



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Farklı Farklı Gruplar İçin Yeni Tip Çöz. Puz. Sent. Kar. ve Komp. İnc.'i

Doktora Tezi

ALİ ERDOĞMUŞ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC) : R 361/519

Kayıt No : 3811

Geldiği Yer : Fen Bilimleri
Enstitüsü

Tarih : 04.01.2008

Fiyat : 6.35 YTL

Fatura No : —

Ayniyat No : 23

Ek : —

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTE
Demirbaş No:.....

255070 2039999 274 070

XII - 126

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN YENİ TİP ÇÖZÜNÜR
PORFİRAZİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Yük.Kimyager Ali ERDOĞMUŞ

519

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 30 Nisan 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)

Prof.Dr. Makbule BURKUT KOÇAK (İTÜ)

Prof.Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

Prof.Dr. Hikmet SAVCI (MÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1 Makrosiklik Bileşikler	5
2.2 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri	5
2.2.1 Makro Halkalı Eterlerin Spektroskopik Özellikleri	7
2.3 Crown Eter Sentez Yöntemleri	8
2.4 Makrohalkalı Eterlerin Katyon-Template Katkıları	9
2.5 Template Reaksiyonların Üstünlükleri	11
2.6 Template Reaksiyonların Dezavantajları	12
2.7 Katyonun Tipi ve Yüğü	12
2.7.1 Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar	12
2.7.2 Diğer Metal Katyonları	13
2.7.3 Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi	13
2.7.4 İyon Boşluğu Kavramı	14
2.8 Tetrapirrol Makrosikliklerin Genel Tanıtımı	16
2.9 Makrosiklik Halkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı	17
2.10 Porfirinler	19
2.10.1 Porfirin Biyosentezi	20
2.11 Ftalosiyanın	21
2.11.1 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri	22
2.11.2 Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri	23
2.11.3 Ftalosiyanınların Kullanım Alanları	25
2.12 Porfirazinler	26
2.12.1 Porfirazinlerin Mekanizması	28
2.13 Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri	29
2.13.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri	29
2.14 Porfirazinlerin Özel Sentez Yöntemleri	30
2.14.1 Yakın IR Yayan Porfirazin Türevlerinin Ayarlanabilir Çözünme İle Sentezi (Sangvenvb, 2000)	30

2.14.2	Bis(Dimetilamino) Porfirazinin Kompleksleri (Efstathia vb, 2000).....	31
2.14.3	Taç Eter Süstitüe Porfirazinler.....	32
2.14.4	Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	33
2.14.5	Porfirazinlerin Elektrokimyası.....	38
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	40
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	41
3.3	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	42
4.	DENEYSSEL BÖLÜM	43
4.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962).....	43
4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962).....	43
4.3	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan Sentezi (Pedersen, 1967)	44
4.4	Benzo[15-crown-5] Sentezi (Pedersen, 1967).....	44
4.5	4,5-Bis(brommetil)[benzo-15-crown-5] Sentezi (A1) (Luboch vd., 1990).....	45
4.6	[Benzo-15-crown-5]- (4,5-bismetiltiyo) maleonitril (1).....	45
4.7	1,2-Bis (bromometil) benzen A2 (Wittig vd., 1957)	46
4.8	Benzo-(1,2-bis-metiltiyo) maleonitril (2)	47
4.9	Bis(3-metilbutiltiyo) Maleonitril (L1)	47
4.10	[2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakis(3-metil-bütültio) N ²¹ , N ²² , N ²³ , N ²⁴] Magnezyum Porfirazin (MgPz1)	48
4.11	[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-metilbütültio) H ²¹ ,H ²³ porfirazin N ²¹ ,N ²² ,N ²³ ,N ²⁴].49	
4.12	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütültiyo) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]çinko (II) ZnPz1	50
4.13	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütültiyo) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]Nikel (II) NiPz1.....	51
4.14	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütantiyo) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]cobalt (II) CoPz1	52
4.15	Bis(3-fenilpropiltio) Maleonitril (L2).....	53
4.16	[2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakis(3-fenilpropiltio) N ²¹ , N ²² , N ²³ , N ²⁴]magnezyum porfirazin (MgPz2)	54
4.17	[2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-fenilpropiltio) H ²¹ ,H ²³ porfirazin N ²¹ , N ²² , N ²³ , N ²⁴]	55
4.18	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo) porfirazinatoN ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]çinko (II) ZnPz2	56
4.19	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo) porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]nikel (II) NiPz2	57
4.20	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] Cobalt (II) CoPz2.....	58
4.21	Elektrokimyasal Ölçümler	59
5.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	60
6.	KAYNAKLAR.....	119
	ÖZGEÇMİŞ.....	126

SİMGE LİSTESİ

I_a	Anodik akım
I_c	Katodik akım
E	Elektrod potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pil potansiyeli
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme
V	Volt
v	Tarama hızı

DCM Dik tarama yöntemi

DMP Damsel Potansiyel

DMSO Dimetilsülfoksit

DNA Deoksiribonükleik asit

DKA Doymuş Karbonat elektrod

DPV Diferansiyel pulse voltmetri

EC Redoks iktisadlı ikişer elektronlu kimyasal reaksiyon

EN Eritme Noktası

ESR Elektron spin rezonans

Fe Ferrozen

Fe²⁺ Demir (ikinci değerlik)

FT-IR Fourier Transform infrared

H₂O Su

H₂SO₄ Sülfürik asit

H₂Pv Mangan porfiraz

H₂Pv Metalik Pterosiyanin

HCl Hidroklorik asit

HOMO En yüksek enerjili dolu moleküler orbital

IR Infra-red (Kızıl Ötesi)

LUMO En düşük enerjili boş moleküler orbital

M Metal atomu

M₂Pv Metalik Pterosiyanin

NiPv Nikel porfiraz

MgPv Magnezyum porfiraz

NiPv Nikel porfiraz

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPz	Bakır porfirazin
CF ₃ COOH	Trifloroasetikasit
CPS	Çift potansiyelli basamak kalorimetri
CV	Siklik voltametre
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleikasit
DKA	Doymuş Kalomel elektrod
DPV	Diferansiyel puls voltrametri
EC	Redoks işlemini takip eden kimyasal reaksiyon
E.N.	Erime Noktası
ESR	Elektron spin rezonans
Fc	Ferrocen
FePc	Demir ftalosiyenin
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ Pz	Metalsiz porfiraz
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Metal atomu
MPc	Metalli ftalosiyenin
MPz	Metalli porfirazin
MgPz	Magnezyum porfirazin
NiPz	Nikel porfirazin

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans	1
NLO	Nonlineer optik	2
Pc	Ftalosiyenin	3
PDT	Fotodinamik terapi	4
TBAP	Tetra bütil amonyum perklorat	5
THF	Tetrahidrofuran	6
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)	7
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)	8
SCE	Standart kalomel elektrod	9
ZnPz	Çinko porfirazin	10

Şekil 2.6	Ftalosiyen ve ftalosiyenin emilim yolları	24
Şekil 2.7	Metabül ve metabül (M ₂ Pz) porfirazın	27
Şekil 2.8	Porfirazininle d ₁ Pz yamağı olan mekanizması	28
Şekil 2.9	Porfirazinin genel yapıları	29
Şekil 2.10	Porfirazinin N-kovalentli yan grupları	32
Şekil 2.11	Oktokloro- <i>o</i> -eter porfirazinin türevleri	33
Şekil 2.12	Porfirazinin fotosensitizer (ışık duyarlı)	35
Şekil 2.13	Sülfonlu türevli 7-tetrasülfoporfirazin	35
Şekil 2.14	Fotokimya prosesi	36
Şekil 2.15	Porfirazinin yapılı ve Az ışıkta ilk tabaka halinde yenilenmesi	37
Şekil 2.16	Fotodiyaza katkılı ve ışık Nörotojik olarak kullanılır d ₁ Pz ve yukarıda tanımlı bileşenler görünümü	37
Şekil 5.42	$5 \cdot 10^{-5}$ M H ₂ Pz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği	71
Şekil 5.43	$5 \cdot 10^{-5}$ M NPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği	72
Şekil 5.44	$5 \cdot 10^{-5}$ M CaPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği	74
Şekil 5.1.1	Bileşiğin IR Spektrumu	75
Şekil 5.2.1	Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu	76
Şekil 5.3.1	Bileşiğin MS Spektrumu	77
Şekil 5.4.2	Bileşiğin IR Spektrumu	78
Şekil 5.5.2	Bileşiğin GC-MS Spektrumu	79
Şekil 5.6.1.1	Bileşiğin IR Spektrumu	80

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil (1,1) a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanın	3
Şekil 2.1 18-crown-6 K ⁺ modelinde boşluğun doldurulması	14
Şekil 2.2. 18-crown-6 kompleksinin alkali ve toprak alkali katyonlarıyla su içindeki dayanıklılık sabitlerinin misafir-ev sahibi arasındaki boşluğu doldurma derecelerinin değişimi.	15
Şekil 2.3 18- crown-6 ve CsNCS 2:2 kompleks yapısı	15
Şekil 2.4 Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın	16
Şekil 2.5.Porfirin Sentezi.....	21
Şekil 2.6 Ftalosiyanınlarının sentez yöntemleri	24
Şekil 2.7 Metalsiz ve metalli (MPz) porfirazin	27
Şekil 2.8 Porfirazinlerde siklik yapının olası mekanizması	28
Şekil 2.9 Porfirazinlerin genel görüntüsü.....	29
Şekil 2.10 Porfirazinlerin N-fonksiyonelli yan grupları.....	32
Şekil 2.11 Oktakis(krown-eter)süstitüe porfirazin türevleri.....	33
Şekil 2.12 Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)	35
Şekil 2.13 Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin.....	35
Şekil 2.14 Fotokromik proses.....	36
Şekil 2.15 Porfirazin yapılar ve Au yüzeye tek tabaka halinde yönleneşmesi	37
Şekil 2.16 Tümörlerin tedavisi için biomedikal olarak kullanılan GdPz ve yukarıda tümörlü hücreler görölmekte.	37
Şekil 5.42 5.10 ⁻⁴ M H ₂ Pz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiğı	71
Şekil 5.43 5.10 ⁻⁴ NiPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiğı	72
Şekil 5.44 5.10 ⁻⁴ M CoPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiğı	74
Şekil 5.1 1 Bileşiminin IR Spektrumu.....	75
Şekil 5.2 1 Bileşiminin ¹ H NMR Spektrumu	76
Şekil 5.3 1 Bileşiminin MS Spektrumu	77
Şekil 5.4 2 Bileşiminin IR Spektrumu.....	78
Şekil 5.5 2 Bileşiminin GC-MS Spektrumu	79
Şekil 5.6 L1 Bileşiminin IR Spektrumu	80

Şekil 5.7 L1 Bileşiğinin GC/MS Spektrumu.....	81
Şekil 5.8 L1 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	82
Şekil 5.9 MgPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	83
Şekil 5.10 MgPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu	84
Şekil 5.11 MgPz1 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	85
Şekil 5.12 H2Pz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	86
Şekil 5.13 H2Pz1 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	87
Şekil 5.14 H2Pz1 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	88
Şekil 5.15 CoPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	89
Şekil 5.16 CoPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	90
Şekil 5.17 NiPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	91
Şekil 5.18 NiPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	92
Şekil 5.19 NiPz1 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	93
Şekil 5.20 ZnPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	94
Şekil 5.21 ZnPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	95
Şekil 5.22 ZnPz1 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV Spektrumu.....	96
Şekil 5.23 ZnPz1 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV Spektrumu	97
Şekil 5.24 ZnPz1 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	98
Şekil 5.25 L2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	99
Şekil 5.26 L2 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu	100
Şekil 5.27 L2 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	101
Şekil 5.28 MgPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	102
Şekil 5.29 MgPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	103
Şekil 5.30 MgPz2 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	104
Şekil 5.31 H2Pz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	105
Şekil 5.32 H2Pz2 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	106
Şekil 5.33 H2Pz2 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	107
Şekil 5.34 CoPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	108
Şekil 5.35 CoPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	109
Şekil 5.36 NiPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	110
Şekil 5.37 NiPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	111
Şekil 5.38 NiPz2 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	112
Şekil 5.39 ZnPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu	113

Şekil 5.40 ZnPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu.....	114
Şekil 5.41 ZnPz2 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	115
Şekil 5.45 5.10 ⁻⁴ M H₂Pz2 nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği.....	116
Şekil 5.46 5.10 ⁻⁴ M NiPz2 nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği.....	117
Şekil 5.47 5.10 ⁻⁴ M CoPz2 nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği.....	118

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Bazı halkalı eter iyon komplekslerinin termodinamik entalpi değerleri	10
Tablo 2.2 Lignad boşluğu ve alkali iyon çapları	14
Tablo 5.1 Sentezlenen bileşiklerin CV verileri.....	70

Çalışmalarım boyunca her türlü yardımlarını esirge-meyen İstanbul Teknik Üniversitesi'nden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ahmet Gül ve Sn. Prof. Dr. Makbule Burçak Koçak

Çalışmalarımın CV bilgilerimi alan ve güler yüzüyle yardımlarını her daim gösteren Sn. Yrd. Doç. Dr. Atila KÜÇÜK ya, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde katkıda bulunan Sn. Doç. Dr. Belge B. İnan, aynı yıllarda birlikte çalıştığım arkadaşım Yrd. Doç. Dr. İbrahim Duden ve Amasya'daki Katsayın Azadım, Dahindeki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Yeni hayatım boyunca olacağı gibi, bu zor süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemiyeceğim sevgili aileme;

Ve son olarak, hayatı birlikte yaşadığım üzere ilk adımıma eşlik eden sevgili nişanlım Nuray Cavuş'a

Bonuz saygı ve teşekkürler sunarım.

Mayıs 2007

Arg. Gec. Ali ERDOĞMUS

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde doktora ve çalışma hayatına başladığım andan itibaren bana her konuda yardımını esirgemeyen ve değerli önerileri ile yol gösteren tez danışmanım değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya;

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversite'sinden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ahmet Gül ve Sn Prof. Dr. Makbule Burkut Koçak

Çalışmalarımın CV ölçümlerini alan ve güler yüzüyle yardımlarını her daim gösteren Sn.Yrd. Doç. Dr. Atıf KOCA ya, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde katkıda bulunan Sn. Doç.Dr. Belkız B. Eran, uzun yıllardır birlikte çalıştığımız arkadaşım Yrd. Doç. Dr. İbrahim Erden ve Anorganik Kimya Anabilim Dalındaki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu zor süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme;

Ve son olarak, hayatı birlikte paylaşmak üzere ilk adımımızı attığımız sevgili nişanlım Nuray Çavuş' a

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2007

Arş. Gör. Ali ERDOĞMUŞ

ÖZET

Hızla ilerleyen ve büyük önem gösteren kimya sektörünün hem uygulamalı hem de temel bilim üzerinde önemle durulan konularından biriside tetra pirol türevi makrosiklik bileşikler olan porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinlerdir. Porfirazinler sahip oldukları periferel konumdaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre; optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptirler. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu gibi özellikleri sebebiyle optik veri toplanması, elektrografi, gaz sensörleri, sıvı kristal, boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır, kimyacılar ve spektroskopistler için çalışma konusu olmuştur. Bu özelliklerinin yanında porfirazinler, sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylık nedeniyle ftalosiyeninlere ve porfirinlere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Biz bu çalışmada başlangıç maddesi olan ditiyomaleonitril disodyum tuzunu, NaCN ve karbondisülsürden iki basamakta sentezledik. Daha sonra sentezlenen maleonitril tuzu sırasıyla, 4,5-Bis(bromomethyl)[Benzo-15-Crown-5], 1,2-Bis(bromometil)benzen, 3-phenilpropil-bromür ve 1-brom-3-metilbütan ile muamele edilerek, alkilendirme tepkimeleriyle dört farklı ligant sentezlendi. Elde edilen ligantlar magnezyum alkolat ile siklotetramerizasyonu sonucu magnezyum porfirazinleri (MgPz) sentezlendi. Burada 1 ve 2 ligandları porfirazin vermedi. MgPz lerin metalsiz türevlerine dönüşmeleri için CF₃COOH ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve diğer metal türevlerinin sentezlenmesinde H₂Pz başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Daha sonra farklı metal tuzlarıyla Zn(II), Ni(II) ve Co(II) asetatin etanol-kloroform karışımında geri soğutucu altında karıştırılarak kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, UV, Elementel Analiz, ¹H NMR, GC-MS, MS ve TLC yöntemleri ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Sentezlenen MgPz1, H₂Pz1 ve metal komplekslerinin sıvı kristal özelliği polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan ligandlar ve komplekslerinin sıvı kristal özelliğinin bulunmadığı gözlenmiştir.

Metalin ve halka süstitüentlerinin porfirazin türevleri üzerindeki etkisini incelemek için Dönüşümlü Voltametri yöntemi kullanılmıştır. Cobalt ürevleri hariç bu çalışmada incelenen her kompleks ayrıca halka merkezli indirgenmelerden kaynaklanan iki tersinir ve bir tersinir olmayan işlemler içermektedir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazinler, çinko, nikel, kobal, dönüşümlü voltametri

ABSTRACT

One of the recent important subjects in the rapidly growing applied and basic science in chemistry sector is the macrocyclic compounds as porphyrins, tetraazaporphyrins, phthalocyanines and porphyrazines which are the derivatives of the tetrapyrrolic. According to functional groups at the peripheral position of porphyrazines, have a potential to show new optical, magnetic and electronic properties. In addition, these compounds display high symmetry, electron delocalization, and planarity so that they are used optical data storage, electrography, gas sensors, liquid crystals, one dimensional metals, dyes and pigments

In the present work, we have prepared dithiomaleonitrile starting NaCN and carbondisulfure. Then we synthesized four different ligand starting with 4,5-Bis(bromomethyl)[Benzo-15-Crown-5], 1,2-Bis(bromomethyl)benzen, 1-bromo-3-methylbutane and 3-phenylprophylbromide respectively. The alkylated dithiomaleonitriles namely Bis(bromomethyl)[benzo-15-crown-5], 1,2-bis(bromomethyl)-methylthio)maleonitrile, bis(3-methylbutanethio) maleonitrile and bis(phenylbutylthio)maleonitril were used to obtain MgPz derivatives. MgPzs have been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and n-butanol with bis(methylthio)maleonitrile and bis(phenylbutylthio) maleonitril. Due to some spesific reasons 1 and 2 did not yield porphyrazine. The metal free porphyrazine derivative was obtained by its treatment with trifluoroacetic acid and further reaction of this product with cobalt(II) acetate, nickel(II) acetate and zinc(II) acetate led to the metal porphyrazine (MPz, M=Co,Ni and Zn). These new compounds have been investigated and characterized by UV, FT-IR, GC-MS, MS, ^1H NMR and elementel analysis methods.

Liquid crystal properties of MgPz1, H₂Pz1 and metal komplexes were investigated by polarizing microscope and DSC technical. But, in the light of the results obtained, it was determined that the compound did not show Liquid crystal properties.

To further prope the effect of the metal center and ring substituents on the electrochemical behaviours of porphyrazine derivatives, their electrochemistry was investigated by using cyclic voltametry. Each complex expect Co derivatives, investigated in this study also shows two reversible and a irreversible process that can be attributed to the ring-centred reduction

Key Words: Porphyrazines, zinc, nickel, cobalt, cyclic voltammety

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen konularından biriside koordinasyon kimyasıdır. Bu konu ile ilgili ilk çalışmalar, 1895 yılında A. Werner tarafından başlanmış ve bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir. Yapılan bu çalışmalar hem anorganik kimyayı hem de organik kimyayı yakından ilgilendiriyordu. Bu iki bilim dalı arasındaki sınırı da ortadan kaldıran çalışmalar bu şekilde başlamış ve büyük adımlar atmıştır. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkili ile oluşur. Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak değişik iyonik ve kovalent karakterlere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya çelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

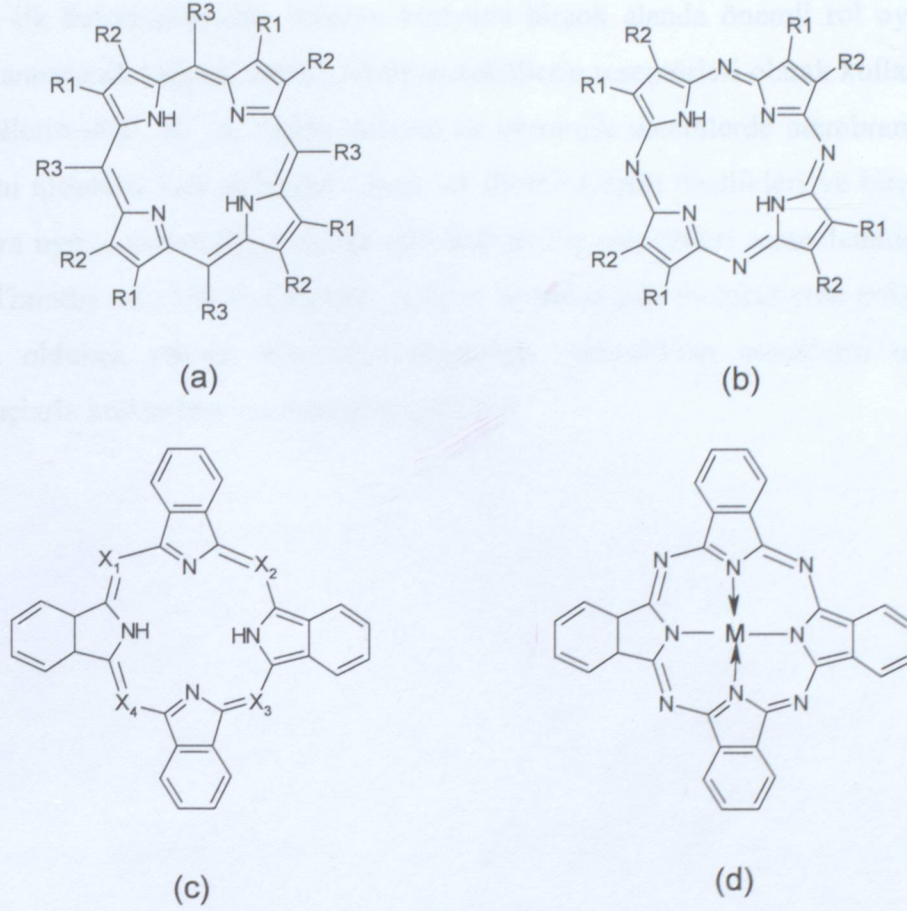
Koordinasyon bileşikleri, bilimsel öneminin ve uygulamalarının yanında büyük bir endüstriyel önemde arz etmektedir. Örnek olarak, ilaç sanayinde, metal ekstarksiyonunda, suların sertliğinin giderilmesinde, elektrik ve elektronik sanayinde, stabilizatör maddelerin sentezinde yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Zeng vd., 2002; Liu vd., 2004). Biyolojik sistemlerde de koordinasyon bileşiklerinin önemi ayrı bir yer tutar. En yaygın olarak bulunan biyolojik metaloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz, demir-porfirin bileşikleridirler; bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir

Heterohalkalı ligand ve türevleri, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında benzimidazoller, biyolojik aktivitelerinin çeşitliliği nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Benzimidazoller pek çok yönden imidazollere benzer. İlk kez sentez edilen edilen benzimidazolün 5,6-dimetil türevinin B₁₂ vitamini içinde bulunduğu anlaşıldıktan sonra bu sınıf bileşiklere olan ilgi oldukça artmıştır (Townsend vd., 1969).

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

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapirel türevleri pratik ve teorik olarak yoğun olarak incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 16 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört pirol birimin birbirine metin (-CH=) köpüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir (Şekil 1.1.a). Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin (Şekil 1.1.b), dört tane benzo yapısının pirol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin (Şekil 1.1.c) ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyenin (Şekil 1.1 .d) denir.

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



Şekil (1,1) a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanın

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

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

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

Taç eterler, ilk bulunuşlarından itibaren kimyada birçok alanda önemli rol oynamaktadır. Organik ve anorganik katyon, anyon, nötr moleküllerin reseptörleri olarak kullanılmaktadır. Alkali metallerin (Na^+ , K^+) iç oyuğa girmesi ile biyolojik sistemlerde membranlar boyunca iyon taşınımı mümkün hale gelmiştir (Junk vd.,2002). Çeşitli özellikleri ve birçok alandaki uygulamalara uygun moleküller bulmak için değişik taç eter türleri sentezlenmiştir (Luboch vd., 1991; Timothy vd., 1982). Kriptant, podant, kronand gibi moleküllerde polietilen glikol halkalarının oldukça yüksek kompleks oluşturma yatkınlıkları metallerin tanınmasında analitik amaçlarla kullanılmasını mümkün kılmıştır.

Era az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu olan halkalı bileşikler, makrosiklik bileşikler denir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O,N,S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Bununla birlikte 1,4-diyon ve siklopentadien halkalı yapıları olmalarına rağmen makrosiklik bileşikler değildir. Makrosiklik bileşikler için koordinasyon bileşikleri bu yazının başında her bileşik üzerinde tartışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlıydı. Fakat, bu konuda yapılan araştırmaların sonucunda, çok sayıda yeni makrosiklik bileşikler sentezlenmiş ve yeni özelliklerine makrosiklik bileşiklerdir.

2.2 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri

Pedersen' den önce Pedringhaus 1967 yılında propilen oksidin sürtük reaksiyonunun (buzluk tuzlu suya zincirli polimer gibi) çözülmesiyle ilgili kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışarak, bir Na^+ ve K^+ da çok az parçalarını bulmuş. Ayrıca, polivinil ve Etoksipolimerlerin yeni özellikleri yaparak, bu konuda önemli çalışmalar yapmıştır.

Pedersen' den önce yapılan çalışmaları kapsamında alkali ve toprak alkali metallerle ilgili bileşiklerin yapıları, kompleksler yapıları, kimyasal özellikleri, 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxabenzocikloheksan, 2,11-dibenzo-alkali ve toprak alkali metal iyonları ile katılaşma kompleksleri yapıları, bulunması ve diğer özellikleri araştırılması ve bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır.

Pedersen' den önce yapılan çalışmaları kapsamında alkali ve toprak alkali metallerle ilgili

2. GENEL BİLGİ

2.1 Makrosiklik Bileşikler

Günümüzde doğal makrosiklikler kadar sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Bunlar arasında spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve makrosiklik kompleks oluşumunun termodinamik yönleriyle ilgili araştırmalar dikkat çekicidir. Koordinasyon bileşiklerine verilen önem, pek çok alanda kullanılmış olmasındandır. Koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Zeng vd., 2002; Liu vd., 2004). Heterohalkalı ligand ve türevleri, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

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 gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Etilen oksit, 1,4-ditiyan ve siklo tetradekan halkalı yapılar olmalarına rağmen makrosiklik bileşikler değildir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlıydı. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftolasiyanin pigmentleri ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir.

2.2 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri

Pedersen' den önce Luttringhaus 1967 yılında propilen oksidin sitrik tetramerlerinin (birkaç tane açık zincirli polieter gibi) çözeltilerde stabil olmayan kompleks vermek üzere Na^+ ve K^+ da çok az çözdüğünü buldular. Lityum, potasyum ve kalsiyumunda mavi çözeltiler vererek bozunduğunu belirttiler.

Pedersen' den önce yapılan çalışmaların hiçbirinde alkali ve toprak alkali metallere ilgili bileşiklerin kararlı kompleksler yaptığı belirtilmemiştir. 2,3;11,12;-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan-2,11-dienin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile kararlı kompleksler yaptığıının bulunması bu tür bileşiklerin araştırılması için bir yol açmıştır.

Pedersen tarafından aromatik visinal diollerden türeyen ve dokuz ile altmış arasında atom

içeren, halkada üç ile yirmi oksijen atomu bulunan otuz üç tane siklik- polieter sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin on beş tanesi katalitik olarak hidrojenlenerek doymuş siklik polieterlere dönüştürülmüştür. Bunların bir çoğu Li, Na, NH₄, K, Rb, Cs, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ba, Cd, Hg(II), La(III), Tl(I) Ce(III) ve Pb(II) tuzlarıyla çok sabit kompleksler vermiştir. (Pedersen, 1967)

Ayrıca Luttringhaus ve Ziegler resorsinolden, Adams ve Whitehill hidrokarbondan türeyen siklik polieterler sentezlemiştir. (Pedersen, 1967) Bu bileşiklerin IUPAC'a göre adlandırılması çok uzun olduğu için daha çok, Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Sentezlenen ilk polieter dibenzo-18-crown-6 diye adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de "Crown" bileşikleri denilmiştir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmiştir. (Patai, 1980)

Buna göre isimlendirme şu sırayı izler.

- Hidrokarbon halkalarının sayısı ve çeşidi
- Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
- Sınıf adı (crown)
- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

Hidrokarbon halkasının ve oksijen atomlarının yerleşmesi genellikle mümkün olduğu kadar simetriktir, aksi halde ise "asym" kelimesi kullanılır. Aromatik yan halkalı makro halkalı eterler renksiz kristal yapılu bileşiklerdir. Halkalı eterde benzo grubunun sayısı arttıkça erime noktası da yükselir. Birden fazla benzo grubu içerenler oda sıcaklığında suda çözünürlüğü yok denilecek kadar az, alkolde ise biraz daha fazladır. Metilen klorür ve kloroformda çok çözünürler. Doymamış polihalkalı eterler renksiz, viskoz sıvı veya düşük erime noktalı katılardır. Bunlar suda aromatik olanlara göre çok çözünür. Petrol eterinde çözünürlükleri iyidir.

Doymamış olanların 200 nm'nin üzerinde maksimum absorpsiyonları vardır. Bu değer katekol ve eterlerinin karakteristik maksimum absorpsiyon değeridir. Doymuş makrohalkalı eterlerde yaklaşık 1100cm⁻¹ de eterler için olan karakteristik IR bandı görülür. Aromatik olanlar için ise bu band 1230 cm⁻¹ de görülür.

Makrohalkalı eterler termal kararlılık gösterir. Örneğin dibenzo-18-crown-6 380 °C'de destillenebilir. Fakat yüksek sıcaklıklarda havada ki oksijenden korunması gerekir. Aromatik

crown bileşikler anisol gibi halojenlenebilir, nitrolanabilir veya formaldehit ile kondensasyon ürünü olan polieter halkaları içeren reçineler elde edilebilir.

Komplekslerin kesin erime noktalarının olmaları, kristal yapıda bulunmaları, direkt metotla hazırlanmaları karakteristiktir. Florür, nitrat ve karbonat gibi yüksek örgü enerjisine sahip tuzlar, her ne kadar kararlı kristal yapıda kompleksler oluştursalar da bu kompleks kristallerinin, komplekslerden ayrılıp saflaştırılması güç olmaktadır.

Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonu arasındaki elektrostatik iyon - dipol çekimi sonucu oluşur. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiyometrisi halka boşluğu, metal, metal iyonunun bağlı büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer metalin iyonik çapı halkaya tam uyacak büyüklükteyse kararlı 1:1 stokiyometrisine sahip kompleks meydana gelir. Halka boşluğu metale göre çok büyük ise bunun sonucunda tamamlanmamış bir kompleksleşme olur ve 2:1 veya 3:2 (M:L) kararlı kompleksi oluşur. Benzer şekilde metal iyonu halka boşluğundan büyükse bunun sonucunda 1:2 veya 2:3 (M:L) kompleksi oluşur.

2.2.1 Makro Halkalı Eterlerin Spektroskopik Özellikleri

Genel olarak makro halkalı eterler yüksek sıcaklıklarda kararlı olup yeni kararlı kompleksler oluşturmaları nedeni ile spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ayrı bir konu olarak ortaya çıkmıştır. Ancak, yapısal olarak kromofor gruplar içeren makro halkalar, bu özellikleri nedeni ile katyon bağlama mekanizmasında yol gösterebilmektedirler. (Blasius vb, 1981, Christianssen vb, 1970) Aromatik makro halkalı eterlerde kromofor etkisi 2p orbitallerindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sonucu 275 nm dolayında gözlenir. Aromatik yapıya hetero atomlar üzerinden giren ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine neden olur ve UV-VIS absorpsiyonları daha uzun dalga boylarında da gözlenebilir. Dolayısıyla aromatik yan grupların yapıya kazandırdığı bu özellik, katyonlar tarafından etki altında tutulabilir ise fonksiyonel olarak duyarlı iyon bağlayıcı etkinin incelenmesi sağlanabilir. Örneğin herhangi bir çözücüde denge sabitleri değişik sıcaklıklarda termodinamik olarak incelenebilir. Diazo grupları içeren makro halkalı eter türevleri ve bunların katyon kompleksleri bu konuda ortaya çıkan en ilginç sonuçları içerir. [Lindoy, 1989]

2.3 Crown Eter Sentez Yöntemleri

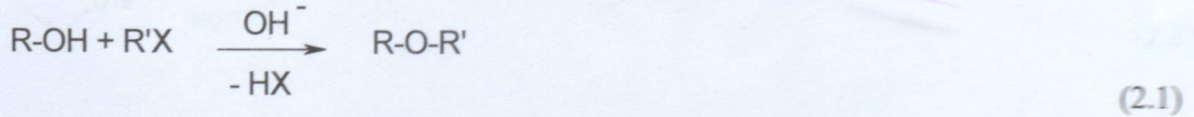
Genellikle seyreltik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonları ile, yeni crown polieterleri elde etmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. (Yoshihisa Inoue George and Gokel) Crown eterler meydana gelirken karbon atomları, halkalar üzerinde ard arda gelen eter oksijenlerine bağlanır. Yapısal özellik, kısmen bu tür halkaların sentezleri için uygundur. Örneğin, dihidroksi benzen veya polietilenglikol ve türevlerinin hazır olarak sentezlerde kullanılması mümkündür.

Sentez sonucu elde edilen halkalı ürünler, oksijenler arasında uzun veya kısa metilen köprüleri ile birleşen yapılara göre çok daha kararlı iyon - metal kompleksleri oluşturmaya yatkındırlar. Örneğin, bunlardan beş oksijenli olan, 15-crown-5, daha az oksijen sayılı türevlere göre iyon bağlamaya çok daha eğilimlidir. 18-crown-6 ise, genelde en etkin durumdadır.

Özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için reaksiyon ortamında, çapı halkanın büyüklüğüne eşit olan ve "template" etki yapabilen bir metal iyonu bulundurulmalıdır.

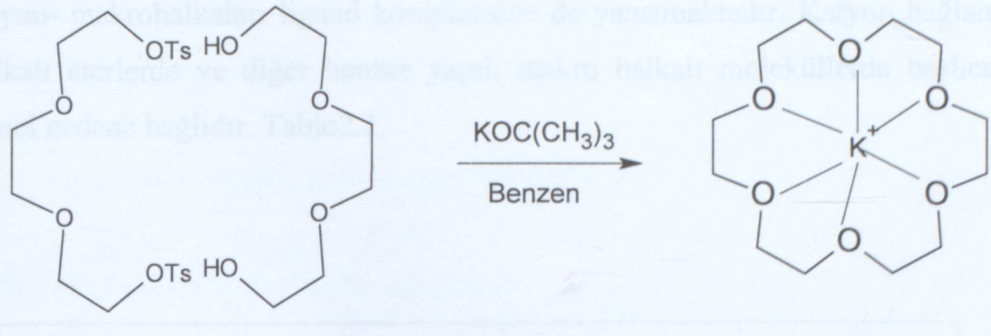
Genel olarak, incelenen halka oluşumu reaksiyonları oldukça yavaş olmasına rağmen bir halojenin, tosilat ile alfoksit veya fenositin nükleofilik olarak yer değiştirmesini kapsar.

Williamson eter sentezi: (2.1)



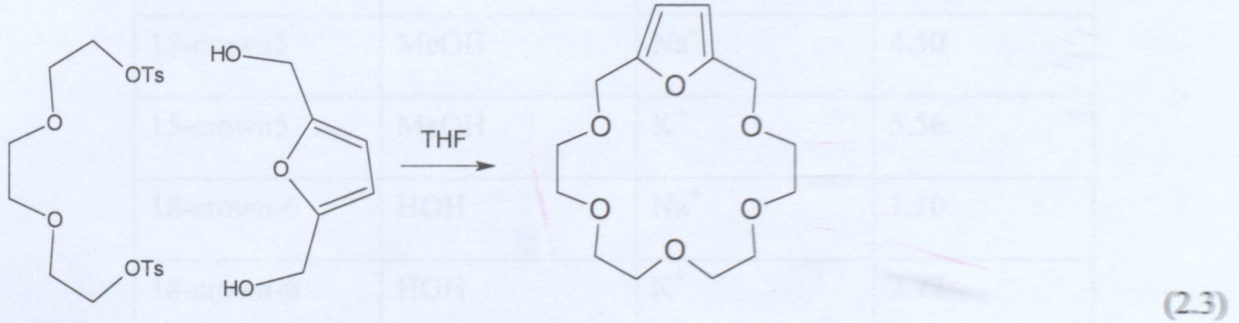
Birinci öncelikli grup OH veya halojenür olabilir. OH bir fenolik grup, olabileceği gibi alkol grubu da olabilir. Leaving grup (X) olarak halojenürler yanında tosilatlarda etkin bir şekilde kullanılabilir. Alkil bromürlerin tolüen sülfatla yaptıkları tosilatları da etkin bir şekilde kullanılabilir.

Kullanılan bazın seçiminde halka büyüklüğü göz önünde tutulur. Örneğin aşağıdaki reaksiyon için (2.2.) K^+ uygundur ve potasyum tersiyer bütülat gibi bir baz kullanılır.



II-Aromatik crown polimerler bis-fenolün bir diklorür ile kondensasyonu ile elde edilebilir. Aromatik crown polieterleri uygun bir katalizör üzerinde hidrojenasyonla uygun bir sikloheksan türevine dönüşebilir.

III-Furan veya tetrahidrofuran gibi heterosiklik halkalar içeren bir kısım crown eterler sentezlenmiştir. Genel olarak bu tip halkalar 2,5-bis(hidroksimetil)furan ile bir polieter ditosilatın tetrahidrofuran (THF) içinde kondensasyonu ile yapılır. Aşağıda verilen yapı (2.3) kendi halka yapılarında hetero halkalı donör gruplar içeren diğer makrosiklik sistemlerin önemli bir kısmına tipik bir örnektir. (Dewar)



2.4 Makrohalkalı Eterlerin Katyon-Template Katkıları

Alkali metal iyonlarının bir dizi crown eter sentezinde template rolü oynadığı gösterilmektedir. Bu nedenle incelenen sentezde K^+ iyonunun varlığının 18-crown-6'nın oluşumunu yönlendirdiği görülmüştür. Bu ürünün oluşumunda reaksiyon büyük bir olasılıkla aşağıda anlatılan kademelerden geçer. İdeal template-metal ilişkisi oluşması için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduran iyon olarak, uygun çapta katyonlar kullanılmalıdır (Dean, 1963)

Bu moleküllerin başlıca özellikleri, katyonlar ile olan sıkı ilişkileridir. Bu ilişki, iyon - dipol etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu bileşikler, sulu ve metanollü çözeltilerde potansiyometrik ve kalorimetrik yöntemler ile saptanan ve assosiasyon sabitleri $\text{Log}K_a = 4.0 - 5.0$ arasında değişen stokiometrik iyon- ligand kompleksleri oluşturmaktadır. Bu sonuç katı halde ele-

geçirilen iyon- makrohalkaları ligand kompleksine de yansımaktadır. Katyon bağlama olayı makro halkalı eterlerde ve diğer benzer yapılı makro halkalı moleküllerde başlıca birkaç yapısal temel nedene bağlıdır. Tablo2.1.

Halkalı Eter	Çözücü	Katyon	$-\Delta G$ (kcal/mol)
12-crown-4	MeOH	Na ⁺	2.00
12-crown-4	MeOH	Ca ²⁺	3.45
12-crown-4	MeOH	Tl	4.39
15-crown5	HOH	Na ⁺	0.95
15-crown5	HOH	Pb ²⁺	2.52
15-crown5	MeOH	Na ⁺	4.50
15-crown5	MeOH	K ⁺	5.56
18-crown-6	HOH	Na ⁺	1.10
18-crown-6	HOH	K ⁺	2.77
18-crown-6	MeOH	Na ⁺	5.95
18-crown-6	MeOH	K ⁺	8.27
21-crown-7	MeOH	K ⁺	5.75
21-crown-7	MeOH	Ba ²⁺	7.42
21-crown-7	MeOH	Na ⁺	2.36

Tablo 2.1 Bazı halkalı eter iyon komplekslerinin termodinamik entalpi değerleri (Dewor vb)

Polieterlerin metal komplekslerinin oluşumuna etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir. (Campbell, 1959)

- İyonun çapı ve polieter halkasının delik genişliği.
- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.
- Oksijen atomlarının koplanaritesi
- Oksijen atomlarının simetrisi
- Polieter halkasının sterik engellemesi
- İyonun solventle olan assosiasyonu
- İyonun elektrik yükü

Halka büyüklüğünü belirlemede en önemli faktörlerden birisi kullanılan iyonun çapıdır. Uygun iyon ile halka çapının orantılı olduğu, yapılan çalışmalarla ispat edilmiştir. 15 üyeli halka için (15-crown-5 veya benzo-15-crown-5) iyon çapı daha küçük olan Li^+ kullanılır. 12-14 üyeli halka için Na^+ uygundur.

Li^+ katyonunun iyon çapı 1.36 Å olması nedeniyle halka boşluk ölçüleri 1.2-1.5 Å olan 12-crown-4 türevleriyle sağlam kompleksler verir. Kristal yapıdaki Na^+ katyonunun iyon çapının 1.94Å olması nedeniyle halka boşluk ölçüleri 1.7- 2.3 Å olan 15-crown-5 türevleriyle sağlam kompleks verir. K^+ kristal katyonunun iyonu çapı ise 2.66 Å olduğundan halka boşluk ölçüleri 18-crown-6 türevleriyle sağlam kompleksler oluşturabilir.

Bunun yanında 21-crown-7 halka genişliği yaklaşık 3.4-4.3 Å olup K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ ve Ba^{2+} gibi katyonlar ile karalı kompleksler oluşturabilir. Diğer bazı makro halkalı eterlerin bazı katyonlar ile verdikleri komplekslerin serbest entalpi değerleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

2.5 Template Reaksiyonların Üstünlükleri

- Makro halkalı ligandların metal komplekslerinin, doğrudan doğruya reaksiyon ortamında elde edilmiş olmasıdır. Template etki olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan pek çok reaksiyon mümkün hale gelmektedir.

- Başlangıç reaktiflerinden metalsiz olarak elde edilmesi güç veya imkansız olanlar doğrudan kullanılabilir.
- Seyreltik çalışma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır.
- Elde edilecek makrosiklik halka üzerinde sterik ve konformasyonel açıdan istenilen kontrol yapılabilir.

2.6 Template Reaksiyonların Dezavantajları

- Bütün metal iyonlarının template etki göstermeleri beklenemez. Bu nedenle istenilen bir reaksiyon için uygun bir metal iyonunun bulunması her zaman mümkün olmayabilir.
- Bazı durumlarda metal kompleksi halinde elde edilen ürünü, metalsiz makro halka haline dönüştürmek mümkün olmamaktadır.
- Template reaksiyon sonucunda elde edilen ürün, istenilen halka büyüklüğünün dışına çıkabilmekte veya oligomerleşmeler meydana gelebilmektedir.

