda +8 yüklüdür. Porfirazindeki katyonik bölgeler ester köprüleri ile birbirinden ayrılmıştır. Bu okta-katyonik yapılar indüktif etkiyle elektron yoğunluğunu etkileyen katyonik merkezlere sahip katyonik porfirazin türevlerinden tamamen farklıdır (Anderson, Barrett ve Hoffman, 1999; Kudrevich

ve van Lier, 1996). Yani porfirazinde aromatik π düzleminin elektronik özellikleri oldukça etkilenir. Oluşan ürünün sudaki çözünürlüğü çok azdır.



Şekil 2.27. {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il porfirazinatomagnezyum}-oktabromür.

2.4.7. Porfirazinin Kullanım Alanları

Pz'in literatürlerde boya ve pigment olarak kullanıldığına dair bilgiler olmasına rağmen, bunlara pratikten çok bilimsel çalışmalarda ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Bu maddelerin elde edilmesi çok zor olduğu için kullanımda biraz zorluk çekilmektedir. Bugünlerde Pz fonksiyonel boya olarak çok kullanılmaktadır. Boyalar bu umumi adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir. Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarda, haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte vb. dallarda kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmaların bu dalındaki buluşlar Japonya'da 1989 ve 1992'de yapılan 1. ve 2.uluslararası Fonksiyonel Boyalar Sempozyumunun ana temalarını oluşturmuştur.

İlginç ve perspektif fonksiyonel boyalar arasında Pc ve yakın yapısal analogu Pz ön sıralarda yer almaktadır. Son senelerde yapılan sentetik araştırmalardan bu bileşiklerin yapısının özelliklerine etkili olduğu ve türevlerinin elde edilebileceği ispatlanmıştır. Bu türevlerin hepsinin kompleks özellikleri olup pratikte fonksiyonel boya olarak kullanılabilir. Esasen organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğünün çok iyi olması, görünür ve yakın IR

alanında şiddetli absorpsiyon göstermesi, çok iyi termal kararlılık göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi (mesela Langmuir filmi), iletkenliğinin yarı iletkenlik sınırında bulunması, serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi gibi özellikler aranan vasıflardır. Fonksiyonel boyaların kullanımı, bunların çözeltisinin spektral özelliklerine dayanmaktadır, yani spektrumun belli bir alanında boyaların selektif absorpsiyonu vardır. Pz fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bunlarda IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak H₂Pz ve MPA'nın polimetilmetakrilatta karışımı üzerinde çalışılmıştır. MPz (M = Cu^{II}, Mg, Pd^{II}) nin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı filtre olarak kullanılmıştır (yani rodamin boya).

Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışılmaktadır, bu da lazerin selektif olarak ince ipleri kesme etkisine dayanarak yapılmakta, yani kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu gerekmektedir. H₂Pz'nun katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunun polistiroldaki bağı kesme özelliği araştırılmış, bu araştırmayı kullanarak asıl büyük kütle bilgisyonu taşıyan cihaz yapılmıştır. İnfomasyonun kayıdı pikosaniye zaman aralığında 10² - 10³ byte/sn hız ile yapılır.

Bu maksatla Mg Pz ve (n-oktil fenoksi)-H₂Pz de kullanılmıştır. Tetranitro-Pz ve trinitro Pz'nin çinko kompleksi fototermoplastik filmde sensibilizatör olarak (poli - N - vinilkarbazol ve stirokopolimerin diviniliyle) enformasyonun kaydını He/Ne lazer ışınıyla yazılmasında kullanılmıştır. Pz esaslı elektrofoto malzemelerle lazer yardımı ile atmosferin mikroanalizini yapmakta kullanılmaktadır. Pz moleküler yapısının spesifik özelliklerinden faydalanmak mümkündür; mesela metal iyonunun koordinasyonu ile okta (4 - sulfofenil) - H₂Pz, magnezyum iyonunun sulu çözeltilerde miktarını belirlemek için kullanılabilir.

Pz'i Pc ve porfirinler ile kıyasladığımızda aşırı kararlı bir katalizör olduğu için, bugünlerde üzerinde çok araştırmalar yapılmaktadır. Stirokun sıvı fazında oksidene yükseltgenmesinde moleküler oksijen ile klorbenzende 120°C'de 10⁻⁴, 10⁻⁵ mol l-1 Co²⁺ Pz⁺ katılımı da yükseltgenme reaksiyonunun hızını artırır ve stirokun seçimli dönüşümünü yükseltir. Epoksitleme aktif oksijen ile oluşur ve bu işlem katalizör ile kompleks oluşumu üzerinden yürür. Mn^{III} komplekslerinin Pz ile bileşikleri de katalizör olarak bilinmekte, yani serbest şartlarda perasetik asitte olefinin epoksitlenmesinde kullanılmaktadır.

Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından %99 verim ile elde edilmesinde Co^{II} Pz katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatın sentezinde zincirin monomere geçişinde Co^{II} Pz katalizör fonksiyonu yapmaktadır. Co^{II} komplekslerinin

Pz ile tetranitro- Pz ile bileşikleri yüksek efektif stabil hidrokarbon yağlarının yüksek sıcaklarda kullanılabilmesini sağlar.

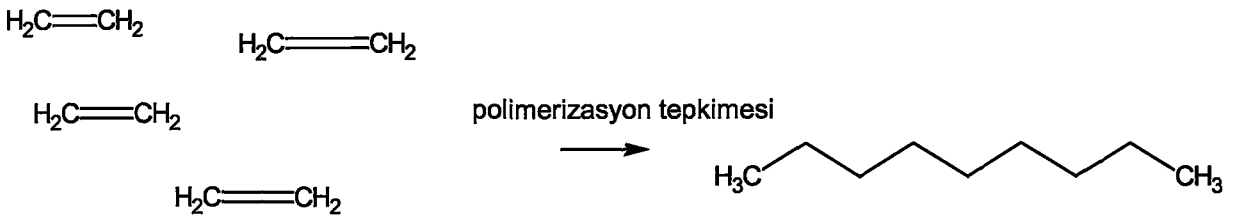
Sonuçta Pz türevlerinin teoride ve pratikte bilinen özellikleri çok azdır. Bu bileşiklerin canlı organizmalarda pek çok fonksiyonu olduğu bilinmesine rağmen, hangi Pz türevinin daha etkin olacağı, bilim adamlarının bu problemler üzerindeki yoğun çalışmaları ile kısa zamanda ortaya konulmayı beklemektedir.

2.5. Polimer Kimyası

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler , kauçuklar , lifler , boyalar , yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel malzemelerdir.

Polimerler , kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle , polimerlerde gözlenen farklı davranışlar , küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz .

Monomer , birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır . Polimer ise , çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır . Monomer molekülleri , polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler (Saçak, 2002)



Şekil 2.28. Monomer Moleküllerinin Polimerizasyon Tepkimesi

Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir denir .

Homopolimer , tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlerdir. Örneğin ; saf haldeki polietilen , polistiren , polivinilklorür polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer , zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir. Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleriyle kopolimerler sentezlenebilse de , katılma polimerizasyonu kopolimer sentezine daha uygundur.Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması , A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde , monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele , ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde yer alabilirler.Bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleşmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak , kopolimerin bir başka türü olan aşılı kopolimerler hazırlanabilir.

-A-A-A-A-A-B-B-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A

Şekil 2.29. Rastgele Kopolimer

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

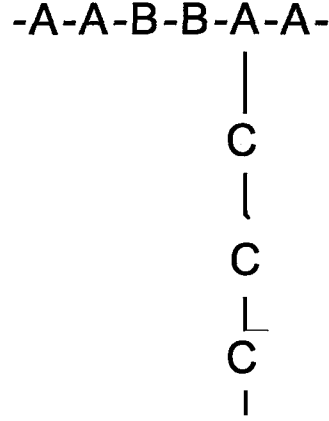
Şekil 2.30. Ardışık Kopolimer

A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A

Şekil 2.31. Üç Bloklü Kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

Şekil 2.32. İki Bloklü Kopolimer



Şekil 2.33. Aşı Kopolimer

Polimerler , değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir . Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından ikiye ayrılır.

a.) Basamaklı Polimerizasyon

b.) Katılma Polimerizasyonu

Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler , bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar .

Katılma polimerizasyonu ; radikalik katılma polimerizasyonu , iyonik katılma polimerizasyonu gibi bölümlere ayrılmaktadır.

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer , diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş , uzun bir zaman aralığında artar.

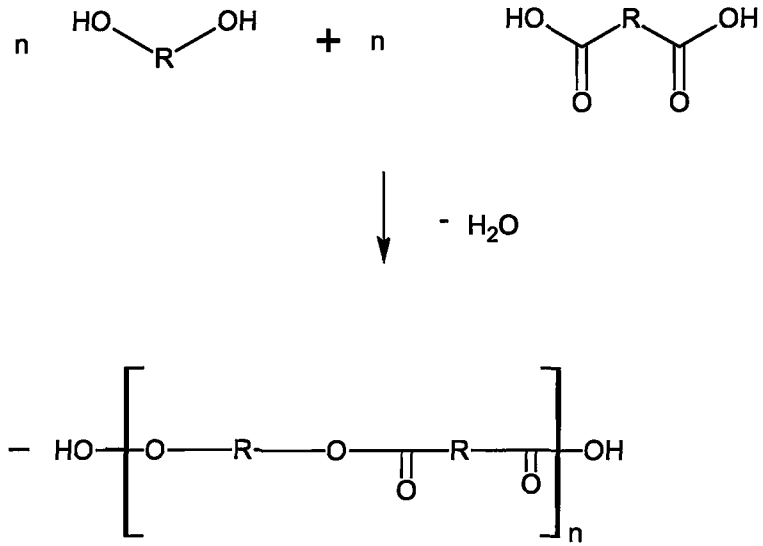
Basamaklı polimerlerin eldesinde en uygun yöntem kondensasyon tepkimeleridir.

Kondensasyon tepkimeleri -OH , -NH₂ , -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir.

Tablo 2.2. Katılma ve Basamaklı Polimerizasyonun Karşılaştırılması.