2.7 Katyonun Tipi ve Yüğü

2.7.1 Alkali ve Toprak Alkali Katyonlar

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının doğada makro halkalı ligandlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Bazik ligand gruplar, küresel bir pozitif yükün çevresinde uygun bir şekilde dağılıma eğilimi gösterirler. Koordinasyon sayısı ve geometrideki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğin K^+ , bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 5 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinde 6 koordinasyonlu, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde 9 koordinasyonlu, dibenzo-30-crown-10 kompleksinde 10 koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevredir. (Izatt vb, 1991)

Alkali ve toprak alkali metallerin iyonlarının büyüklüğü kompleksleşme karakterlerini etkileyecek kadar önemlidir. Li^+ gibi daha küçük olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük iyonlara göre daha kuvvetle tutulurlar ve disolvasyon aşamasında dikkate değer ölçüde daha fazla

enerjiye ihtiyaç vardır. Diğer taraftan daha büyük katyonlar küçük olanlar gibi ligandları çekemezler. Bu iki etki ΔH değerinin ve katyon komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki ucunda belli olmasını sağlar. Bu yüzden Na^+ ve Ba^{2+} gibi orta büyüklükte ki katyonların pikleri, daha büyük ve daha küçük büyüklükte olanlara oranla daha büyüktür. Büyük iyonların yanında dipozitif iyonlar aynı büyüklükteki monopozitif iyonlara göre daha büyük kararlılık sabitlerine sahiptirler. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örneğin, 18-crown-6 Na^+ yı yaklaşık aynı büyüklükteki Ca^{2+} ya tercih eder. Toprak alkali seçiciliğinden faydalanılarak ve disiklohekza-18-crown-6 ile ^{40}Ca ve ^{44}Ca ayrılabilmiştir.

2.7.2 Diğer Metal Katyonları

Alkali ve toprak alkali metaller dışında metal katyonları üzerinde fazla çalışma yapılmamıştır. Lantanid ve aktanid metal katyonlarının makro halkalarla olan reaksiyonları pek fazla ilgi görmemiştir. Benzo-15-crown-5 ile bütün lantanid metallerin aseton çözeltisinde, dibenzo-18-crown-6'nın ise asetonitril çözeltisinde kompleksleri elde edilmiştir.

2.7.3 Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi

Kompleksleşme olayında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halindedir. Bunun sonucu çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilir. Düşük dielektirik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olurlar. Metanoldeki reaksiyonların suya göre daha kararlı kompleksler verdiği bulunmuştur. Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir faktör olduğu bulunmuştur.

Komplekslerin kararlılığı büyük katyonlar ile çalışıldığında çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetle çözünen çözücülerde görülür. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu yüzden kompleksin kararlılığını azaltırlar. Daha az polar ortamda katyon ve solventin etkileşimi ligandın büyüklüğüne bağlı olan seçicilikte aynıdır.

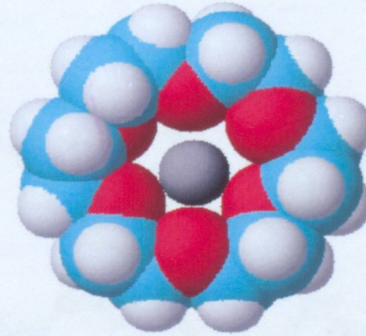
Dibenzo-18-crown-6 oda sıcaklığında metanolde çok az çözünür. Hiçbir fenolik veya asidik grup içermediği halde bu bileşiğin metanoldeki çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle çözünürlüğünün büyük ölçüde arttığı gözlenir. Bu durum alkali ve toprak alkali metallerinin metanolde çözünür olan tuzlarının aynı etkiyi göstermesiyle açıklanmıştır. Polieterlerle kompleks yapıcı katyonlarda da aynı etki gözlenir. Örneğin dibenzo-18-crown-6 ile baryum ve tüm alkali metaller (lityum hariç) stabil kompleksler oluştururlar. Lityum, magnezyum ve kalsiyumun düşük kompleks yapma güçleri bu iyonların solvate olma eğilimlerinin çok kuvvetli olmasından kaynaklanıyor olabilir.

2.7.4 İyon Boşluğu Kavramı

Tablo 2.2 de verildiği gibi ligand boşluğunun çapını alkali ve alkaline iyonlarının çapını, her iki metal iyonda boşluğu doldurmak için çok küçük yada uygun olandan çok büyük yada tam boşluğa uygun olduğunun açıkça gösterir. Sonraki durumda 18-crown-6 ve K^+ için şekil 2.1 de boşluğun doldurulması görülebildiği gibi potasyum alkali metaller içinde en iyi kompleks oluşturan metal iyondur. Kompleks sağlamlığı ve ligantla katyon arasındaki doldurma derecesi ilişkisi Şekil 2.1 de görülmektedir.

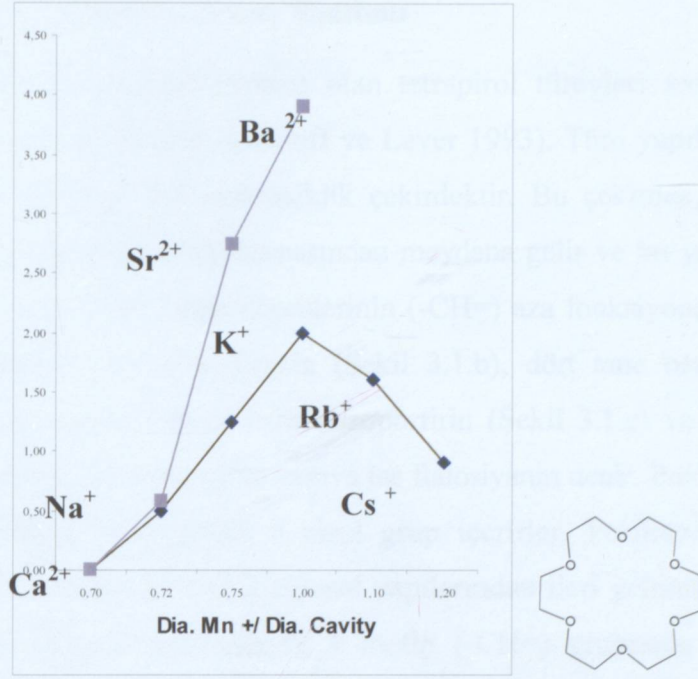
[12]crown-4	1.2	Li^+	1.2
[15]crown-5	1.72-1.84	Na^+	1.9
[18]crown-6	2.67-2.86	K^+	2.66

Tablo 2.2 Lignad boşluğu ve alkali iyon çapları

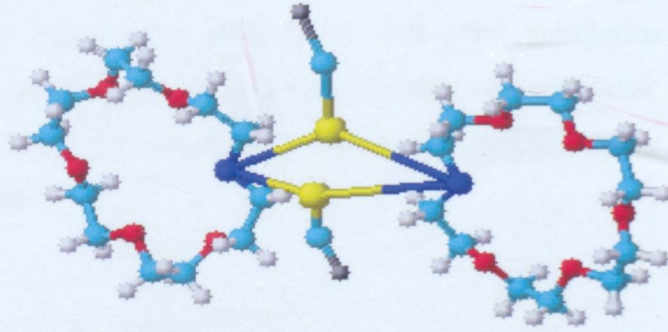


Şekil 2.1 18-crown-6 K^+ modelinde boşluğun doldurulması

Rb^+ ve Cs^+ iyonlarının her ikisi de 18-crown-6 boşluğunu doldurmak için çok büyüktür. Bu yüzden bunlar eter oksijenlerinden biraz uzakta bir yerde otururlar. Ligandın baskın atomu ile az etkileştiğinden Rb^+ 1.19 Å ve Cs^+ 1.44 Å kadar uzakta durur. Böylece, 18-crown-6 kompleksinin bu iyon ile kararlılığının azaldığı açıklanır. Taç eter konformasyonu K^+ kompleksi ile benzer değişikliği göstermez. Metal iyonların düzenlemesi SCN^- iyonu ile köprü kurularak tamamlanır. Bunun sonucunda 2:2 dimerik yapı oluşur (Şekil 2.2 ve 2.3)



Şekil 2.2. 18-crown-6 kompleksinin alkali ve toprak alkali kationlarıyla su içindeki dayanıklılık sabitlerinin misafir-ev sahibi arasındaki boşluğu doldurma derecelerinin değişimi.



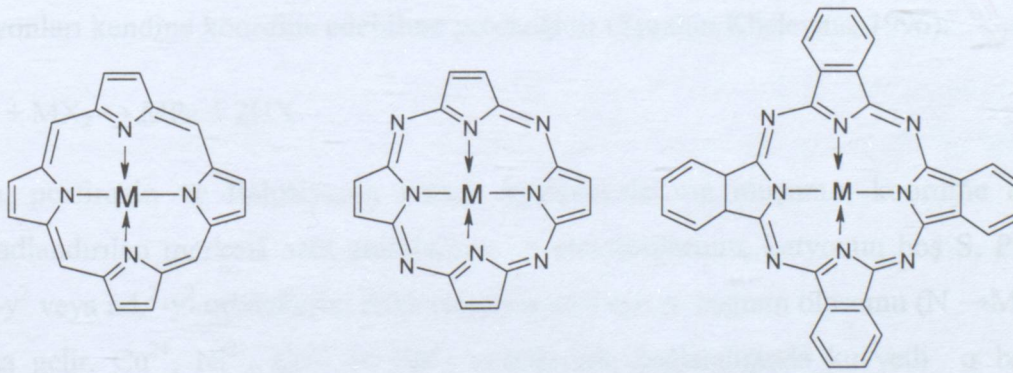
Şekil 2.3 18- crown-6 ve CsNCS 2:2 kompleks yapısı

Bunun yanında, Na⁺ ligandın boşluğunu tamamen doldurmak için çok küçük. Mümkün olan tüm eter oksijenleri ile birbirini etkilemesi yeterlilik gösterir. Beş oksijen atomu yaklaşık olarak planda uzanırken koordinasyon ekseninde an apical pozisyonuna oturan sodyum atomu ligandın etrafını örten baskın atomlardan biridir. Metal iyonu ayrıca su molekülleriyle koordinatı sağlar. SCN⁻ anyonu Na⁺ ile direk olarak ilişki kuramaz fakat H₂O molekülüyle hidrojen bağı yapar. Taç eter konformasyonlarındaki dört tane C-O bağlarının açısı beklenen değerlerinden sapmalar gösterir. (Hoşgören, H. and Erk Ç., 1981)

2.8 Tetrapirrol Makrosikliklerin Genel Tanıtımı

Dikkat çeken koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapirrol türevleri teorik ve uygulamalı alanda yoğun incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Tüm yapılarda bulunan ortak özellik 18 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört pirrol birimin birbirine metin (-CH=) köpüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir (Şekil 3.1.a). Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin (Şekil 3.1.b), dört tane benzo yapısının pirrol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin (Şekil 3.1.c) ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanın denir. Porfirazinler merkezde konjuge bir C_8N_8 halkası ve etrafında 4 pirrol grup içerirler. Porfirazinler ve porfirinler arasındaki benzerlikler bunların benzer kimyasal yapılarından ileri gelmektedir. Aralarındaki tek fark, merkezdeki halkada porfirinlerde 4 metin (-CH=) grubunun bulunduğu yerde, porfirazinlerde 4 aza (-N=) fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Porfirazin sınıfındaki moleküller aynı zamanda tetraazaporfirin olarak da adlandırılırlar.

Ftalosiyanınlar ise porfirazin yapısına benzo gruplarının bağlanması sonucu oluşur. Tetraazaporfirinler, ftalosiyanınlar (Pc), naftalosiyanınlar (Nc) ve antrasiyaninler (Ac) ile benzer yapıdadırlar. Tetraazaporfirin, ftalosiyanın, naftalosiyanın ve antrasiyanin molekülleri arasında kimyasal yapı bakımından görülen tek fark pirrol ünitelerine bağlı olan benzen halkalarının sayısıdır. Bundan dolayı tetraazaporfirinler yapısal olarak normal porfirin ve ftalosiyanınların arasında yer almaktadır. Tetrapirrol makrosiklikler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın

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

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

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

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

2.9 Makrosiklik Halkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı

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



Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın kararlı komplekslerinin oluşumu; koordine olmuş N olarak adlandırılan merkezi azot atomlarının σ elektronlarının, katyonun boş S, Px, Py ve $(n-1)d_x^2-y^2$ veya $nd_x^2-y^2$ orbitallerini doldurmasıyla dört eşit σ bağının oluşumu ($N \rightarrow M$) sonucu meydana gelir. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin bağlandığında kuvvetli σ bağlarının oluşumu, katı komplekslerde 2-7 molar aralığında H_2SO_4 konsantrasyonuna karşı son derece dirençli olmasını sağlamaktadır. Makro yapının karşıbağ π orbitalleri (π^*) ise heteroatomun elektronlarıyla doludur. Karşıbağ π orbitallerinin enerjilerinin düşük olmaları

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

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

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

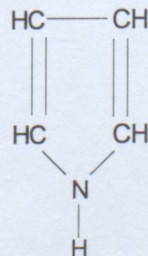
Porfirin ligandlarına metal-iyonu sokulmasının mekanizması ve kinetiği hassas çalışma gerektiren bir konudur ve daha önceden elde edilen sonuçlar çeşitli eserlerde anlatılmıştır (Hambright, 1971; Chen ve Tulinsky, 1972; Scheider, 1975; Berezin, 1981a). Bununla birlikte, çok fazla sayıda değişik türden porfirin (hem doğal, hem yapay) ile yürütülen

çalışmalara karşılık ne azaporfirinlerle ne de ftalosiyanimlerle (tetraazatetrabenzoporfirin) yapılan çalışmaların reaksiyonları ayrıntılı şekilde ele alınmamıştır. Burada porfirin ligandlarının yapısı üzerinde aza grupları süstitüsyonunun, koordinasyon aktiviteleri ve metalloazaporfirin oluşum mekanizması özelliği üzerinde etkileri tartışılmıştır.

2.10 Porfirinler

Porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirol halkasıdır. Dört pirol halkası metenil (=CH-, metin) köprüleri ile birbirine bağlanırsa porfin halka sistemi oluşur. Porfin halka sistemindeki pirol halkalarına çeşitli yan zincirlerin eklenmesiyle porfirin halka sistemi oluşur. Porfirinler, porfirin halka sistemini oluşturan pirol halkalarına bağlı takıların türüne göre isimlendirilirler ve sınıflandırılırlar; ayrıca her sınıfın alt sınıfları vardır. Takıların diziliş sırasına göre çeşitli izomer şekiller oluşur ki doğada en çok tip I ve tip III izomer şekiller bulunur. En yaygın olarak bulunan biyolojik metaloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz, demir-porfirin bileşikleridirler; bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir. Hemoglobin, kanda eritrositlerde bulunan, kana kırmızı rengini veren, demir-porfirinli bir bileşik proteindir. Hemoglobin molekülü 4 hem ve 1 globin içerir.

Canlı doğasında birçok mekanizmada önemli görevleri bulunan metalloporfirinlerin en önemlileri, fotosentezde görev alan klorofil, oksijen taşınmasında birebir etkili olan hemoglobin-miyoglobin ve elektron taşınmasında görev üstlenen sitokromlardır. Porfirinlerin canlı hayatındaki önemi biyoanorganik açıdan incelenmesine önemli bir basamak oluşturmuştur. Buna göre sitokrom, hemoglobin ve klorofilin çalışma mekanizmalarını ayrıntılı olarak incelemekte fayda vardır. Ayrıca porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla birlikte, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilmindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir (Berezin, 1978)



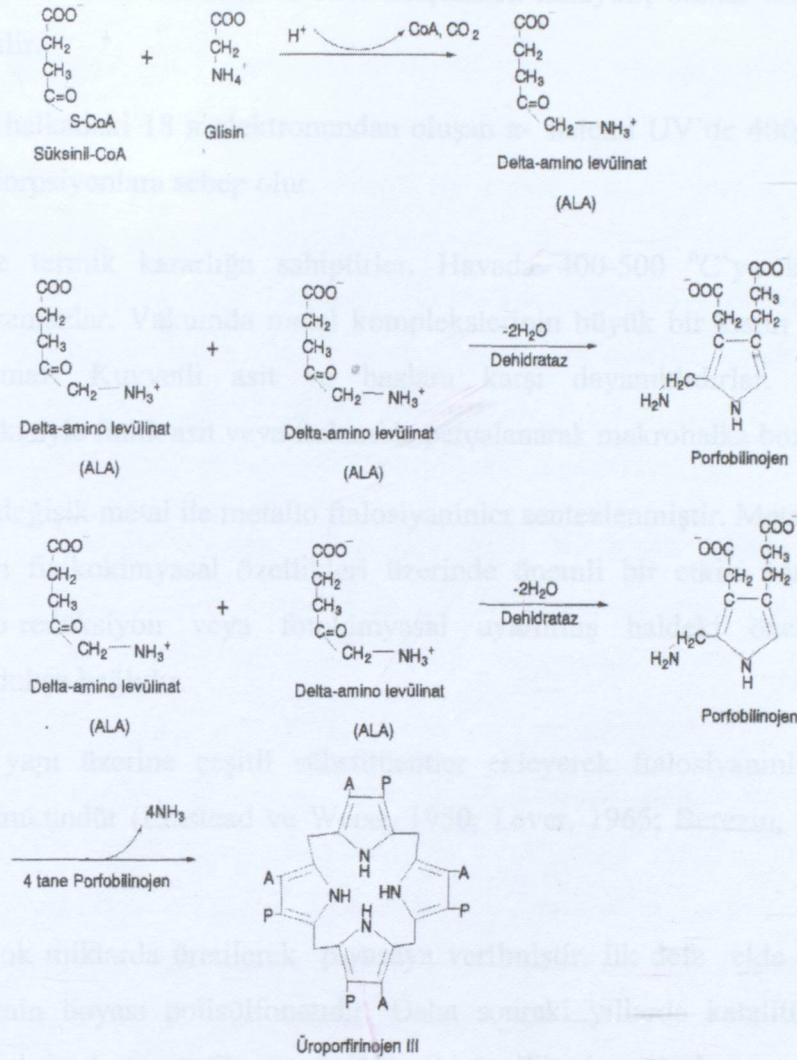
2.10.1 Porfirin Biyosentezi

Amino asitlerin proteinler dışındaki biyomoleküllerin sentezinde kullanılmasına ait örneklerden birisi de Glisin metabolizmasının tetrapirrol halkasının sentezinde kullanılmasıdır. Bu halka sistemini içeren bileşik sınıfları arasında; hem, klorofil, fikobilinler ve kobalamin bulunur. Hepsinin sentezi δ -amino levülinik asitle başlar. Bu reaksiyon mitokondrielerde meydana gelir. Reaksiyonu *8-amino levülinat sentetaz* enzimi katalizler.

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

Daha sonraki basamakta dört tane porfobilinojen NH_3 kaybederek 2-metilen pirol türevine dönüşür. Bunların bağlanması ile halkalı yapıdaki üroporfirinojen oluşur. Dekarboksilasyonlar ve yan zincirlerdeki çeşitli değişiklikler sonucu yukarıdaki sayılan bileşiklerin yapısında bulunan farklı porfirinler meydana gelir. Üroporfirinojen halka sisteminin oluşmasında iki enzim görev alır. Bunlardan bir tanesi *üroporfirinojen I sentetaz*, diğeri *üroporfirinojen III kosentetazdır*. Bu enzimlerden herhangi birinin eksik olması durumunda *porfiriya* olarak bilinen genetik hastalıklar ortaya çıkar. (Şekil 2.5)

Protoporfirin halkası içeren hem ve diğer bileşiklerin sentezindeki en önemli kontrol basamağı ALA'nın sentezlendiği basamaktır. Bu reaksiyon hem ve ilgili diğer ürünler tarafından geri beslemeli olarak engellenir (Pamuk, 2000).



Şekil 2.5.Porfirin Sentezi

2.11 Ftalosiyenin

Ftalosiyeninler (Pc) uzun zamandır bilinen, 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 Van 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 ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyeninlerin önemli özellikleri vardır.

- Ftalosiyeninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, bunun sonucunda çok saf ürünler elde edilir.

- Makrosiklik halkadaki 18 π 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 dekompeze 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 ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Metal iyonun metallo ftalosiyeninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metallin özelliklerine oldukça bağlıdır.

- Makrosiklik yapı üzerine çeşitli süstitüentler ekleyerek ftalosiyeninlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür (Linstead ve Weiss, 1950; Lever, 1965; Berezin, 1981; Kasuga ve Tsutsu 1980).

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

2.11.1 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin çok sayıda metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi boşluğu olan dört iminoisindolin ünitesinden oluşmuş makro halkadır. Ftalosiyenin tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılabilir. Porfirin halkası gibi ftalosiyenin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998). Makrohalkanın 18 π elektron sistemi UV spektrumunda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyon yapmasına neden olur.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisindolindeki hidrojen atomlarının metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirmesiyle metallo ftalosiyeninler sentezlenebilir. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri merkezde bulunan metal atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Dolayısıyla metalsiz ftalosiyeninlerin eldesindeki ürünün verimi, metal

içeren ftalosiyaniinlere göre oldukça düşüktür (Gürek, 1996).

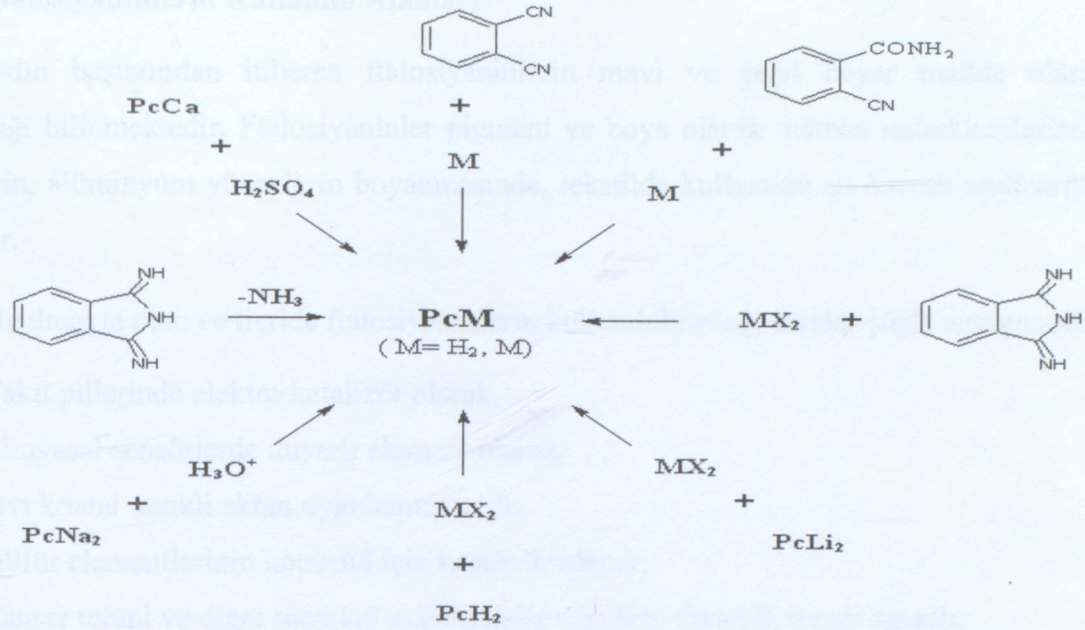
Metallo ftalosiyaniinleri genel olarak iki gruba ayırabiliriz. Elektrokovalent ftalosiyaniinler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülünden ayrılır ve metallsiz ftalosiyaniinler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyaniin kompleksleri diğerine göre daha karalıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmende 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).

Ftalosiyaniinlerin kararlığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyaniin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dür. Metallerin oyuk çapı bu değerden önemli derecede büyük ve küçük olduğunda, metal ftalosiyaniinden kolayca ayrılabilir.

Robertson metallsiz ftalosiyaniin üzerinde yaptığı çalışmalarda, H₂Pc (metallsiz ftalosiyaniin) molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisine sahip olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı olarak tetragenol simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirin molekülünden daha kısadır. Bundan dolayı mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür ve merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre 0.026 nm küçülmesine neden olur.

2.11.2 Ftalosiyaniinlerin Sentez Yöntemleri

Metallsiz ftalosiyaniinler, ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların aralarındaki reaksiyonlardan elde edilir. Bir başka yol ise elektrokovalent metallo ftalosiyaniinlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metallsiz ftalosiyaniinlerin elde edilmesinde en uygun yöntemdir (Leznoff ve Lever, 1989). Ftalosiyaniinlerin sentez yöntemleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Ftalosiyenin sentez yöntemleri

Metal içeren ftalosiyenin sentez yöntemleri şöyle sıralanabilir;

1. Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
2. Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
3. o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
4. Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metallo ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden.

Bu sentez yöntemlerinde, reaksiyonlar birden fazla basamakta ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

2.11.3 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Bu yüzyılın başlarından itibaren ftalosiyeninlerin mavi ve yeşil boyar madde olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ftalosiyeninler pigment ve boya olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin, alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan en önemli endüstriyel ürünlerdir.

Halen çalışılmakta olan ve ileride ftalosiyeninlerin kullanılabilceği alanlar 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) Kanseri tedavi ve diğer medikal uygulamalar için foto dinamik tedavi amaçlı,
- 6) Lazer aletlerinde,
- 7) Enerji jeneratörleri için fotovoltajik pil elementleri olarak,
- 8) Optik bilgisayarlar okuma/yazma disklerinin uygulamalarında ve bilgi depolama sistemlerinde,
- 9) Elektrokromik display aletlerinde (Leznoff ve Lever, 1989; Lever ve Leznoff, 1993).

Ftalosiyeninler bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Buna örnek olarak, kobalt ftalosiyenin sülfid atıklarının sülfatlara dönüştüren oksidasyon reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler, benzin içerisindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek ortamdan kolayca uzaklaştırabilir.

Son yıllarda elektiriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyeninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyenin çekirdeğine periferik substituentlerin eklenmesi, değişik kullanım alanları ve yeni malzeme üretimi için büyük kolaylık sağlayacaktır. Ayrıca substitüe olmamış ftalosiyenin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyenin kimyasındaki araştırmaların diğer bir amacında çözünür ürünler elde etmektir.

2.12 Porfirazinler

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

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

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

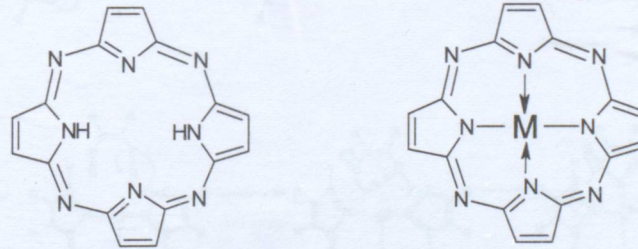
Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane mezo-azotuna sahip olmasıdır.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

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg

tozu ile 275 °C de 10 dakika süren bir reaksiyonla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937).1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazini elde etmeyi başarmıştır.

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

Metalsiz porfirazin(H_2Pz), porfirin ve ftalosiyenin arasında özellikler taşır. Moleküllünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforunun 18 π -elektronu vardır. Şekil 2.7

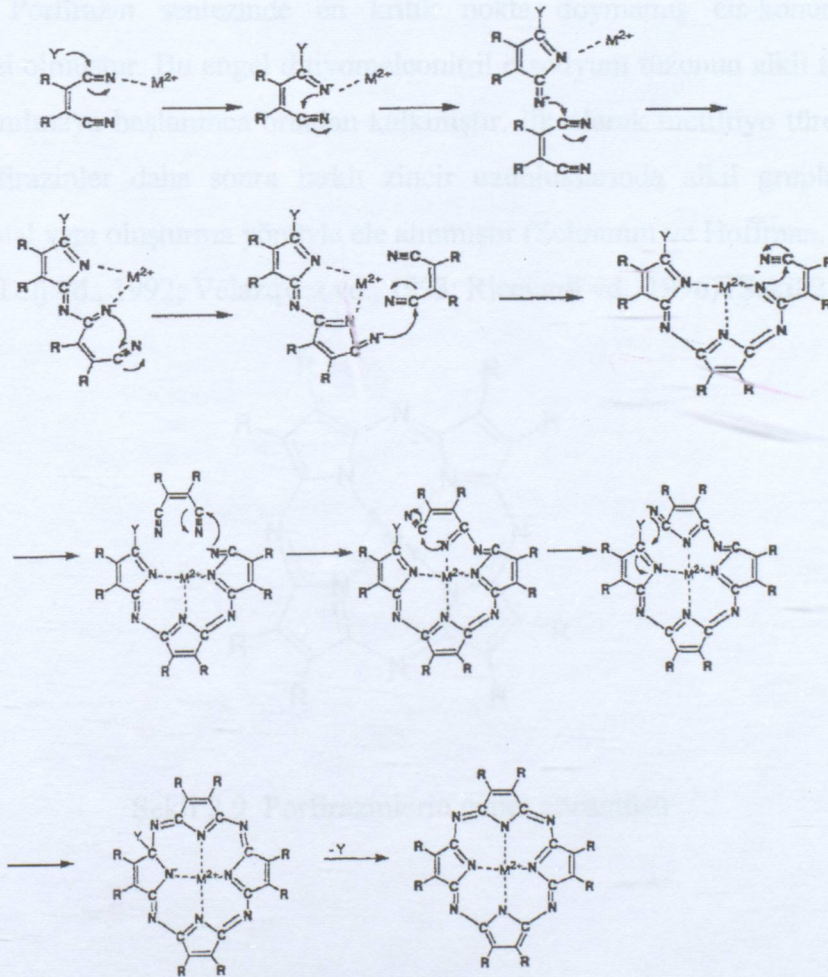


Şekil 2.7 Metalsiz ve metalli (MPz) porfirazin

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

2.12.1 Porfirazinlerin Mekanizması

Porfirazinlerin dinitrilden oluşum mekanizması üzerine çalışma olmadığı halde, ftalonitrillerden ftalosiyyaninlerin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir (Michel, 2000). Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi, bu mekanizmada nükleofilik "Y" grubunun nitril karbonuna nükleofilik saldırısıyla 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 dinitril olduğu ileri sürülmektedir. Reaksiyon iki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla devam eder. Bir kerde dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapıyı oluşturur ve Y grubu indirgenerek elimine olur .

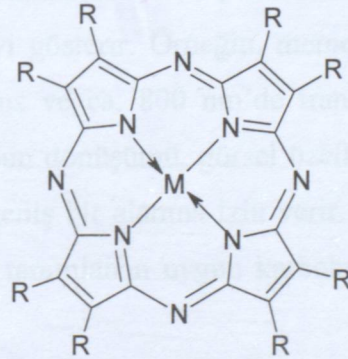


Şekil 2.8 Porfirazinlerde siklik yapının olası mekanizması

2.13 Porfirazinlerin Sentez Yöntemleri

2.13.1 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazinlerde ftalosiyanın bileşiklerindeki gibi benzen halkaları olmadığı için periferik gruplar bulunmaktadır ve ftalosiyanın olduğu gibi dinitril bileşikler başlangıç ürünü olarak kullanılır. Porfirazin sentezinde kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir. Doymamış 1,2-dinitril bileşiği cis ve trans olmak üzere iki izomere sahiptir ve trans izomeri olan fumaronitril reaksiyon vermemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesi istenmeyen bir durum olduğundan sentezlerde R grupları içeren bileşikler yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir. Sodyum siyanür ve karbon disülfürün DMF içindeki reaksiyonu sonucu oluşan ditiyoformiyat daha sonra kloroform üzerinden kristallendirilerek kolay bir şekilde ditiyomaleonitril bileşiği sentezlenebilir. Porfirazin sentezinde en kritik nokta doymamış cis-konumunda dinitril bileşiğinin sentezi olmuştur. Bu engel ditiyomaleonitril disodyum tuzunun alkil türevleri yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanınca ortadan kalkmıştır. İlk olarak metiltiy türevleri şeklinde sentezlenen porfirazinler daha sonra farklı zincir uzunluklarında alkil grupları bağlanarak özellikle sıvı kristal yapı oluşturma yönüyle ele alınmıştır (Schramm ve Hoffman, 1980; Doppelt ve Huille, 1990; Lej vd., 1992; Velazqvez vd., 1993; Ricciardi vd., 1996) (Şekil 2.9).



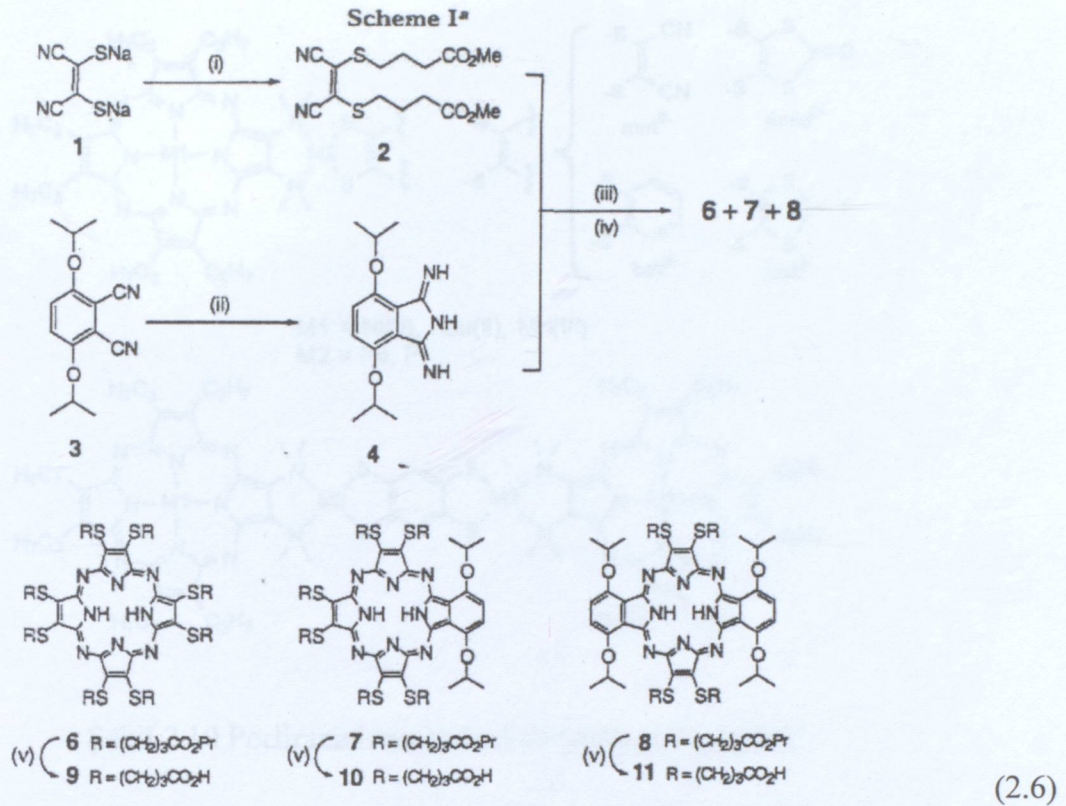
Şekil 2.9 Porfirazinlerin genel görüntüsü

2.14 Porfirazinlerin Özel Sentez Yöntemleri

2.14.1 Yakın IR Yayan Porfirazin Türevlerinin Ayarlanabilir Çözünme İle Sentezi (Sangven vb, 2000)

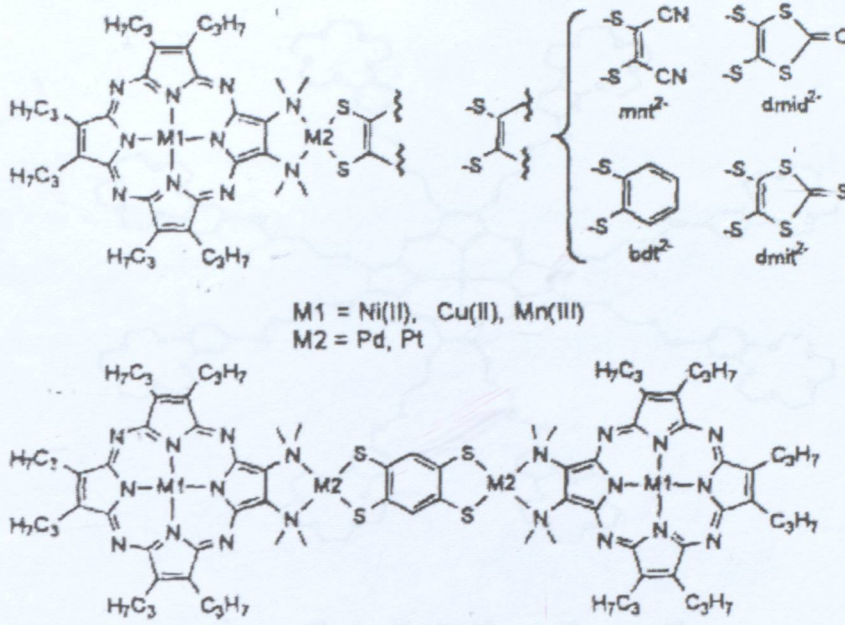
Porfirazinler (pzs) ya da tetraazoporfirinler azo grubu içeren (CH^1 değil), mezo durumundaki porfirinik büyük halkalardır ve çok geniş ve ilginç uygulama alanları vardır. Pzler, porfirinlerden tamamen farklı bir yolla, aldehitler ve pirol kökenlerinin kondenzasyonundan çok maleonitril türevlerinin siklotetramerizasyonlarıyla hazırlanır. Porfirazinler için uygun sentez yöntemleri, porfirinlere göre kolaydır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerle makrosikliklerin karmaşık olmayan sentezlerine izin verir. Düzenli olarak porfirin benzeri makrosiklik ile ilgili farklı tür atomlar S, N ya da O ile pzler hazır olarak sentezlenir ve iki farklı tür meydana getiren porfirazinler iki farklı dinitrilden yardımcı halkalaşma ile hazırlanır. Burada, $[\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-COOR}]_2$ ($\text{R}=\text{n-Pr,H}$) ve çözünen bir $\beta\text{-}\beta^1$ -diizopropiloksibenzo grubu olan formülün $\text{H}_2[\text{Pz}(\text{A}_n;\text{B}_{4-n})]$ porfirazinlerin bir serisinin karakterini ve sentezini açıklamışlardır. Sentez, 1-imino-4,7-bis(1-metiletoksi)-1H-izoindol-3-amin (4), ile birlikte $\text{MNT}(\text{C}_4\text{O}_2\text{Me})_2$ (2) 'nin Linstead değişiklik ilerleme makrosiklizasyonu kullanır ve $n=4(6), n=3(7)$ ve $n=2(8)$ ile makrosiklikleri tanımlanır.

Hem kanser terapi (foto dinamik terapi PDT) hem de kanser teşhisi (görsel tümör görüntüsü) için potansiyel biyomedikal uygulamalar içinde çok önemli olan yakın IR emisyonu ve çift UV-görülebilir/yakın IR yaymayı gösterir. Örneğin, memeli dokusunun zayıf şekilde emici olduğu -820 nm'de S1 Flüoresans ve ca. 800 nm'de trans-porfirazinin yoğun radyo dalga emiciye sahip olması, ester grubun dönüşümü, görsel özellikler içinde değişmeden meydana getirilen erime ve işlevselliğin geniş bir alanına izin verir. Örnek olarak; THF/ H_2O içindeki LiOH ile bu bileşimin hidrolizi tanımlanan uygun karboksilat işlevli boya maddesini verir. Tepkime 2.6 da görülmektedir.



2.14.2 Bis(Dimetilamino)Porfirazinin Yan Grubu Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri (Efstathia vb, 2000)

Bağlı sistemlerde, elektron transfer çalışmaları, magnetik iletişimler gibi konular kimya içersinde geniş bir alan kat ederken, çoklu metal iyonlarını bağlama yetenekli maddelerin sentezine büyük ilgi vardır. Metal merkezlerinin(ligand) oluşumu için yapısal bir şekil olarak metal iyonları arasında elektron transferine ya da magnetik değişime katkıda bulunmak için gerekli potansiyelle birlikte tetraazaporfirin (porfirazin) makrosiklikden yararlanır.

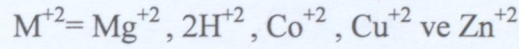
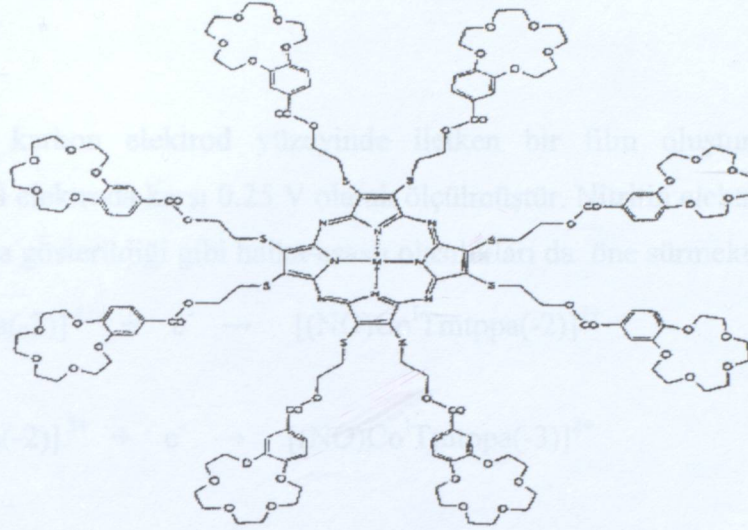


Şekil 2.10 Porphirazinlerin N-fonksiyonelli yan grupları

Yan grup, genel olarak porfirazin çemberine eklenen (S,N,O) farklı atomlarını içerir ve bir dış halkalı metal iyonu bağlamak için dizayn edilebilir. Periferel grupları, ürünleri kullanışlı hale getirme, yeni elektronik, görsel ve tekrarlanabilir özellikleri tanıtmak, ya da istenilen bir özellik vermek için dizayn edilebilirler. Burada; tek bir yüzeysel bis(dimetilamino) işlevselliğine, $M[pz(NMe_2)_2;(n-pr)_6]$, $M=2H, Mg(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II)$ sahip olan simetrik olmayan porfirazinleri görüyoruz. Bu porfirazinler içersindeki yan grupların $(NMe_2)_2$ alt grupları, metal bağlı şelatlar tetrametiletildiamin(tmen) ve tetrametil-*o*-fenildiamin(tmopda)'ya benzer ve bir Pd(II) bağlı porfirazin dimer, yan gruplar olarak $(NMe_2)_2MS_2(M=Pd, Pt)$ metalleşmiş porfirazinler de hazırlanmıştır.

2.14.3 Taç Eter Süstitüe Porphirazinler

Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun uygun reaktantlarla alkilendirilmesiyle sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş taç eter içeren porfirazin sentezlenmiştir. Taç eterlerin tetrapirrol makrohalkalarına ilave edilmesiyle oluşturulan bileşiğin sentezinden sonra, taç eter grupları ile süstitüe edilmiş yeni bir porfirazin sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Bu sentez disiklokarbodiimid (DCCI) varlığında, oktaetilhidroksi porfirazin ve benzo-15-Crown'ın karboksilik asit türevi ile reaksiyona sokulmuş ve porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağlı sekiz adet taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğin elde edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. (Sağlam ve Gül, 2001).

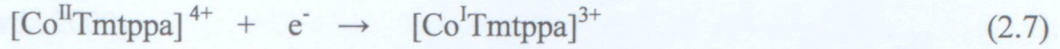


Şekil 2.11 Oktakis(krown-eter)süstitüe porfirazin türevleri

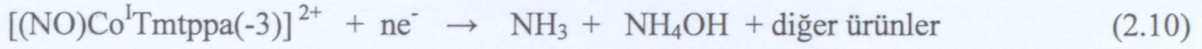
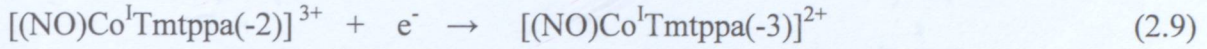
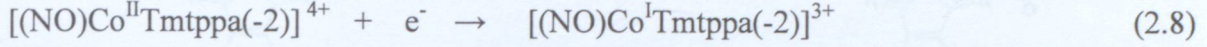
2.14.4 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

Metallo-porfirazinler elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltaiiklerde, optik ışık düğmelerinde kullanımları sözkonusudur. Porfirazinler, fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bunlar IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg(II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

Metallo-ftalosiyaninlerde (MPC) katalitik aktivite merkezi-metal iyonuna bağlıdır. MPC'lerden CoPc ve FePc'lerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirel türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrotlarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Thamae ve Nyokong, 1999). Bu bileşiğin tetrametil kuarternize şekli suda çözünür ve elektron verici piridin halkalarının varlığı ile tetrametil tetrapiridinoporfirazin $[Co^{II}Tmtpa]^{4+}$ komplekslerinin indirgenme için iyi bir katalizör olduğu gözlenmiştir.



İndirgenmiş türler karbon elektrod yüzeyinde iletken bir film oluşturur. Redüksiyon potansiyeli Ag/AgCl elektroda karşı 0.25 V olarak ölçülmüştür. Nitritin elektrokatalitik olarak indirgenmesi aşağıda gösterildiği gibi halka-esaslı olasılıkları da öne sürmektedir.



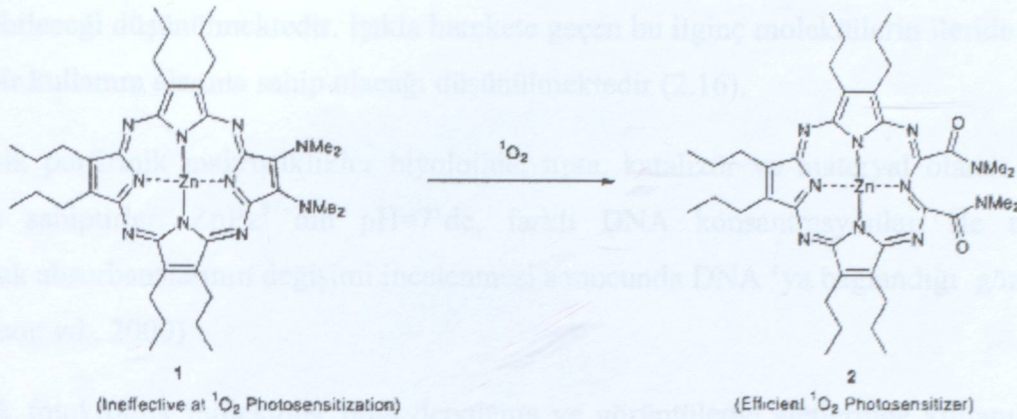
NO'nun redüksiyonu Ag/AgCl elektroda karşı -0.6 V'da ölçülmüştür.

Fotodinamik Terapide (PDT) kullanılan photosensitizerların (ışığa duyarlı madde) genelde, yüksek fotostabilitesi, tümörlere karşı seçicilik göstermesi, sitotoksosite göstermemesi, ışıkla uyarıldığı zaman dokulara iyi nüfuz eden 600-800 nm arasındaki bölgede kuvvetli absorpsiyon yapması (yüksek molar ekstinksiyon katsayısı), yüksek singlet oksijen kuantum verimleri ve triplet hal ömürlerinin uzun olması gerekir (Gan vd., 2005). Günümüzde hematoporfirin, ve protofirin gibi porfirin türevleri PDT için photosensitizer olarak kullanılmaktadır. Ancak hematoporfirin türevleri ve protofirin esas absorpsiyon bandı 400 nm civarında olduğundan dokuya nüfuz etmesi düşük ve absorpsiyon şiddeti de zayıftır. Bunun yanında, ftalosiyanın türevleri 650-850 nm bölgesindeki yüksek absorpsiyonu, triplet hal ömürlerinin uzun olması, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve onların kimyasal stabilitelerinden dolayı mükemmel fotosensitizerlerdir. Doğal olarak çözünebilir tetrapirel türevleri gerekir. Bir photosensitizer varlığında, fotooksidasyon singlet oksijen yoluyla ilerler. Triplet haldeki dioksijen uyarılmış haldeki singlet oksijeni oluşturur. Singlet uyarılmış oksijen, ürün oksidi oluşturmak için bir substrat ile reaksiyona girer (Sakamoto, vd., 2002).



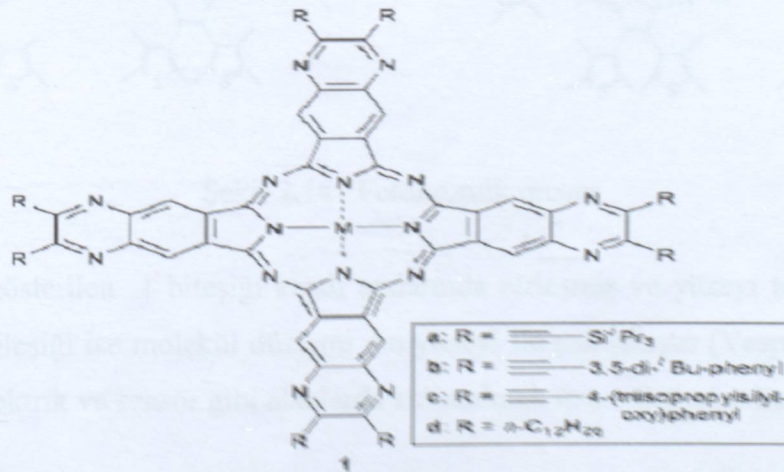
Şekil 2.12'de 2 bileşiği singlet oksijenin oluşumu için muhteşem bir photosensitizer'dir

(Sakellariou vd., 2000).



Şekil 2.12 Porphirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)

Şimdiye kadar fotodinamik tedavide, ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar vardır. Asetilen süstitüe tetra-kinoksalinoporfirazin, dialkinil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino-4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilir (Şekil 2.13). Elde edilen bu yapı yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterir. Yapılan çalışma sonucunda sentezlenen bu maddenin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu ve ileride fotodinamik terapiye photosensitizer olarak kullanmak için umut verici bir madde olmuştur (Mitzel, vd., 2001).

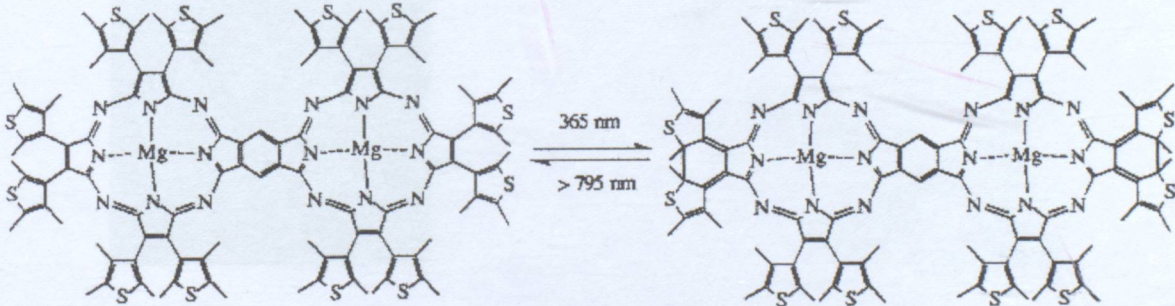


Şekil 2.13 Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

Bağıışıklık sistemi hastalıkları, AIDS, kan kanserleri, organ nakli reddi gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda porfirazinlerin ve diğer tetrapirel türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünölmektedir. Işıkla harekete geçen bu ilginç moleküllerin ileride çok daha geniş bir kullanım alanına sahip olacağı düşünölmektedir (2.16).

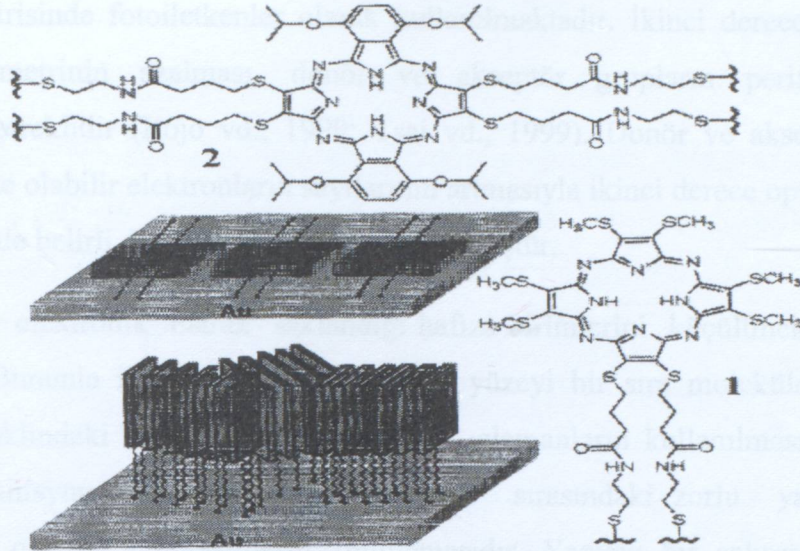
Katyonic porfirinik makrosiklikler biyolojide, tıpta, katalizör ve materyal olarak kullanım alanına sahiptirler. $ZnPz^{8+}$ 'nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorbanlarının değışimi incelenmesi sonucunda DNA 'ya bağlandığı gözlenmiştir (Anderson vd., 2000)

Organik fotokromik moleküller bilgi depolama ve görüntüleme aletlerinde kullanıldığı için dizayn edilmeleri, sentezleri ve uygulamaları önem taşıyor. Şekil 2.14'de görölen molekül uygun dalga boylu bir ışınla uyarıldığı zaman, bir fotokromik molekül fotokimyasal olarak iki izomerik hale dönüşebilir (Luo vd., 2004). İki izomer arasındaki farklılık spektroskopik veya fiziksel özelliklerle belirlenebilir. Porfirazin metal kompleksleri arasında IR bölgede yüksek floresans gösterdiği için fotokromik prosesinde floresanslarındaki değışiklikler duyarlı ikili optik okuma olarak kullanılır.

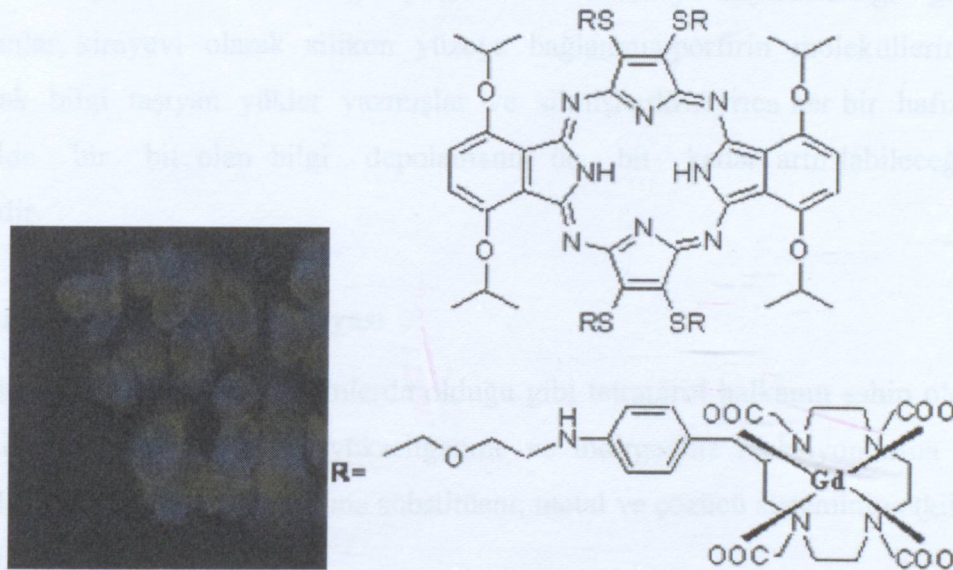


Şekil 2.14 Fotokromik proses

Şekil 2.15 'de gösterilen 1 bileşici kendi aralarında birleşmiş ve yüzeyi tek tabaka halinde kaplamıştır. 2 bileşici ise molekül düzlemi Au yüzeyi ile çakışmıştır (Vesper vd., 2004). Bu şekilde optik, elektrik ve sensör gibi alanlarda kullanılmak üzere iletken teller yapılabilir.



Şekil 2.15 Porfirazin yapılar ve Au yüzeye tek tabaka halinde yönelmesi



Şekil 2.16 Tümörlerin tedavisi için biomedikal olarak kullanılan GdPz ve yukarıda tümürlü hücreler görülmekte.

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

fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır. İkinci derece nonlinear optik maddelerde simetrisinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlara süstitüsyonu gereklidir (Rojo vd., 1999; Tsai vd., 1999). Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlinearlığın bu tür sistemlerde belirli bir şekilde arttığı görülmüştür.

Ayrıca bilginin elektronik olarak saklandığı hafıza birimlerini küçültmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bununla ilgili bir fikir de, her bir yüzeyi bir sıra molekülden oluşmuş, çok ince tabaka şeklindeki hibrit organik silisyum elemanların kullanılmasıdır. Karşılaşılan problem ise silisyum üzerine bilgi yazılması sırasındaki zorlu yazma şartlarına dayanabilecek organik moleküllerin bulunmasıdır. Yapılan bir çalışmada, bitkilerdeki klorofilde ve kandaki hemoglobinin oksijen taşıyan bölümü olan Hem grubunda bulunan porfirin, bu amaçla test edilmiş ve porfirin molekülünün 400 °C a kadar çıkan yüksek sıcaklıklarda trilyonlarca kez bilgi yazma ve okumaya dayanabildiği gözlenmiştir. Araştırmacılar, kimyevi olarak silikon yüzeye bağlanmış porfirin moleküllerine gerilim uygulayarak bilgi taşıyan yükler yazmışlar ve silmişlerdir. Ayrıca her bir hafıza elemanı için genelde bir bit olan bilgi depolamanın üç bit kadar artırılabilceğini tespit edilmişlerdir.

2.14.5 Porfirazinin Elektrokimyası

Porfirazinin porfirin ve ftalosiyanimlerde olduğu gibi tetrapirrol halkasının sahip olduğu 18 π -elektron sistemi sebebiyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler. Porfirazinin elektrokimyası ve buna süstitüent, metal ve çözücü sisteminin etkileri üzerine son yıllarda çalışmalar yapılmıştır.

Porfirazinin, porfirin ve ftalosiyanimlerde 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 metalporfirazininde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenmektedir. Ayrıca redoks aktif süstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görülmektedir.

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

Porfirazininde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda

gerçekleşir. H_2S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

Porfirazin'nin reaksiyon aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metodlarla sağlanır. Porfirazin'lerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içerisinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Burada tetrapropilamonyum perklorat porfirin kompleksleri ile kıyaslandığında elektrofil olarak davranır. Porfirazin bileşikleri indirgenğinde 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 (kobalt ftalosiyanın)'de elektrokimyasal redoks-reaksiyonlarından izlenebilir.

Distiller	Merck	100926
Toz Magnaryum	Fluka	63034
HBr	Riedel	02210
Glyoxyal acetic acid	Fluka	27221
1-Propyl-azobenzene	Merck	800427
n-Butanol	Merck	104367
Ethanol	Merck	102820
Kobalt(II) asetat	Merck	101530
Zn(II) asetat	Merck	102711
Nikel(II) asetat	Merck	817725
Sodyum hidroksit	Merck	88462
3-Pentilprophyonamide	Merck	207569
Tetrasetilenglikol	Merck	818619
N-Bromosüksinimide	Merck	881949
Perforansikolin	Fluka	70240
Bükmejel tabakalar	Merck	105554

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Sodyum siyanür	Merck	06437
DMF	Fluka	40243
Karbon disülfür	Fluka	84710
İsobütanol	Merck	100984
Dietileter	Merck	100926
Toz Magnezyum	Fluka	63034
HBr	Riedel	02210
Glasiyel asetik asit	Fluka	27221
1-brom3-metilbutan	Merck	800427
n-Bütanol	Merck	04367
Katehol	Merck	102820
Kobalt(II) asetat	Merck	102530
Zn(II) asetat	Merck	102711
Nikel(II) asetat	Merck	806715
Sodyum hidroksit	Merck	106462
3-Phenilprophybromide	Merck	807569
Tetraetilenglikol	Merck	808619
N-Bromosüksinimide	Merck	801949
Paraformaldehit	Fluka	76240
Silikajel tabakalar	Merck	105554

Metil alkol	Merck	106008
Etil alkol	Merck	818761
Kloroform	Merck	822265
Aseton	Merck	802912
Piridin	Merck	822301
Benzen	Merck	822258

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

- 1- Infrared spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2- ^1H NMR Spektrofotometre : Varian Unity İnova 300 MHz (CDCl_3 içinde) (SÜ)
- 3- Ultravile-visible spektrofotometresi : Agilent 8453 UV/Vis Spectrometer, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)
- 4- TLC de UV-Vis model, 50 Hz UVP (Ultraviole Lamba) kullanıldı (YTÜ).
- 5- Elde edilen saf maddelerin erime noktası tayin cihazı : Electrothermel IA 9100 digital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).
- 6- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 7- Analitik Terazi : Agust Sauter D-7470
- 8- Elementel Analiz Cihazı : Thermo Electron Corporation Flashea 1122 Series. (YTÜ)
- 9- GC/MS : Agilent Technologies 6890 N Network GC System, Agilent 5973 inert Mass Selective Detectör (YTÜ)
- 10- Sıvı kristal araştırmaları, Leitz Laborlux 12 Pol polarizasyon mikroskopu ve Linkam

TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla ile gerçekleştirildi (YTÜ).

11- TLC'de UV-vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).

12- Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması "Heidolph VV 2000" marka rotary evaporatörde yapıldı.

13- Elde edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA 9100" dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).

14- FAB-MS : Ultimate Fourier Transform and Varian 711 (KTÜ)

16- CV : Gamry Referans 600 Model poentostat/galvanostat (Marmara Üniversitesi)

3.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Porfirazinler, porfirin, ftalosiyanın gibi tetrapirel türevi makrohalkalarına benzer özellikler göstermesinin yanında, sentezlenmesi ve izolasyonundaki pratik uygulamalar nedeniyle son yıllarda ilgi çekmeye başlamıştır ve bu konu ile ilgili dünya literatürüne bilimsel ve uygulamalı alanda bir çok eser ve malzeme hazırlanmıştır.

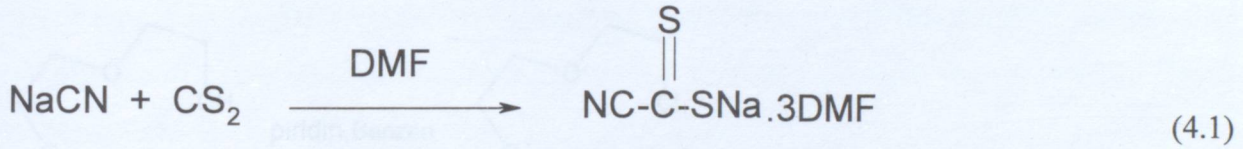
Bu çalışmada periferik konumlarda 3-metil-bütill ve 3-fenil-propil süstitüentler taşıyan metalli ve metalsiz porfirazinler sentezlenmiştir. Bunun yanında taç eter ve benzo süstitüentler içeren yeni ligandlar da sentezlenmiş fakat bu iki ligand porfirazin vermemiştir. Sentezlenen porfirazin türevlerinin yüksek çözünlük özellikleri karakterizasyonlarında büyük kolaylık sağlamış yapılar net şekilde doğrulanmıştır. Ayrıca sentezlenen porfirazin türevlerinin elektriksel özellikleri dönüşümlü voltrometri ile incelenmiştir.

İstenilen yapıyı sentezlemek için ilk aşamada, porfirazin çekirdeğinin etrafında sekiz adet 3-metil-bütill ve 3-fenil-propill grupları taşıyan yapılar elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra trifloroasetik asit kullanılarak metalsiz porfirazinler ve son elde edilen metalsiz porfirazinler ile metallerin tuzlarının reaksiyona sokulması ile metalli porfirazinler (CoPz, NiPz, ZnPz) elde edilmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin karakterizasyonu UV-görünür bölge, FT-IR, ¹H NMR, GC-MS, MS ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

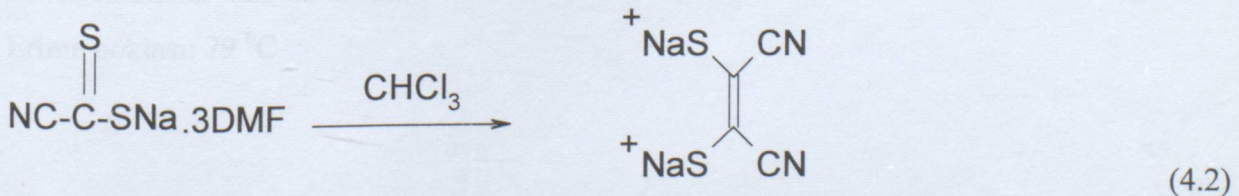
4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

4.9 g (0.1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirildi. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6.2 ml (7.6 g, 0.1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatıldı. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırıldı. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobütanol ile doldurulup ürün çözüneceye kadar ısıtıldı. Reaksiyona girmemiş NaCN'ü ortamdan uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzüldü. Çözelti soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallendi. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 31 g %90. Kristaller üç DMF molekülünde içermektedir



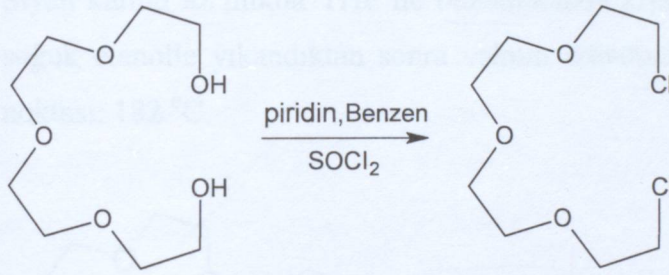
4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

34.5 g (0.1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml CHCl₃'da çözülüp süzülürken koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağzı kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metanol'ün dörtde üçü uzaklaştırıldı. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller elde edildi. Su, metanolde ve etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünürken Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozuldu. Verim 6.60 g % 69



4.3 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan Sentezi (Pedersen, 1967)

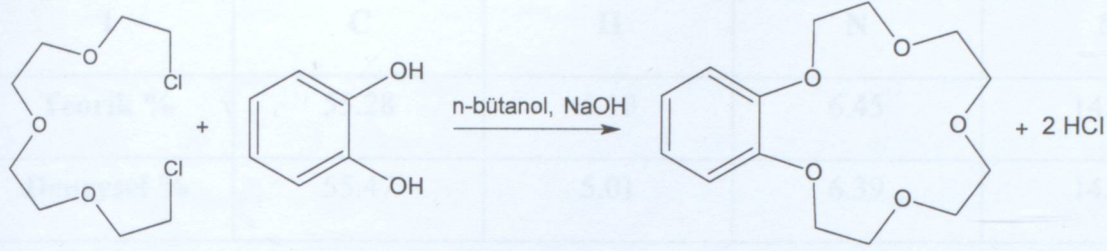
Geri soğutucu ve damlatma hunisi takılmış iki boyunlu balon içerisine 96 mL (108 g, 0.55 mol) tetraetilen glikol, 98 mL (96 g, 1.2 mol) piridin ve 500 mL benzen karışımı konarak su banyosunda ısıtıldı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma 88 mL (145 g, 1.2 mol) tanyonil klorür damla damla 1 saat içinde ilave edildi. Bu esnada beyaz çökeltiler oluşmaya başlar. Karıştırılarak ısıtmaya 16 saat devam edilir. Soğutulduktan sonra 50 mL su ile seyreltilmiş 13 mL derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Karışım ayırma hunisine aktarılır. Ürünü içeren üstteki benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli piridinyum klorür atıldı. Benzen evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün elde edilir. Bu ürün saflaştırılmak amacıyla evaporatörde (95 °C'de) distillenerek açık sarı renkli halde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan elde edildi. (C₈H₁₆Cl₂O₃: 231.18). Verim 110 g % 87.



(4.3)

4.4 Benzo[15-crown-5] Sentezi (Pedersen, 1967)

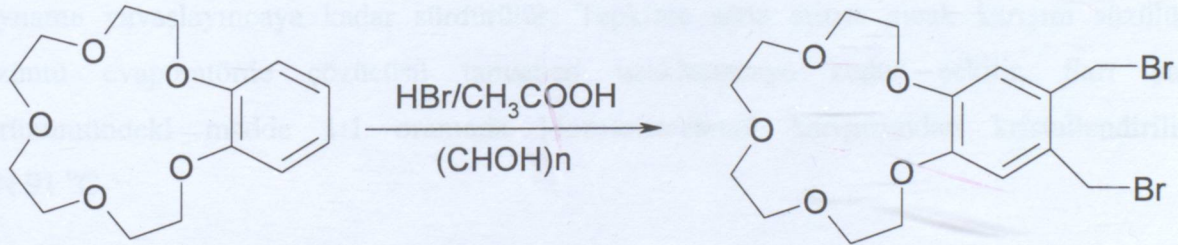
Geri soğutucu ve azot gazı sistemi takılmış balona 500 mL n-butanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırasıyla, 55 g. (0.5 mol) katehol, 43 g. (1.07 mol) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi ve 115 g. (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan ilave edilir. Yağ banyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot gazı altında 30 saat refluks edilerek karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 4 mL derişik HCl ilave edilir, 30 °C'ye kadar soğutulur, süzülür ve katı madde 200 mL metanol ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntı, 500 mL petrol eteri (50-70 °C) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutulularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edilinceye kadar tekrarlanır. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5] elde edilir (C₁₄H₂₀O₅: 268.30). Verim 69 g % 51. Erime noktası: 79 °C



(4.4)

4.5 4,5-Bis(brommetil)[benzo-15-crown-5] Sentezi (A1) (Luboch vd., 1990)

1.992 g (7.2 mmol) benzo-15-crown-5 eter ve 1.06 g (35.2 mmole) paraformaldehit, 10.30 mL 40% HBr ve 30.40 mL derişik asetik acid karışımında çözüldü. Reaksiyon karışımı bir saat oda sıcaklığında karıştırılır, bir saat sonra karışım 48 saat +5 °C de karıştırılmaya devam edilir. Çözeltinin çözücüsü sıcaklığı +40 °C yi geçmeyecek şekilde düşük vakumda uçuruldu. Siyah kalıntı az miktar THF ile buzdolabında kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller soğuk etanolle yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu. Verim 0.5 g. (% 22). Erime noktası: 182 °C

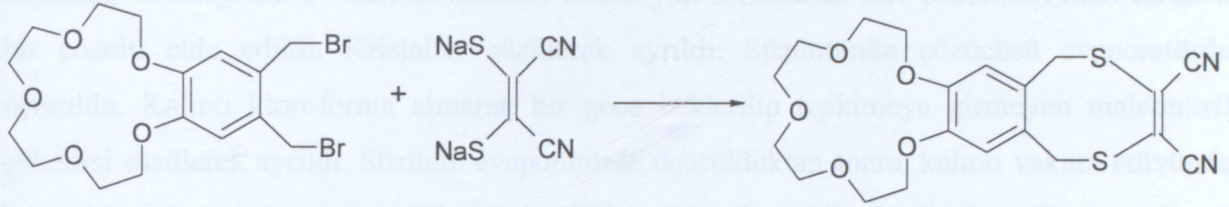


(4.5)

4.6 [Benzo-15-crown-5]- (4,5-bismetiltiyo) maleonitril (1)

0.25 g. (0.58 mmol) A1 ve 0.107 g. (0.58 mmol) maleonitril in %10 luk aseton çözeltileri hazırlandı. 100 mL lik balon içinde Na₂NMT N₂ atmosferinde karıştırılırken üzerine 0.348 g. (2.32 mmol 4 kat) NaI ilave edildi. Daha sonra A1 çözeltisi damla hunisi ile yavaş yavaş bu karışıma ilave edildi. Bu işlemden sonra geri soğutucu altında 15 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda sarı çökeltileri olan turuncu bir çözelti elde edildi. Çökelti süzülerek ayrıldı. Katı kısım sırayla dietil eter, su ve asetonla yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu. Verim 0.0625 g %20; Erime Noktası : 210 °C de bozulmaya başladı.

1	C	H	N	S
Teorik %	55.28	5.10	6.45	14.76
Deneysel %	55.47	5.01	6.39	14.67

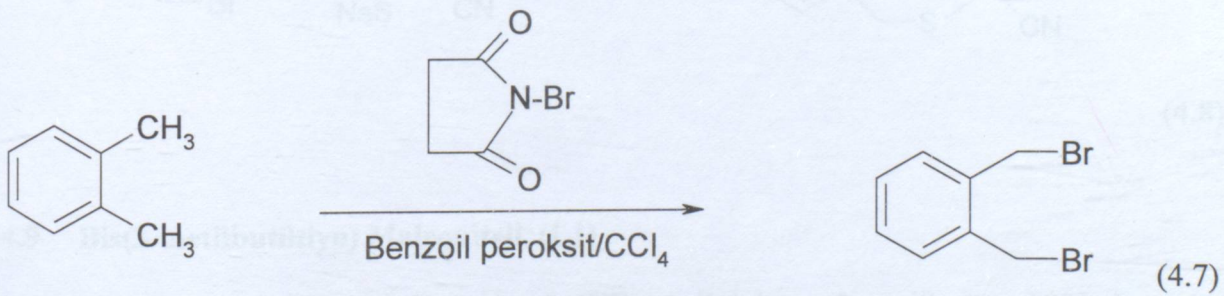


(4.6)

4.7 1,2-Bis (bromometil) benzen A2 (Wittig vd., 1957)

7.06 g. (0.067 mol) o-ksilen, 22.13 g (0.133 mol) N-bromsüksinimid ve 0.273 g. (1.13 mol) benzoilperoksit 67 mL Karbontetraklorür içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Radikalik tepkime kaynama başlangıcından yarım saat sonra başlar. Tepkime, kaynama yavaşlayınca kadar sürdürülür. Tepkime sona erince sıcak karışım süzülür, süzüntü evaporatörde çözücüsü tamamen uzaklaşınca kadar çekilir. Sarı yağ görünümündeki madde 1:1 oranında kloroform/etanol karışımından kristallendirilir.

E.N 91 °C

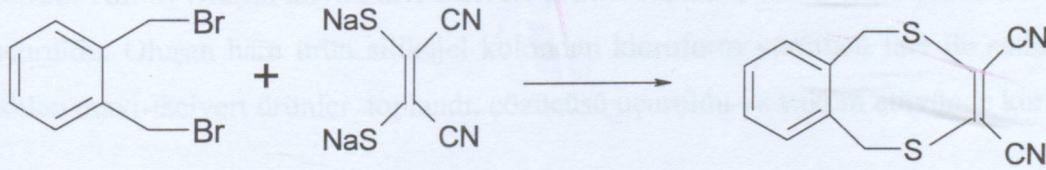


(4.7)

4.8 Benzo-(1,2-bis-metiltiyo) maleonitril (2)

2.70 g. (0.01 mol) A2 ve 1.86 g. (0.01 mol) maleonitrilin %10 luk aseton çözeltileri hazırlandı. 100 mL lik balon içinde maleonitril çözeltisi N₂ atmosferinde karıştırılırken üzerine 0.6 g. (0.004 mmol) NaI ilave edildi. Daha sonra A2 çözeltisi damla hunisi ile yavaş yavaş bu karışıma N₂ atmosferi altında ilave edildi. Bu işlemde sonra geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda sarı çökeltileri olan turuncu bir çözelti elde edildi. Kristaller süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Kalıntı kloroforma alınarak bir gece bekletilip tepkimeye girmeyen maleonitril çökeltileri süzülerek ayrıldı. Süzüntü evaporatörde uçurulduktan sonra, kalıntı vakum etüvünde kurutuldu. Son ham ürün silikajel kolondan kloroform hareketli fazı ile geçirilerek saflaştırıldı. Erime nok: 70 °C; Verim: 0.44 g %20

2	C	H	N	S
Teorik %	58.99	3.30	11.47	26.25
DeneySEL %	59.10	3.22	11.41	26.32

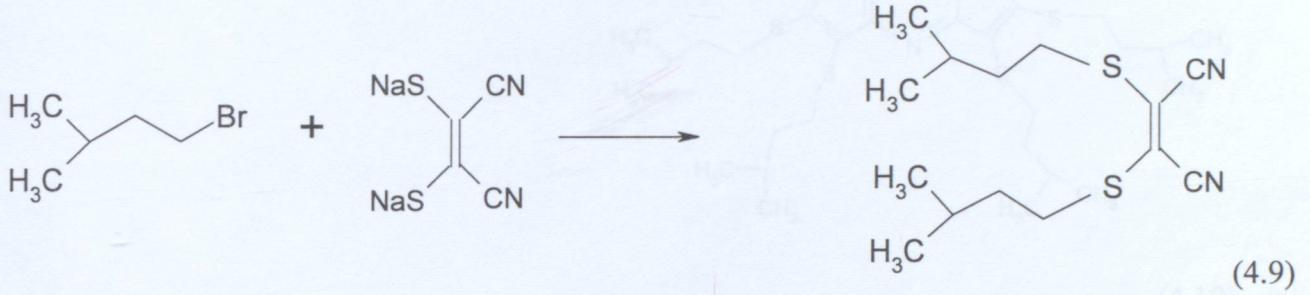


(4.8)

4.9 Bis(3-metilbutiltiyo) Maleonitril (L1)

2.5 g (13.44 mmol) maleonitril, 3.40 mL (27 mmol) 1-brom-3-metilbutan 100 mL aseton içerisine alınarak N₂ atm de 11 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon oluşumu TLC ile sürekli kontrol edildi. Oluşan çözelti süzülerek ayrıldı. Sıvı kısım uçurularak yağimsı kalıntı kloroform fazına alındı ve bir gece reaksiyona girmeyen maleonitrili uzaklaştırmak için bekletildi. Oluşan çökelti süzülerek ayrıldıktan sonra kloroform uçuruldu. Kalan yağimsı madde silikajel kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Ürün turuncu renkte yağimsı madde. C₁₄H₁₂N₂S₂; Verim 3.22 g %85; MA:282 g/mol

L1	C	H	N	S
Teorik %	59.53	7.85	9.92	22.45
Deneysel %	59.58	7.81	9.97	22.51

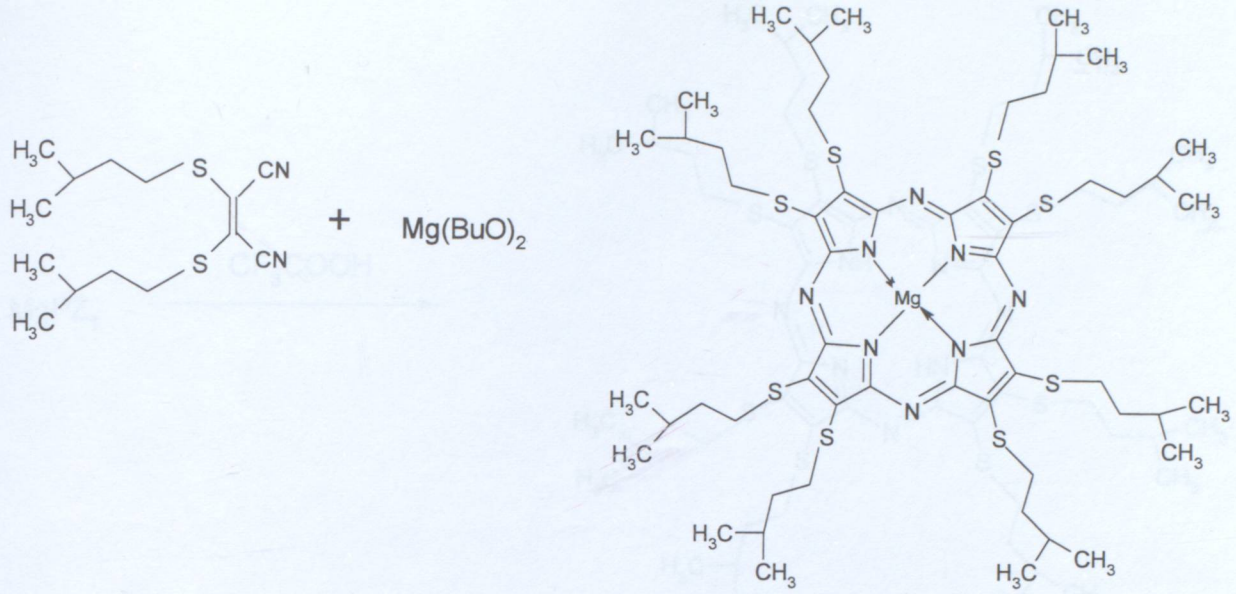


4.10 [2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakis(3-metil-bütilitio) N²¹, N²², N²³, N²⁴] Magnezyum Porfirazin (MgPz1)

0.24 g (10 mmol) Mg ve küçük bir I₂ kristali 15 mL 1-bütanol içinde N₂ atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan gri bulanık çözelti üzerine 2.82 g L1 (10 mmol) ilave edilerek 18 saat N₂ atmosferi altında kaynatıldı. (Reaksiyon oluşumu TLC ile sürekli kontrol edildi) Oluşan koyu mavi-lacivert çözelti süzüldü, süzüntünün çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Oluşan ham ürün silikajel kolondan kloroform yürütücü fazı ile saflaştırıldı. Elde edilen mavi-lacivert ürünler toplandı, çözücüsü uçuruldu ve vakum etüvünde kurutuldu.

1.81 g verim %63, M_A : 1153.9, C₅₆H₈₈N₈S₈Mg

MgPz1	C	H	N	S
Teorik %	58.27	7.68	9.71	22.13
Deneysel %	58.21	7.63	9.76	22.18

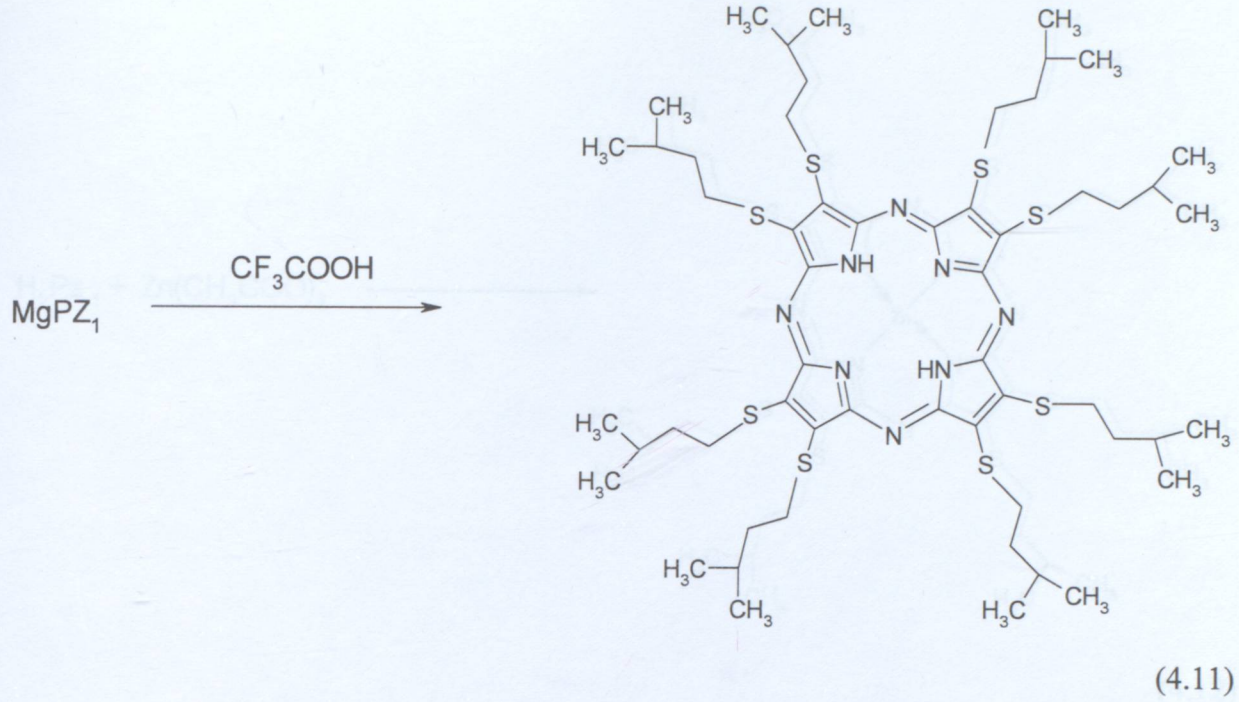


4.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-metilbütiltio) H²¹,H²³ porfirazin N²¹, N²², N²³, N²⁴]

(H₂Pz1)

1.75 g. MgPz1 5 mL trifloroasetik asit ile 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti buzlu su üzerine dökülerek çökmesi sağlandı ve derişik amonyak ile pH nötralleştirildi. Çökelti süzülerek ayrıldıktan sonra kloroform fazına alındı ve süzüldü, süzüntü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra bol miktarda soğuk metanolle ve az miktarda asetonla yıkandı, vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. 1.18 g. Verim %69, M_A : 1131.9 g/mol, C₅₆H₉₀N₈S₈

H ₂ Pz1	C	H	N	S
Teorik %	59.42	8.01	9.90	22.66
DeneySEL %	59.47	7.98	9.85	22.61

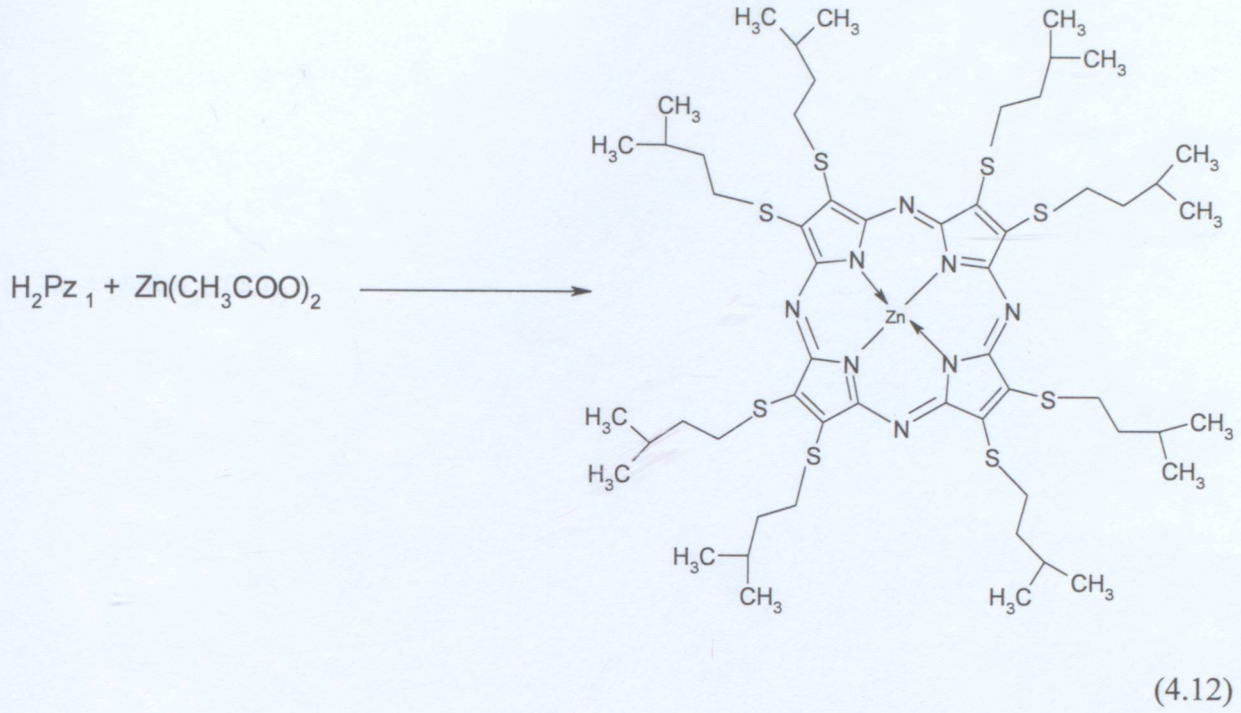


4.12 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütüliyo) porfirazinato

$\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$]çinko (II) ZnPz1

0.1 g (0.088 mmol) metallsiz porfirazin ($\text{H}_2\text{Pz1}$) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0.161 g (0.88 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nın 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözülden, reaksiyona girmemiş $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Kloroform ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldı, vakum etüvünde P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan klorofom hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$ (M_A :1195 g/mol), Verim 0.081 g %72. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