BASAMAKLI POLİMERİZASYON	KATILMA POLİMERİZASYONU
Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.	Yalnız aktif polimer zincirleri monomer katarsa zincir büyür.
Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur ; dimer, monomerle tepkimeye girerek trimer veya bir başka dimerle tepkimeye girerek tetramer verir ve zincir bu şekilde büyümeye devam eder.	Monomerler hızla aktif merkezlere ard arda katılırlar.
Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.	Yüksek mol kütleli polimer, polimerizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
Yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir.	Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir , ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.	Polimerizasyon süresince ortamda monomer , yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.
Polimerizasyon ortamındaki her molekül türü birbiriyle tepkimeye girebilir.	Yalnız radikalik türler birbiriyle veya diğer moleküllerle tepkimeye girebilir.
Polimerizasyon belli bir süre ilerledikten sonra ortamda çıkış maddesi kalmaz.	Monomer her zaman ortamda bulunur ve derişimi tepkime süresince azalır.

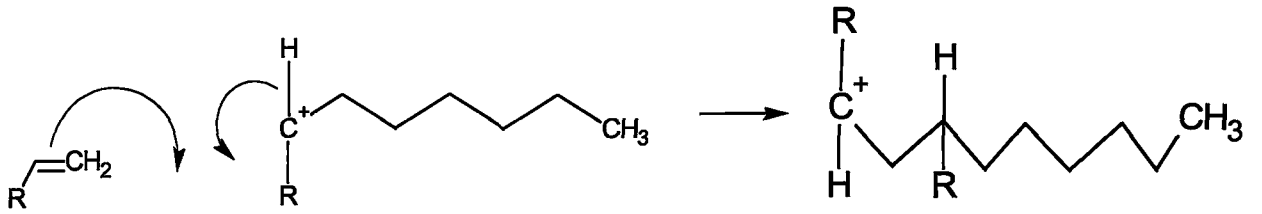
Poliesterler , poliamitler , poliüretanlar , poliimitle fenolik reçineler , amino reçineleri basamaklı polimerizasyon tepkimeleri ile oluşurlar (Billmeyer, 1984)



poliester

Şekil 2.34. Basamaklı Polimerizasyon Tepkimesi

Radikalik katılma polimerizasyonunda , polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron , monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar (Allock vd. , 1990)



Şekil 2.35. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu , bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller , kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Radikal polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ; organik peroksit veya hidroperoksitler , azo bileşikleri , redoks başlatıcılar , organometalik bileşiklerdir. Radikal polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan fiziksel etkenler ; ısı , ışık , UV ışınları , yüksek enerjili ışınlar , elektrokimyasal yöntemlerdir.

Kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı , ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller ; monomer , çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur.Elektrokimyasal yöntem radikal üretmenin bir diğer yoludur (Marks vd. , 1969)

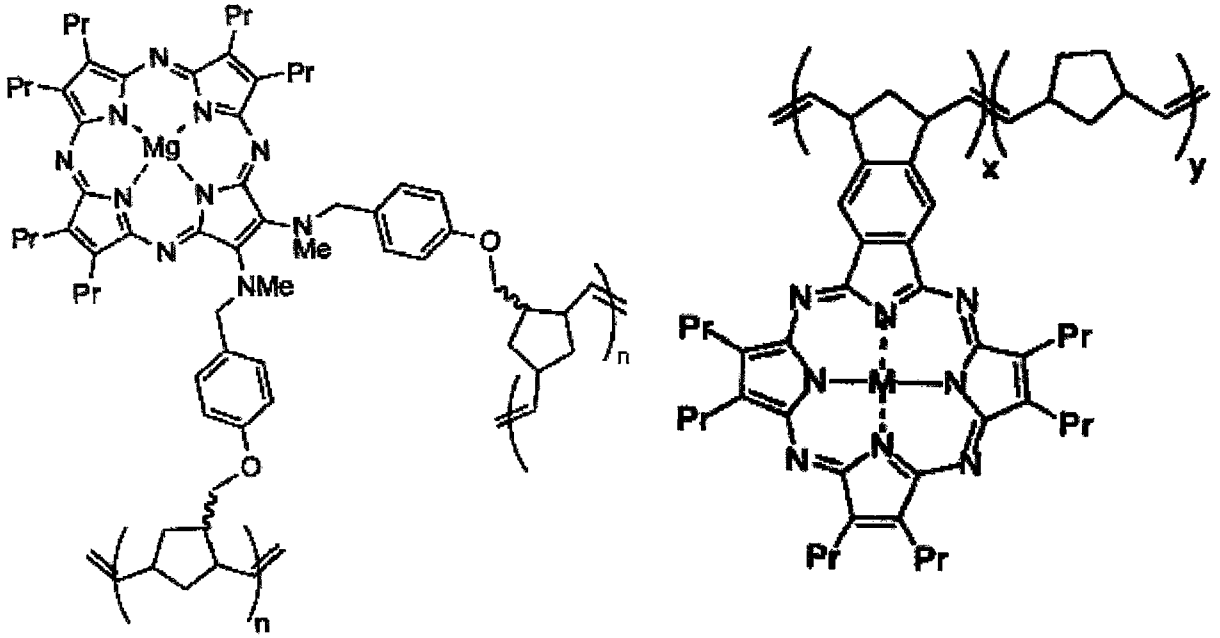
İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler , bazı durumlarda , kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedir. Örneğin; tunç gibi metal alaşımları , alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptir. Ancak, metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerlerde çoğu kez iyi sonuç vermez. Polimerler genelde birbiriyle uyumlu değildirler ve fiziksel karışımlarında ayrı fazlar halinde bulunmaya eğilimlidirler. Buna karşın uyumlu olmayan iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde birlikte bulunması (kopolimer) polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir.

Radikalik kopolimerizasyon , radikalik homopolimerizasyonun başlatılmasında kullanılan yöntemlerle başlatılabilir. Radikalik kopolimerizasyona yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlaması , elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla kopolimer elde etmek olasıdır. Blok ve aşırı kopolimerler mekaniksel öğütme gibi fiziksel işlemlerle de hazırlanabilmektedir (Ceresa, 1973)

2.6. Polimer Porfirazinler

Polimerlerin kendini oluşturan monomerlerle kıyaslandığında çok daha yüksek iletkenlik, genellikle daha iyi katalitik ve elektrokatalitik özellikler gösterdiği bulunmuştur. Polimer porfirazinler düzlemsel makro halka yapılarından ve porfirazinlerdeki delokalize olabilen konjuge sistem π –elektronları içermeleri nedeniyle yüksek termal kararlılık ve fotoelektrik özellik gösterirler. Metal porfirazinlerin ve bunların konjuge polimerlerinin fotoduyarlılık, fotoiletkenlik ve elektrokatalitik aktivite gibi bazı elektronik metalleri ftalosiyaniinlere göre çok daha fazladır.

Şekil 2.36'da görülen polimerler sentezlenmiş ve iki uçtan polimere giden maddenin çapraz bağlı polimer olduğu literatürde belirtilmektedir (Fuchter vd., 2004; Montalban vd., 1999).



Şekil 2.36. Polimerler porfirazinler

Diels Alder reaksiyonu ile makrohalkalı merdiven şeklindeki polimerlerin hazırlanması mümkündür. Ayrıca metal veya metal tuzlarının katılımıyla tetrasiyanoetilen moleküllerinin kondenzasyonu ile polimer porfirazinler elde edilmektedir. Porfirazinlerin polimerlerine ilişkin son yıllarda yapılan fazla çalışma yoktur.

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbon disülfür, isobütanol, kloroform, diklor metan, metanol, absolut etanol, dietileter, piridin, aseton, hekzan, benzen, n-propanol, toluen, tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), toz magnezyum , iyot, trifluoroasetikasit, sodyum karbonat, sodyum sülfat, 2,2'-azobisisobutironitril Merck ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) Infrared spektrofotometresi: ATI-Unicam Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2) TLC de UV-VIS model, 50 Hz UVP (Ultraviyole Lamba) kullanıldı (YTÜ)
- 3) Elde edilen saf maddelerin erime nokta tayin cihazı: Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)
- 4) Destile Su Cihazı: Maxima Ultra-Pure Water
- 5) Analitik Terazisi: Agust Sauter D- 7470
- 6) $^1\text{H-NMR}$ Spektrofotometre : Varian,Unity Inova 500 MHz (Sabancı Üni.)

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Solventlerin Kurutulması

n-Propanol : 100 mL propanole yaklaşık 1 g metalik Na eklenerek bir gece karıştırıldıktan sonra distillendi.

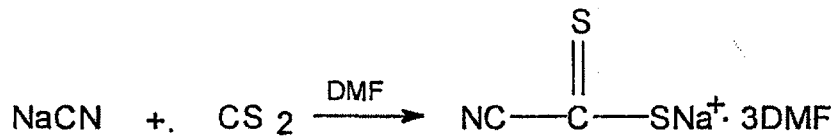
Piridin : 100 mL piridin içine 1 g NaOH eklenip bir gece karıştırıldıktan sonra distillendi.

Tetrahidrofuran : Metalik Na eklenip bir gece karıştırıldıktan sonra distillendi.

4.2. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. Sodyumsiyanoformiyat sentezi: (Bahr ve Schleitzer, 1967; Simmons vd, 1962)

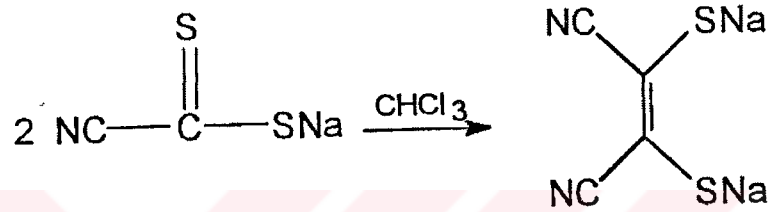
9.8 g (0.2 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 60 ml DMF içinde 1 saat karıştırılır. Dıştan buzlu su ile soğutulan bu karışıma 12 ml (15.2 g, 0,2 mol) CS₂ 10 dakika içinde damlatılır. Damlatma bittikten sonra buzlu su uzaklaştırılıp, 30 dakika daha oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen madde üzerine 70 ml izobutanol ilave edilerek, ürün tamamen çözülünceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'ü uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir. Bir gece soğukta bekletilen ürün iğne halinde kristallenir. Çökelti eterle yıkanır. P₂O₅ üzerinde etüvde kurutulur. Elde edilen kristaller üç DMF molekülü de içermektedir. Ürün vakumda sülfat asidi yanında muhafaza edilmelidir(Şekil 4.1). Verim: 59.62 (%87).



Şekil 4.1. Sodyumsiyanoformiyat Sentezi

4.2.2. Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu sentezi: (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm, 1967; Simmons vd, 1962)

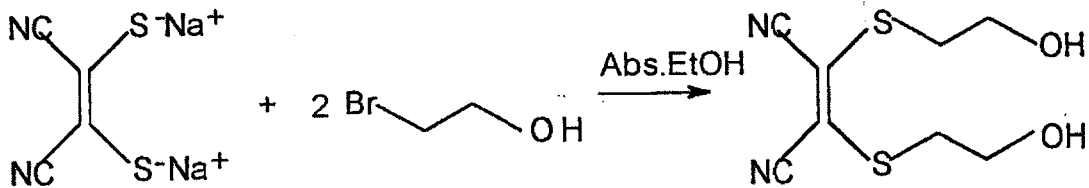
34.5 g (0.1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 110 ml kloroformda çözülüp, süzülür. Ele geçen koyu kırmızı-kahverengi çözelti 4-5 gün soğukta bekletilir. Bekletilen ürün süzülür, az miktarda kloroform ve eter ile yıkanır. Ele geçen ürün 70 ml MeOH ile muamele edilir. Daha sonra süzülerek çözünmeyen kükürt uzaklaştırılır. Süzüntüdeki metanolün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra eter ilave edilerek kristallendirilir, 80°C'de vakumda kurutulur. Oluşan açık sarı kristaller su, metanol ve etanolde çözünür; eter, benzen ve kloroformda ise çözünmez. 300°C'de erimeden bozunur. Verim: 3.5 (%38).



Şekil 4.2. Ditiyomaleonitrildisodyum tuzu sentezi

4.2.3. 1,2 bis(2-hidroksietiltiyo) maleonitril sentezi:

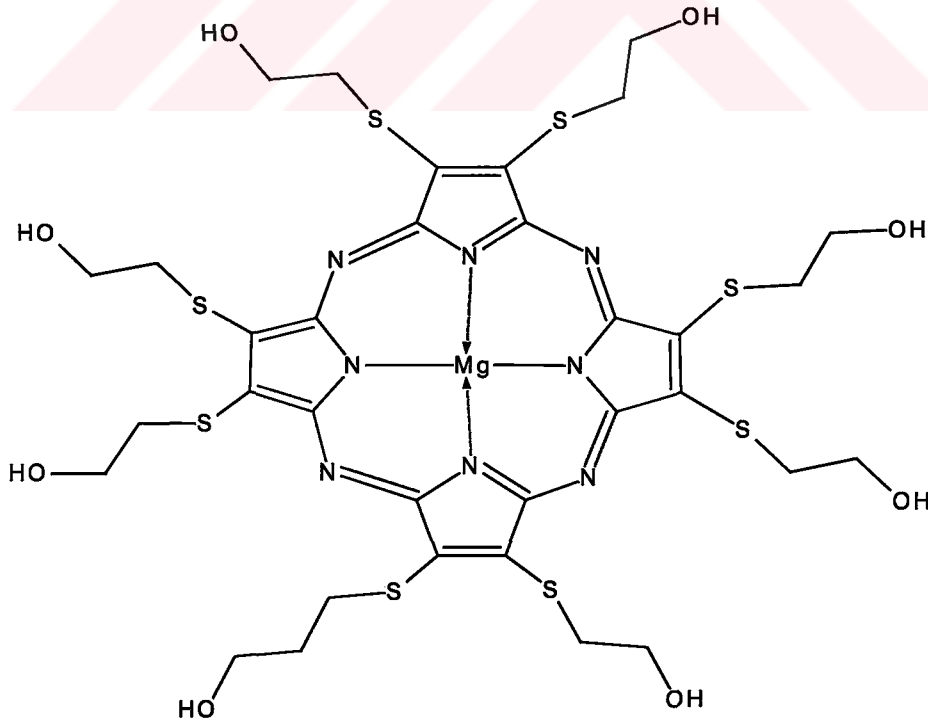
5.58 g (0.03 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 200 ml etanolde çözünür. Çözünme tamamlandıktan sonra 4.28 ml (0.032 mol) 2-bromoetanol azot altında çok yavaş bir şekilde reaksiyon ortamına verilir. Reaksiyon oda sıcaklığında üç gün karıştırılır. Üç gün oda sıcaklığında karıştırılan madde süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Geride kalan yağmsı madde t-butilmetil eter ile muamele edilerek ürün eter fazına alınır. İşleme eter fazı renksiz oluncaya kadar devam edilir. Yağmsı ürün kendi haline bırakıldığında katılaşır. Bu yağmsı ürün eterde kristallendirilir. Ürün THF ve etanol'de çözünmektedir (Şekil 4.3). Verim: 4.49 g (% 64), E.N: 63°C.



Şekil 4.3. Bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril sentezi

4.2.4. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N²¹, N²², N²³, N²⁴] magnezyum (II) sentezi (P4).

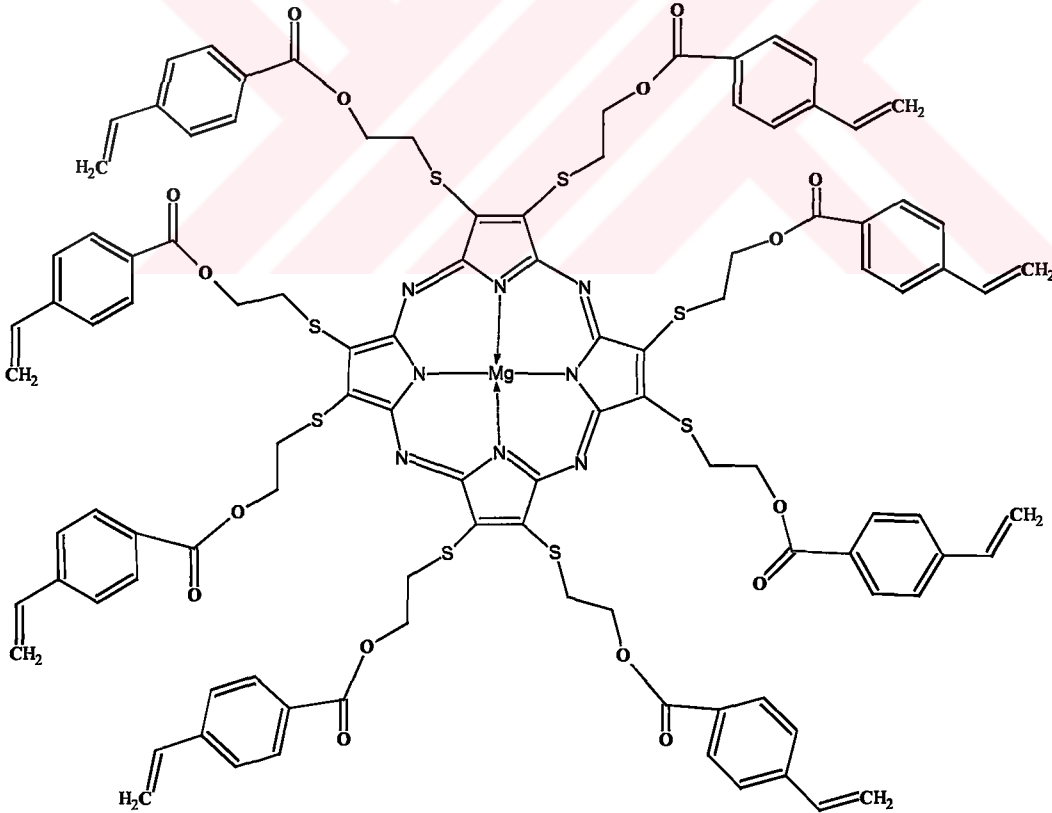
0.368 g (15.33 mmol) Mg 20 ml n-propil alkolde çözülerek 24 saat geri soğutucu altında 90-100 °C'de reaksiyona sokulur. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi de yapılır. Renk gri bulanık hale gelince N₂ altında 5.3 g (23 mmol) 1 , 2 bis (2-hidroksietiltiyo) maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 6 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez sıcakta süzülür. Kalıntı yaklaşık 100 ml bol sıcak n-propil alkolde yıkanır. Süzüntüler alınır. Solvent uçurulur. Balondaki kalıntı 100 ml, % 10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile muamele edilir. Bol su ile yıkanır ve kalıntı kurutulur. Metanolde çözülür ve süzülür ve tekrar az miktarda metanolde çözülür. Daha sonra solvent uçurulur. Koyu mavi renkli vizkoz ürün, kromatografi ile saflaştırılır. Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, DMSO, THF'de oldukça iyi çözünmekte, etil asetat, benzen, heptan, hegzan, kloroform ve diklorometanda ise çözünmemektedir. Verim : 3.8 g (% 71)
C₃₂H₄₀N₈O₈S₂Mg



Şekil 4.2. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N²¹, N²², N²³, N²⁴]magnezyum (II) sentezi : MgPz

4.2.5. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2¹-(4-benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyum(II)sentezi: (P5)