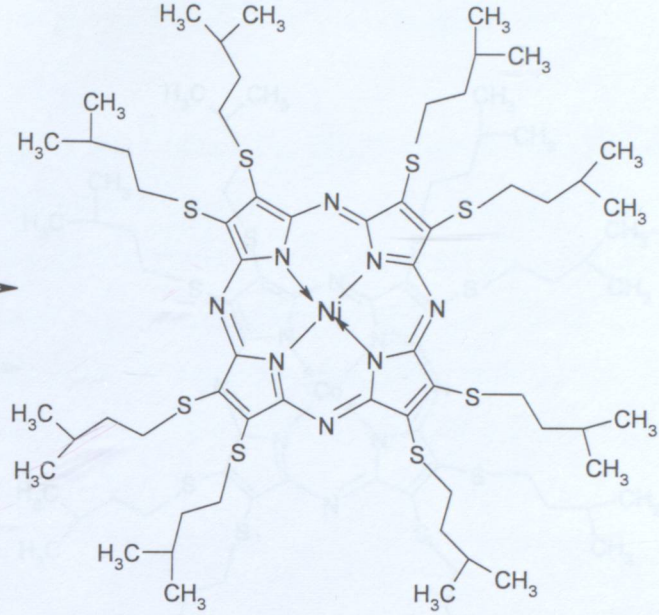
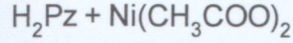
ZnPz1	C	H	N	S
Teorik %	57.62	7.60	7.20	21.98
Deneysel %	57.68	7.53	7.14	21.93



4.13 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütiltiyo) porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]Nikel (II) NiPz1

0.1 g (0.088 mmol) metalsiz porfirazin (H_2Pz1) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0.176 g (0.88 mmol) kuru $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ nun 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözeltiden, reaksiyona girmemiş $Ni(CH_3COO)_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Çökelti kloroform ile yıkandıktan sonra süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldı. Vakum etüvünde P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan klorofom hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. $C_{56}H_{88}N_8S_8Ni$ (M_A : 1188.6 g/mol), Verim 0.080 g %76. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

NiPz1	C	H	N	S
Teorik %	57.90	7.64	7.24	22.10
Deneysel %	57.86	7.59	7.21	22.13



(4.13)

4.14 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-metilbütantiyo) porfirazinato

$\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$]cobalt (II) CoPz1

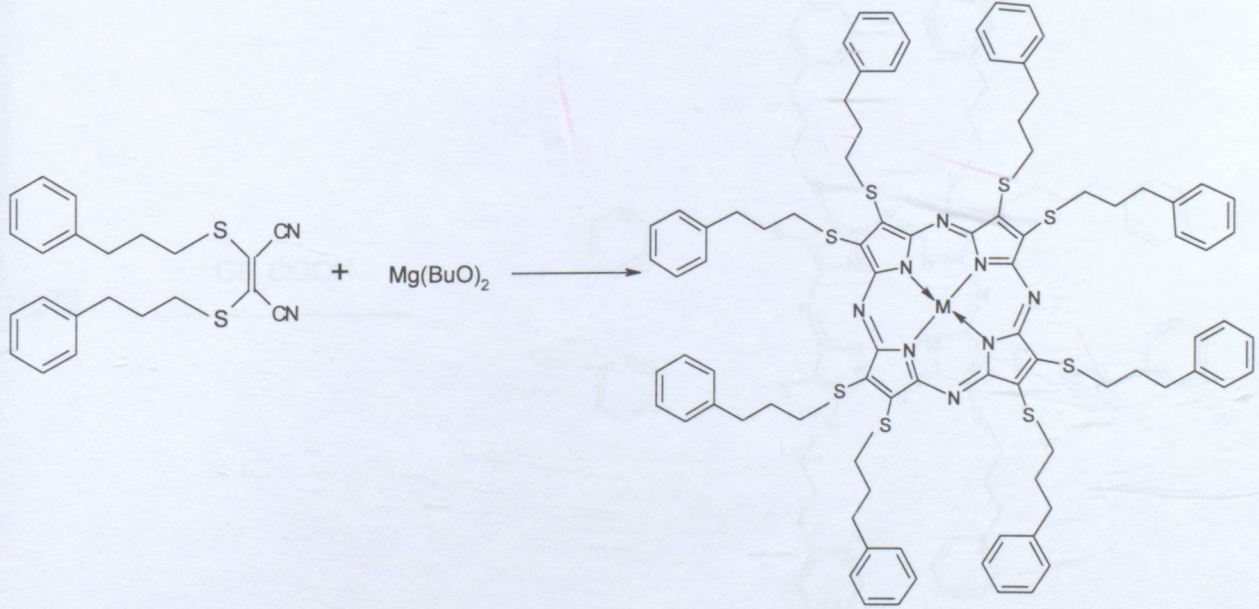
0.1 g (0.088 mmol) metalsiz porfirazin ($\text{H}_2\text{Pz1}$) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0.249 g (0.88 mmol) kuru $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nın 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözeltiden, reaksiyona girmemiş $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Kloroform ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan klorofom hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{S}_8\text{Co}$ (M_A :1189 g/mol), Verim 0.073 g %69. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

CoPz1	C	H	N	S
Teorik %	56.83	7.05	6.89	22.34
Deneysel %	56.78	7.09	6.84	22.29

4.16 [2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakis(3-fenilpropiltio) N²¹, N²², N²³, N²⁴]magnezyum porfirazin (MgPz2)

0.24 g (10 mmol) Mg ve küçük bir I₂ kristali 15 mL 1-bütanol içinde N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan Gri bulanık çözelti üzerine 3.78 g L2 (10 mmol) ilave edilerek 12 saat N₂ atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. (Reaksiyon oluşumu TLC ile sürekli olarak kontrol edildi.) Oluşan koyu mavi-lacivert çözelti süzülükten sonra evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ham ürün silikajel kolondan kloroform yürütücü fazı ile saflaştırıldı. Son ürün vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Ürün 2.47 g. Verim % 71
C₈₈H₈₈MgN₈S₈ MA: 1538.52 g/mol

MgPz2	C	H	N	S
Teorik %	68.70	5.77	7.28	16.67
Deneysel %	68.66	5.73	7.23	16.62



(4.16)

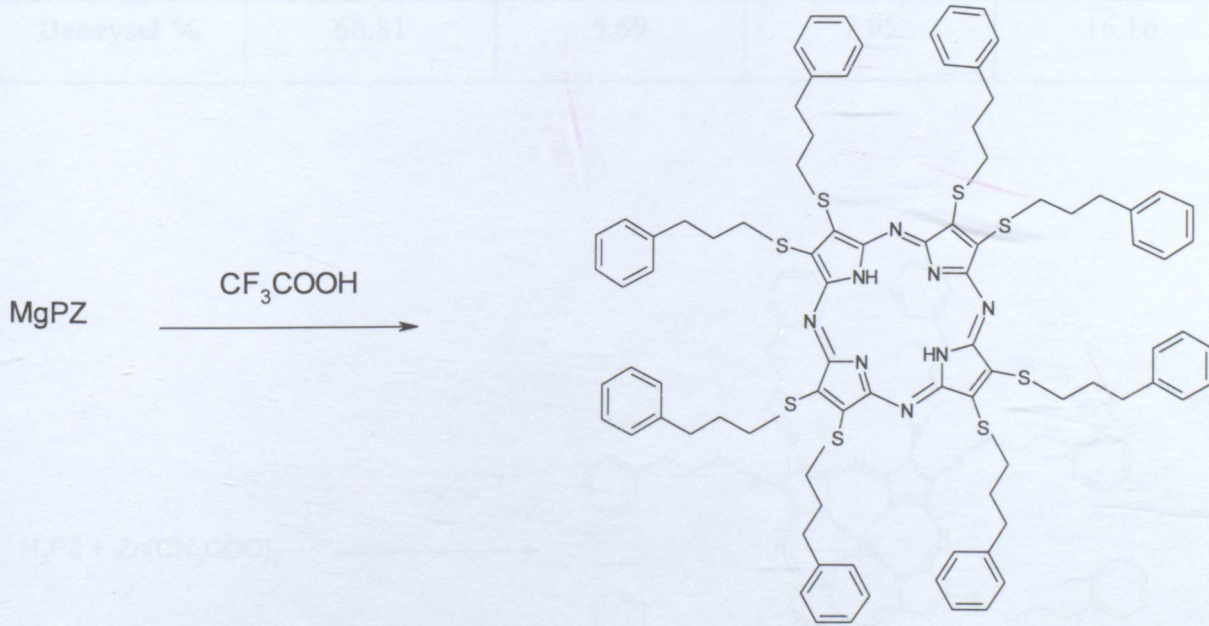
4.17 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(3-fenilpropiltio) H²¹,H²³ porfirazin N²¹, N²², N²³, N²⁴]

(H₂Pz2)

2.50 g. (1.63 mmol) MgPz2 5 mL trifloroasetikasit ile 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti buzlu su üzerine dökülerek çökmesi sağlandıktan sonra amonyak ile pH nötrleştirildi. Çökelti süzülerek ayrıldıktan sonra kloroform fazına alındı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu, süzüldü. Süzüntü evapore edilerek uzaklaştırıldı, önce bol miktarda metanol sonra aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu.

Verim 1.95 g. % 79 M_A: 1516.28 g/mol, C₈₈H₉₀N₈S₈

H ₂ Pz2	C	H	N	S
Teorik %	69.66	5.94	7.39	16.89
Deneysel %	69.61	5.97	7.35	16.93

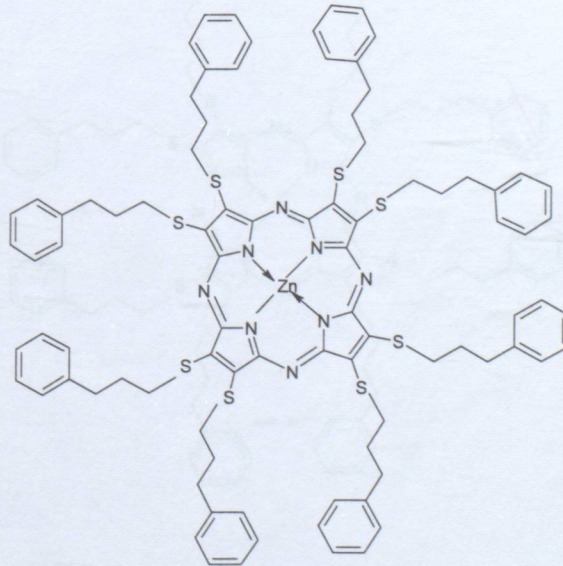
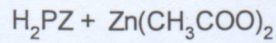


(4.17)

4.18 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo) porfirazinatoN²¹N²²N²³N²⁴]çinko
(II) ZnPz2

0.1 g (0.066 mmol) metalsiz porfirazin (H₂Pz2) nin 15 ml kloroformdaki karışımına 0.120 g (0.66 mmol) Zn(CH₃COO)₂.4H₂O nın 15 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözülden, reaksiyona girmemiş Zn(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Kloroform ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan kloroform hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. C₈₈H₈₈N₈S₈Zn (M_A: 1579.63 g/mol), Verim 0.073 g %71. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

ZnPz2	C	H	N	S
Teorik %	66.85	5.71	7.09	16.20
DeneySEL %	66.81	5.69	7.05	16.16

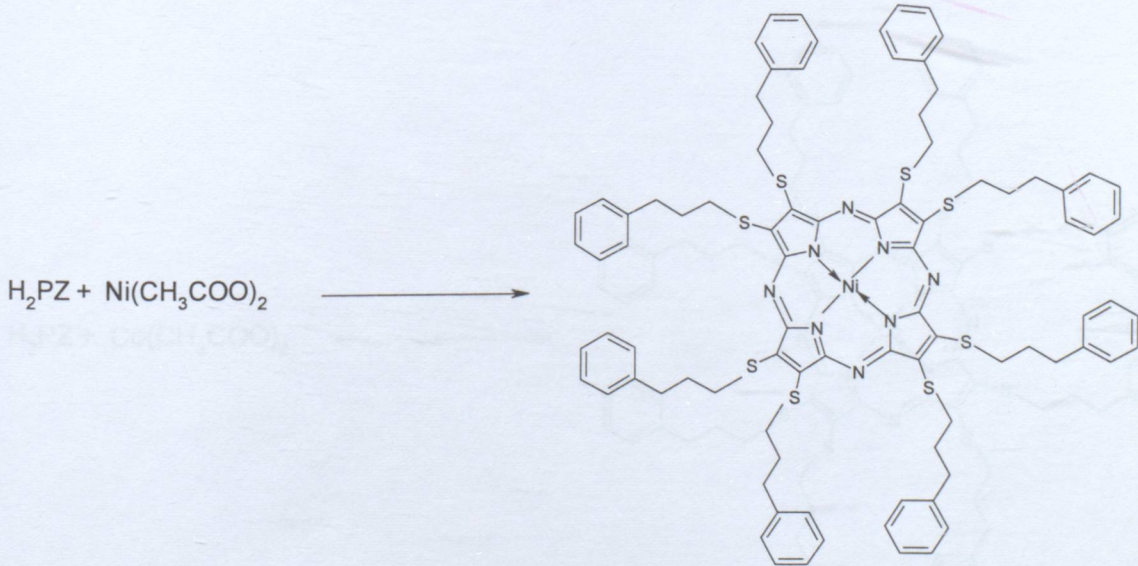


(4.18)

4.19]2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo) porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴]nikel (II) NiPz2

0,1 g (0.066 mmol) metallsiz porfirazin (H₂Pz2) nin 15 ml kloroformdaki karışımına 0.125 g (0.66 mmol) kuru Ni(CH₃COO)₂.4H₂O nın 15 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözülden, reaksiyona girmemiş Ni(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Kloroform ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan kloroform hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. C₈₈H₈₈N₈S₈Ni (M_A: 1572.7 g/mol), Verim 0.083 g %80. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

NiPz2	C	H	N	S
Teorik %	67.17	5.59	7.12	16.28
Deneysel %	67.12	5.56	7.17	16.24

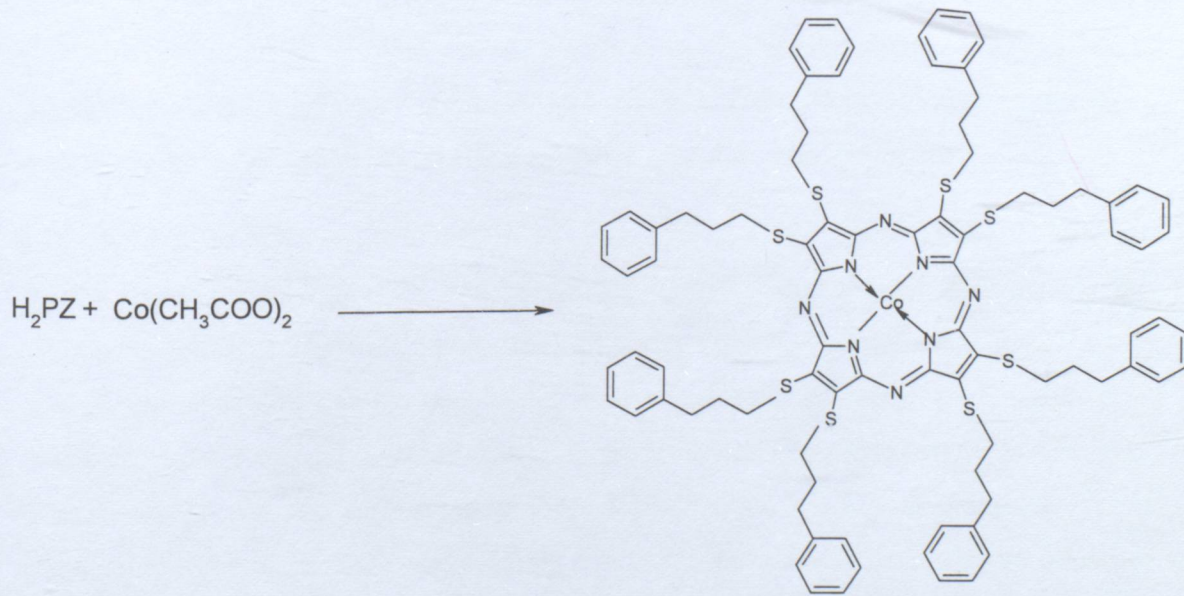


4.20 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis (3-fenilpropiltiyo)porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴]

Cobalt (II) CoPz2

0.1 g (0.066 mmol) metalsiz porfirazin (H₂Pz2) nin 15 ml kloroformdaki karışımına 0.165 g (0.66 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O nun 15 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatıldı. Oluşan koyu mavi çözeltiden, reaksiyona girmemiş Co(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülerek ayrıldı. Kloroform ile yıkandı. Süzüntü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen kalıntı bol miktarda su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen çinko tuzu uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Son madde silikajel kolondan kloroform hareketli fazı ile saflaştırıldı. Sonuçta mavi-lacivert renkli ürün elde edildi.. Ürün kloroform, diklorometan, metanol, toluen, hekzan, piridin ve DMF de çözünmektedir. C₈₈H₈₈N₈S₈Co (M_A :1573.3 g/mol), Verim 0.086 g %77. Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

CoPz2	C	H	N	S
Teorik %	67.12	5.59	7.11	16.27
DeneySEL %	67.15	5.63	7.15	16.29



4.21 Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltrametri (CV), diferansiyel puls voltrametri (DPV) ve çift potansiyelli basamak kalorimetri (CPS) ölçümleri, PC ye bağlı Gamry Referans 600 Model poentiostat/galvanostat ile 25 °C de üç elektrod kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrod olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmış ve doymuş bir tuz çözeltisi içeren bir tuz köprüsü ve çözücü ile taşıyıcı ortamından ayrılmıştır. İnternal referans olarak ferrosen kullanıldı. Çalışma elektrodu 0.071 cm² lik alana sahip Pt teldir ve elektrodun yüzeyi her kullanımdan önce 50 nm boyutundaki partikülle temizlenmiştir. Tamamlayıcı elektrod olarak bir platin tel kullanıldı. Destek elektrolit olarak elektrokimyasal saflığa sahip 0.1 M tetrabutil amonyum perklorat seçilmiştir. Her çalışma öncesi en az 15 dakika yüksek saflığa sahip azot gazı geçirilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

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

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

Sübstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde uygulanan genel prosedürlere uygun şekilde söz konusu süstituentleri içeren dört yeni doymamış 1,2-dinitril bileşiği, diiyomaleonitril disodyum tuzundan yola çıkılarak sentezlenmiştir.

Bunlardan birincisi olan 1,2-Bis (4,5-bis[benzo-15-crown-5]eter-metiltiyo) Maleonitril in (1) FTIR spektrumunda, 2941 cm^{-1} ve 2879 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 3040-3060 cm^{-1} Ar-CH, 1278 cm^{-1} C-O-C_{aromatik}, 1132-1030 cm^{-1} C-O-C_{alifatik} titreşimlerine ait pikler ile 2204 cm^{-1} de keskin C≡N piki görülmektedir. 1175 cm^{-1} de C-S bağ oluşumu görülmüştür. Ayrıca 598-584 cm^{-1} deki C-Br pikinin kaybolması yapıyı desteklemektedir. Bileşiğe (1) ait FTIR spektrumu Şekil 5.1 de verilmiştir.

Ligandın (1) ¹H NMR spektrumunu incelediğimizde, S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.42 ppm de singlet olarak, benzen halkasına ait multipler 7 ppm civarında, taç eter halkasındaki protonlara ait pikler sırasıyla 3,2 ppm, 3,6 ppm, 3,8 ppm ve 4 ppm deki dubletler ve integral alanları yapıyı desteklememektedir. (1) Ligandının ¹H NMR spektumu Şekil 5.2 de sunulmuştur. Ligandın alınan kütle spektrumunda 434 g/mol olan moleküler pik yüksek bollulukta görülmüştür. (Şekil 5.3) Magnezyumbutanolat ve propanolat ortamında farklı koşullarda yapılan denemelerde siklotetramerizasyon gerçekleştirilememiştir

İkinci bileşik olan 1,2-Bis (1,2-bis(metil)-metiltiyo)maleonitril (2) nin FTIR spektrumu incelendiğinde 2912 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri ile aromatik halkaya ait 765 , 781 cm^{-1} ve 3025 cm^{-1} de Ar-CH pikleri, 2211 cm^{-1} p de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmektedir. Bunlarla birlikte 1165 cm^{-1} de gözlenen C-S bağına ait pikle başlangıç maddesindeki C-Br pikine ait 600 cm^{-1} deki keskin piklerin kaybolmasında yapıyı desteklemektedir. (Şekil 5.4). Ligandın alınan GC-MS kütle spektrumunda 244 g/mol olan moleküler pikide görülmüştür (Şekil 5.5). Teorik değerlerle uyumlu olan elemental analiz değerleri deneysel bölümde verilmiştir. Magnezyumbutanolat ve propanolat ortamında farklı koşullarda yapılan denemelerde siklotetramerizasyon gerçekleştirilememiştir

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan 3. madde 1,2 bis(3-metilbutiltiyo) Maleonitril bileşiğidir L1. 1,2-bis(3-metilbutiltiyo)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki maddenin 1-brom-3-metilbutil ile aseton içersinde 11 saat geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. L1 bileşiğinin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 2932 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} de alifatik gerilme titreşimleri, 2210 cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1171 cm^{-1} de C-S bağ, 1387 ve 1368 cm^{-1} de -C- bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, 1468 cm^{-1} de eğilme piki - CH_2 - bağ oluşumu görülmüştür (Şekil 5.6). L1 ligandına ait elemental analiz sonucu teorik degerlerle uyum göstermiştir. Sentezlenen tüm bileşiklere ait elemental analiz sonuçları deneysel bölümde verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan 282 g/mol olan molekül ağırlığı GC-MS le doğrulanmıştır (Şekil 5.7).

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^1H NMR spektrumları, CHCl_3 'da TMS standardına göre alınmıştır.

Ligandın (L1) ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.15 ppm de triplet olarak, komşu C- CH_2 , -CH, - CH_3 gruplarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 1.6 ppm de quartet, 1.8 ppm de multipler ve 0.9 ppm de dublet olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.8).

Dinitrilin siklotetramerizasyonu ile magnezyum butanolatla tepkimesinden elde edilen MgPz1 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2210 cm^{-1} deki keskin CN bantları kaybolmuştur. 2932 ve 2872 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşim piki yapıyı

desteklemiştir. Ayrıca 1384 ve 1365 cm^{-1} de -C- bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, 1466 cm^{-1} de -CH₂- ait eğilme piki yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.9).

Porfirazinlerin oluştuğunu en iyi gösteren veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki π - π^* geçişlerine ($a_{2u} \rightarrow e_g$) ait 377 B-bandı ve yine π - π^* geçişlerine ($a_{1u} \rightarrow e_g$) ait 674 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 377 ve 674 nm'de sırasıyla 4,94 ve 4,90 $\text{dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.10).

Bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarında teorik değerlerle uyum göstermiştir. Elementel analiz sonuçları deneysel kısımda sunulmuştur.

MgPz1 in ¹H NMR spektrumunu incelediğimizde, S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.90 ppm de broad bir pik olarak görülürken, komşu C-CH₂, -CH, -CH₃ gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise ligand spektrumuna benzer şekilde fakat yayvan olarak tespit edilmiştir. İntegral değerleriyle uyum içindedir (Şekil 5.11).

Oktakis(3-metilbutiltiyo) porfirazinato magnezyum (MgPz1) bileşiğinin metalsiz türevlere dönüştürülmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H₂SO₄, HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. (MgPz1) bileşiğinin trifloroasetik asit içersinde oda sıcaklığında çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin (H₂Pz) elde edilmiştir. Ortamın pH'ının nötrleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH₃ çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Elde edilen katı ürün bol miktarda metanolla muamele edildikten sonra asetonla yıkanarak bileşik TLC kontrolüyle saflaştırılabilmektedir. Metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme titreşimleri 3288 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2952 cm^{-1} ve 2868 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri ve 1384 ve 1365 cm^{-1} de -C- bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, 1466 cm^{-1} de -CH₂- ait eğilme titreşimleri elde edilmiştir (Şekil 5.12).

¹H NMR spektrumunda ise porfirazin halkası içersinde 18- π elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları, TMS`den daha kuvvetli alanda -1.2 ppm de pik vermiştir. S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.2 ppm de triplet olarak komşu C-CH₂, -CH, -CH₃ gruplarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 1.7 ppm

de quartet, 1.9 ppm de multipler ve 1 ppm de dublet olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.13).

Metalsiz porfirazine ait karakteristik B bandı 348 nm de görülmüştür. İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi-\pi^*$ geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metalsiz porfirazinler de bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa dalga boyunda iki pike yarılmaktadır. Bu çalışmada metalsiz porfirazinin (H_2Pz) kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 641 ve 711 nm de tespit edilmiştir ve molar absorptivite katsayılarının logaritması, 348, 641 ve 711 nm'de sırasıyla 4.05, 3.80 ve 3.95 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.14).

Metalsiz porfirazin H_2Pz bileşiğinin $Co(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$ tuzlarının kloroform ve etanol çözücü karışımı içerisinde argon gazı altında geri soğutucu altında 70-80 °C'de 8 saat ısıtılarak metali porfirazin türevleri elde edilmiştir.

$CoPz1$ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, $2954cm^{-1}$ ve $2868 cm^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme titreşim pikleri ile 1384 ve $1365 cm^{-1}$ de $-C-$ bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, $1436 cm^{-1}$ de $-CH_2-$ ait eğilme pikleri gözlemlenebilmiştir. Ayrıca $3288 cm^{-1}$ deki $-NH$ ait gerilme titreşimi pikinin kaybolmasında kompleksleşmenin oluştuğunu ispat etmiştir (Şekil 5.15). Bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 376 nm, 674 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 376 ve 674 nm'de sırasıyla 4.56 ve 4.85 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.16).

$NiPz1$ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, $2954cm^{-1}$ ve $2925cm^{-1}$ 'de alifatik (CH) gerilme titreşim pikleri ve 1384 ve $1365 cm^{-1}$ de $-C-$ bağlı metil gruplarına ait eğilme titreşimleri, $1410 cm^{-1}$ de $-CH_2-$ ait eğilme pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.17). Bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 326 nm ve 666 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 326 ve 666 nm'de sırasıyla 4,62 ve 4,89 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.18). $NiPz1$ in 1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.05 ppm de triplet bir pik olarak görülürken, komşu C- CH_2 , -CH, - CH_3 gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise ligand spektrumuna benzer şekilde sırasıyla 1.6 ppm de

quartet, 1.8 ppm de multiplet ve 0.9 ppm de dublet olarak tespit edilmiştir. İntegral değerleri uyum içindedir (Şekil 5.19).

ZnPz1 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 2949 cm^{-1} ve 2918 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri ile 1384 ve 1365 cm^{-1} de -C- bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, 1436 cm^{-1} de -CH₂- ait eğilme pikleri gözlemlenebilmiştir. Ayrıca 3288 cm^{-1} deki -NH ait gerilme titreşimi pikinin kaybolmasında kompleksleşmenin varlığını ispatlamaktadır (Şekil 5.20). Bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 374 nm, 673 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması ($\log \epsilon_{\text{max}}$), 374 ve 673 nm'de sırasıyla 4.65 ve 4.90 $\text{dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.21). Bileşiğin hegzan, toluen, metanol gibi farklı solventlerdeki UV değerleride ölçüldü. (Şekil 5.22) . Bu çözücülerdeki B-bandı ve Q-bandı değerleri sırasıyla; hegzan için, 383 nm, 673 nm; toluen için, 382 nm, 676 nm ve Metanol için, 373 nm, 668 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca bileşiğin agregasyon özelliği gösterip göstermediğin anlamak için kloroform içinde farklı konsantrasyonlarda UV ölçümleri alınmıştır. Elde edilen bilgilerden yola çıkılarak bileşiğin agregasyon göstermediği anlaşılmıştır. Bununla birlikte elde edilen bilgilerden yola çıkılarak elde edilen absorbansa karşı konsantrasyon grafiğinin eğiminden ZnPz1 kompleksin molar absorpsite katsayı hesaplanıp bunun üzerinden çözünürlüğü 5.33×10^{-1} mol/l olarak hesaplanmıştır. (Şekil 5.23).

ZnPz1 in ¹H NMR spektrumunu incelediğimizde, S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.0 ppm de broad bir pik olarak görülürken, komşu C-CH₂, -CH, -CH₃ gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise ligand spektrumuna benzer şekilde sırasıyla 1.6 ppm de quartet, 1.8 ppm de multiplet ve 0.9 ppm de dublet olarak tespit edilmiştir. (Şekil 5.24).

CoPz, NiPz ve ZnPz bileşiklerinin kloroform içersinde alınan UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde Q absorpsiyon bandları 674, 666 ve 673 nm de gözlemlenir. Metalsiz porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q bandında gözlenen ikiye yarıma, yeniden metalli porfirazin türevlerine geçildiğinde simetrinin D_{2h}'dan D_{4h}'a değişiminden dolayı Q bandı tekrar tek pik haline geçmiştir

Sentezlenen MgPz1, H₂Pz1 ve metal komplekslerinin sıvı kristal özelliği polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan ligandlar ve komplekslerinin sıvı kristal özelliğinin bulunmadığı gözlemlendi.

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan 4. madde 1,2 bis(3-fenilpropiltiyo) maleonitril bileşiğidir (L2). Maleonitril disodyum tuzu 3-fenilpropilbromür ile aseton içerisinde 20 saat geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. L2 bileşiğinin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 2922 cm⁻¹ ve 2875 cm⁻¹ de alifatik gerilme titreşimleri, 2208 cm⁻¹ de keskin C≡N piki, 1171 cm⁻¹ de C-S bağ oluşumu görülmüştür. Aromatik halkaya ait 3023 cm⁻¹, 740 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ deki piklerin varlığı da yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.25). L2 ligandına ait elementel analiz sonucu teorik değerlerle uyum göstermiştir. Sentezlenen tüm bileşiklere ait elementel analiz sonuçları deneysel bölümde verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan 378 g/mol olan molekül ağırlığı GC-MS ile doğrulanmıştır (Şekil 5.26).

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ¹H NMR spektrumları, CHCl₃'da TMS standardına göre alınmıştır.

Ligandın (L2) ¹H NMR spektrumunu incelediğimizde, S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.10 ppm de triplet olarak, komşu -CH₂, -CH₂, -Ar gruplarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 2.1 ppm de beşli yarımla, 2.7 ppm de triplet ve 7.2 ppm de aromatik halkaya ait bir multipler olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.27).

Dinitrilin siklotetramerizasyonu için magnezyum butanolatla tepkimesinden elde edilen MgPz2 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2208 cm⁻¹ deki keskin CN bantları kaybolmuştur. 2922 ve 2851 cm⁻¹ deki alifatik C-H gerilim titreşim piki ile aromatik CH lara ait 3023 deki gerilme piki yapıyı desteklemiştir. Ayrıca 743 cm⁻¹ ve 698 cm⁻¹ deki aromatik halkaya ait piklerin varlığı da yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.28).

Porfirazinlerin oluştuğunu en iyi gösteren veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki π-π* geçişlerine (a_{2u}→e_g) ait 379 B-bandı ve yine π-π* geçişlerine (a_{1u}→e_g) ait 675 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 379 ve 675 nm'de

sırasıyla 4.92 ve 4.97 $\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.29).

Bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarında teorik değerlerle uyum göstermiştir. Elementel analiz sonuçları deneysel kısımda sunulmuştur.

MgPz2 in ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.90 ppm de broad bir pik olarak görülürken, komşu C- CH_2 , - CH_2 , -Ar gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise ligand spekturumuna benzer şekilde fakat yayvan olarak tespit edilmiştir. İntegral değerleri uyum içindedir (Şekil 5.30).

Oktakis(3-Fenilpropiltiyo) porfirazinato magnezyum (MgPz2) bileşiğinin metalsiz türevlere dönüştürülmesi kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. (MgPz2) bileşiğinin trifloroasetik asit içerisinde oda sıcaklığında çözünmesiyle mor renkli metalsiz porfirazin (H_2Pz) elde edilmiştir. Ortamın pH'ının nötralleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Elde edilen katı ürün bol miktarda metanolle muamele edildikten sonra asetonla yıkanarak bileşik TLC kontrolüyle saflaştırılabilmektedir. Metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H a ait gerilme titreşimleri 3288 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2923 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri elde edilmiştir. Bununla birlikte Aromatik halkaya ait 3023 cm^{-1} deki CH gerilmeleri ve 740 ve 696 cm^{-1} deki keskin pikler yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.31).

^1H NMR spektrumunda ise porfirazin halkası içerisinde $18-\pi$ elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları, TMS'den daha kuvvetli alanda -1.2 ppm de pik vermiştir. S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.16 ppm de triplet olarak komşu - CH_2 , - CH_2 , -Ar gruplarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 2.21 ppm de multipler, 2.92 ppm de tipler ve 7.2 ppm de aromatik halkaya ait bir multipler olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.32).

Metalsiz porfirazine ait karakteristik B bandı 350 nm de görülmüştür. İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi-\pi^*$ geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metalsiz porfirazinler de bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa

dalga boyunda iki pike yarılmaktadır. Bu çalışmada metallsiz porfirazinin (H_2Pz) kloroform içersinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 638 ve 713 nm de tespit edilmiştir ve Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 350, 638 ve 713 nm'de sırasıyla 4.04, 3.78 ve 3.92 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.33).

Metallsiz porfirazin bileşiğinin $Co(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$ tuzlarının kloroform ve etanol çözücü karışımı içersinde argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında 70-80 °C'de 12 saat kaynatılarak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir.

$CoPz2$ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 2969 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşim pikleri elde edilmiştir. Aromatik halkaya ait 3023 deki CH gerilmeleri ve 741 ve 696 cm^{-1} deki keskin piklerin varlığı ve 3288 cm^{-1} civarında N-H' a ait gerilme titreşimlerinin kaybolması porfirazin merkezine metalin yerleştiğini dolayısıyla kompleksi desteklemektedir (Şekil 5.34). Bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 334 nm, 644 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 334 ve 644 nm'de sırasıyla 4.94 ve 5.05 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.35).

$NiPz2$ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 2969 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} 'de alifatik (CH) gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait 3023 deki CH gerilmeleri ve 743 ve 697 cm^{-1} deki keskin piklerin varlığı ile 3288 cm^{-1} civarında N-H' a ait gerilme titreşimlerinin kaybolması porfirazin merkezine metalin yerleştiğini dolayısıyla kompleksi desteklemektedir (Şekil 5.36). Bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 324 nm ve 667 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 324 ve 667 nm'de sırasıyla 4.86 ve 4.81 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.37). Bileşiğin 1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.0 ppm de triplet olarak, komşu $-CH_2$, $-CH_2$, $-Ar$ gruplarına ait kimyasal kayma değeri sırasıyla 1.60 ppm de beşli yarıma, 2.20 ve 2.70 ppm de triplet ve 7.2 ppm de aromatik halkaya ait bir multiplet olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.38).

$ZnPz2$ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 2949 cm^{-1} ve 2918 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme

titreşimleri gözlemlenmiştir. Aromatik halkaya ait 3023 deki CH gerilmeleri ve 743 ve 670 cm^{-1} deki keskin pikler yapıyı desteklemektedir. Ayrıca 3288 cm^{-1} civarında N-H a ait gerilme titreşimlerinin kaybolması porfirazin merkezine metalin yerleştiğini ortaya koymaktadır (Şekil 5.39). Bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 376 nm, 674 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması ($\log \epsilon_{\text{max}}$), 376 ve 674 nm'de sırasıyla 4.96 ve 5.07 $\text{dm}^3/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.40). ZnPz2 nin ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.95 ppm de küçük broad bir pik olarak görülürken, komşu - CH_2 , - CH_2 , -Ar gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise ligand spekturumuna benzer şekilde fakat yayvan olarak tespit edilmiştir. (Şekil 5.41).

CoPz2, NiPz2 ve ZnPz2 bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde Q absorpsiyon bandları 644, 667 ve 673 nm de gözlemlenir. Metalsiz porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q bandında gözlenen ikiye yarıma, yeniden metalli porfirazin türevlerine geçildiğinde simetrisinin D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişiminden dolayı Q bandı tekrar tek pik haline geçmiştir

Elektrokimyasal Sonuçlar

Metalin ve halka süstituentlerinin porfirazin türevleri üzerindeki etkisini incelemek için dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve potansiyel kontrollü kulometri teknikleri kullanılmıştır. Metal porfirazinlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları, halkayla metal arasındaki etkileşime bağlıdır (Kadish, K. M. Vd., 1999, Kadish, K. M. Vd., 1999). Metal porfirazinler tipik iki halka yükseltgenmesi, dört halka indirgenmesi ve elektro aktif metalle süstituentlerin redoks reaksiyonlarını verirler. (Kobayashi, 2000; Kadish vd. 1998; Berezin 1976). İlk iki indirgenme genellikle tersinir, diğer indirgenme ve yükseltgenme olayları ise tersinir değildir. Ölçümleri alınan tüm bileşiklerinin çözünürlüklerinin yüksek olması avantajı ile ölçümler diklormetan içinde alınmıştır. Komplekslerin yarı dalga potansiyel değerleri ($E_{1/2}$, V vs SCE), anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve anodik -katodik pik akım oranları (I_{pa}/I_{pc}) Tablo5.1 de

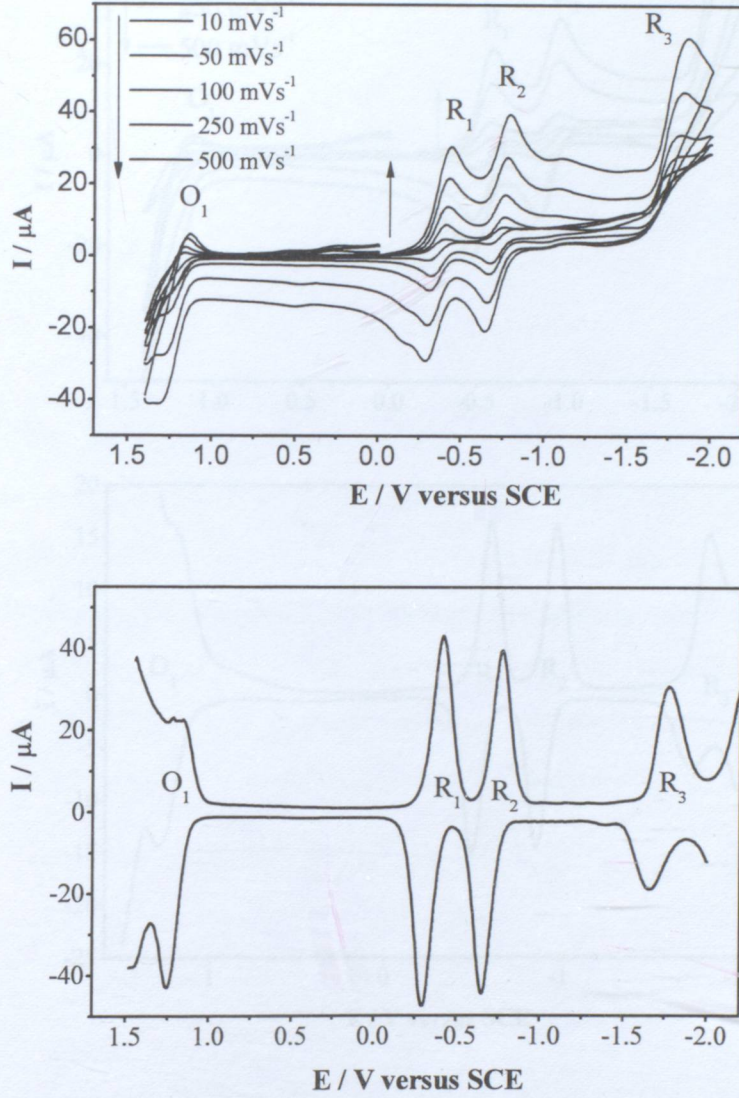
verilmiştir. Çalışmada metalsiz türlerde incelenmiş, tüm metalli türlerde olduğu gibi üç tersinir tek-elektronlu indirgenme ve tek-elektronlu tersinir yükseltgenme reaksiyonları gözlenmiştir. Birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme arasındaki ayırım komplekslerin HOMO-LUMO arasındaki farkları göstermekte ve bu sonuçlar genel porfirazinlerin tipik elektronik davranışıyla uyum içindedirler.

Şekil 5.42 de gösterildiği gibi H₂Pz1 bileşiğinin elektrokimyasında bir yarı tersinir yükseltgenme ve iki tersinir ve bir yarı tersinir indirgenme reaksiyonları gözlenmiştir. R₁ ve R₂ çiftleri için anodik-katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) hemen hemen eşittir (1 e yakın), ve ΔE_p verileri tarama hızıyla ($10-500 \text{ mVs}^{-1}$) 60 ile 130 mV arasında değişen değerler vermektedir. Bu bileşiğin ΔE_p değişiminin ferrosen standartı ile ölçülen değerlerle paralellik göstermesi ($\Delta E_p = 60-140 \text{ mVs}^{-1}$) R₁ R₂ proseslerine ait elektron transfer reaksiyonlarının tersinir olduğunu göstermektedir. H₂Pz1 in DPV ölçümlerinde elektron transfer prosesinin tersinirliğini desteklemektedir. 10-500 mVs tarama hızlarında yapılan ölçümlerde, pik akımlarının tarama hızının kare kökü ile lineer olarak artması R₁ ve R₂ proseslerine ait kütle transfer reaksiyonlarının tamamen difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Üçüncü indirgenme (R₃) ve birinci yükseltgenme (O₁) piklerinin çözücü sınırında gerçekleşmeleri nedeniyle pik analizleri yapılamamıştır.