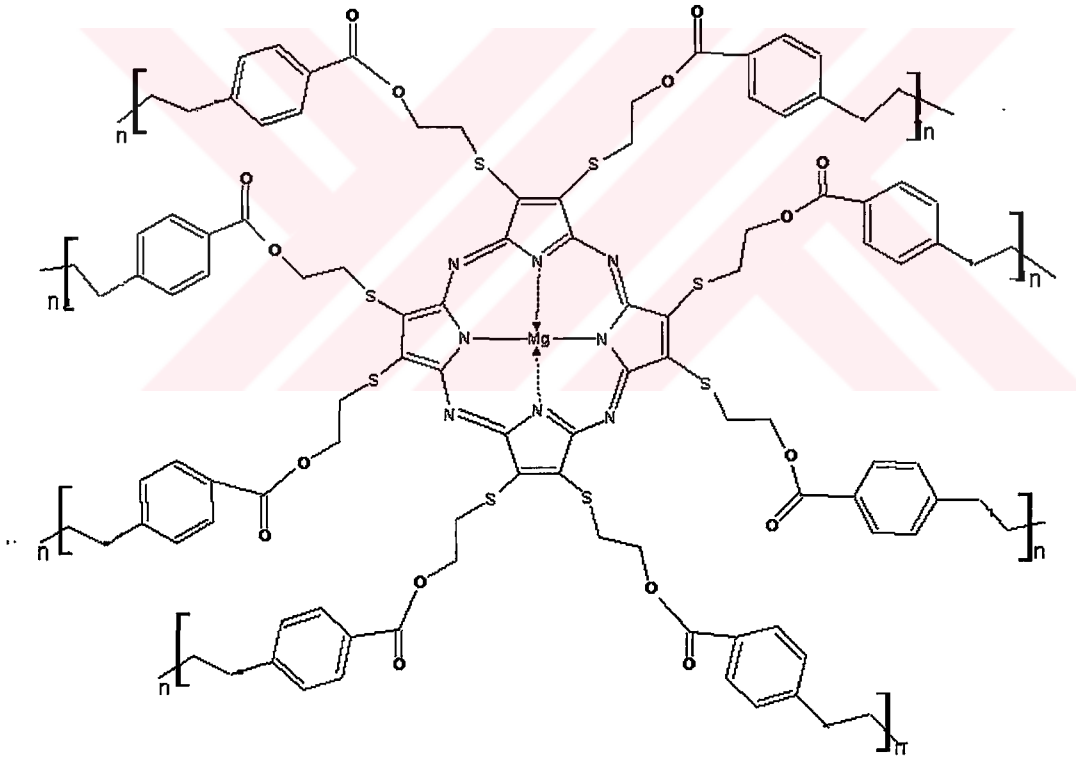
0.236 g (0.25 mmol) (P4), 1.104 g (6 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0.043 g (0.25 mmol) p-toluensülfonik asit ve 0.891 g (6 mmol) 4-vinilbenzoik asit 20 ml kuru piridin de buz banyosunda 2 saat argon gazı altında karıştırılır. Reaksiyon 10 gün oda sıcaklığında devam ettirilir. Karışım alınır ve süzülür. Kalıntı sıcak distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak DCCI ve reaksiyona girmemiş 4-vinil benzoik asit fazlasından uzaklaştırılır. Kloroform fazına alınan ürün %10 Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı distile su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Disikloheksil üreden ayırmak için çözelti cellite'den süzülür ve solvent evaporatörde uçurulur. Katı olarak ele geçen mavi-yeşil ürün kurutulur. Ürün kloroform, diklorometan ve DMF de çözünürken, metanol, etanol ve toluende çözünmemektedir. C₁₀₄H₈₈N₈O₁₆S₈Mg Verim : 0.3 g (%30). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H NMR spektrum sonuçları ekte mevcuttur.



Şekil 4.3. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (II) sentezi (P5)

4.2.6. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiy]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (II) polimerinin sentezi

26 mg (0.01 mmol) {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiy]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (II) alınarak , 5 ml THF’de azot altında çözünmesi sağlanır. Başlatıcı olarak kullanılan AIBN (2,2’-azobisisobutilonitril (C₈H₁₂N₄)’den birkaç kristal eklenerek (literatürlere göre başlatıcı/monomer oranı ağırlıkça 1/1000 olarak alınır) 60°C’de reaksiyona sokulur(Ourdani ve Amrani, 2002). Reaksiyon 2 saat devam ettirilir. Ürün CH₂Cl₂ ile yıkanır. Ürün THF’de ve birçok çözücüde çözünmediği saptandı. Bu nedenle NMR ve GPC (Gel Permeation Chromatography) ölçümleri yapılamadı. Maddenin IR spektrumu ekte sunulmuştur.



Şekil 4.4. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoetiltiy] porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (II) polimeri

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

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

Bu çalışmada porfirazin sentezi için kullanılan başlangıç maddesi ditiyomaleonitril disodyum tuzudur (Leznoff ve Lever, 1989). Ditiyomaleonitril disodyum tuzu kurutulmuş NaCN'ün karbondisülfürle DMF içerisinde karıştırılmasından elde edilmiştir. Elektron verici hacimli S-donör gruplarının periferik konumlarda yer alması sonucunda ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi olması gerekir. Ayrıca tiyolat üzerine farklı gruplar bağlanarak süstitüe porfirazinler elde edilebilir.

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan madde 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril (**P3**) bileşiğidir. 1,2-Bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği disodyum tuzu halindeki maddenin 2-bromoetanol ile mutlak alkol etanol içerisinde oda sıcaklığında 3 gün süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize elde edilmiştir. (**P3**) bileşiğinin FT-IR spektrumuna baktığımızda 3326 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimi, 2930 cm^{-1} , 2878 cm^{-1} de alifatik gerilme titreşimleri, 2209 cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1640 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ bağ oluşumu gözlenmiştir. Ligandın (**P3**) ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 ve O- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 3.05 ve 3.9 ppm de triplet olarak, O-H gruplarına ait kimyasal kayma değeri 2.2 ppm de geniş pik tespit edilmiştir.

Sentezlenen ligand (**P3**) literatürde (Akkuş, 2001; Sağlam, 2001) belirtildiği gibi magnezyum propanolat içersinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur ve koyu mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (**P4**) bileşiği elde edilmiştir. Bu aşama butanol ile başarılammıştır. Elde edilen ürünün metanol'deki UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{2u} \rightarrow e_g$) ait 374 B-bandı ve yine $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{1u} \rightarrow e_g$) ait 668 nm'deki Q-band pikleri elde edilmiştir.

FT-IR spektrumundaki 2930 ve 2878 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşimi piki, 1037 cm^{-1} de C-O piki ve 3401 cm^{-1} deki H_2O pikiyle birlikte 3300 cm^{-1} 'de civarında OH gerilme titreşimi omuz vererek literatür değerleri ile uyum halindedir (Akkuş, 2001; Sağlam, 2001).

Yapılan çalışmada periferik konumlarında 4-vinilbenzoiloksi grubu içeren porfirazinler sentezlenmiştir. Bu yapıyı sentezlemek için porfirazin çekirdeğinin periferik konumlarında

bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının 4-vinilbenzoik asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil gruplarının tamamen esterleştirilmesi için, su çekici bir bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılmıştır (Eichhorn, 1996). Aksi takdirde esterleşme reaksiyonu hidroksil gruplarının tamamında gerçekleşmez ve istenilen ürün elde edilmemiş olur. Bu esterleşme reaksiyonu kuru piridin içerisinde oktakis(2-hidroksietitiyo)porfirazinato magnezyum (P4) ve 4-vinil benzoik asit argon gazı altında, disikloheksilkarbodiimid (DCCI) ve *p*-toluensülfonik asit katalizörlüğünde oda sıcaklığında 10 gün reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. DCCI, esterleşme reaksiyonlarında ortamdan su çekmek suretiyle esterleşmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Eichhorn, 1996). Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)'nin ortamdan su çekerek disikloheksilüre (DCU)'ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtarmak için elde edilen ürün etanol ile birkaç kez yıkanarak uzaklaştırılır ve cellite'den süzülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilmiştir. Ürünün saflaştırılması için kolon kromatografik yöntemden yararlanılmıştır. Ürünün saf olup olmadığı TLC ile kontrol edilmiştir.

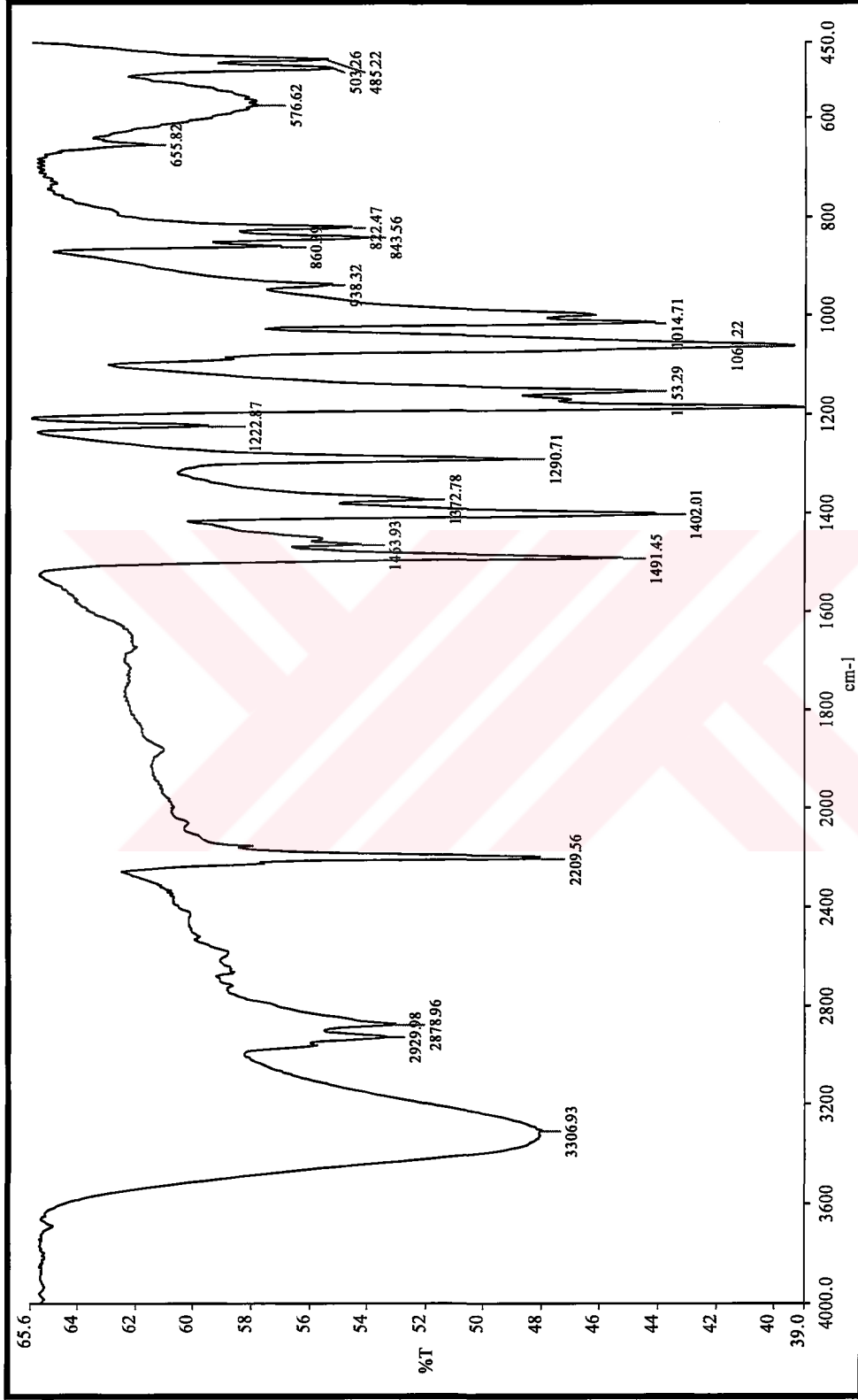


Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)

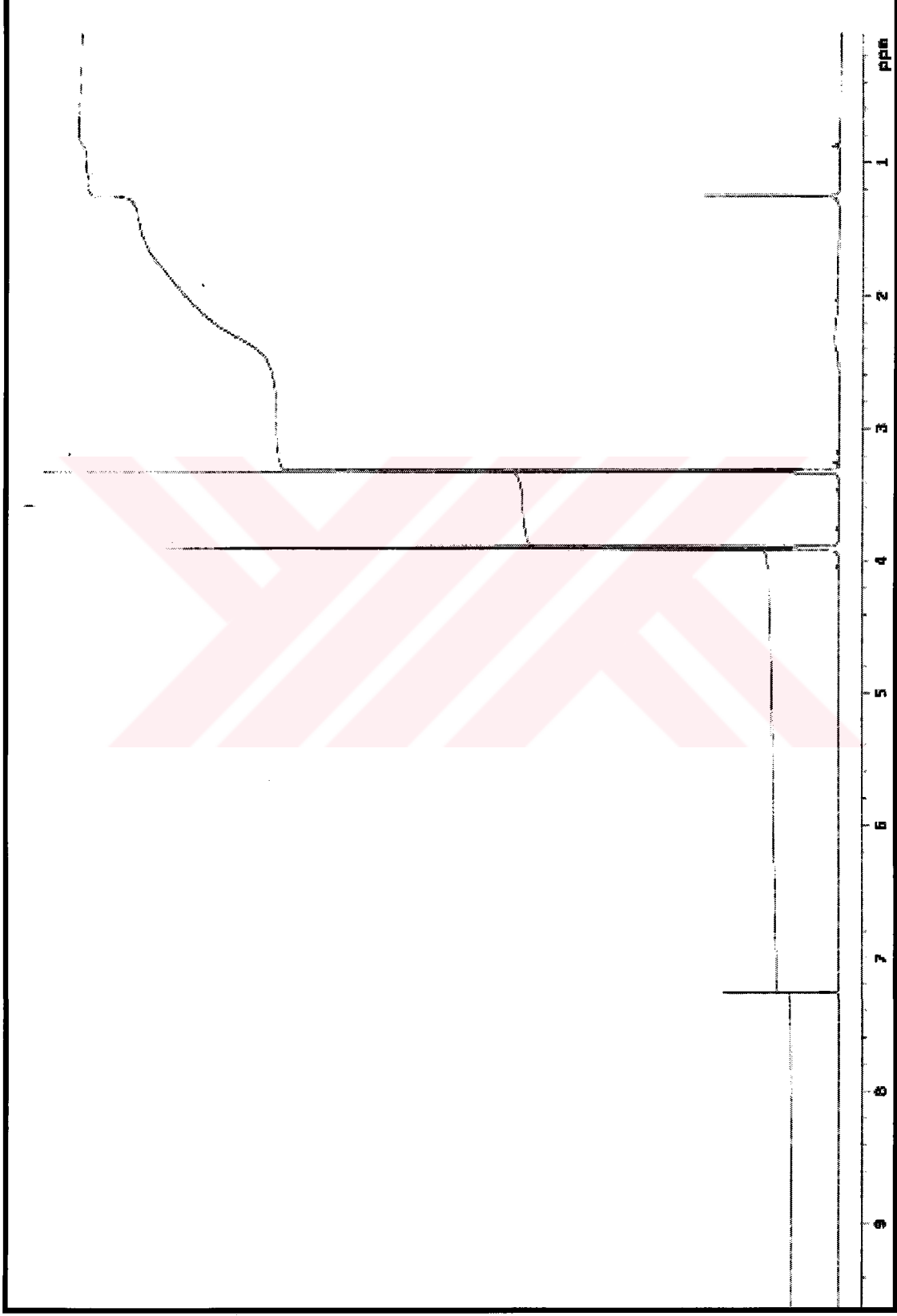
Disikloheksilüre (DCU)

Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen oktakis[2-(4'-vinilbenzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato magnezyum (P5) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3054 cm^{-1} aromatik, 2926 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1279 cm^{-1} deki –COO ester pikleri sonucunda elde edilen ürünün kloroformda ve diklorometanda çözünüyor olması esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. (P5) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 378 nm , 671 nm de tespit edilmiştir. Ayrıca 4-vinilbenzoattan ileri gelen 269 nm 'de $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait şiddetli absorpsiyon piki gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumlarında $7.5\text{-}6.9$ (aromatik H), 6.4 (broad, -CH=), 5.6 (dublet, =CH₂), 5.2 (dublet, =CH₂), 4.8 (OCH₂), 4.4 (SCH₂) ppm'de pikleri elde edilmiştir. ^{13}C NMR spektrumlarında 207 , 162 , 157 , 140 , 135 , 131 , 129 , 125 , 117 , 65 , 48 , 33 , 32 , 25 , 24 ppm'lerde pikler gözlenmiştir.

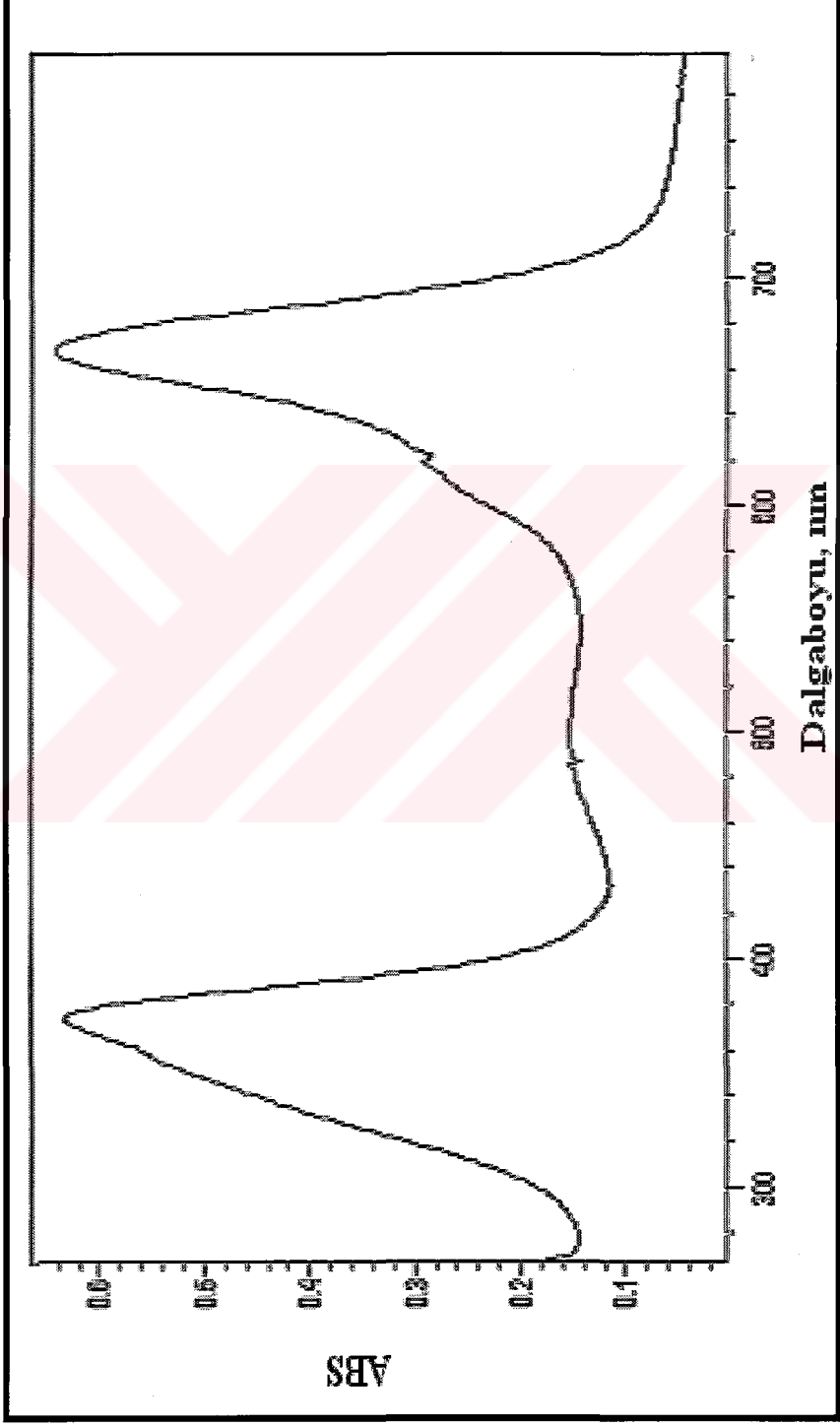
Oktakis[2-(4'-vinilbenzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato magnezyum (P5) bileşiminin polimerleşmesinde 2,2'-azobisizobutironitril(AIBN) başlatıcı olarak kullanılmıştır ($C_8H_{12}N_4$). Tartılan miktar çok az çözücüde çözülüp 10 dakika argon geçirilmiş ve başlatıcı olarak AIBN eklenerek balonun ağzı lastik tıpa ile kapatılmıştır. Reaksiyon $60^\circ C$ 'da 2 saat tutulmuştur. MeOH'e dökülen çökelti santrifüjle alınmıştır. Elde edilen ürünün CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, MeOH, EtOH, THF, etil metil keton, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmediği gözlenmiştir. Bu çalışmada oluşan polimerin çözünmediği için çapraz bağlı polimerlere gittiğini düşünmekteyiz. Ürün $75^\circ C$ 'de vakum altında 2 gün kurutulduktan sonra alınan FT-IR spektrumlarında 1627 cm^{-1} 'deki C=C gerilim pikleri kaybolmuştur.