Bileşikler	İndirgenme-Yükseltgenme Prosesleri														
	O ₁			R ₁			R ₂			R ₃					
	$aE_{1/2}$	$b\Delta E_p$	cI_{pa}/I_{pc}	$aE_{1/2}$	$b\Delta E_p$	cI_{pa}/I_{pc}	$aE_{1/2}$	$b\Delta E_p$	cI_{pa}/I_{pc}	$aE_{1/2}$	$b\Delta E_p$	cI_{pa}/I_{pc}			
H ₂ Pz2	1.52 ^d	-	-	1.28	87	0.75	-0.30	85	1.00	-0.65	84	0.98	-1.63	220	0.80
NiPz2	1.45 ^d	350	0.45	1.13	480	0.51	-0.48	74	0.97	-0.84	80	1.01	-1.67	220	0.75
ZnPz2	1.38 ^d			1.05	75	0.87	-0.54	75	0.90	-0.95	94	0.89	-1.75 ^d	-	-
CoPz2	1.64 ^d	-	-	0.71 (0.97 ^e)	203	0.67	-0.08	90	0.98	-1.04	76	1.02	-1.64	242	0.74
H ₂ Pz1	-			1.21	110	0.72	-0.36	90	0.85	0.71	80	0.98	-1.71	160	0.70
NiPz1	-			1.25	90	0.71	-0.53	80	0.98	-0.91	82	1.00	-1.76	120	0.65
ZnPc1	-			1.09	75	0.87	-0.64	75	0.90	-1.05	94	0.89	-1.85 ^d	-	-
CoPz1	0.98	107	0.90	0.60	110	0.87	-0.12	104	0.96	-1.09	105	1.00	-1.75	94	0.60

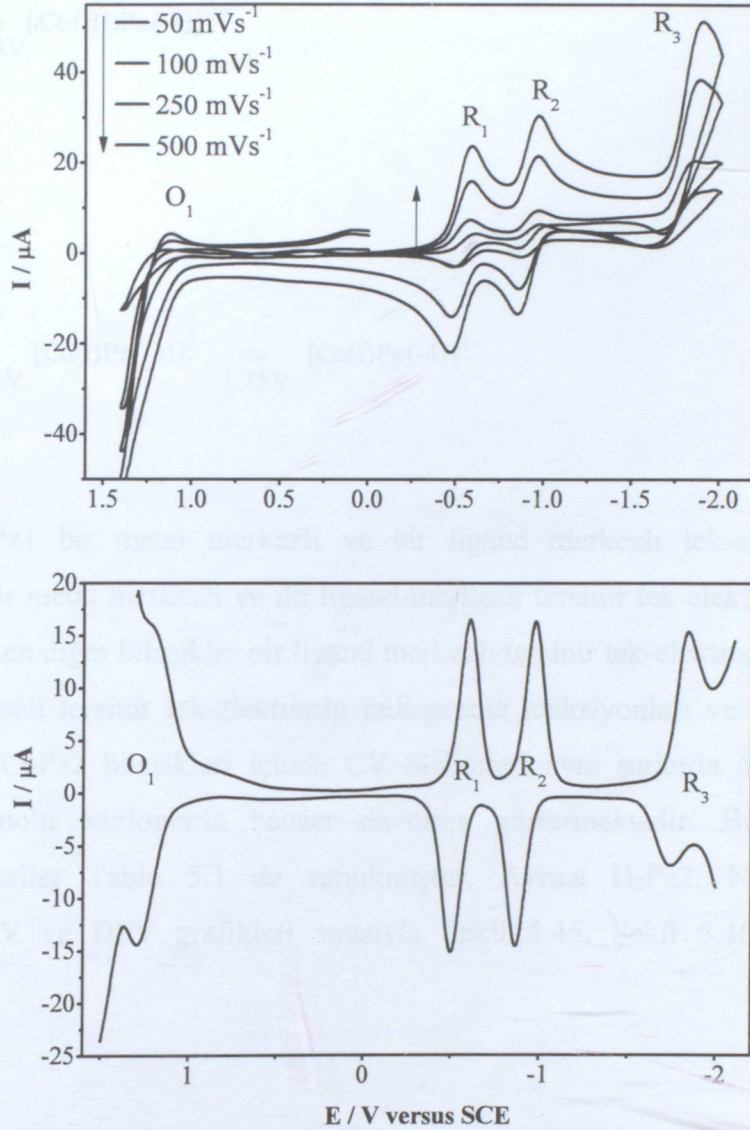
Table 5.1. Sentezlenen bileşiklerin voltametric verileri.

a: $E_{1/2}$ (V) = $(E_{pa} + E_{pc})/2$ at 100 mV s⁻¹. b: ΔE_p (mV) = $E_{pa} + E_{pc}$ at 100 mV s⁻¹.c: I_{pa}/I_{pc} ; indirgenme işlemi, I_{pc}/I_{pa} yükseltgenme işlemi. d: DPV işlemi. e: $E_{1/2}$ agregasyon değerleri



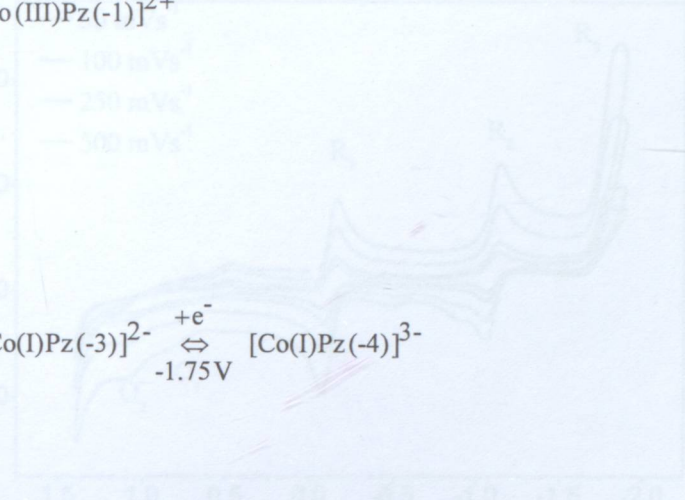
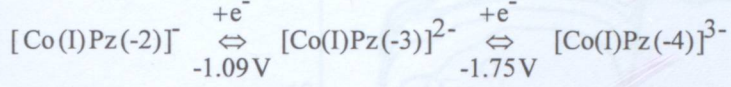
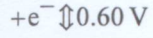
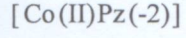
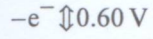
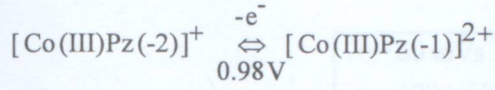
Şekil 5.42 5.10^{-4} M H_2Pz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği

NiPz1 ve ZnPz1 bileşikleri için (Ni ve Zn metal merkezleri redoks inaktif olduklarından) elektron transferleri porfirazin halkası üzerinde gerçekleşir (Ligand merkezli). NiPz1 ve ZnPz1 bileşiklerinin CV ve DPV değerleri çok az potansiyel farkıyla birbirlerine benzerlik göstermiştir. NiPz1 ait CV ve DPV davranışları Şekil 5.43 de verilmiştir. 100 mV tarama hızında, 1.25 V da bir yarı tersinir yükseltgenme ve -0.53 , -0.91 , -1.76 V da üç tersinir indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Aynı işlemler ZnPz1 içinde benzer sonuçlar edilmiş sonuçlar Tablo 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.43 $5 \cdot 10^{-4}$ NiPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği

CoPz1 ait CV ve DPV davranışları Şekil 5.44 de verilmiştir. Bu bileşiğin birinci tek-elektronlu indirgenme potansiyeli H_2Pz , NiPz1 ve ZnPz1 den biraz daha negatif değerde ölçüldü. (Tüm bileşiklere ait sonuçlar Tablo 5.1 verilmiştir.) birinci yükseltgenme (O_1) potansiyeli ise daha az pozitif potansiyelde ölçüldü. CoPz1 için, O_1 , O_2 , pikleri R_1 , R_2 , R_3 piklerine göre düşünülenden daha düşük pik akımları gösterdi. Bu etki, zayıf koordinasyon anyonları içeren koordine olmayan çözücülerde, kararlı olmayan $[Co(III)Pz(-2)]^+$ bileşiğın oluşmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. -0.12 V da R_1 Co(II)/Co(I) metal merkezli indirgenme, R_2 , ve R_3 ligand merkezli indirgenmedir. Tüm tahmin edilen indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin denklemleri (5.1) da gösterildi.

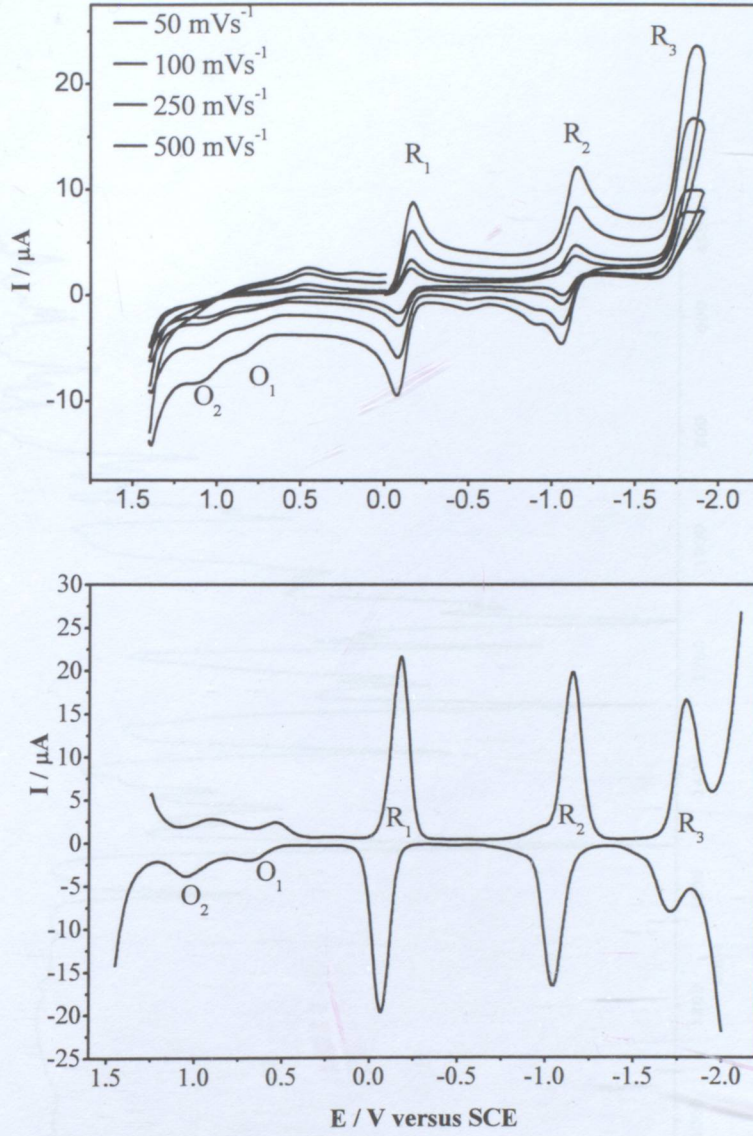


(5.1)

Sonuç olarak CoPz1 bir metal merkezli ve bir ligand merkezli tek-elektronlu tersinir yükseltgenme ve bir metal merkezli ve iki ligand merkezli tersinir tek elektronlu indirgenme reaksiyonları verirken diğer bileşikler bir ligand merkezli tersinir tek-elektronlu yükseltgenme ile üç ligand merkezli tersinir tek-elektronlu indirgenme reaksiyonları vermektedir. H₂Pz₂, NiPz₂, ZnPz₂ ve CoPz₂ bileşikleri içinde CV ölçümleri aynı şartlarda ölçülmüştür. Elde edilen veriler 1 nolu analoglarla benzer davranış göstermektedir. Bu bileşiklere ait elektrokimyasal veriler Tablo 5.1 de sunulmuştur. Ayrıca H₂Pz₂, NiPz₂ ve CoPz₂ bileşiklerine ait CV ve DPV grafikleri sırasıyla Şekil 5.45, Şekil 5.46, Şekil 5.47 de sunulmuştur.

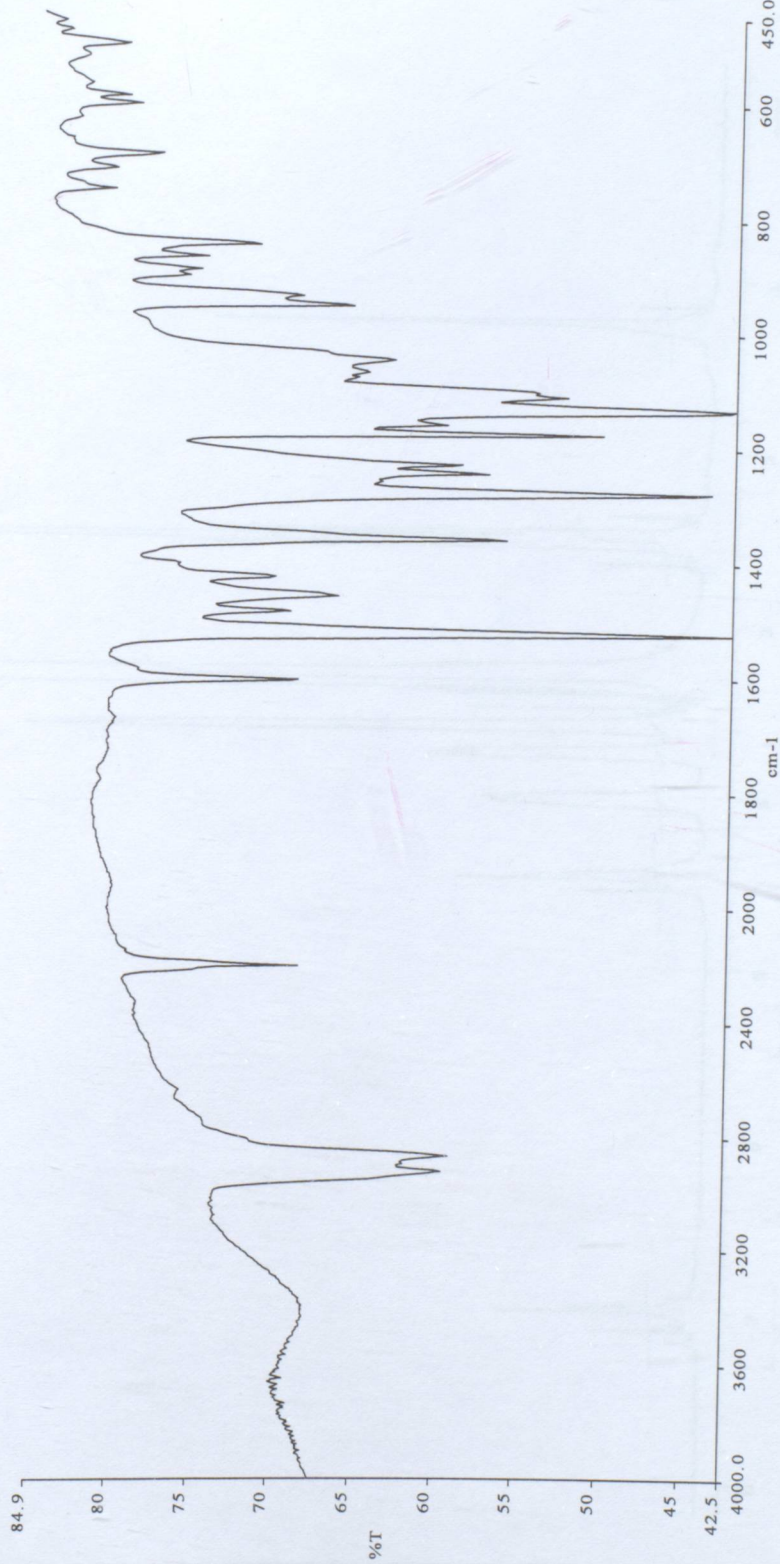
Şekil 5.45. 5.10⁻⁴ M CoPz1'nin 0.1 M TBAP-DCM çözeltisinde farklı tarama hızlarında CV ve DPV ölçümü.

ŞEKİL LİSTESİ

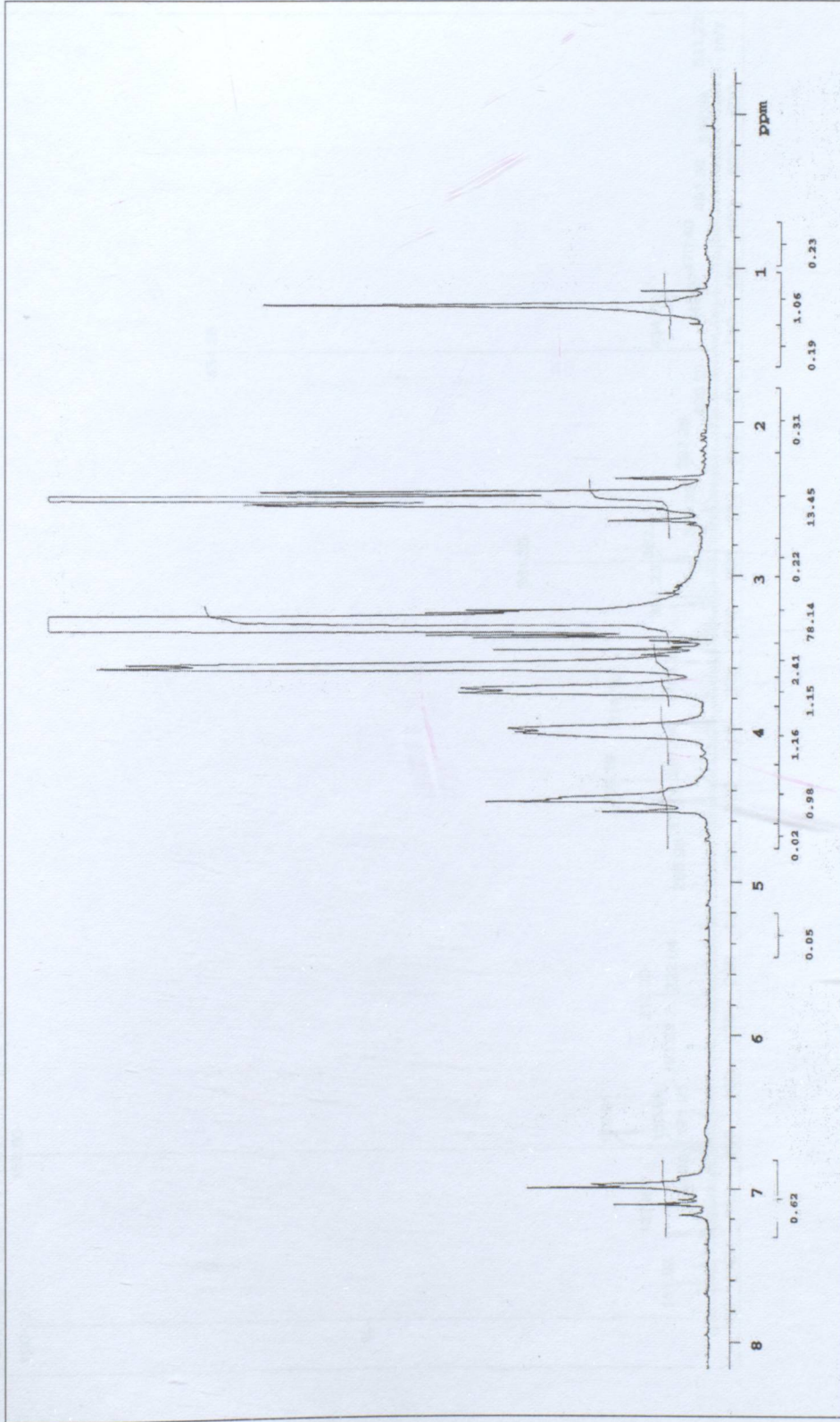


Şekil 5.44 5.10^{-4} M CoPz nin 0.1 M TBAP-DCM içinde farklı tarama hızlarındaki CV ve DPV grafiği

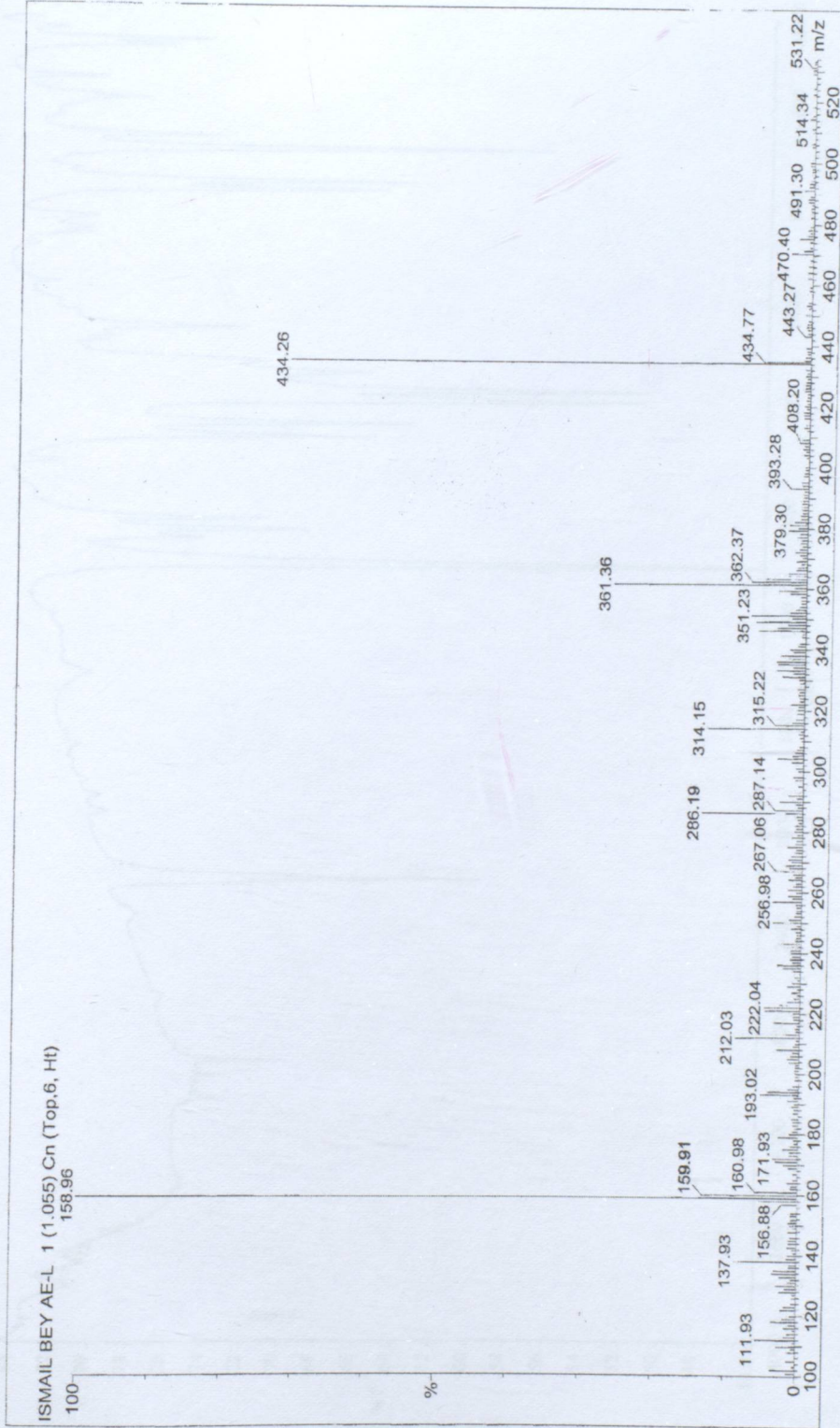
ŞEKİL LİSTESİ



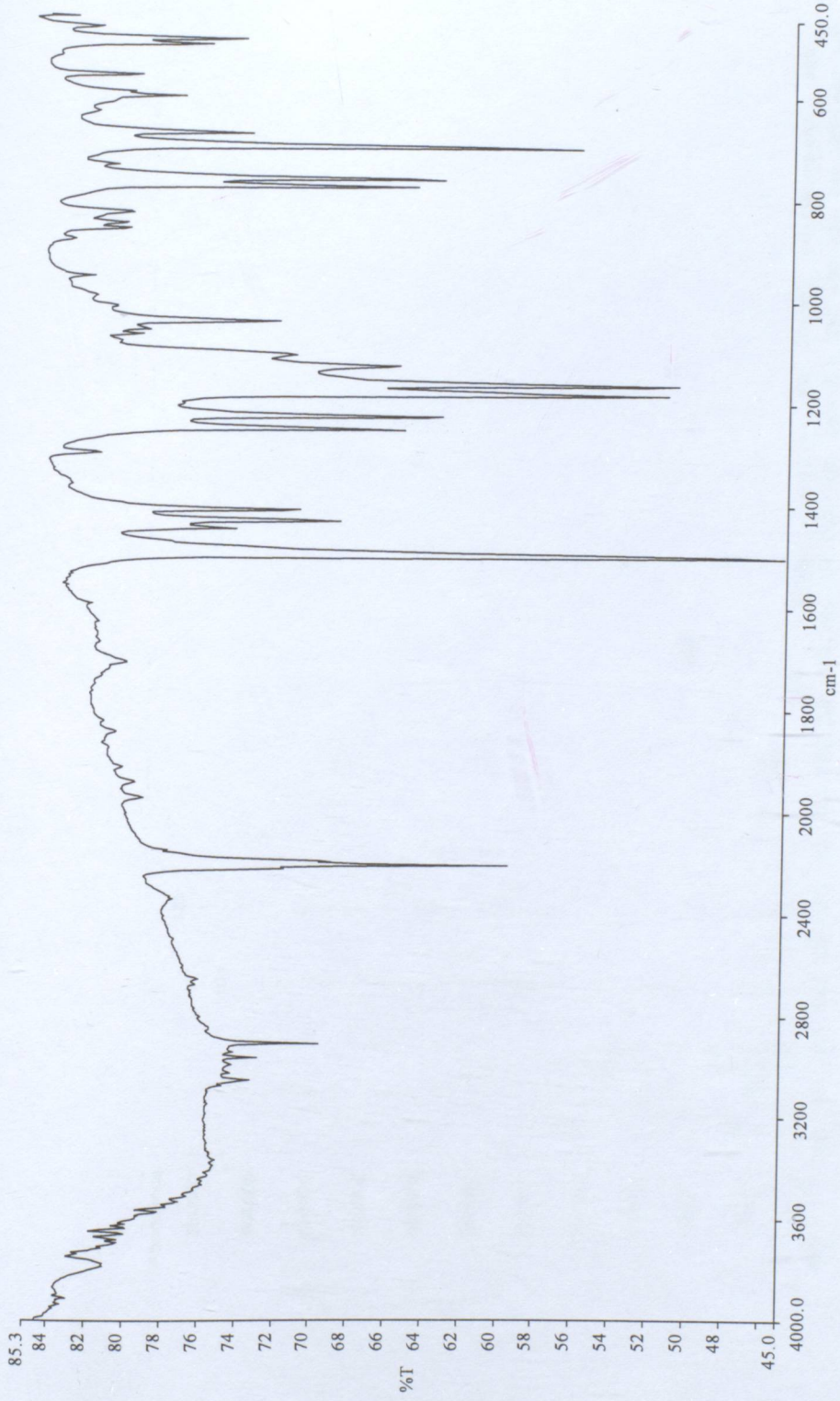
Şekil 5.1.1 Bileşiğinin IR Spektrumu



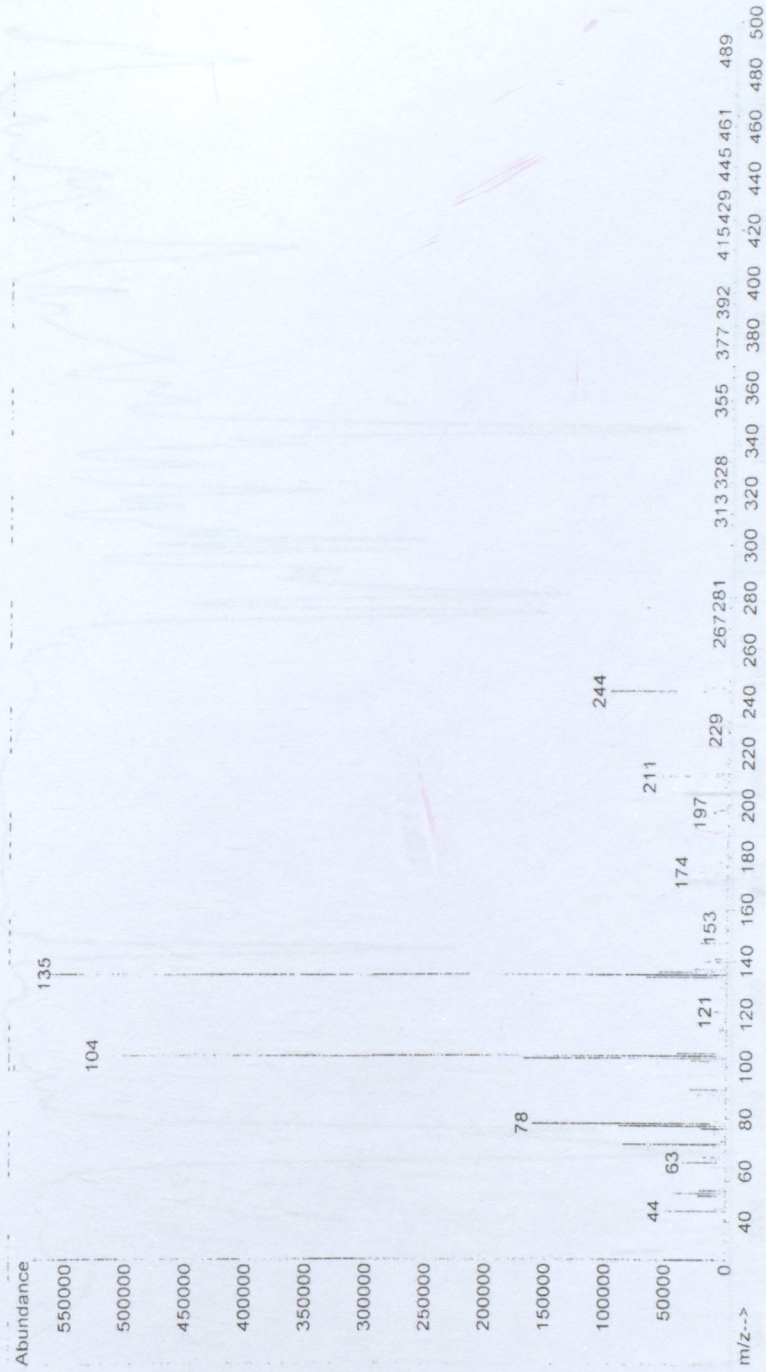
Şekil 5.2.1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



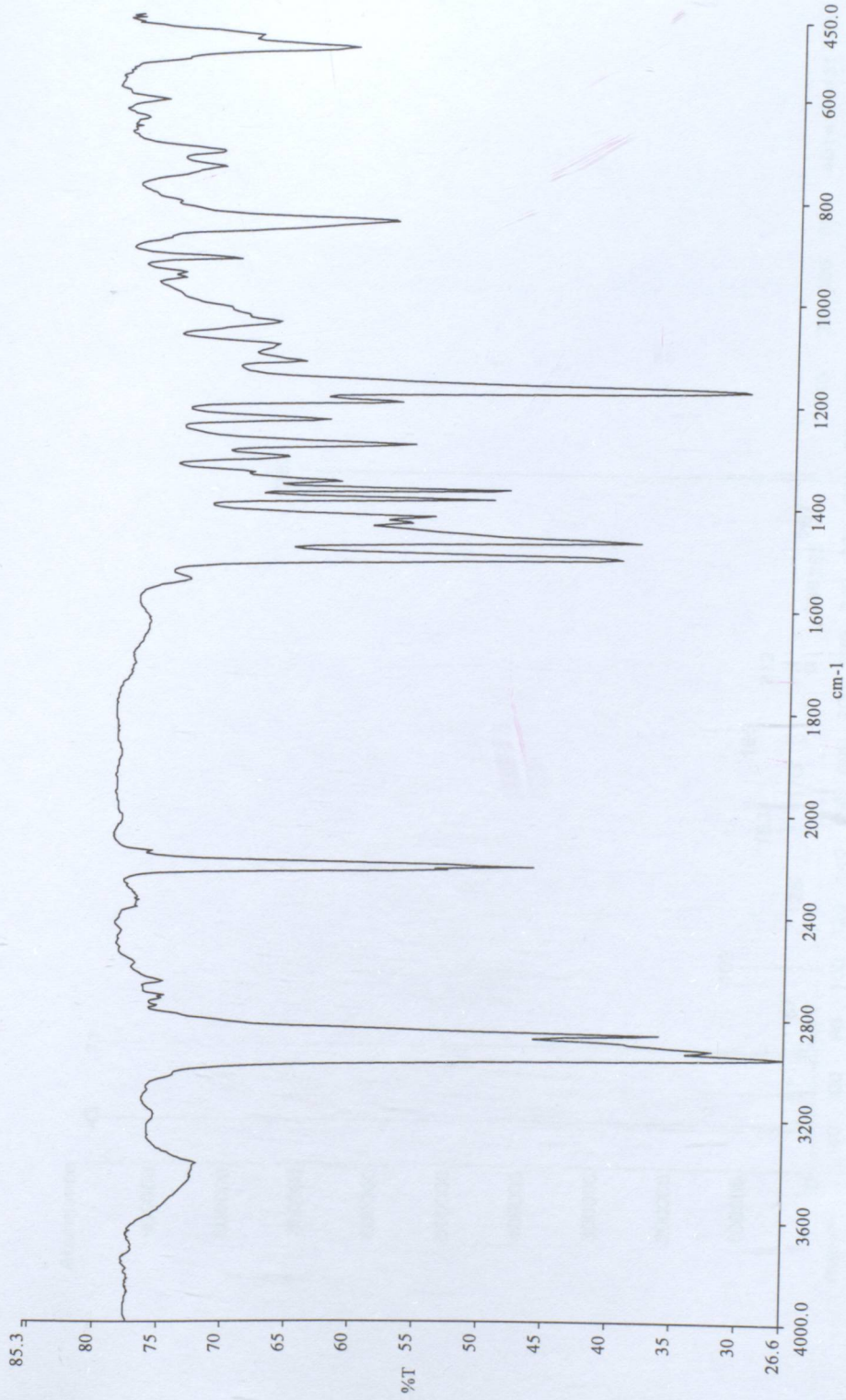
Şekil 5.3 1 Bileşinin MS Spektrumu



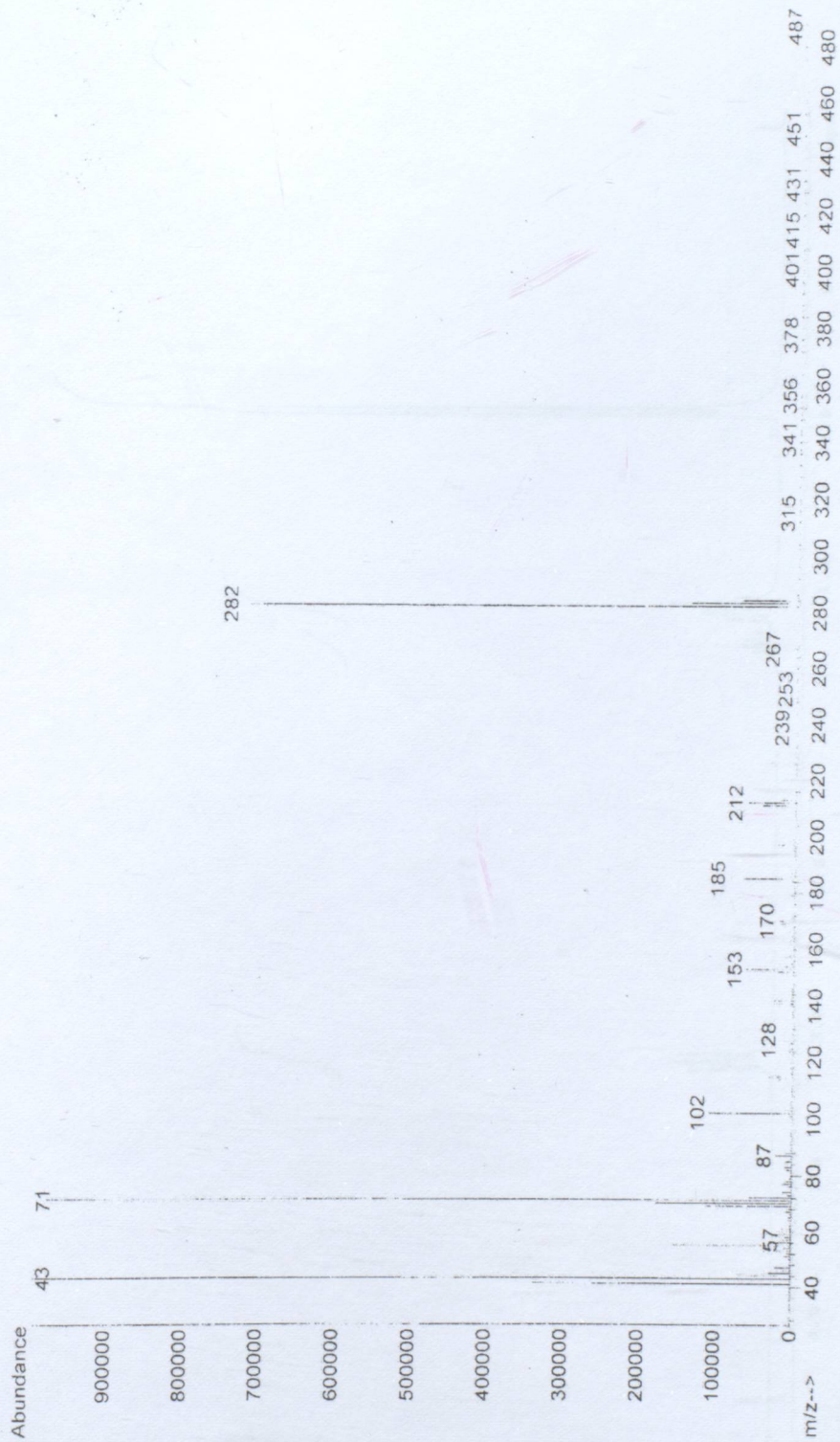
Şekil 5.4 2 Bileşiğinin IR Spektrumu



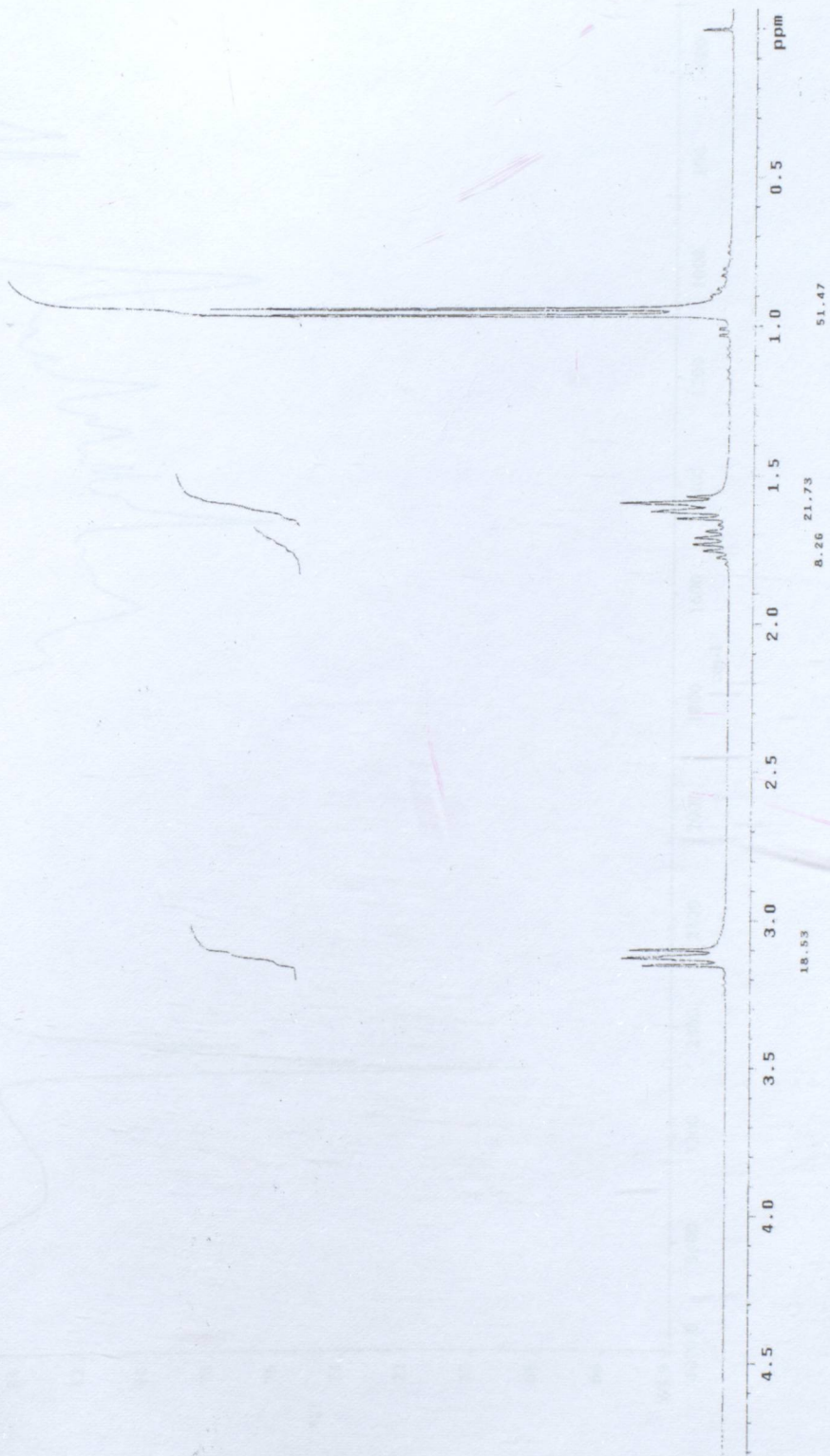
Şekil 5.5 2 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu



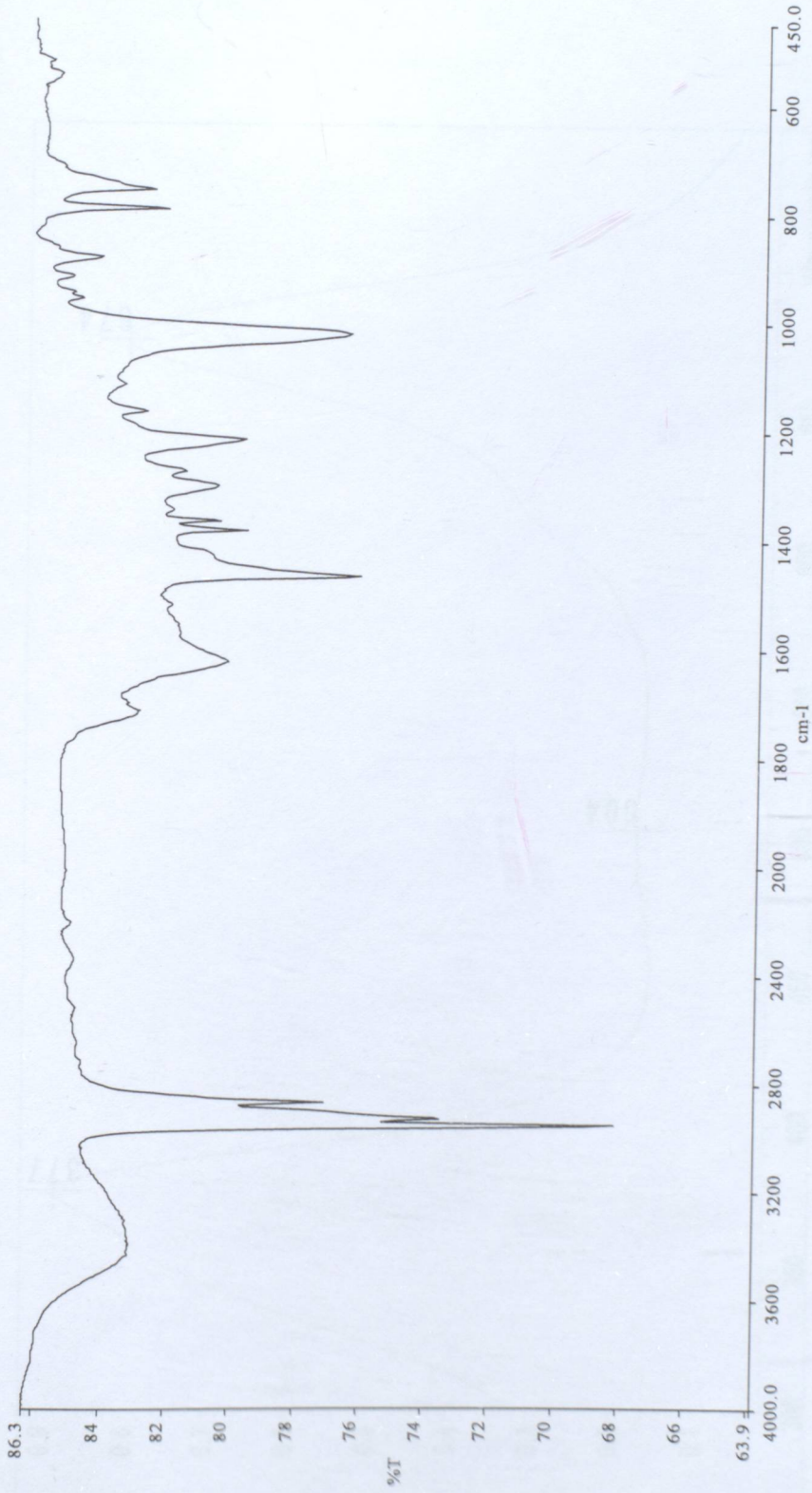
Şekil 5.6 L1 Bileşiğinin IR Spektrumu



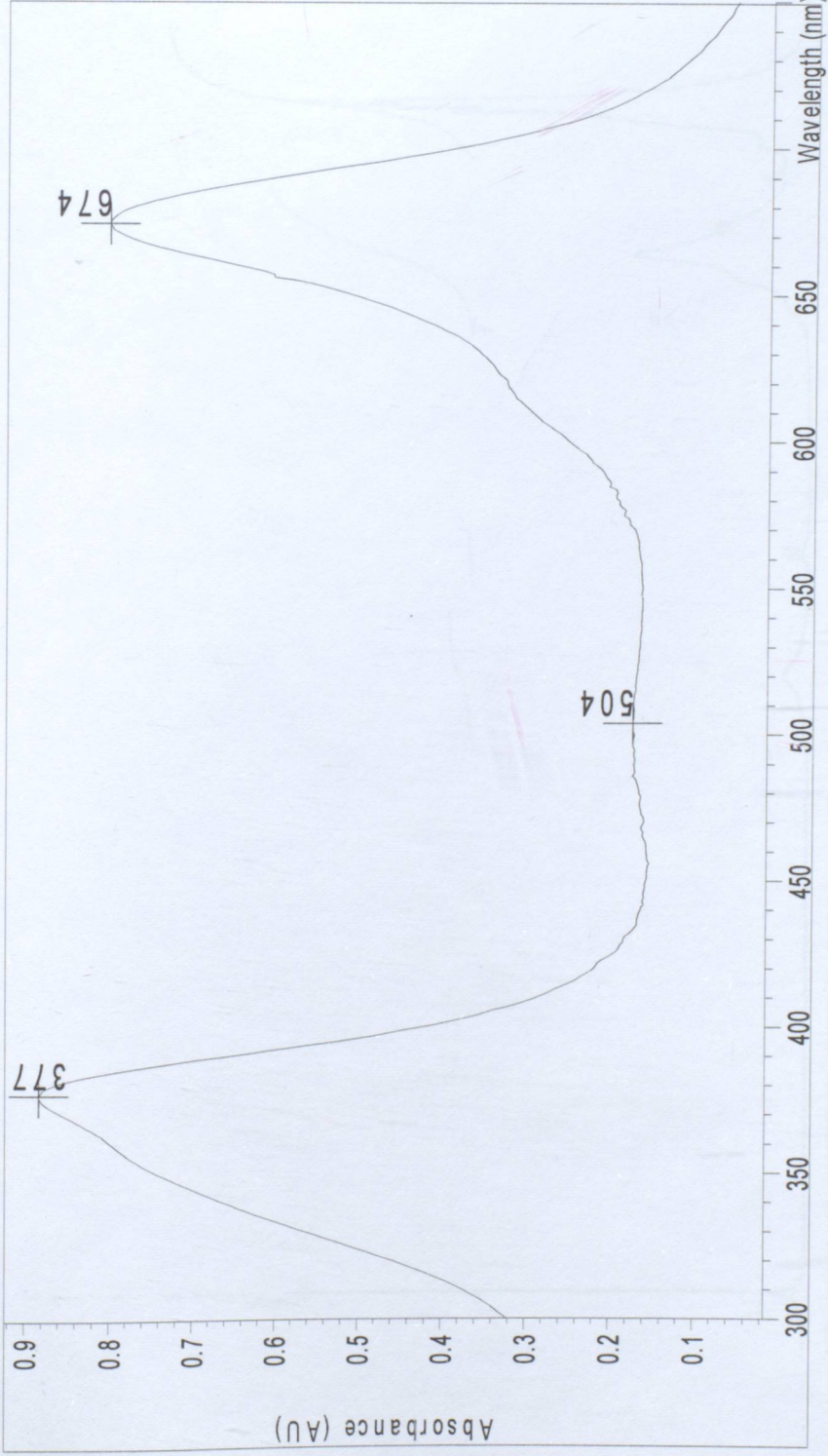
Şekil 5.7 L1 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu