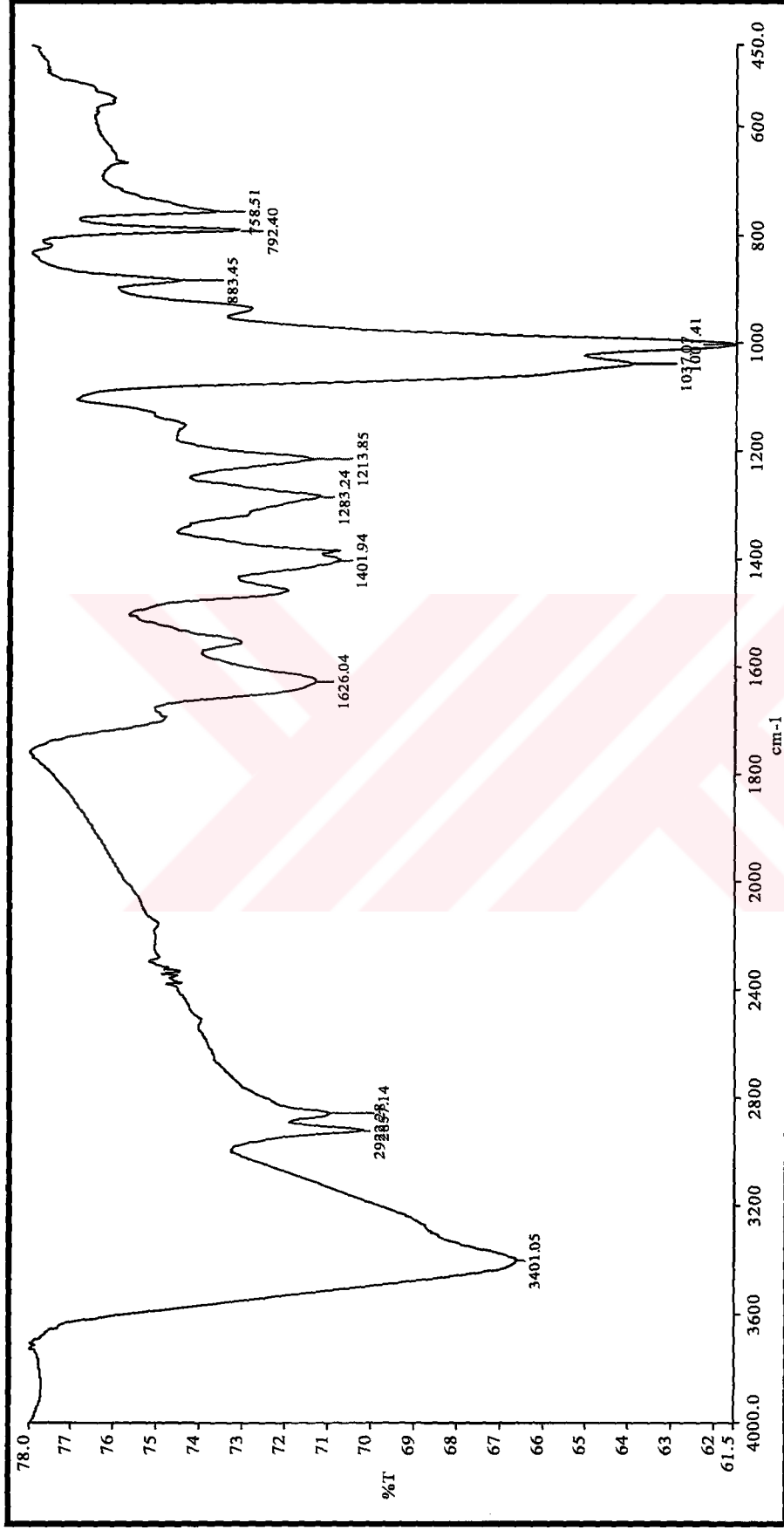
Şekil 5.1 1,2-bis(2-hidroksietil)maleonitriin (P3) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



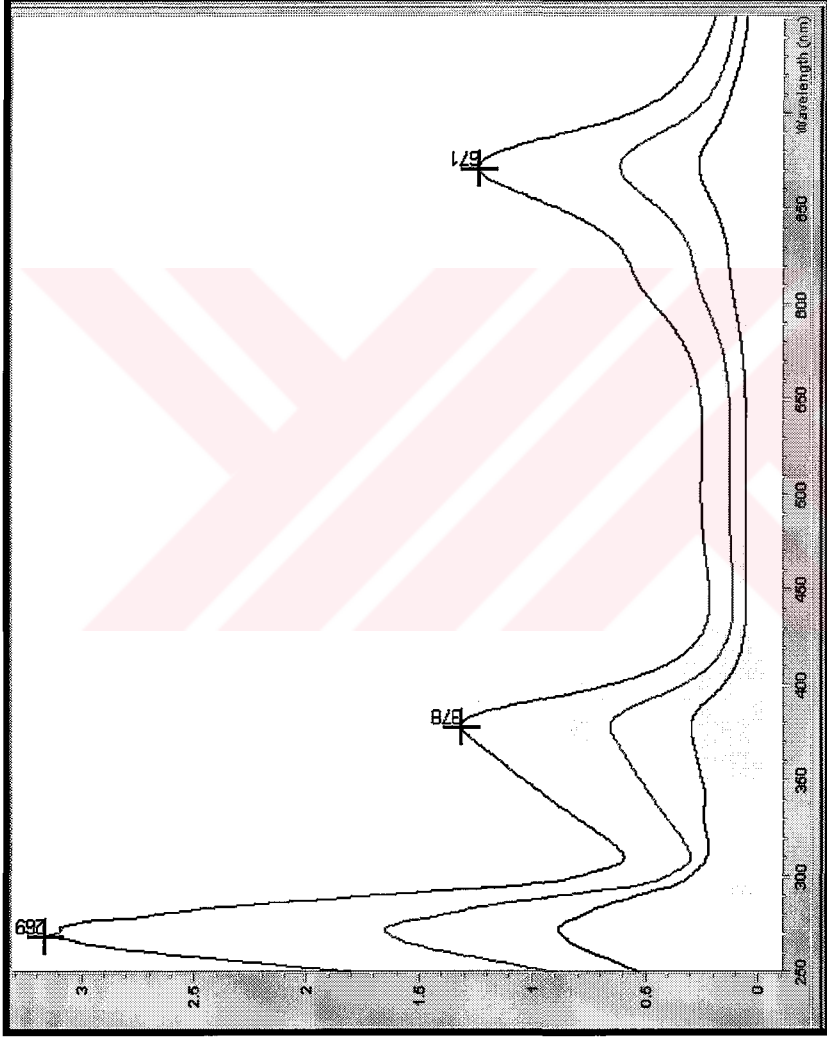
Şekil 5.2 1,2-bis(2-hidroksietil)malonitril (P3) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



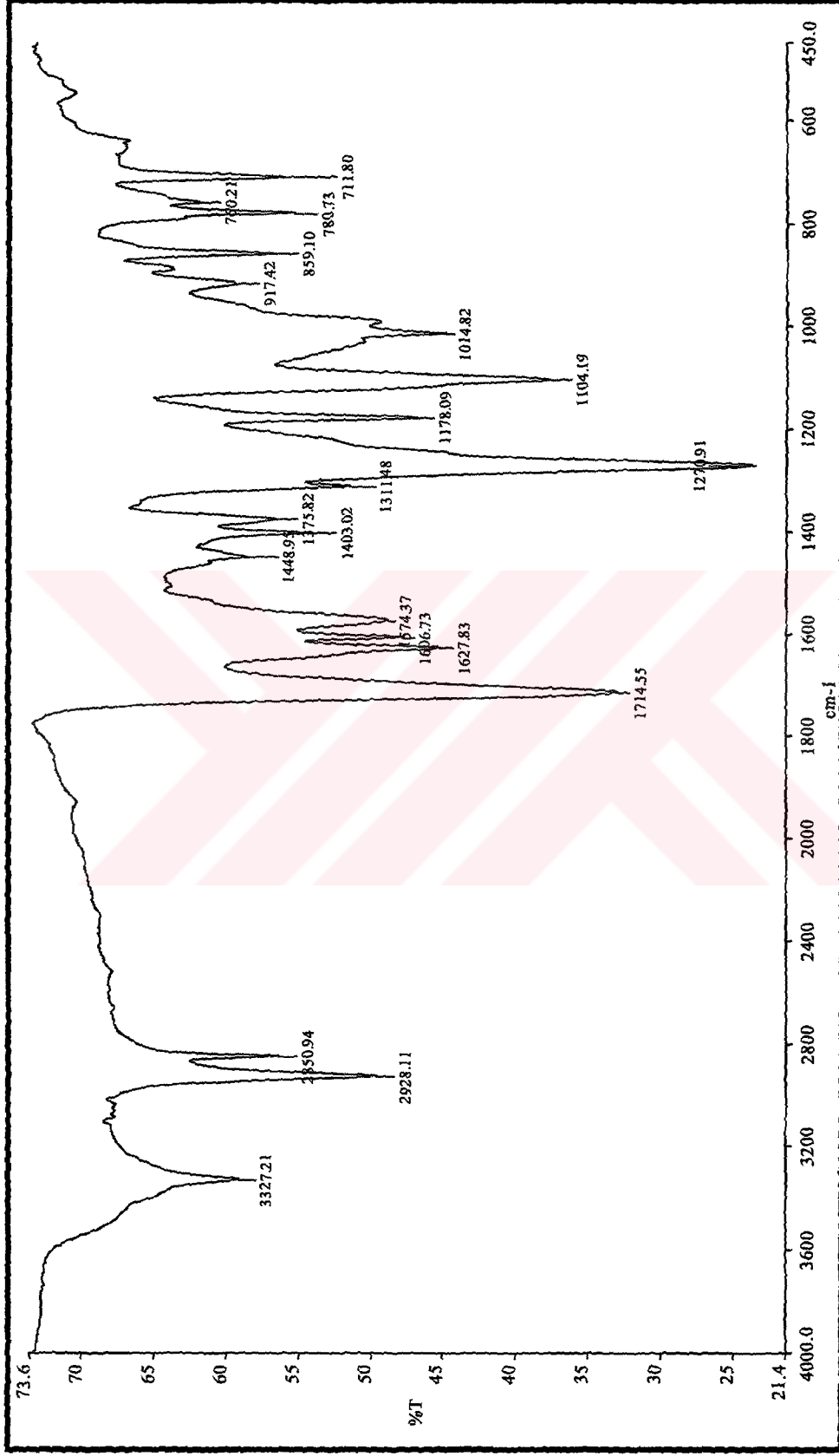
Şekil 5.3. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietilitiyo)-porfirazinato N²I²²N²³N²⁴] magnezyum'un (P4) UV-görünür bölge spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



Şekil 5.4. [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiliyo)-porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezium'un (P4) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



Şekil 5.5. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ } magnezyumun(P5) farklı konsantrasyonlarda UV.- görünür bölge Spektrumu(c= 2.10⁻⁵, 10⁻⁵, 2.10⁻⁶, 10⁻⁶, 2.10⁻⁷ mol/L)

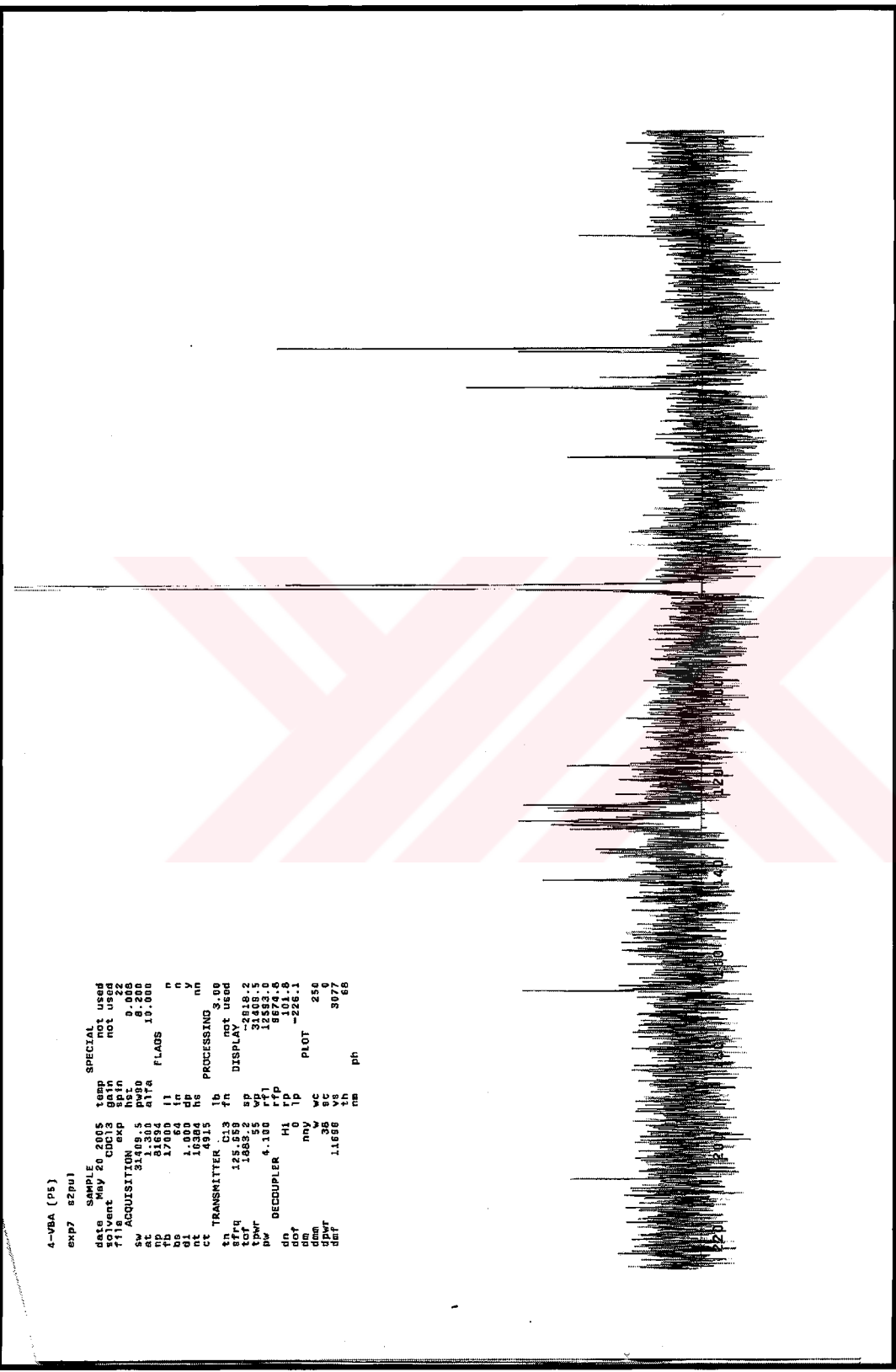


Şekil 5.6. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etilütyo]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (P5) IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400cm⁻¹)

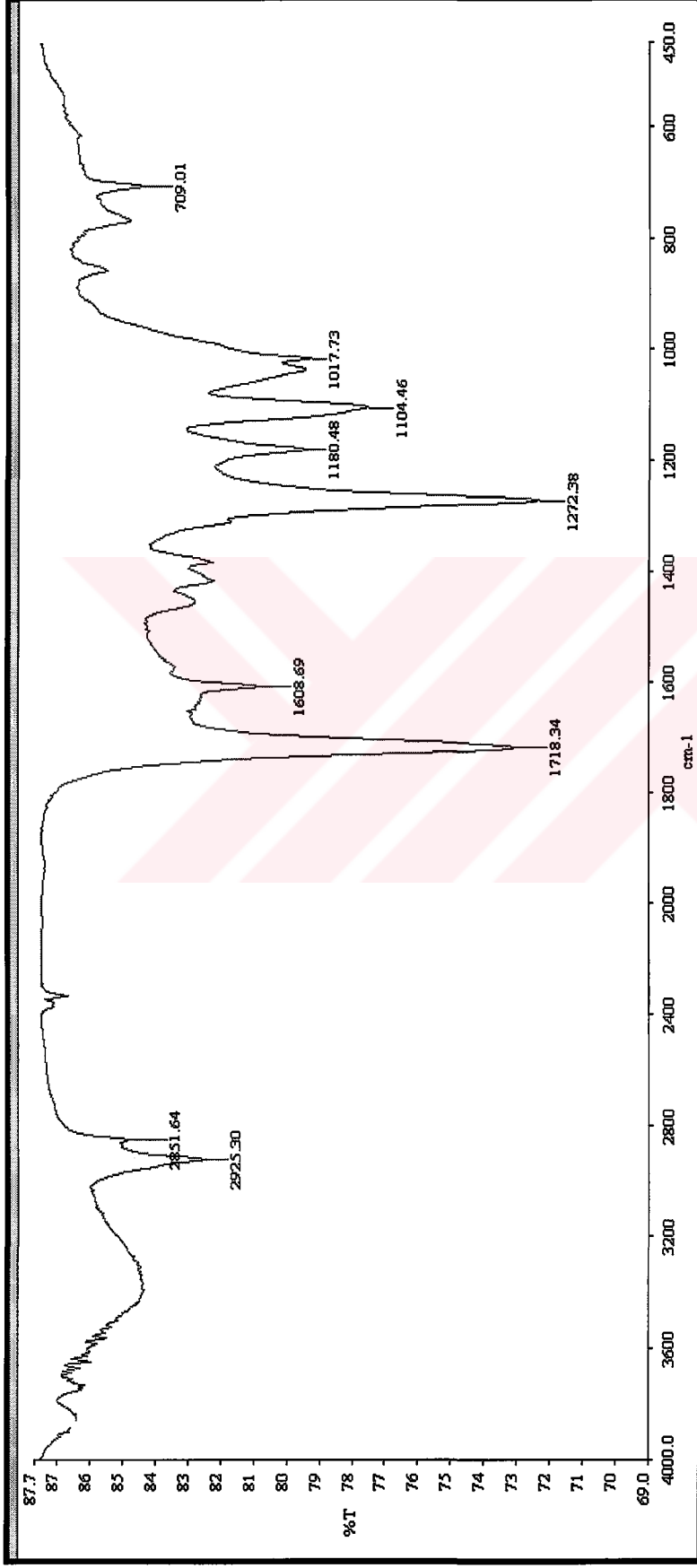

```

4-VBA (P5)
exp7 62pu)
SPECIAL
date May 20 2005 temp not used
vent CHX5 9811 not used
T11 ACQUIS 0.015
sw 31409.5 P990 0.065
rb 17000 11 FLA05 10.000
rd 51894 411A
rg 17000 11
rh 1.000 11
rt 16384 88
ct TRANSMITTER C13 1b not used
td 4815 1b not used
sfreq 125.559 7r DISPLAY
tcf 1855.2 3p -2848.2
pwr 12593.0 12593.0
pw 4.100 rfp 8674.6
deco 4.100 rfp 8674.6
d0 101.8
d1 101.8
d2 101.8
d3 101.8
d4 101.8
d5 101.8
d6 101.8
d7 101.8
d8 101.8
d9 101.8
d10 101.8
d11 101.8
d12 101.8
d13 101.8
d14 101.8
d15 101.8
d16 101.8
d17 101.8
d18 101.8
d19 101.8
d20 101.8
d21 101.8
d22 101.8
d23 101.8
d24 101.8
d25 101.8
d26 101.8
d27 101.8
d28 101.8
d29 101.8
d30 101.8
d31 101.8
d32 101.8
d33 101.8
d34 101.8
d35 101.8
d36 101.8
d37 101.8
d38 101.8
d39 101.8
d40 101.8
d41 101.8
d42 101.8
d43 101.8
d44 101.8
d45 101.8
d46 101.8
d47 101.8
d48 101.8
d49 101.8
d50 101.8
d51 101.8
d52 101.8
d53 101.8
d54 101.8
d55 101.8
d56 101.8
d57 101.8
d58 101.8
d59 101.8
d60 101.8
d61 101.8
d62 101.8
d63 101.8
d64 101.8
d65 101.8
d66 101.8
d67 101.8
d68 101.8
d69 101.8
d70 101.8
d71 101.8
d72 101.8
d73 101.8
d74 101.8
d75 101.8
d76 101.8
d77 101.8
d78 101.8
d79 101.8
d80 101.8
d81 101.8
d82 101.8
d83 101.8
d84 101.8
d85 101.8
d86 101.8
d87 101.8
d88 101.8
d89 101.8
d90 101.8
d91 101.8
d92 101.8
d93 101.8
d94 101.8
d95 101.8
d96 101.8
d97 101.8
d98 101.8
d99 101.8
d100 101.8