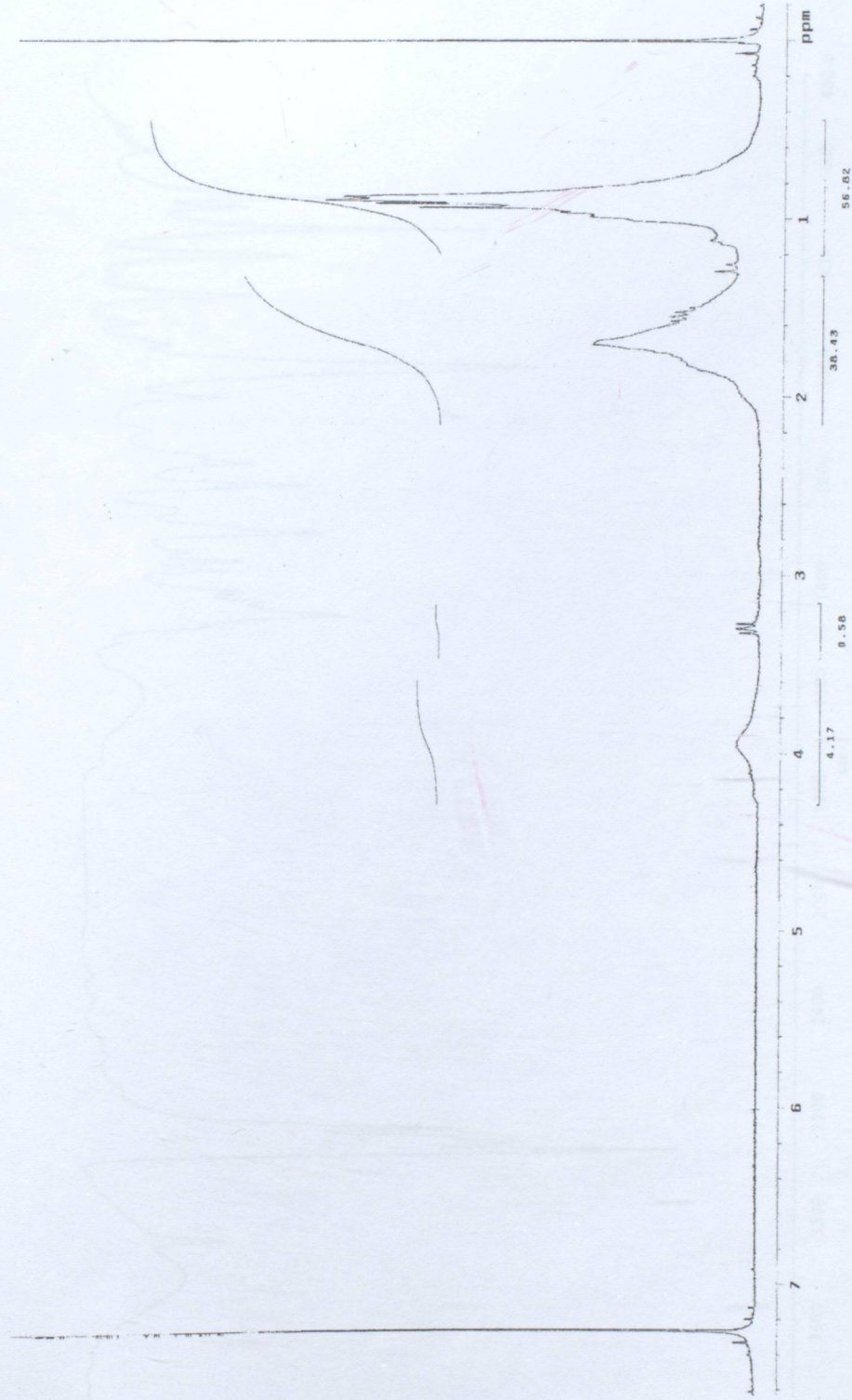
Şekil 5.8 L1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



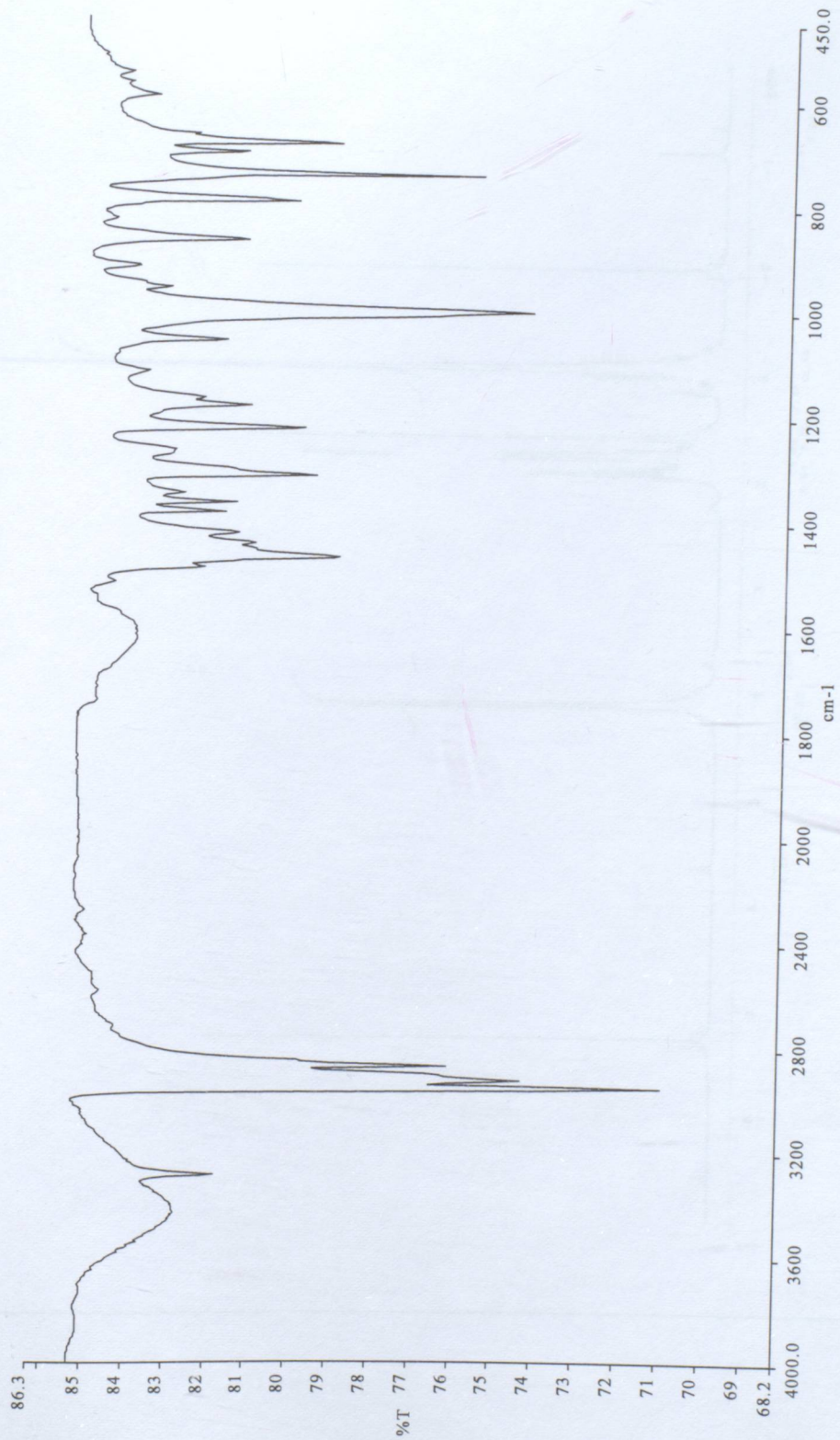
Şekil 5.9 MgPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



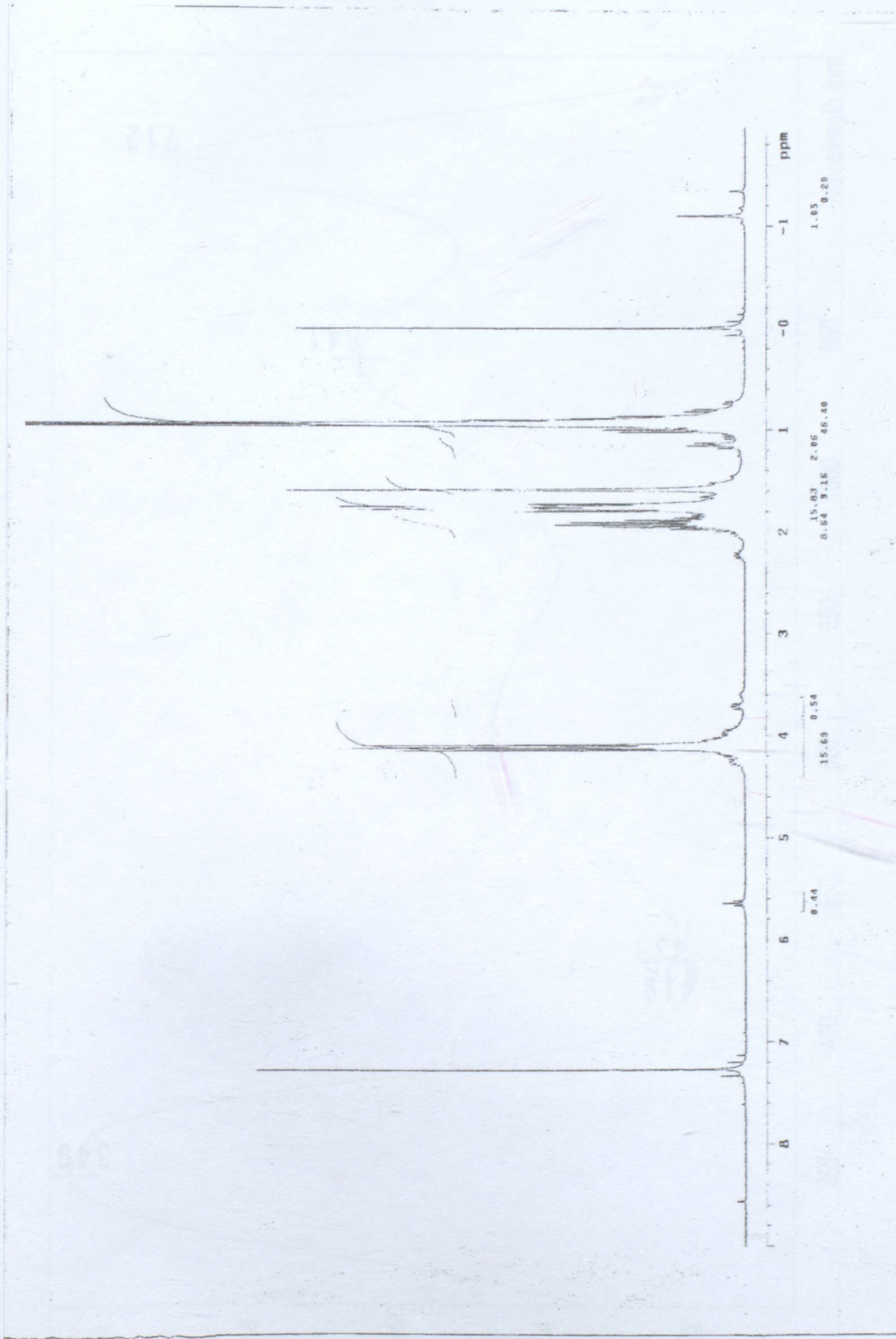
Şekil 5.10 MgPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu



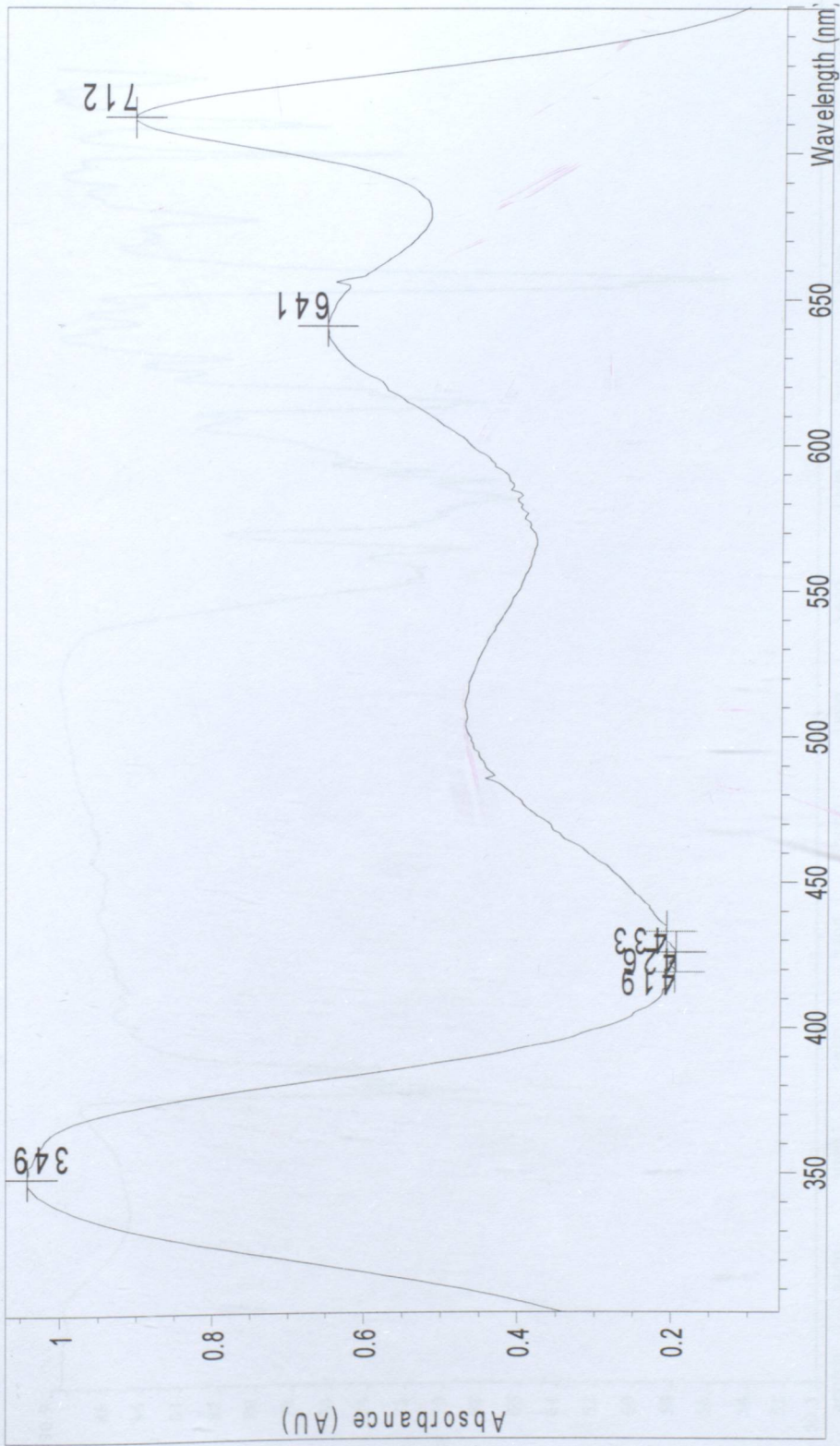
Şekil 5.11 MgPz1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



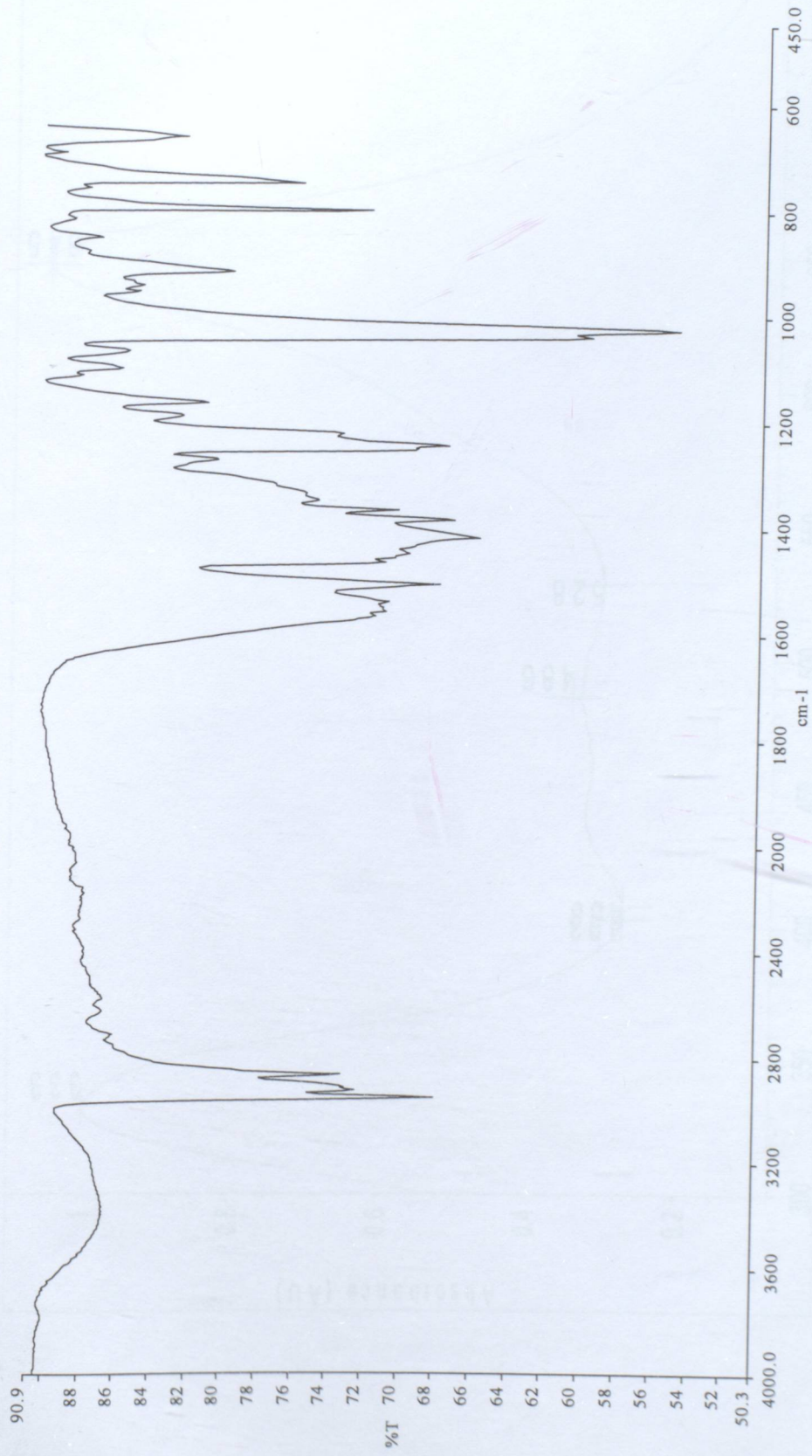
Şekil 5.12 H₂Pz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



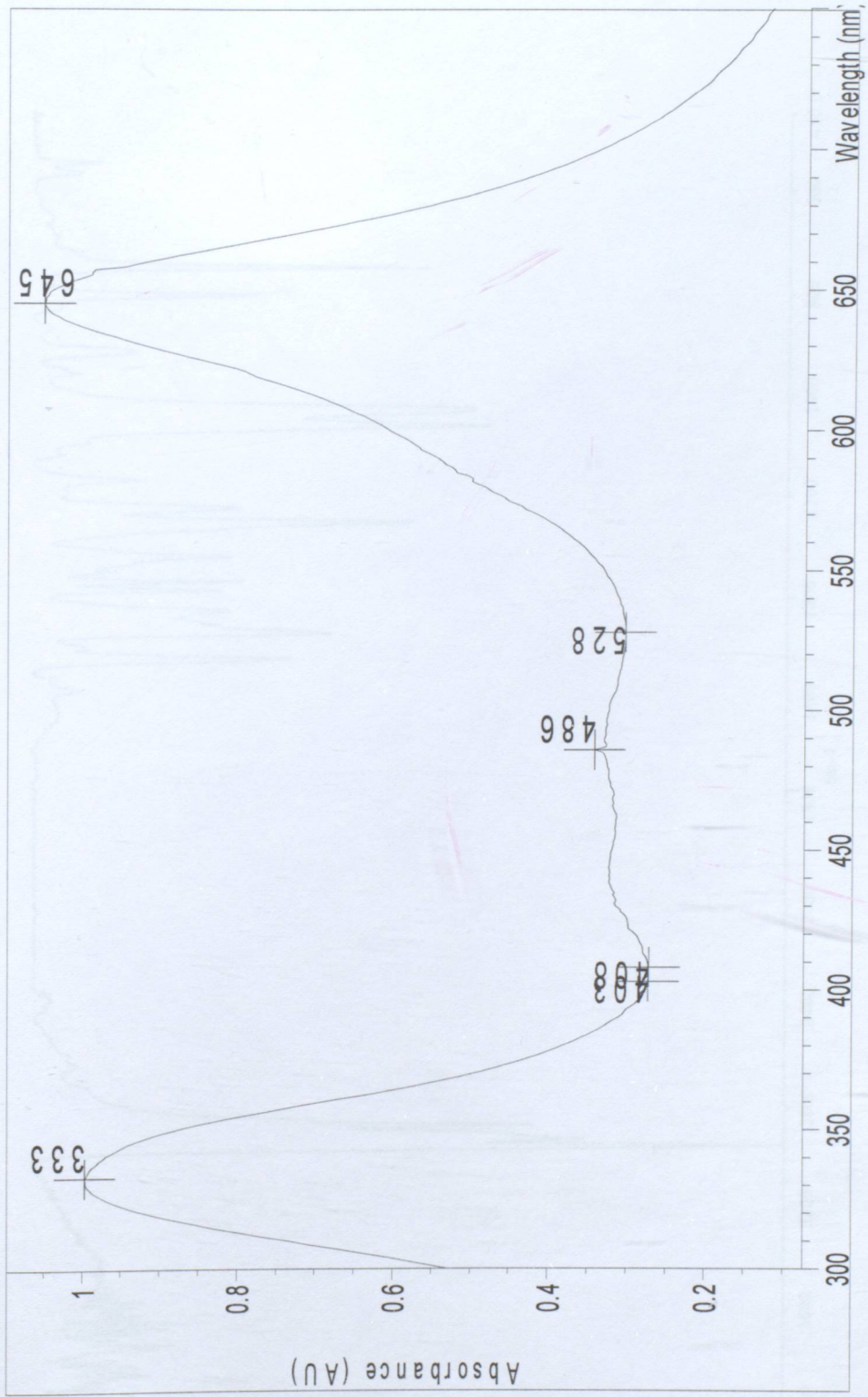
Şekil 5.13 H₂Pz1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



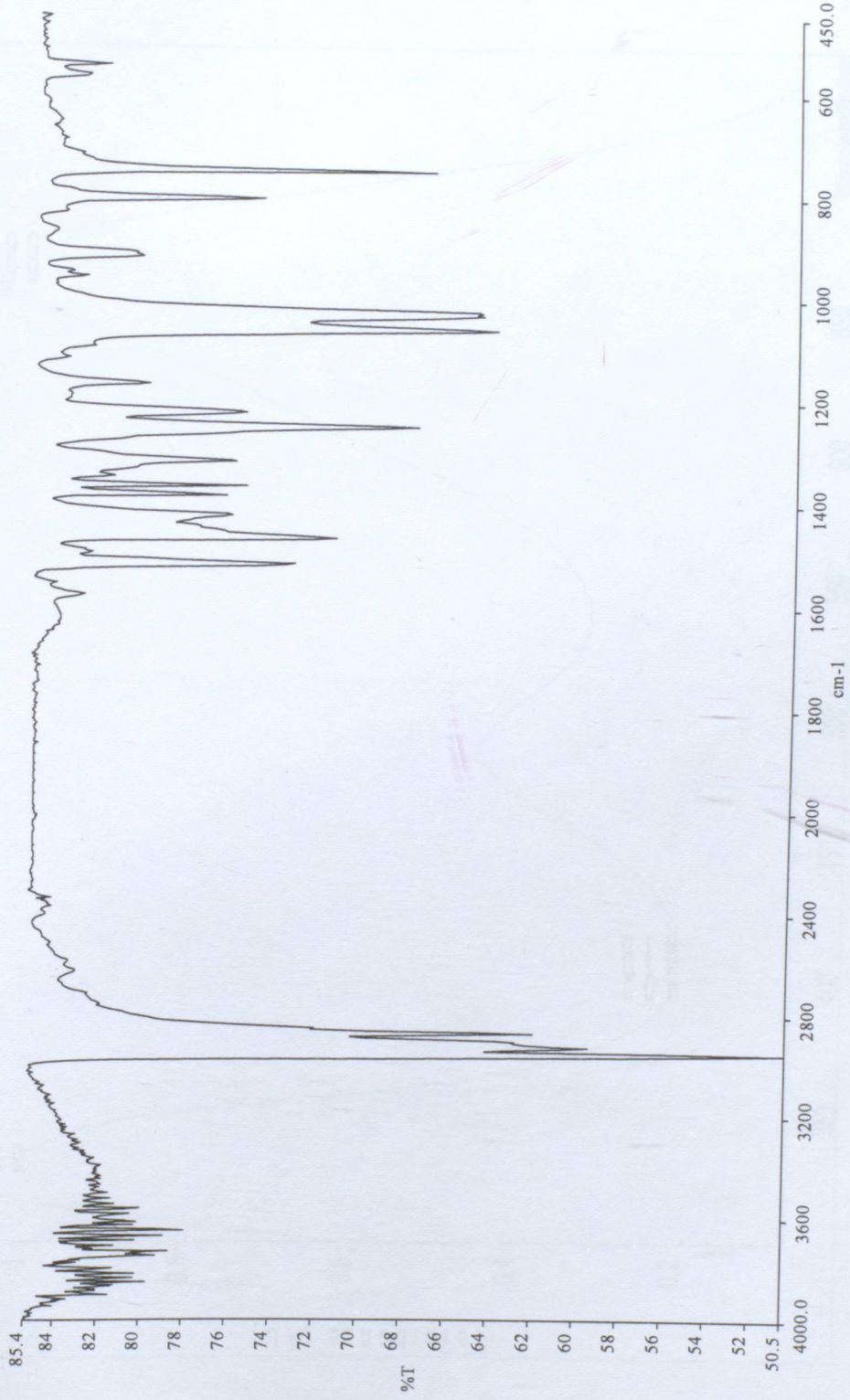
Şekil 5.14 H2Pz1 Bileşiğinin UV Spektrumu



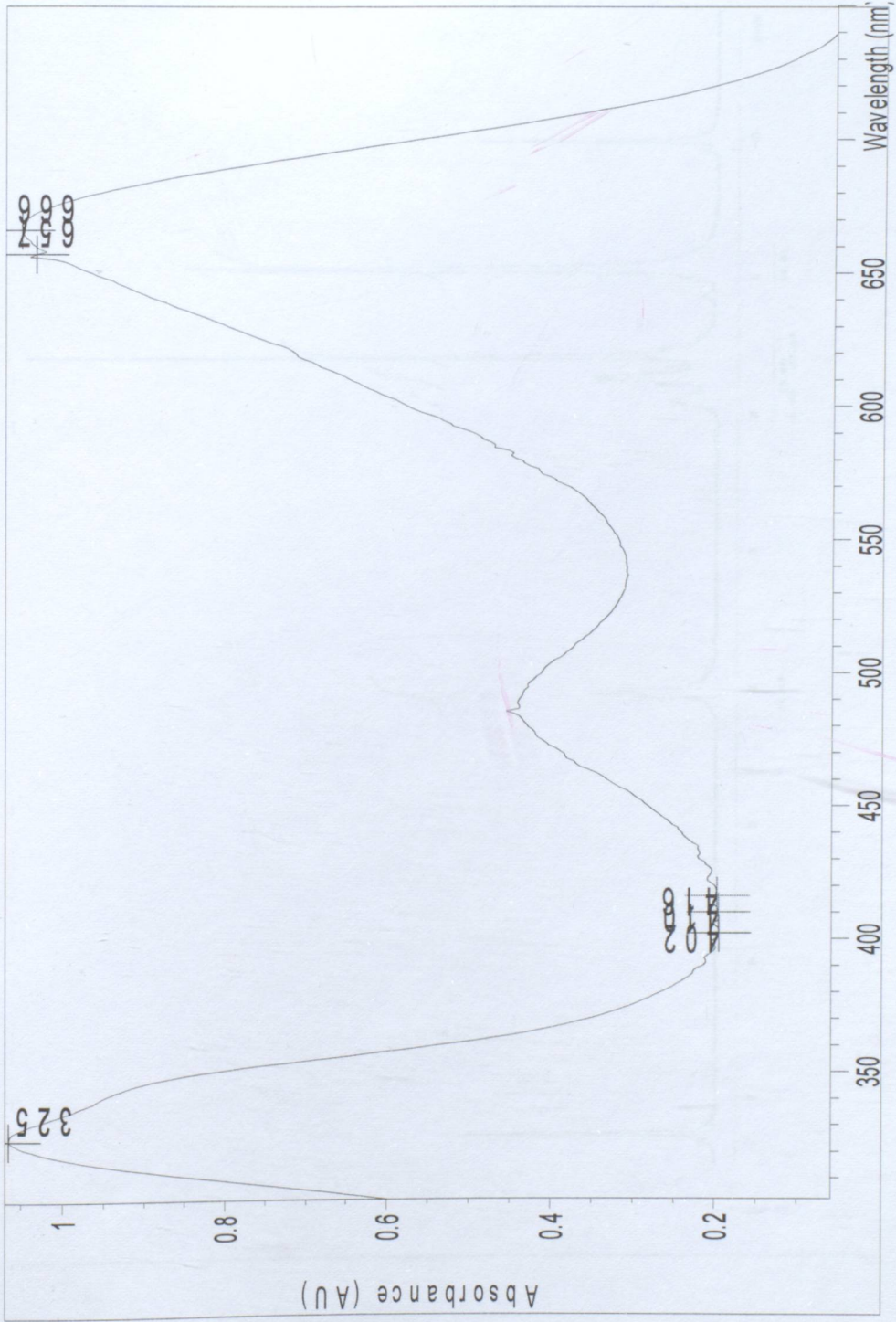
Şekil 5.15 CoPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



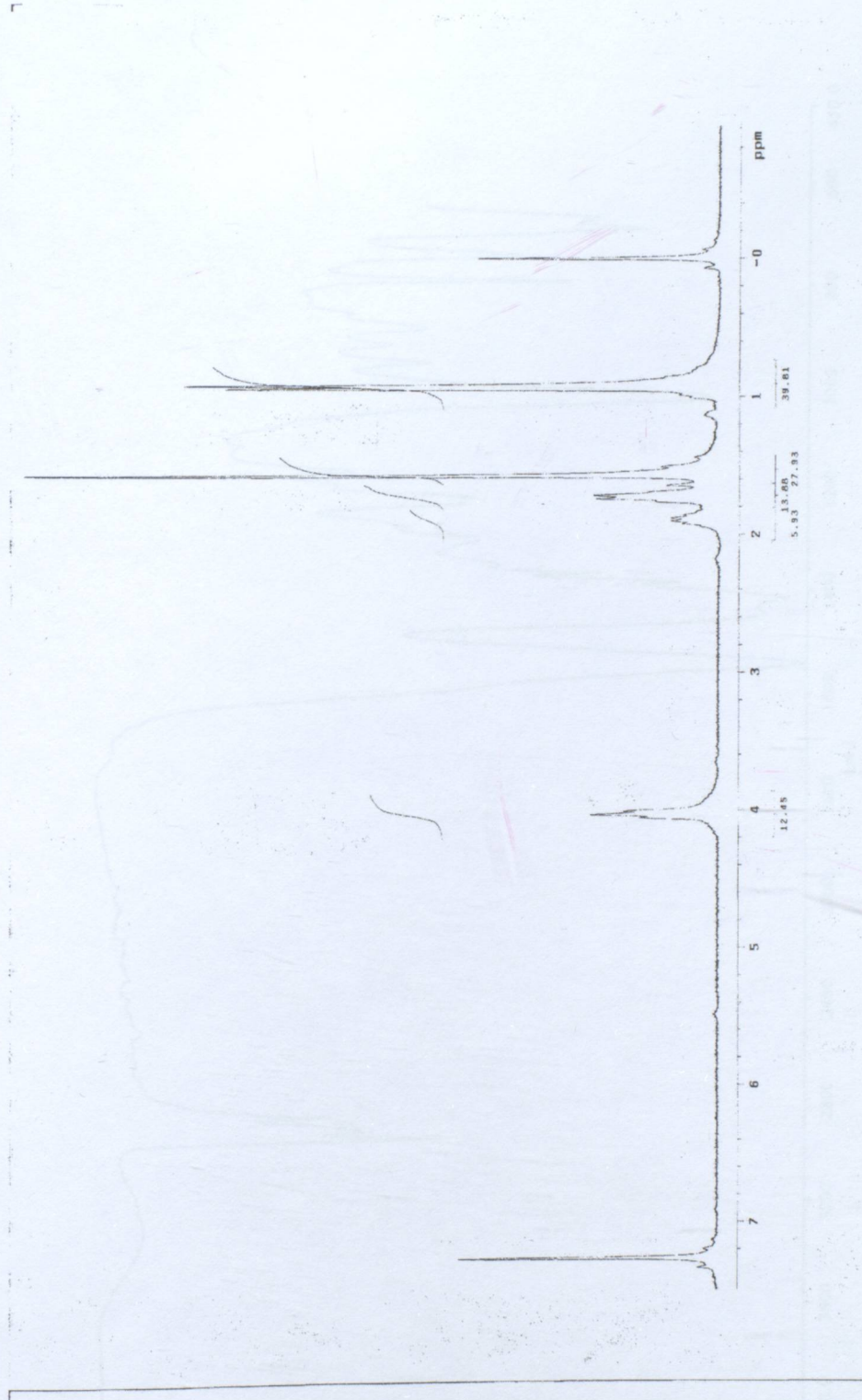
Şekil 5.16 CoPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu



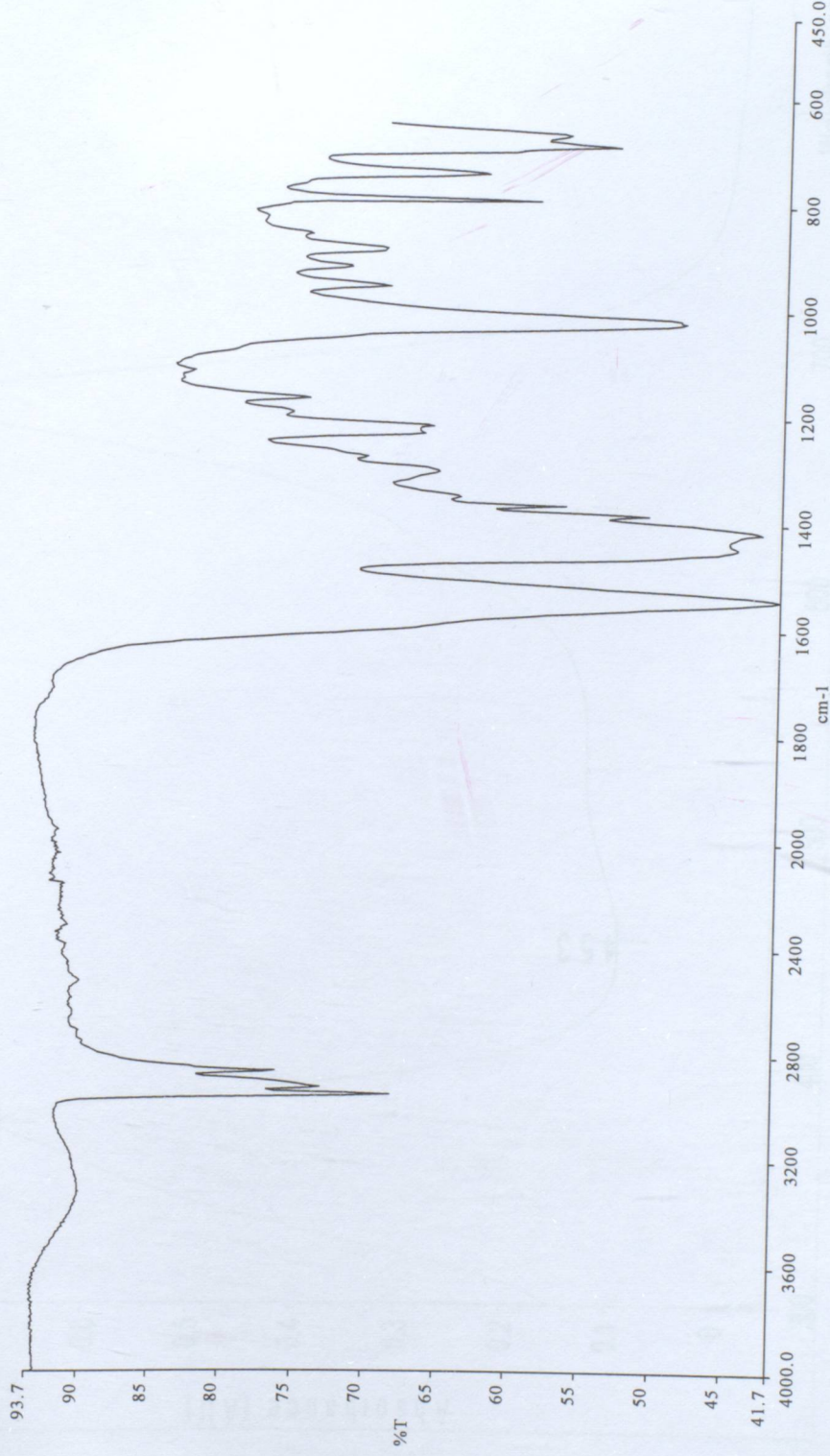
Şekil 5.17 NiPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



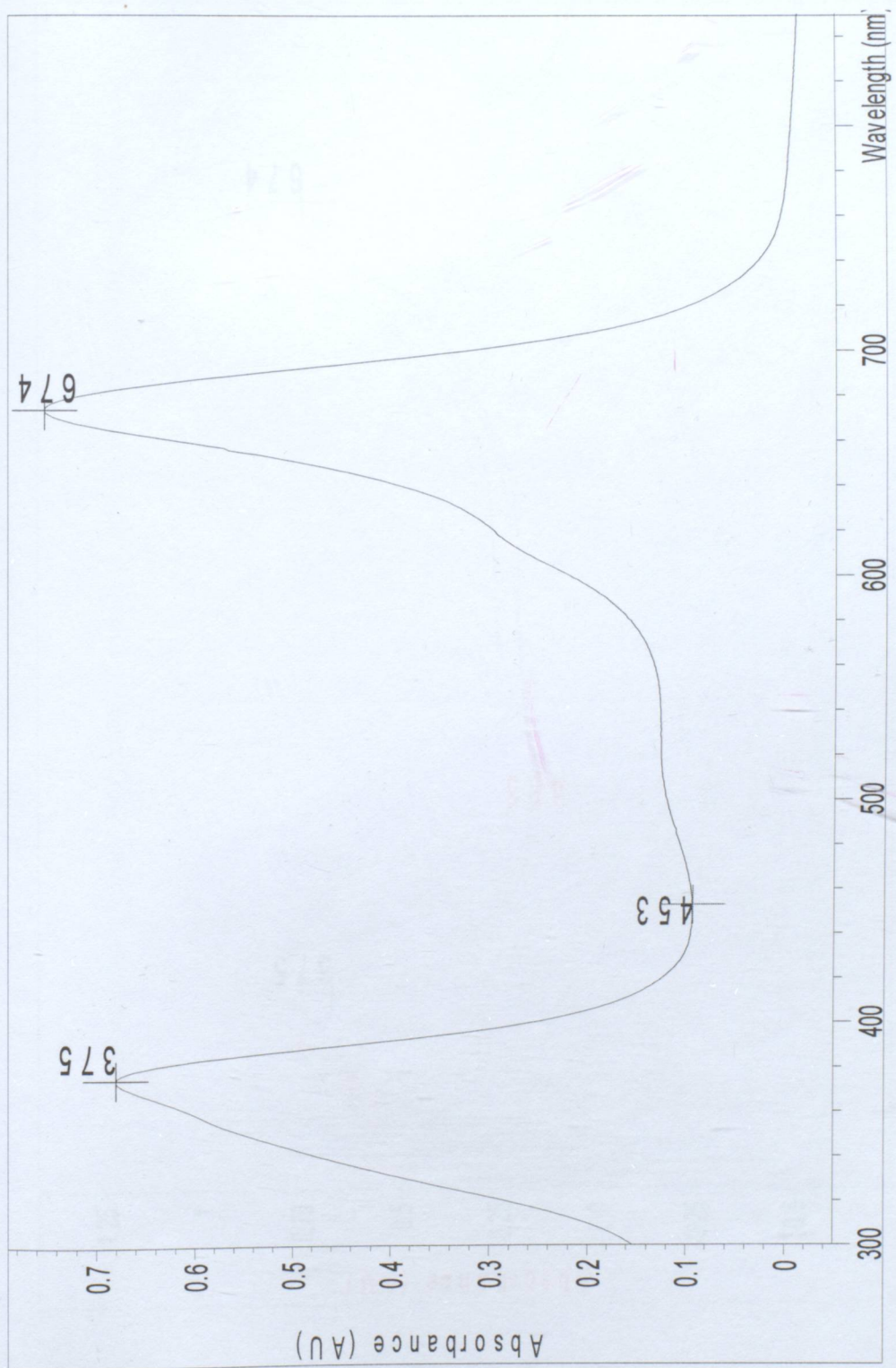
Şekil 5.18 NiPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu



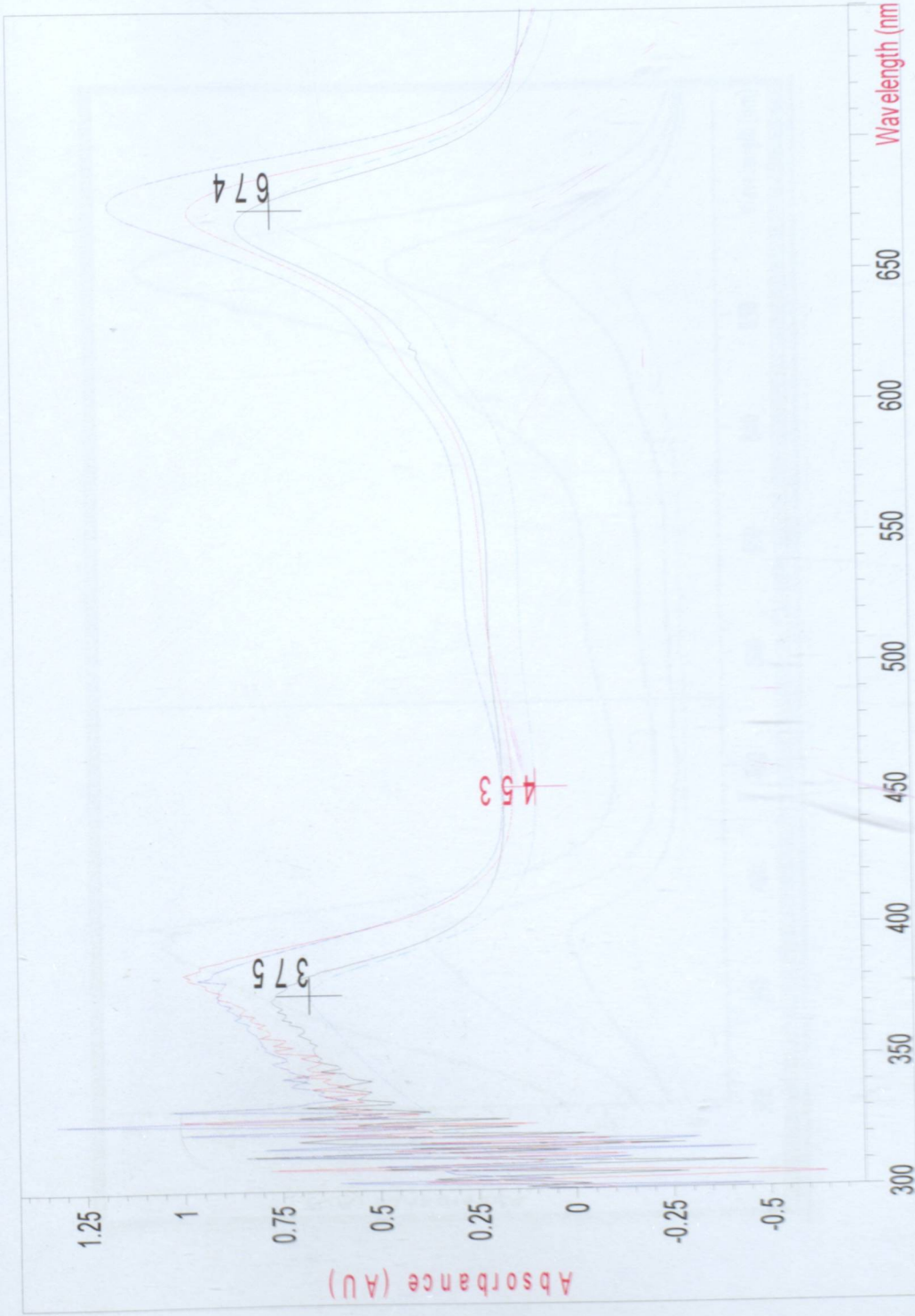
Şekil 5.19 NIPz1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 5.20 ZnPz1 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



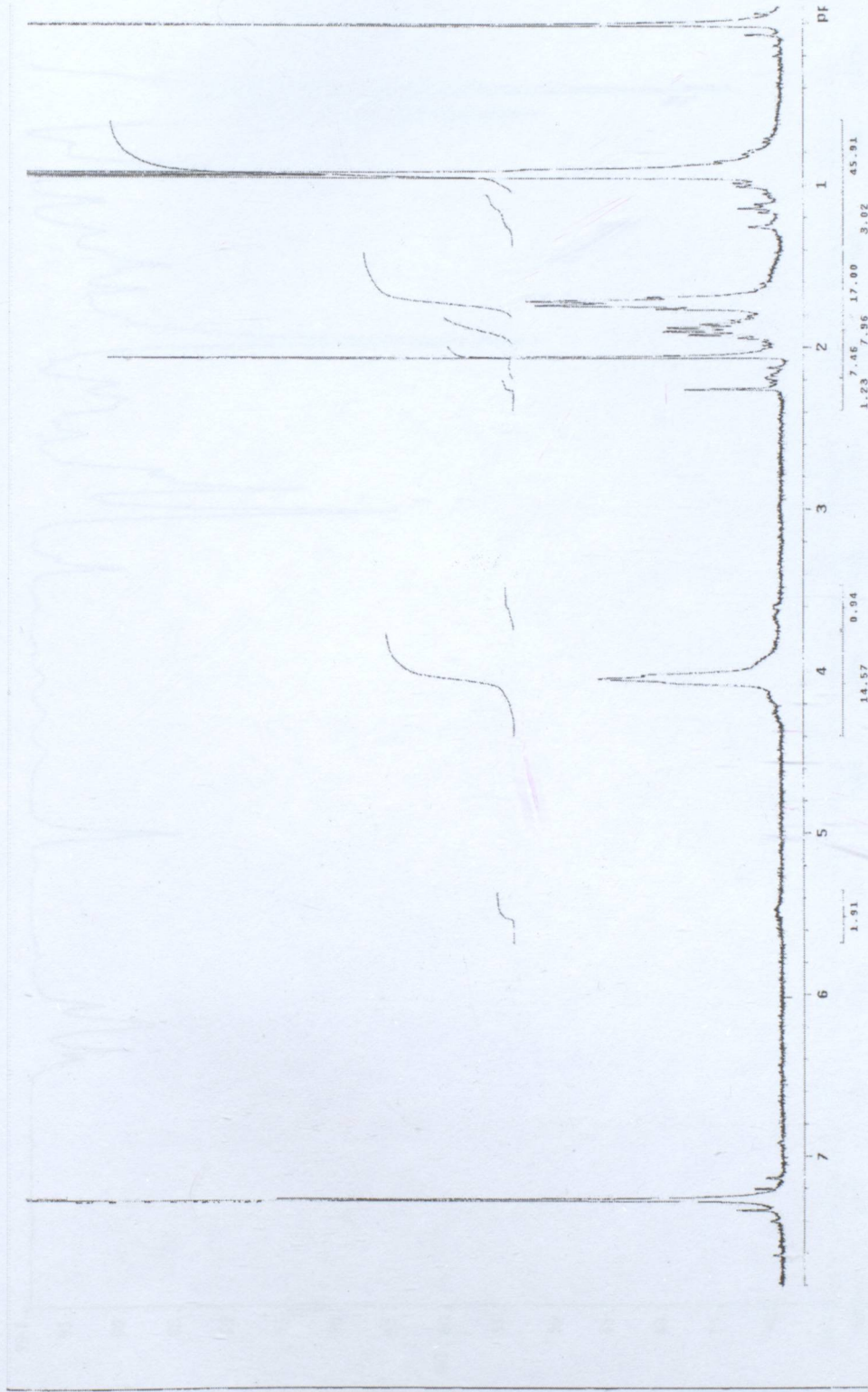
Şekil 5.21 ZnPz1 Bileşiğinin UV Spektrumu



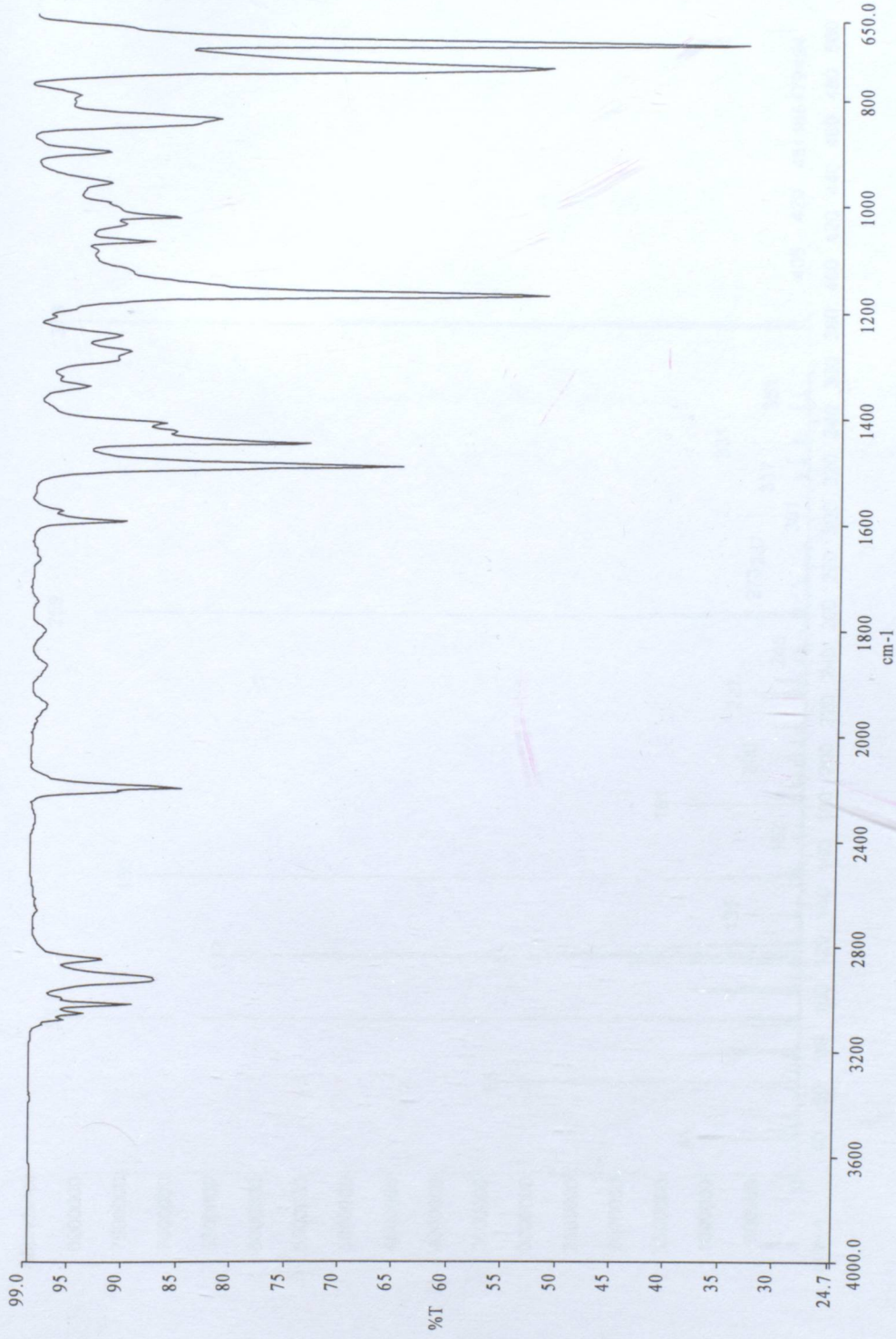
Şekil 5.22 ZnPz1 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV Spektrumu



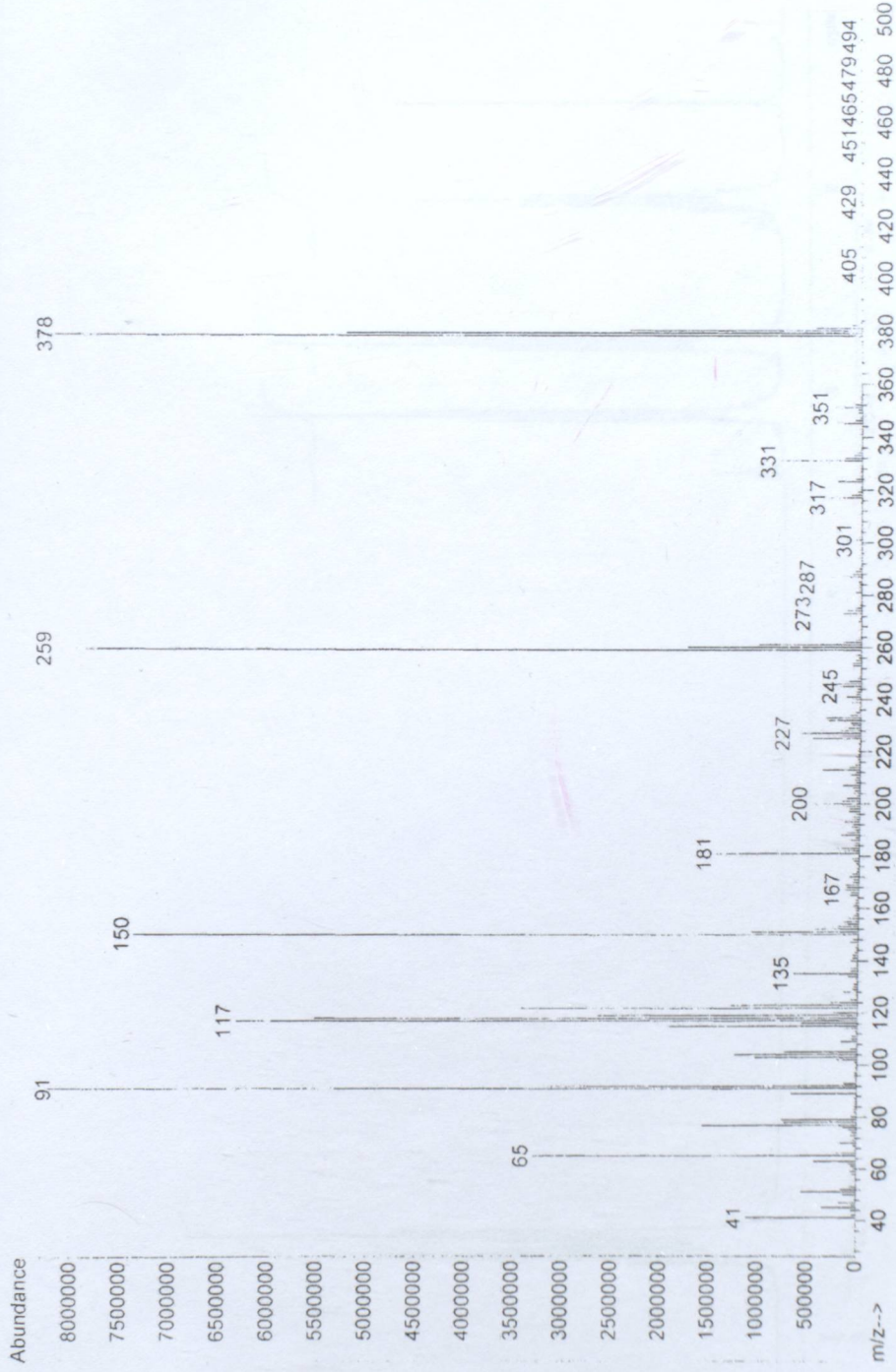
Şekil 5.23 ZnPz1 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV Spektrumu



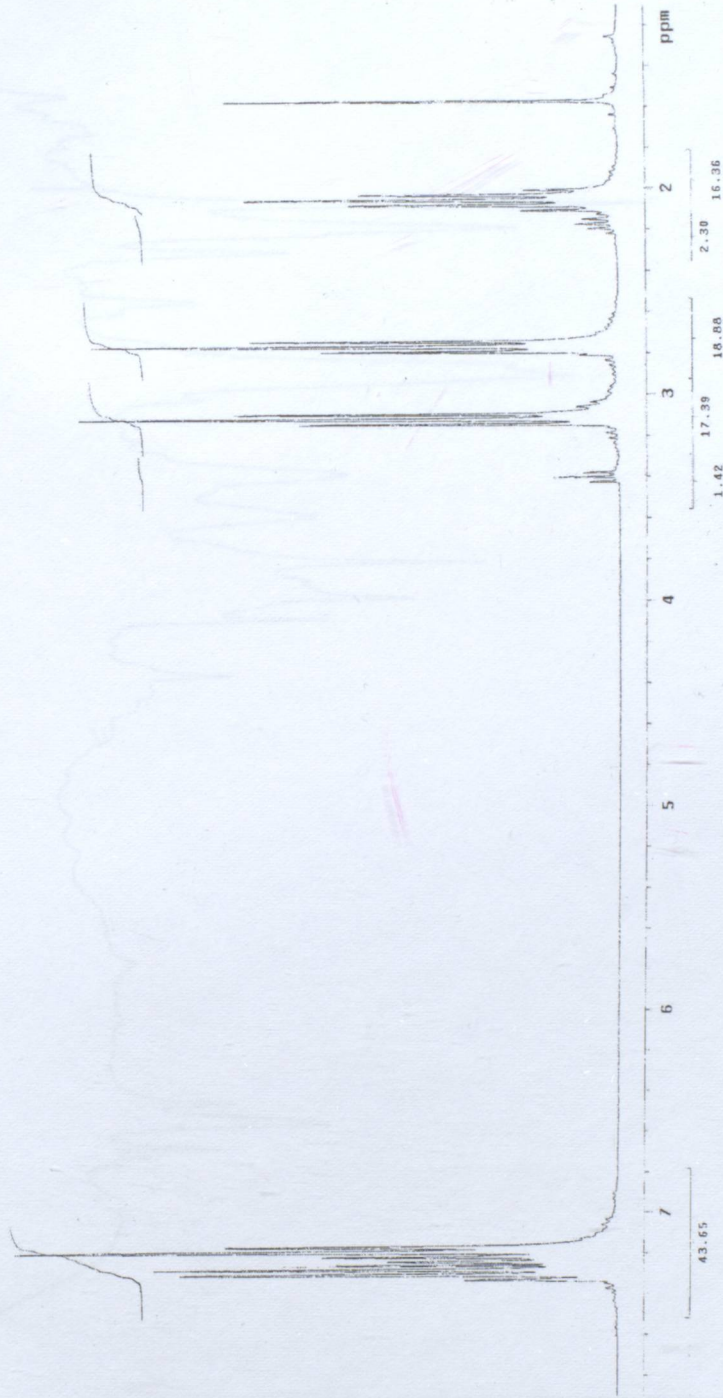
Şekil 5.24 ZnPz1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



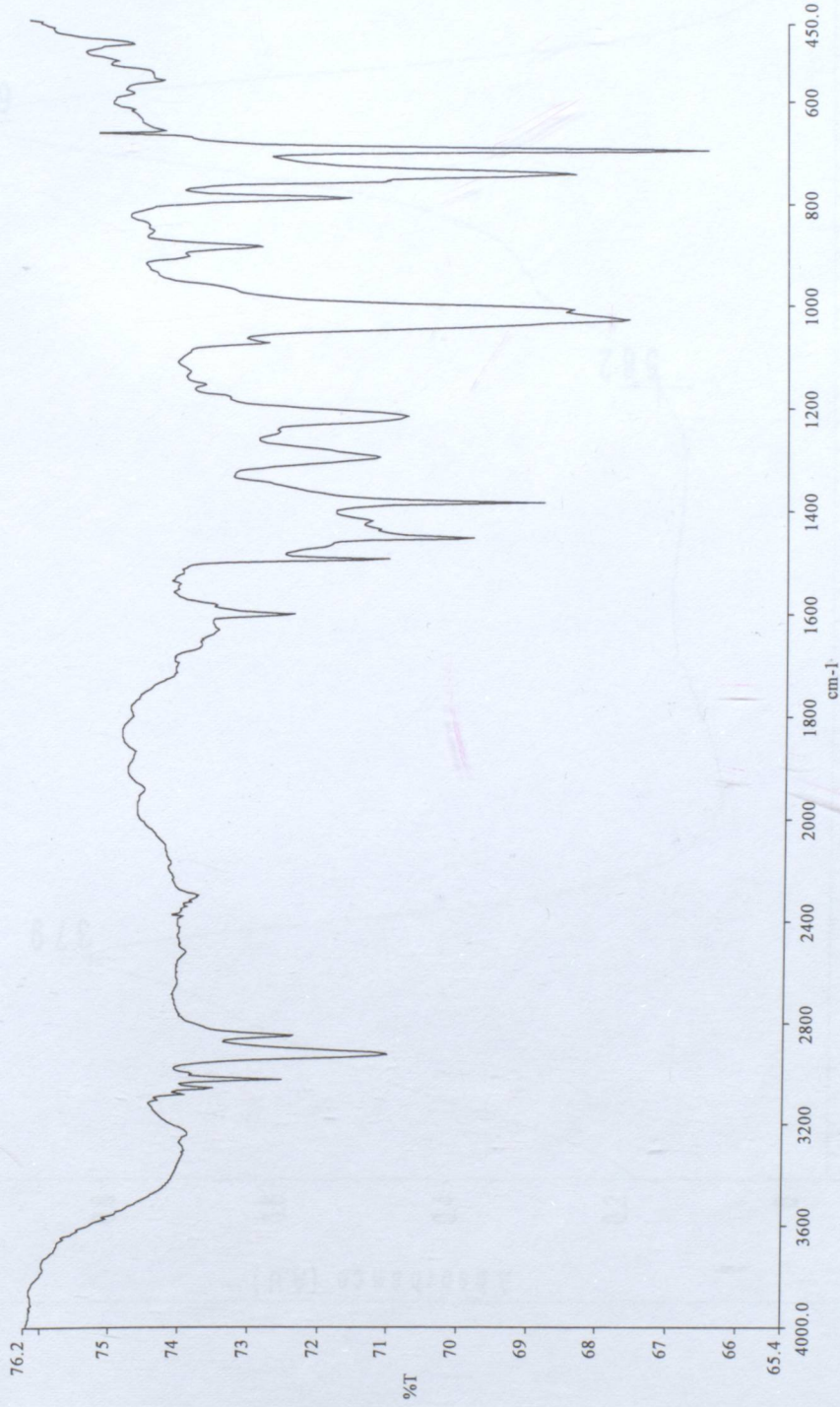
Şekil 5.25 L2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



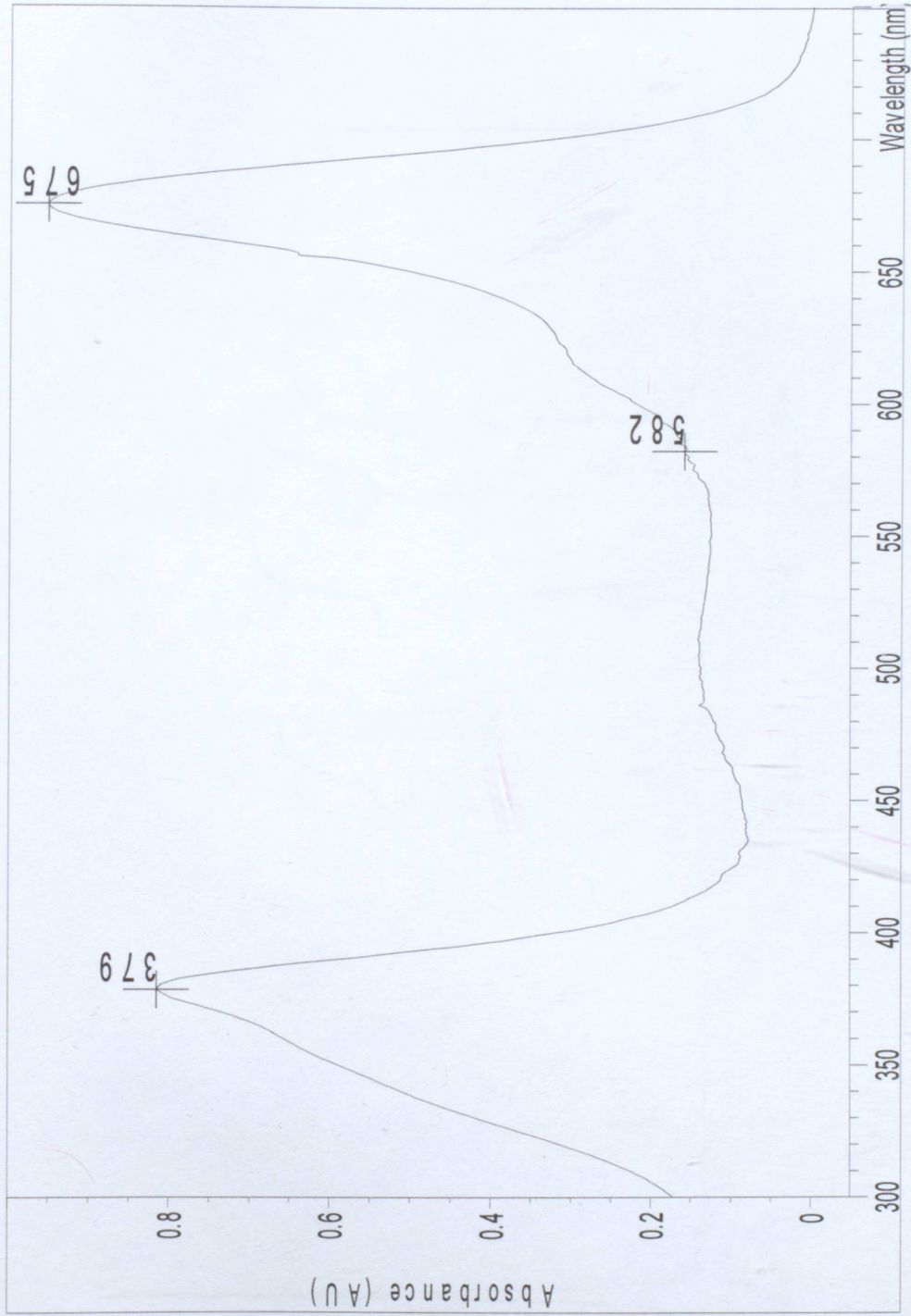
Şekil 5.26 L2 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu



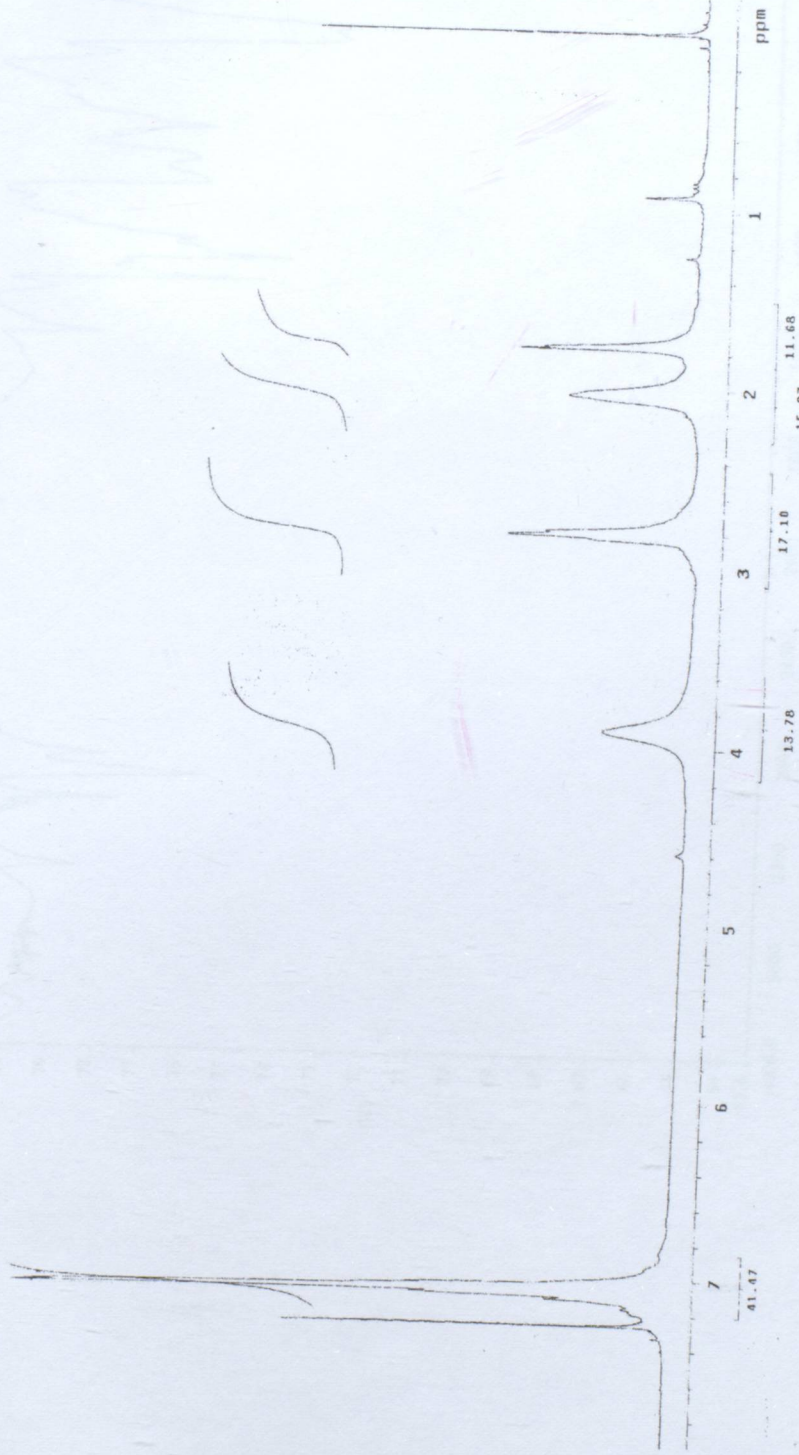
Şekil 5.27 L2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



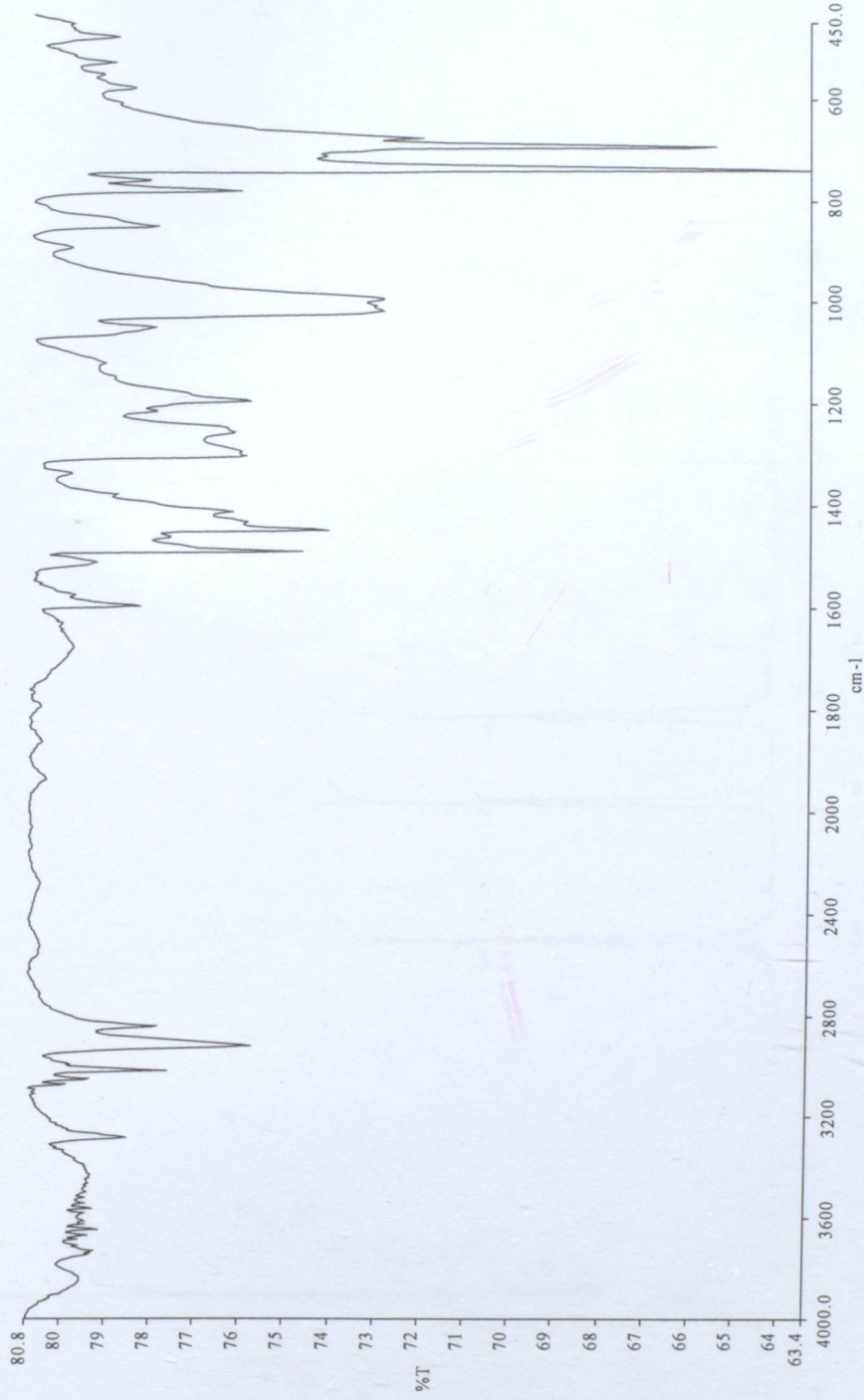
Şekil 5.28 MgPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



Şekil 5.29 MgPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu



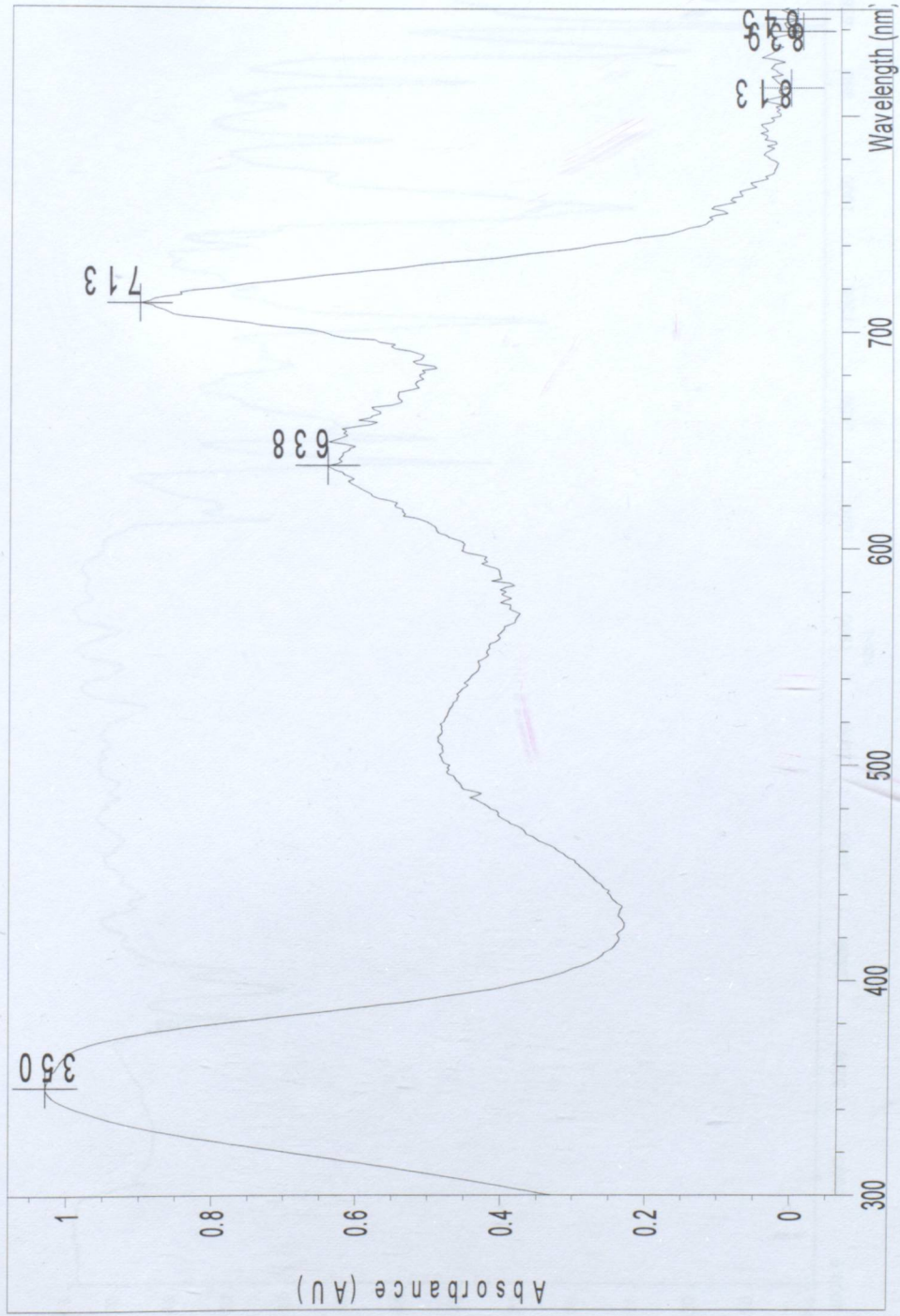
Şekil 5.30 MgPz_2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



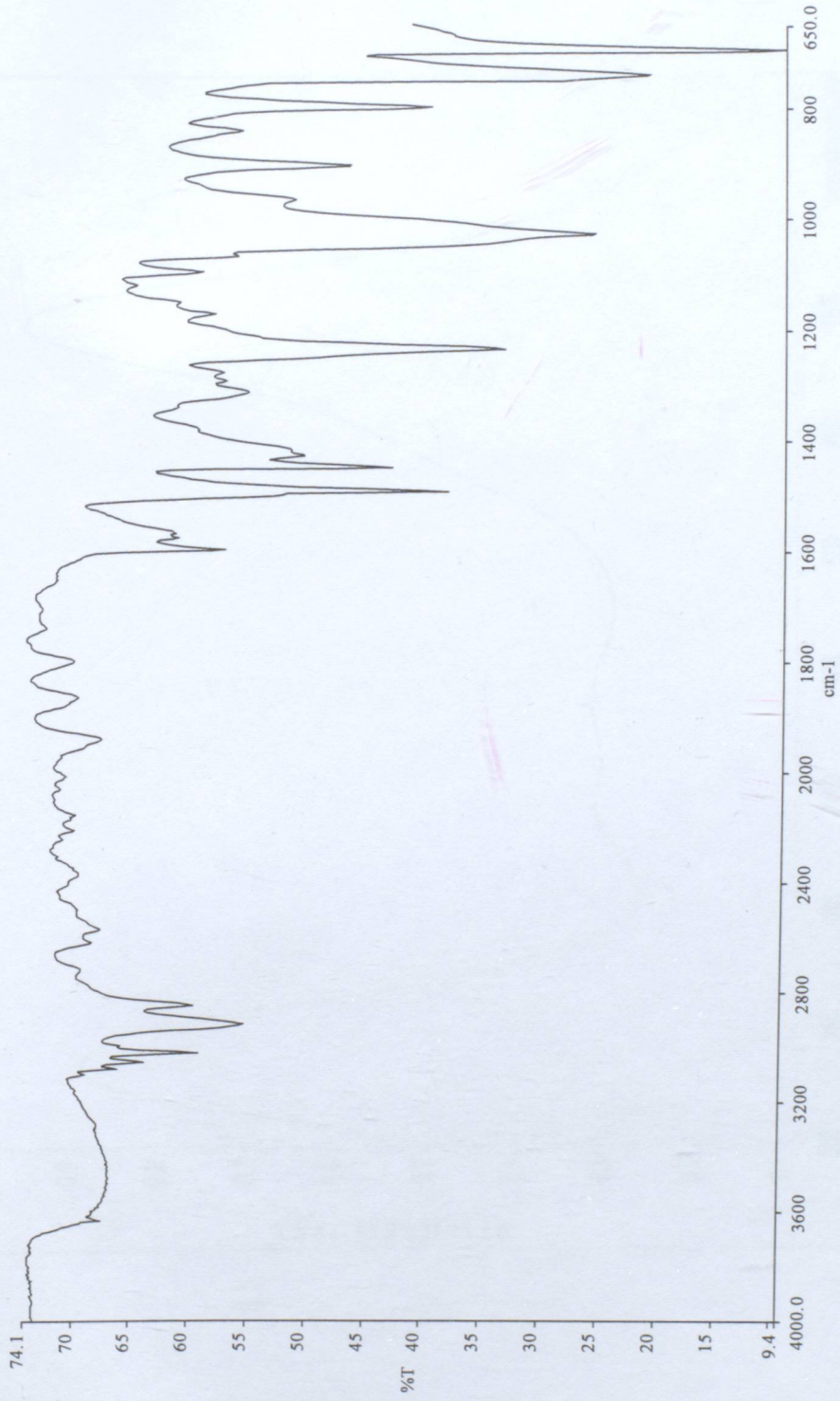
Şekil 5.3.1 H₂Pz₂ Bileşiğinin FTIR Spektrumu



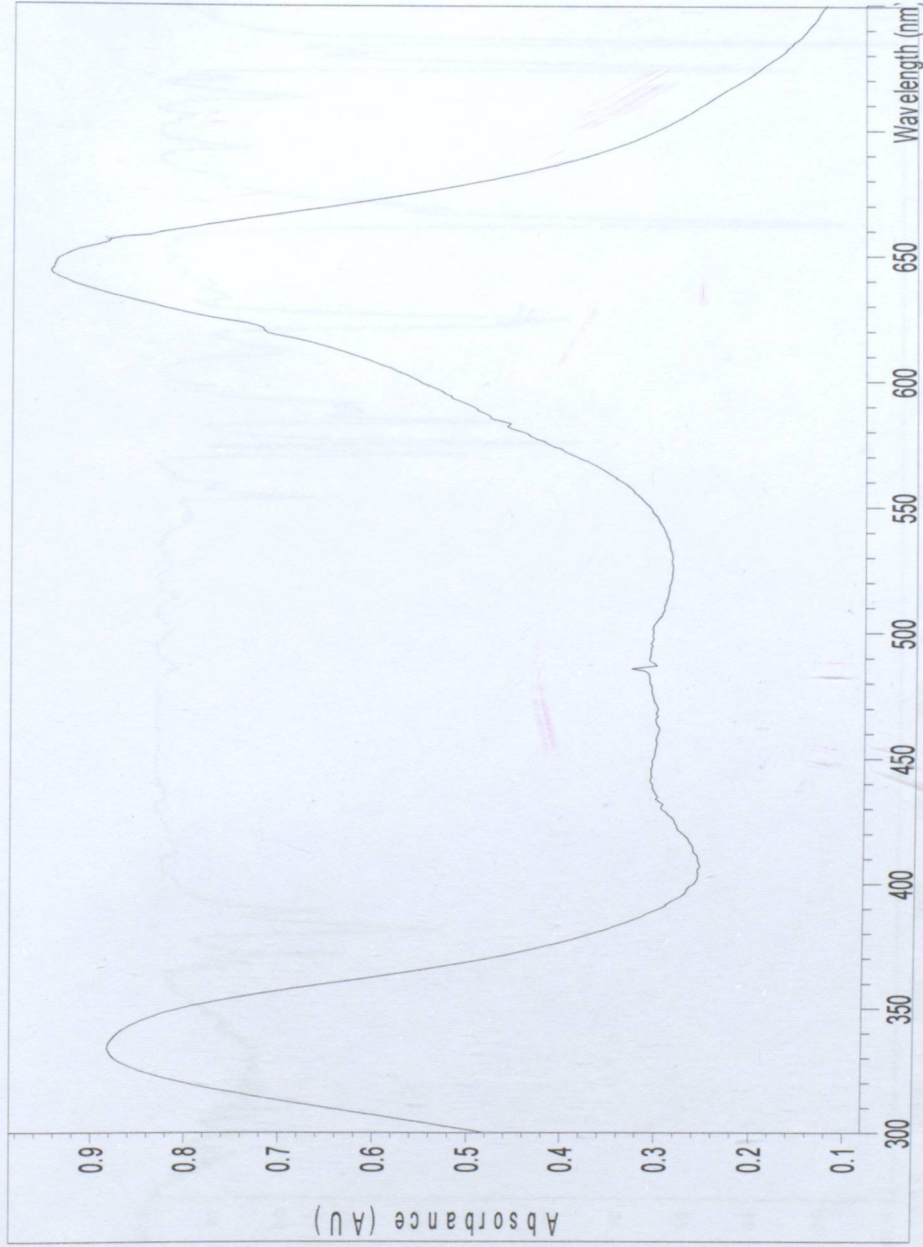
Şekil 5.32 H_2Pz_2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