```



Şekil 5.8. {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiltiyo]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum (P5) ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 5.9. (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [4-vinil benzoiloksi)-etiliiyo]porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴ }magnezyum polimeri (P6) IR Spektrumu
(KBr tablet 4000-400cm⁻¹)

KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), Octakis(ferrocene)-substitued porphyrazines, *Transition Metal Chemistry*, 26, 689-694.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged porphyrazines. Synthesis and physical properties of tetraazaporphyrins, *Inorg. Chem.*, 38, 6143-6151.
- Bahr, G., Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzieren Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure.Freie Cyan Dithioameisensoure", *Chem. Ber.*, 10:8-26.
- Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: , X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]-[(nortphalocyanine)dithiolato]palladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 2639-2640.
- Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert, J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), "*Solitaire*-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphthalocyanines-2,3-dithiolato Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 10479-10486.
- Billmeyer, F.W., (1984), "Textbook of Polymer Science", 3. Ed., John Wiley and Sons, NewYork.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709-2714.
- Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring Interactions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of 'free-base' and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", *J. Mater. Chem.*, 10: 297-304.
- Berezin, B. D., (1981), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Interscience, New York.
- Ceresa, R. J., (1973), "Block and Copolymerization", Vol. 2, John Wiley and Sons, New York.
- Constable, E. C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Horword Limited, England.
- Davidson, A., Holm, R.H., (1967), "Metal Complex Derived From cis 1,2-ethylenedithiolate and bis(triflouromethyl-1,2-dithiete)", *Inorg. Synthesis*, 10: 8-26.
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.
- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. and Stumpe, J., (1996), "Synthesis and photochemical of octacinnamoly-substituted tetraazaporphyrins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1801-181
- Fischer, H. ve Endermann, F., (1937), "Synthese Tetra-imido-atio-porphyrins", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 531: 245-250.

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

Fuchter, M.J., Vesper, B.J., Murphy, K.A., Collins, H.A., Philips, D., Barret, G.M., Hoffmann, B.M., (2005), "ROM Polymerization-Capture-Release Strategy for the Chromotography-Free Synthesis of Novel Unsymmetrical Porphyrazines", *J. Org. Chem.* 70, 2793-2802

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.

Guo, L., Ellis, D. E., Hoffman, B. M. ve Ishikawa, Y., (1996), "Ligand Substitution Effect Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines", *Inorg. Chem.*, 35: 5304-5312.

Gürek, G.A., (1996), "Tetratiya-Makrohalkaları içeren Yeni Tip Ftalosiyanimler", Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hasanov, B., (1997), "Çözünür Yeni Kobalt ve Demir Porfirazin Türevlerinin Sentezi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

Kalkan, A., (2003), "Hidroksietiltiyo grupları içeren asimetric porfirazinlerin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek İsans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kasuga, K. and Tsutsui, M., (1980), "Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines", *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1), 67-95.

Khelevina, O.G., Stuzhin, P.A., Migalova, I.S., Shukto O.V.; (2001) Kinetic Stability of Indium(III) Complexes with Azaporphyrins in Aqueous Sulfuric Acid "", *Rus. J. General Chem.*, 71(10) 1647-1652.

Khelevina, O.G., Romyantseva, S.V., Chizhova, N.M., Stuzhin, P.A., Migalova, I.S., (2003) "Acid-base Properties of octaaryl tetraazaporphyrins", *Rus. J. General Chem.*, 73(3) 478-481.

Khelevina, O.G., Ferro, V.R., Islyaiyin, M.K., Vasselkova, E.A., Stryapan, M.G., de la Vega, J.M.G. (2004), "Acid-base behaviour of triazoleporphyrazines in proton-donating media", *J. Phys. Org. Chem.*, 18: 329-335.

Koca, A., (2001), Porfirazinlerin Elektrokimyası, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of phthalocyanine: Syntheses and properties, *Coord. Chem. Rev.*, 156, 163-182.

- Lever, A. B. P., (1965), "Adv. Inorganic and Radiochem.", 7, 27.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), Phthalociyanines Properties and Application, 1, VCH, Weinheim, 1-54 and 133-289.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993), Phthalociyanines Properties and Application, 2, VCH, Weinheim.
- Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", J. Chem. Soc., 1016-1031.
- Linstead, R. P., Weiss, F. T., (1950), "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further investigations on tetrabenzoporphine and allied substance", J. Chem. Soc., 2975-2981
- Marks, H. F., Gaylord, N. G., Bilakes, N. M., (1969), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons, New York.
- McCleverty, J. A. and Meyer, T. J., (2004), Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam. (43-46)43
- McKeown, N. B., (1998), Phthalociyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press.
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brian M. Hoffman), (2000), "Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrazine", Doktora Tezi, Northwestern University, Evanston ve Chicago.
- Michel, S. L. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), "Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrazines", Inorg. Chem., 42: 814-820
- Montalban, A.G., Steinke, J.H.G., Anderson, M.E., Barret, A.G.M., Hoffman, B.M., (1999), "Syntesis and Ring Opening Metathetic Polymerization of Porphyrazine Benzonorbodiene Derivates", Tetrahedron Letters, 40, 8151-8155.
- Montalban, A. G., Sakellariou, E. G., Riquet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-append Porphyrazines: Synthesis and Conversion Into Solitaire Ru(II) Complexes", Inorganica Chimica Acta, 317: 143-148.
- Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. and Bonosi, F., (1996), Synthesis, structure, magnetic, spectroscopic and electrochemical behaviour of chloro-iron (III) and manganese (III) coplexex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2799-2807.
- Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L., Bencini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethylsulfanyl)porphyrazinato)Cobalt (II). Metal-Ligand

Bonds in Co(OESPz) and in Related Cobalt (II) Tetrapyrroles: Insights from a Density Functional Study”, *Inorg. Chem.*, 38: 1422-1431.

Ricciardi, G., Belviso, S. and Lelj, F., (2000), “The Mn(OESPz)(OESPz²⁻2, 3, 5, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis(ethylsulfonyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrinato Dianion) Complex in Situ Regenerative Defluorinating Agent”, *Inorg. Chem.*, 39 1618-1620.

Rodriguez, M.S., Stuzhin, P.A., (2004), “The Chemistry of Porphyrines : an overview”, *J. Porhp. Phth.*, 8, 1129-1165.

Öztürk, R. ve Gül, A., (2004), Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Letters*, 45, 947-949.

Saçak, M., (2002), “Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi, Ankara

Sağlam, Ö. ve Gül, A., (2001), Porphyrines with appending eight crown ethers, *Polyhedron*, 20, 269-275.

Sakellariou, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Rumbles, G., Philips, D., Oster, R. B., Shuling, K., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2002), “Peripherally Metalated Secoporphyrines: A New Generation of Photoactive Pigments”, *Inorg. Chem.*, 41: 2182-2187.

Schramm, C. J. ve Hoffman, B. M., (1980), “Octakis(alkylthio)tetraazaporphyrins” *Inorg. Chem.*, 19: 383-385.

Sibert, J. W., Baumann, T. F., Williams, D. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), “*gemini*-Porphyrines: Their Synthesis and Characterization of Metal-Capped *cis*- and *trans*-Porphyrine Tetrathiolates”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118:10487-10493

Simmons, H.E., Blomstrom, D.C., Vest, R.D., (1962a), “Thiocyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaleonitrile”, *J. Am. Chem. Soc.*, 84:4756-4771.

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

Stuzhin, P. A., (1999), “Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Ampholites”, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 3 500-513.

Stuzhin, P. A., Ivanova, S.S., (2004), “Acid-Base Properties of Al(III), Ga(III) and In(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine ”, *Rus. J. Coord. Chem.*, 30, 765-773.

Stuzhin, P. A., Ivanova, S.S., Migalova, I.S., (2004), “Study of Acid-Base Interactions of Mono- and DiAzaporphyrin Indium Complexes with Acetic and Trifluoroacetic Acids by ¹H NMR and Electronic Spectroscopy”, *Rus. J. General Chem.*, 74, 1435-1445.

Wolf, W., Degener, E. and Petersen, S., (1960), Dicyano-dithia-cyclohexen, ein neues heterocyclisches dinitril zur herstellung von phthalocyaninen, *Angew. Chem.*, 24, 963-968.

Van Nostrum, F. C., Benneker, F. B. G., Brussaard, H., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L., Schoonman, J., Feiters, C. M. ve Nolte, R. J. M., (1996), "Dithiacrown Ether Substituted Porphyrazines: Synthesis, Single-Crystal Structure, and Control of Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions", *Inorg. Chem.*, 35: 959-969.

Velazquez, C. S., Broderick W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1990), "Metal-Encapsulated Porphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of a Tetratin-*star*-Ni(porphyrazine)₈ Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 7408-7410.

Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., ve Bekaroğlu, Ö., (2003), *Appl. Organometallic Chem.*, 10: 557-577.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	24.09.1979
Doğum Yeri	Kırklareli-Lüleburgaz
Lise	1993-1997 Kırklareli-Lüleburgaz Lüleburgaz Süper Lisesi
Üniversite	1997-2001 Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fak. Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı Kurumlar	1998-2001 Detis Eğitim Merkezi 2001-2002 Denklem Eğitim Merkezi 2002-2004 Enez Atatürk İlköğretim Okulu 2004- Pendik Esenyalı Turgut Reis İlköğretim Okulu