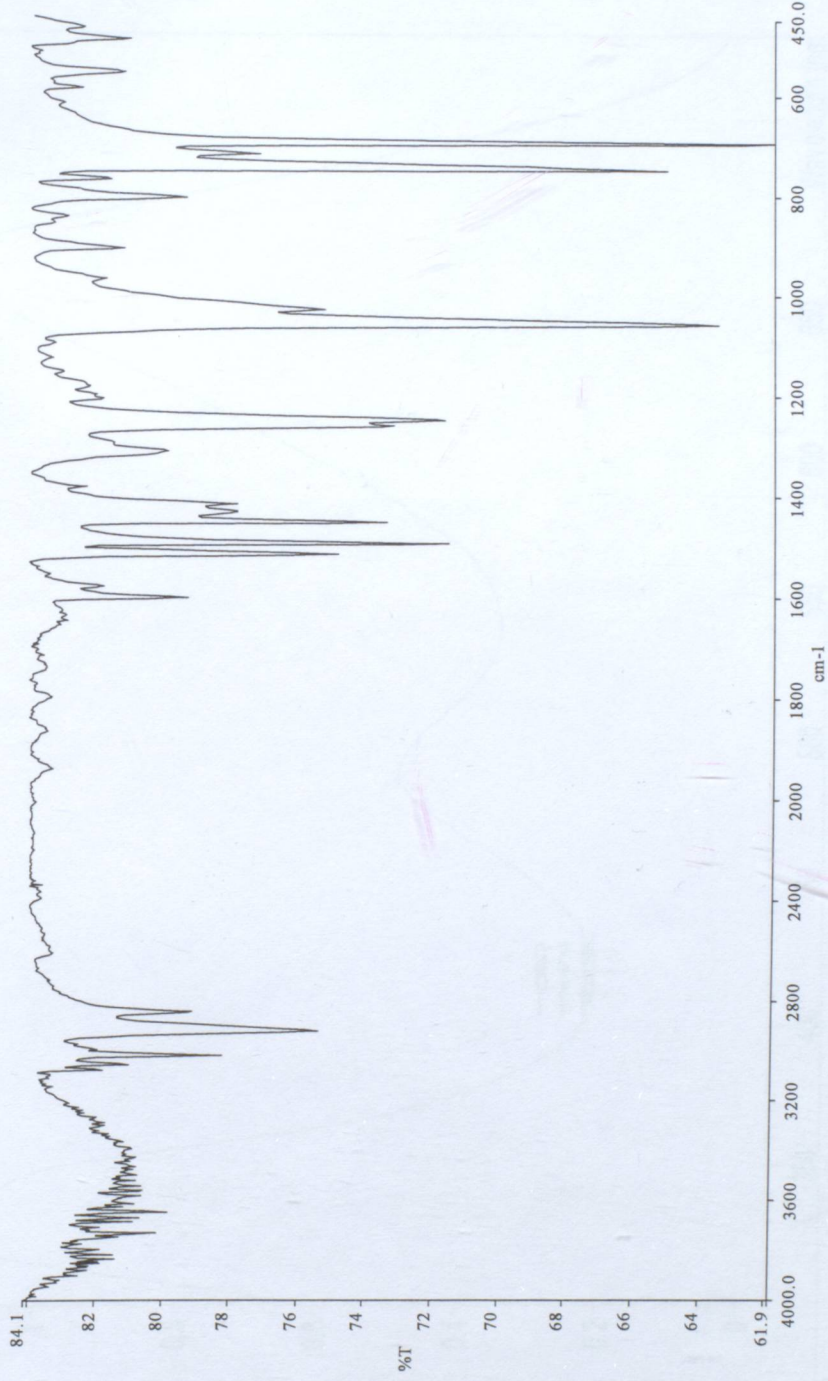
Şekil 5.33 H₂Pz₂ Bileşiğinin UV Spektrumu



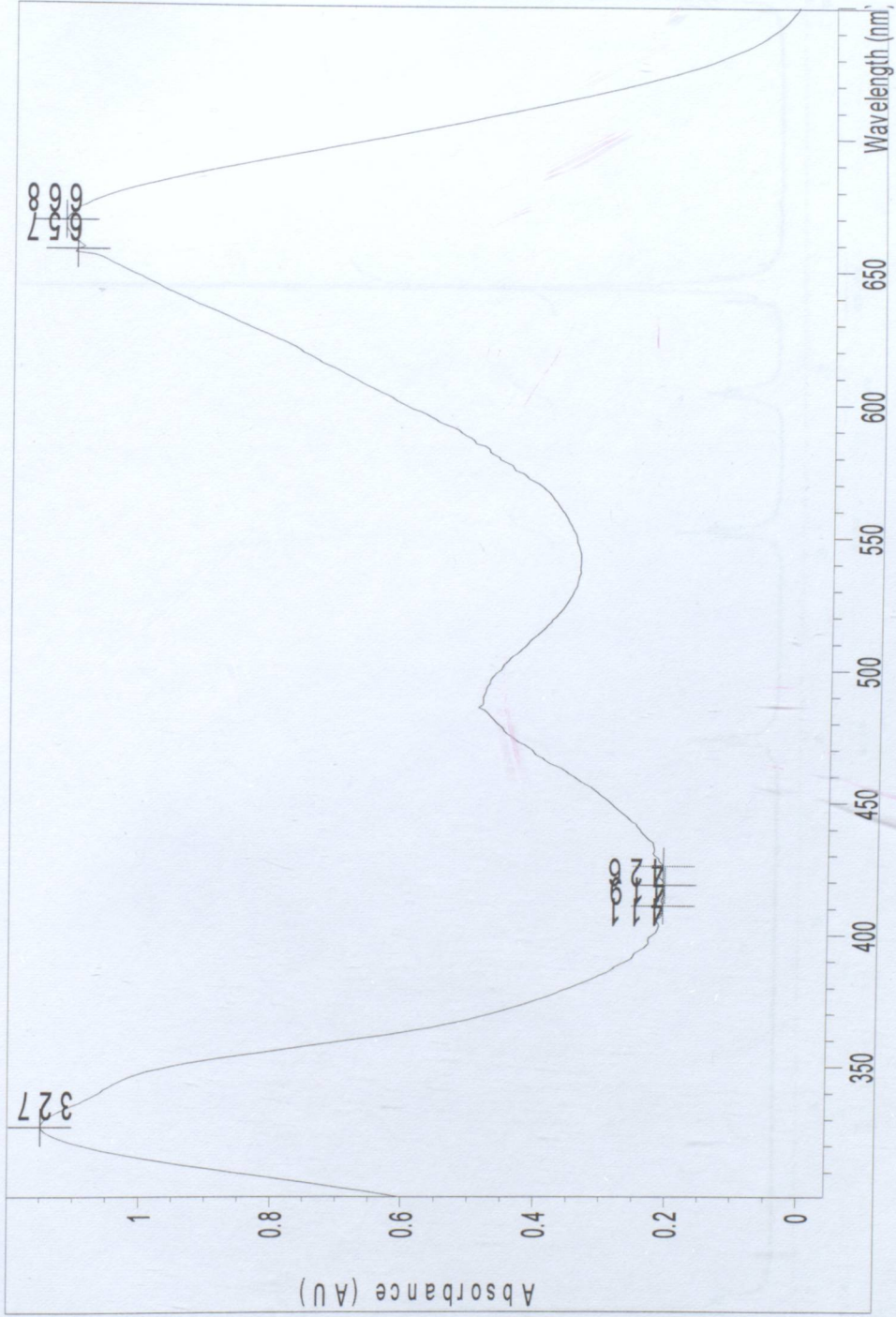
Şekil 5.34 CoPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



Şekil 5.35 CoPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu



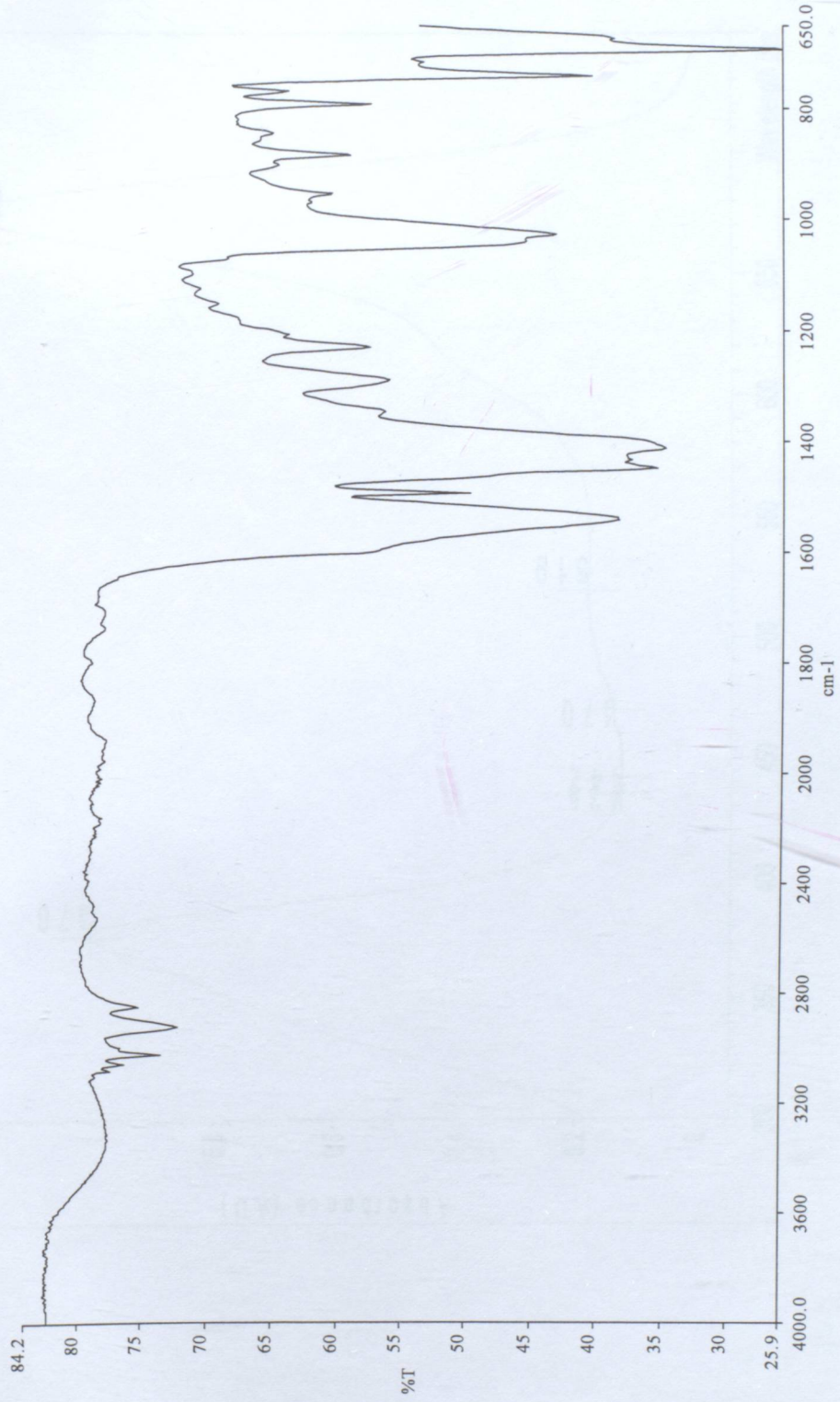
Şekil 5.36 NIPz2 Bileşiminin FTIR Spektrumu



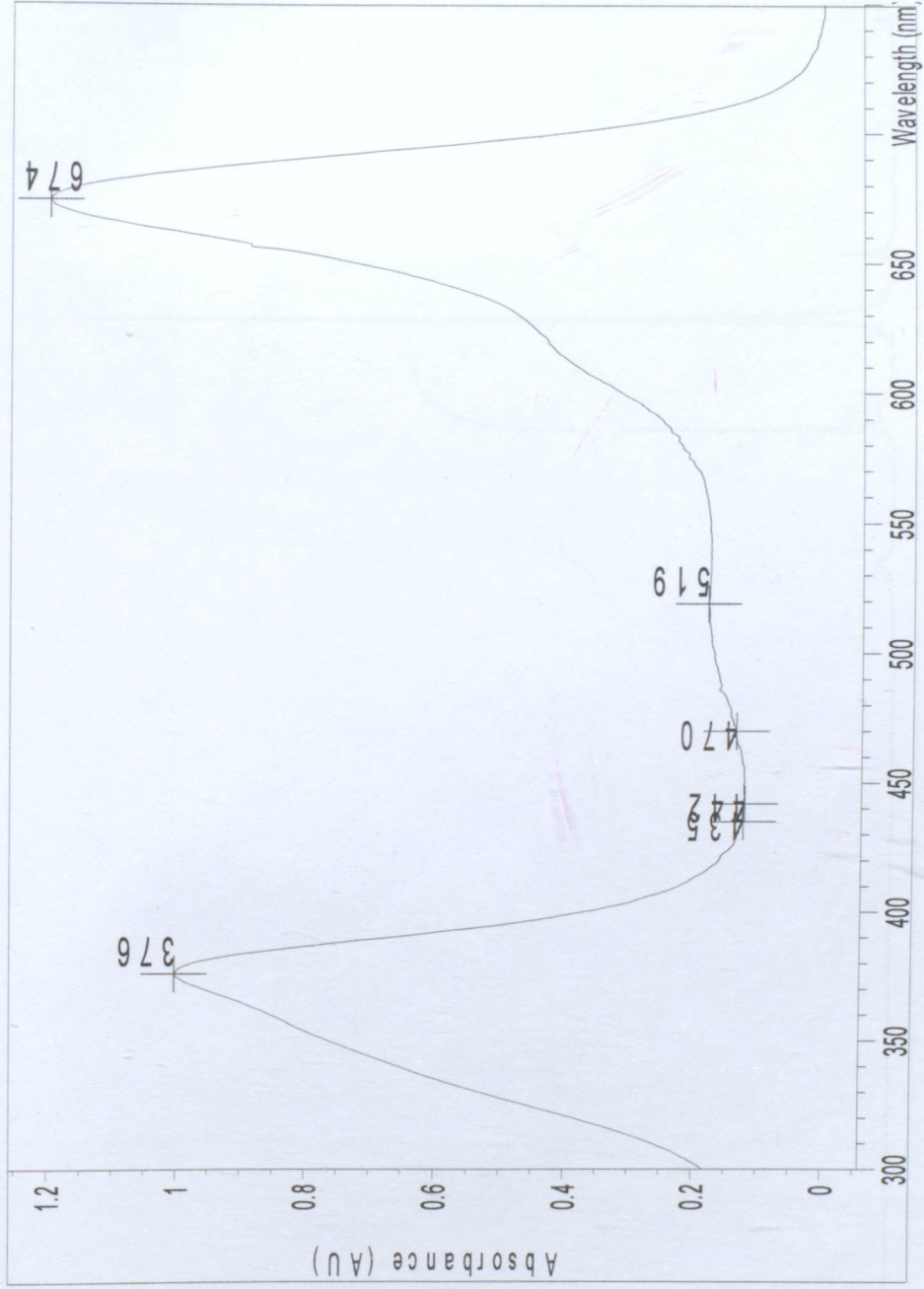
Şekil 5.37 NiPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu



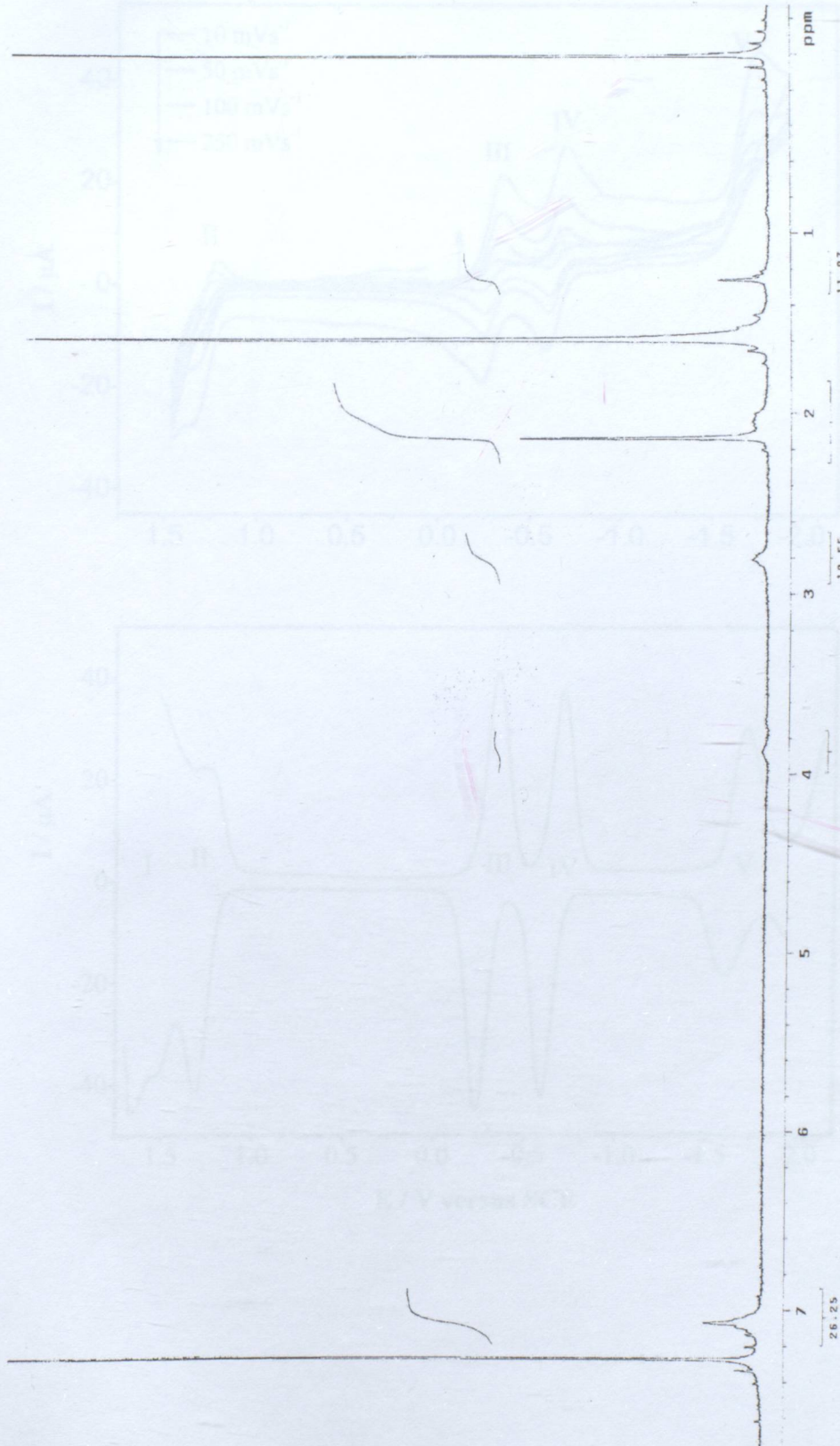
Şekil 5.38 NiPz₂ Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



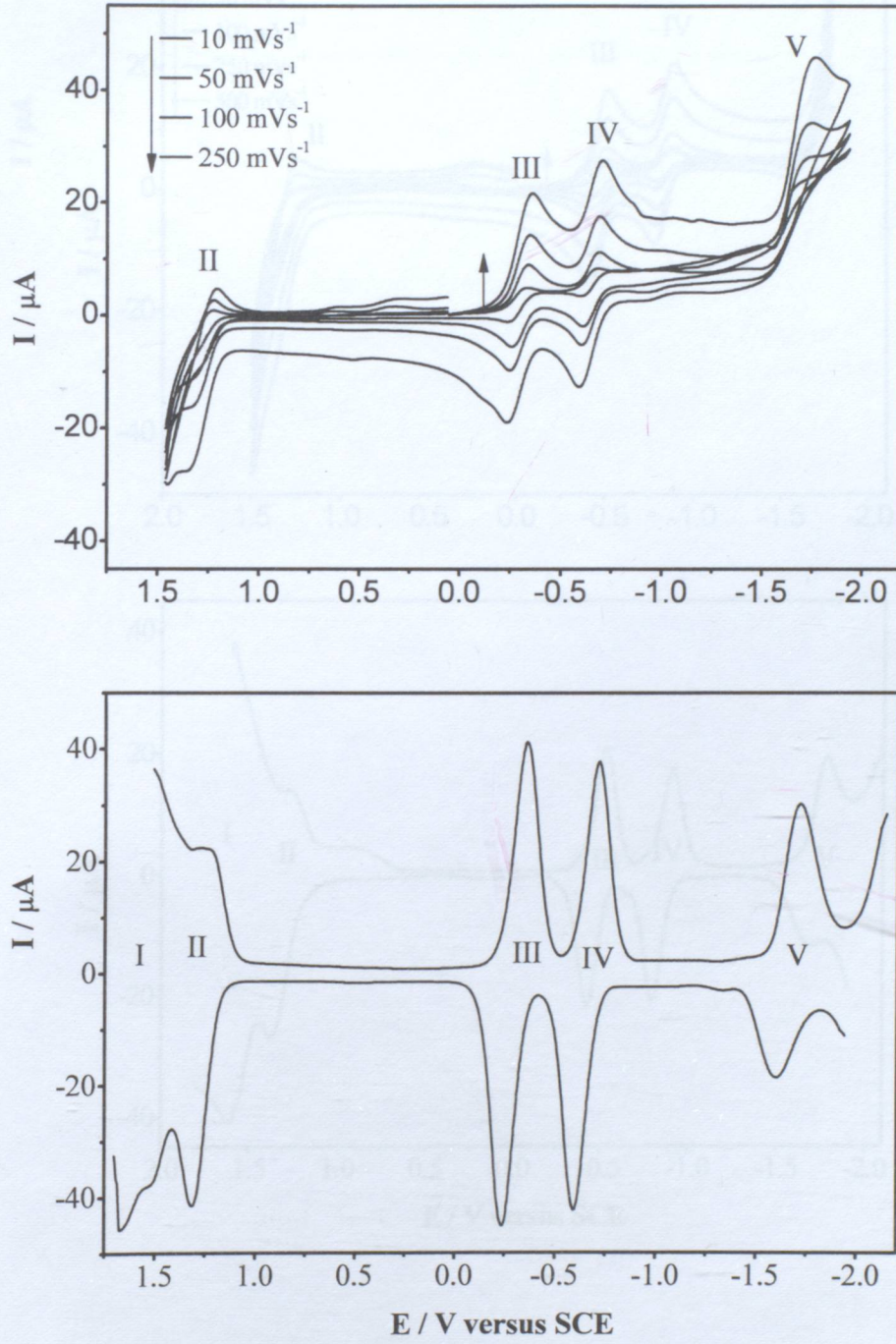
Şekil 5.39 ZnPz2 Bileşiğinin FTIR Spektrumu



Şekil 5.40 ZnPz2 Bileşiğinin UV Spektrumu

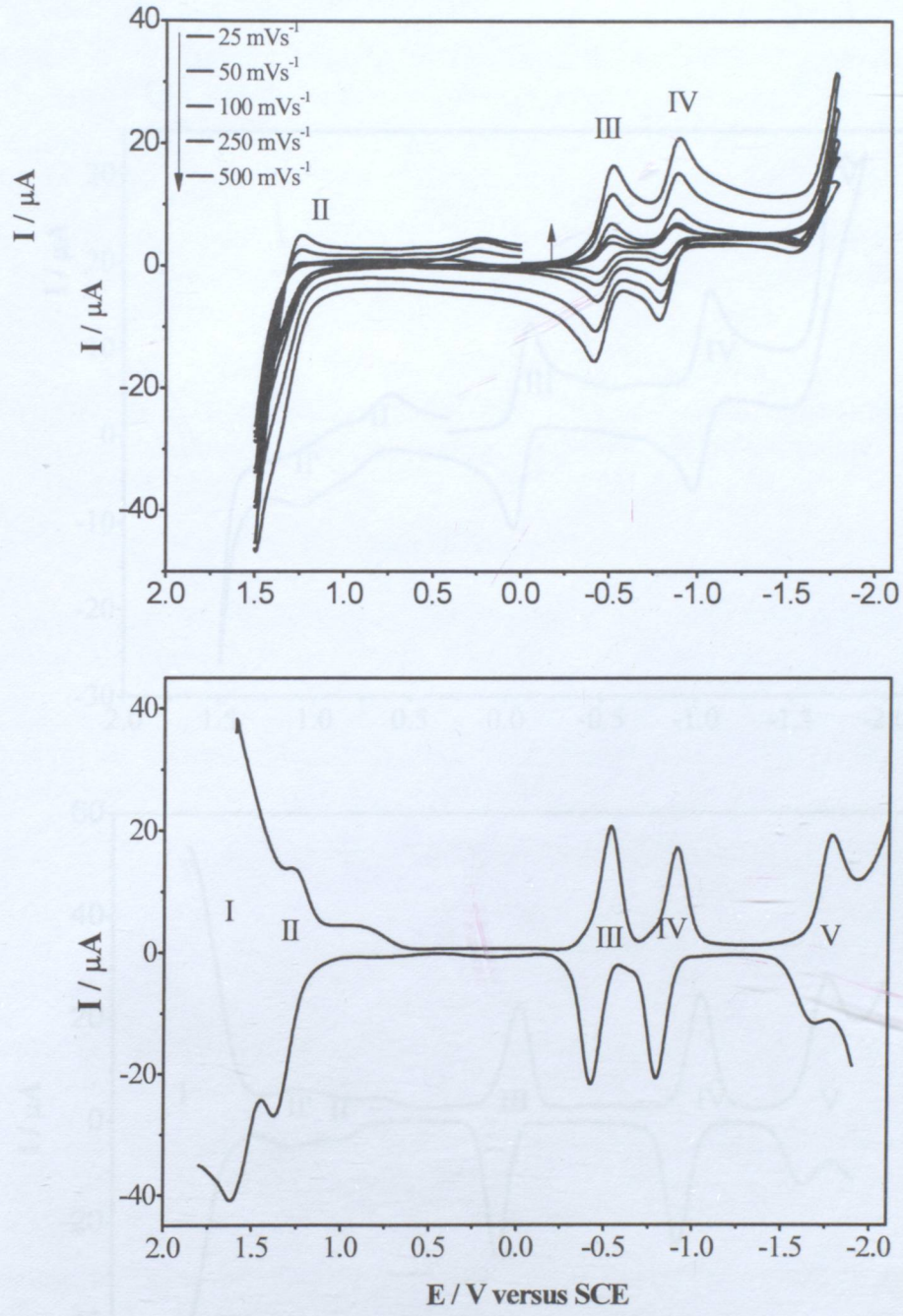


Şekil 5.41 ZnPz2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 5.45 H₂Pz₂ Bileşiğinin THF/TBAP sisteminde, çeşitli tarama hızlarında ve Pt elektod üzerindeki

CV ve DPV grafikleri



Şekil 5.46 NiPz₂ Bileşiğinin THF/TBAP sisteminde, çeşitli tarama hızlarında ve Pt elektrod üzerindeki

CV ve DPV grafikleri

6. KAYNAKLAR

Akita, H., *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, *35*, 281-304.

Andersen, M. B., *Zinn*, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, *35*, 281-304.

Andersen, M. B., *Zinn*, *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, *35*, 281-304.

Bahr, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Bezman, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Bezman, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Burton, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

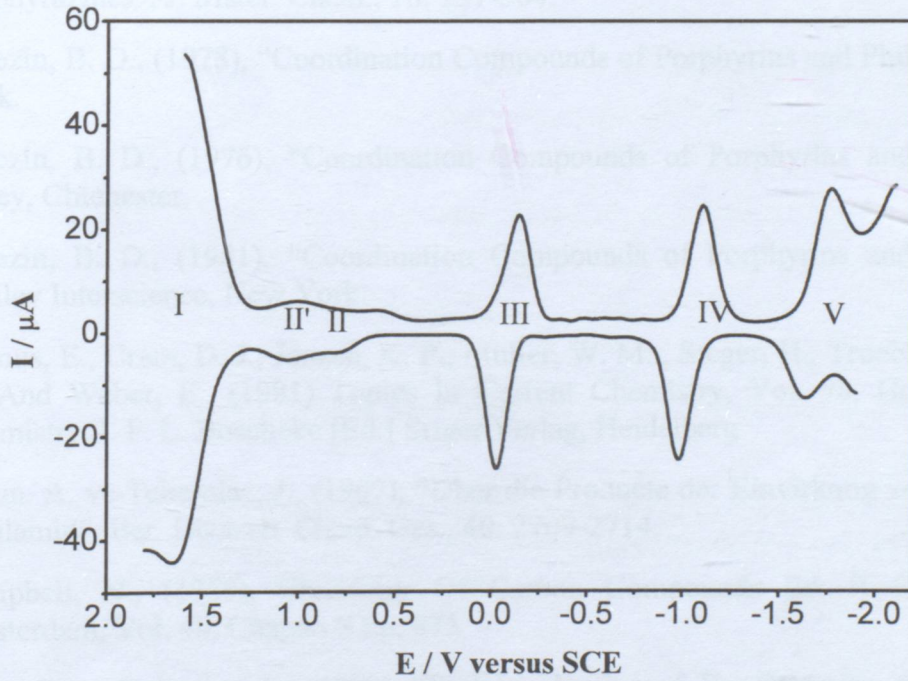
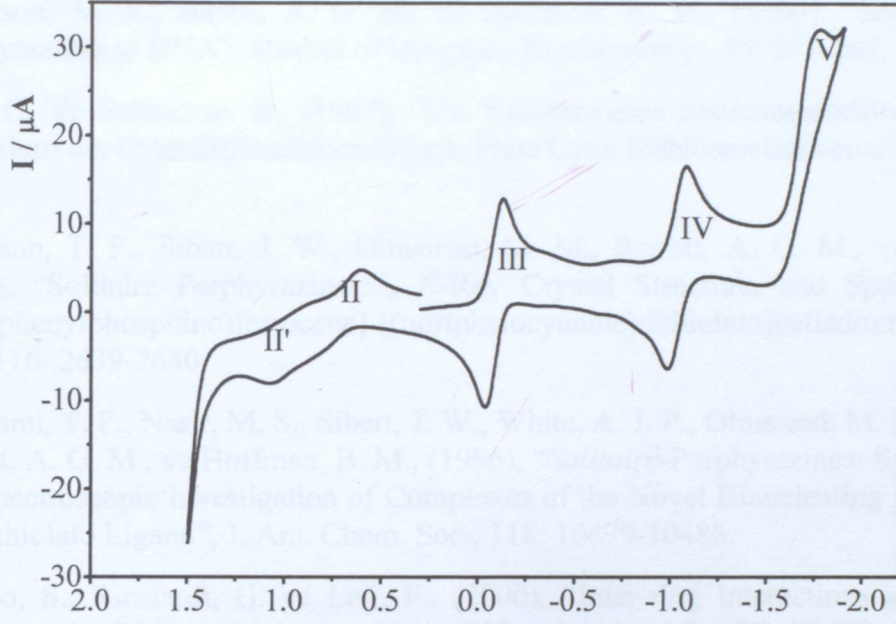
Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.

Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 101-102.



Şekil 5.47 CoPz2 Bileşiğinin THF/TBAP sisteminde, çeşitli tarama hızlarında ve Pt elektod üzerindeki

CV ve DPV grafikleri

6. KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry.*, 26: 689-694.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrazines. Synthesis and Physical Properties of Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 38:6143-6151.
- Anderson, M. E., Baret, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 50: 257-260.
- Bahr, G. Ve Schleitner, 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.
- 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., (1978), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", New York.
- Berezin, B. D., (1976), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley, Chichester.
- Berezin, B. D., (1981), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Interscience, New York.
- Blasius, E., Cram, D. J., Janzen, K. P., Muller, W. M., Sieger, H., Trueblood, K. N., Wögtle, F., And Weber, E., (1981) *Topics In Current Chemistry*, Vol. 98, Host- Guest Complex Chemistry. I. F. L. Boscheke [Ed.] Sriger Verlag, Heidelberg
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40: 2709-2714.
- Campbell, N., (1959), *Chemistry Of Carbon Compounds* Ed. Rodd, E. H., Elsevier, Amsterdam, Vol. 4b, Chapter 8 Pp. 875
- Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of The Structure of Porphine", *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.
- Christianssen, J.J., Eatough, D.J., Izatt, R.M., (1970) *The Synthesis And Ion Bonding Properties Of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*. *Chem. Rev.*, Vol. 74, Pp. 170-178
- Constable, E. C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Horword Limited, England.

- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Davison, A. Ve Holm, R. H., (1967), "Metal Complex Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete", *Inorg. Synthesis*, 10:8-26.
- Dean, F.M., (1963), *Naturally Ocurind Oxygen Ring Compounds*, London,
- Dewor; M.J.S., Dunitz, J. D., Hilgenfeld, R. And Saenger, W., *Topics İn Current Chemistry* 101 Pp. 38-45
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.
- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and Photochemical of Octacinnamoly-substituted Tetraazaporphyrins", *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2:1801-1811.
- 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.
- Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005), "Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine-Magnesium", *Inorganic Chem. Communications* 8., 3: 285-288.
- Gürek G. A., (1996), "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Goldberg, D. P., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1998), "Molybdocene Porphyrazines: A peripheral Dithilone Metallacycle Fused To a Porphyrinic Core", *Inorg. Chem.*, 37: 2100-2001.
- Gonca E., (2004), "Periferal konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- 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.
- Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.
- Hochmuth, D. H., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2000), "Ci Symmetric and Non-Centrosymmetric Cristalline Complex of [60] Fullerene with Octakis(dimethylamino)porphyrazinato-Copper(II) and Nickel(II)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 593-596.
- Hoşgören, H., Erk Ç., (1981), *Polymer Bull.*, 5, 47
- Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., And Bruening, R. L., (1991), *Chem. Rev.* 91, Pp. 1721-2085
- Junk, P.C. and Smith, M.K., (2002), "Influence of Guests and Protonation on The Conformation of N,N'-dipyridyl-bis-aza-18-crown-6", *Inorganic Chemistry Communications*, 5: 1082-1085.

- Kadish, K.M., Caemelbecke, E. V., Tabard, A., Aukaloo, A. M., Richard, P., Guillard, R., (1998), "Physicochemical characterization of sigma bonded aryl iron(III) porphycenes. X-Ray structures of (Etioipc)Fe(3,5-C₆F₂H₃) and (EtioPc)In(C₆H₅), where EtioPc is the dianion of 2,7,12,17-tetraethyl-3,6,13,16-tetramethylporphycene", *Inorg. Chem.*, 37, 6168-6175.
- Kadish, K.M., Ou, Z. P., Tan, X. Y., Boschi, T., monti, D., Fares, V., Tagliatesta, (1999) "Synthesis and Electrochemistry of cobalt betahalogenated mesotetraphenyl porphyrins containing a nitrosyl axial ligand. ", *Dalton Trans.* 10, 1595-1601
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard G., (2000), "The Porphyrin Handbook", Vol. 2, 301, Academic Press, San Diego, CA..
- Kasuga, K. and Tsutsui, M., (1980), "Some New Developments in The Chemistry of Metallophthalocyanines", *Coord. Chem. Rev.*, 32, 1:67-95.
- Khelevina, O. G., Chizhova, N. V. ve Stuzhin, P. A., (2000), "Modification of β -position in Porphyrines by Substitution Reactions", *J. Porphyr. Phthalocya.*, 4: 555-563.
- Khelevina, O. G., Rumyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I. S., (2003), "Acid-base Properties of Octaaryltetraazaporphyrins", *Russian Journal of General Chemistry* 73., 3: 478-481.
- Kobayashi, N., (2000). "Meso-Azaporphyrins and Their Analogues" , in *The Porphyrin Handbook*, pp 301333, Eds. Kadish, K. M., Smith, K.M. and uillard, R., Academic Press, New York
- Kobayashi, N., (2001), *Chem. Rev.*, . 99: 219.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of Phthalocyanine: Syntheses and Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 156:163-182.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), "Phthalocyanines Properties and Application", 1, VCH, Weinheim, 1-54 ve 133-289.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993), "Phthalocyanines Properties and Application", 2, VCH, Weinheim.
- Lever, A. B. P., (1965), *Adv. Inorganic and Radiochem.*, 7: 27.
- Lindoy, L. F., (1989), *The Chemistry Of Macrocyclic Ligand Complexes*, Pp. 137-191, Cambridge University Press, Cambridge,
- 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.
- Liu, S.X., Michel, C. and Schmittel, M., (2000), "A Highly Regioselective Sonogashira Coupling As a Key Step in The Preparation of The First Phenanthroline with Two Diverse Reactive Groups in 3,8-Positions", *Organic Letters*, 2: 3959-3962
- Luboch, E., Cygan, A. And Biernat, J.F., (1991), "Bis(Benzocrown Ether) with Polymethylene Bridges and Their Application in Ion-Selective Electrode", *Tetrahedron*, 47: 4101-4112.
- Luboch, E., Cygan, A. And Biernat, J.F., (1990), UK 26, Pergamon
- Luk`yanets, E. A., (1992), *Mol. Mater.*, 1: 209.

- Luo, Q., Cheng, S. ve Tian H., (2004), "Synthesis and Photochromism of a New Binuclear Porphyrinato Magnesium (II)", *Tetrahedron Letters.*, 45: 7737-7740.
- McCleverty, J. A. ve Meyer, T. J., (2004), "Comprehensive Coordination Chemistry II", Vol. 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam.
- McKeown, N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.
- McKeown, N. B., (1999), *Adv. Mater.*, 11: 67.
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain 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
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetylenic Quinoxalinoporphyrazines as Photosensitisers for Phtodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 5:1233-1241.
- 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.
- Morelli, G. and Ricciardi, G., (1991), "Discotic Mesomorphism of The 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(octylthio)tetraazaporphyrin Copper (II) complex", *Chemical Physics Letters*, 185 :468-472.
- Moser, F. H., (1983), "The phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properts", CRC, Boca Raton, Florida.
- Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., (1999), "Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π -conjugation Lenght on Third-order Optical Nonlinearity of Two-dimensional Molecules", *Chemical Physics.*, 245: 17-26.
- Pamuk, F., (2000), "Biyokimya", A. Ü., Fen Fakültesi, Ankara.
- Patai, J., (1980) *The Chemistry Of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups And Their Sulphur Analogues, Part I*, Ny
- Pedersen, C. J., (1967), *Macrocyclic Polyethers*, *J.Am. Chem. Soc.*, Vol 89, Pp,2495-2500
- Pedersen, C. J., (1967), *Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts*, *J. Am. Chem. Soc.* Vol 89, Pp. 7017-7036,
- Poon, K. W., Liu, W., Chan, P. K., Yang, Q., Chan, T. W. D., Mak, T. C. W., Ng, D. K. P., (2001), *J. Org. Chem.*, 66 :1553.
- Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P., (1999), "Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substitued Dinitriles and Porphyrazines", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 269-276.
- Prasad, R ve Kumar, A., (2004), "Synthesis of New Octakis(benzylthio)tetraazaporphyrin Complexes with Bivalent Transition Metal Ions and an Investigation of Their Spectral, Redox and Catalytic Properties", *Transition Metal Chemistry* 29., 714-721.

Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996), "Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of chloro-iron (III) and Manganese (III) complex 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., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (1998), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfonily) Tetraazaporphyrins", *Journal of Porphyrins and Photo.*, 2: 177-188.

Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L. ve Benncini, 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

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

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

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

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

Sakellaria, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Ostler, R. B., Rumbles, G., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Synthesis and Photophysical Properties of Peripherally Metallated bis(dimethylamino)porphyrazines", *Journal of Photochemistry and Photobiology.*, 136: 185-187.

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 Secoporphyrazines: A New Generation of Photoactive Pigments", *Inorg. Chem.*, 41: 2182-2187.

Sangven Lee., Adrew J. P. White, David J. Williams, Anthony G. M. Barrett ve Brain M. Hoffman., (2001), "Synthesis of near-IR Absorbing/ Emitting Porphyrazine Derivaitves with tunable Solubility", *J. Org. Chem.*, 66: 461-465

Scheider, W., (1975), "Two-body Diffusion Problem and Application to Reaction Kinetics", *Struct. Bonding.*, 123-137.

Schramm, C. J. ve Hofmann, B. M., (1980), "Bis(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-Porphyrazines: Then Synthesis and Characterization of Metal-Capped cis- and trans-Porpyrazine Tetrathiolates", *J. Am. Chem. Soc.*, 118:10487-10493.

- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", *J. Am. Chem.Soc.*, 84: 4756-4771.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A., (1998), "Principles of Instrumental Analysis, Vol. 5., Harcourt Brace& Company., Florida
- 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 Amphalites", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.*, 3: 500-513.
- Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V. ve Khelevina, O. G., (2003), "Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in Proton-Donor Media", *Russian Journal of Coordination Chem.*, Vol. 29, 5: 352-356.
- Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999), "Cobalt(II) Porphyrine Catalysed Reduction of Nitrite", *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 470: 126-135.
- Townsend, L.B. and Revankar, G.R., (1969), "Benzimidazole Nucleosides, Nucleotides and Related Derivatives", *Chemical Reviews*, 70, 389-416
- Timohy P. Forsyth., D. Bradley G. Williams., Antonio Garrido Montalban., Charlotte L. Stern., Anthony G. M. Barrett ve Brain M. Hoffman., (1998), " A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrine Derivatives ", *J. Org. Chem.*, 63, 331-336
- Timothy, M.H., Joyce, C.L., Martin, B. and Subva, R., (1982), "Some Bis(crown) Schiff Bases which form Pocket Complexes with Alkali-metal Cations of Appropriate Size", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2331-2336.
- Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998), "Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives", *Chemical Physics.*, 240 : 191-196.
- Yoshihisa Inoue George, Gokel, W., Cation Binding By Macrocycls Complexation Of Cationic Species By Crown Ethers
- Van Nostrum, C. F. ve Nolte, R. J. M., (1996), "Functional Supromolecular Materials Self-assembly of Phtalocyanines and Porphyrines", *Chem. Commun.*, 2385-2392.
- 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 Porphyrines: 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 Porphyrines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of a Tetratin-*star*-Ni(porphyrine)₈ Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 7408-7410.
- Vesper, J. M., Salaita, K., Zong, H., Mirkin, C. A., Baret, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2004), "Surface-Bound Porphyrines: Controlling Reduction Potentials of Self-Assembled Monolayer through Molecular Proximity/Orientation to a Metal Surface", *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 16653-16658.
- Walley, M., (1961), *J. Chem. Soc.*, 866
- Witting, G., JOOs, N., Ratheelder, P.J.(1957) *Am. Ehem, Soc.* Vol. 610, pp. 187
- Wolf, W., Degener, E. ve Petersen, S., (1960), "Dicyano-dithia-cyclohexen, ein Neues

Heterocyclisches Dinitril Zur Herstellung von Phthalocyaninen”, Angew. Chem., 24: 963-968.

Zeng, W., Mao, Z., Wei, X., Hong, Z. And Qion, S., (2002), “ Synthesis, Dioxygen Affinities and Biomimetic catalytic Oxidation Performence of Crown Ether-tethered Schiff Base Transition-Metal Complexes”, Journal of Supramolecular Chemistry, 2: 501-507

Zhao, M., Stern, C., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), “Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Periphery-Core Spin Coupling between Metal Ions of a Shiff Base Porphyrazine”, Angew. Chem. Int. Ed., 42: 462-465.

Lisans

1993-1997

19 Mayıs Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans

1998-2001

İstanbul Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Polymer Science and Technology Department

Doktora

2001-

Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

Zonguldak'da görev Yildiz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü'nde öğretim görevlisi

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.12.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1990-1993	Kabataş Erkek Lisesi
Lisans	1993-1997	19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek lisans	1998-2001	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polymer Science and Technology Department
Doktora	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurum

2000-devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü araştırma görevlisi

