

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL KONUMLARDA HACİMLİ SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN
PORFİRAZİNLER

Yük. Kimyager Fatma AYTAN KILIÇARSLAN

FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 19 Haziran 2009
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK (GYTE)
Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	14
2. GENEL BİLGİ	17
2.1 Tetra pirol Makrosiklik Bileşikler	17
2.2 Porfirinler	18
2.3 Ftalosiyanınlar	19
2.3.1 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri	19
2.3.2 Ftalosiyanınların Kullanım Alanları	20
2.3.3 Asimetrik Ftalosiyanınlar.....	21
2.3.4 Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi	23
2.4 Porfirazinler	25
2.4.1 Porfirazinlerin Kimyasal Özellikleri.....	30
2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması	31
2.4.3 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	33
2.4.4 Porfirazinlerin Elektrokimyası	35
2.4.5 Porfirazinlerin Tarihçesi	35
2.4.6 Porfirazinlerin Uygulama Alanları	37
2.4.6.1 Foto Dinamik Terapi.....	37
2.4.6.2 Langmuir-Blodgett Filmler	40
2.4.6.3 Sıvı Kristaller	43
2.4.6.4 Non Linear Optik.....	44
2.4.6.5 Laser Işınlarda	45
2.4.6.6 Katalizör Olarak	45
2.4.6.7 Optik Veri Depolama	47
2.4.6.8 Nano Teknoloji.....	48
2.5 Pd Katalizörlüğünde Alkilasyon.....	50
2.5.1 Kullanım Alanı ve Sınırlamalar.....	53
2.5.2 Kenetlenme reaksiyonunda Hız.....	53
2.5.3 Regiyokimya ve Stereokimya.....	53
2.5.4 Asetilen ile Gerçekleşen Çapraz Kenetlenme Tepkimelerinin Sentetik Uygulamaları.....	55

2.6	Suzuki Kenetlenme Tepkimesi.....	55
2.7	Asimetrik Sentezler.....	57
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	64
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	64
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	65
3.3	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	66
4.	DENEYSEL BÖLÜM (A).	68
4.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)	68
4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun Sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962).....	69
4.3	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (Pz3) sentezi (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001).....	69
4.4	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (Pz4) sentezi Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001).....	69
4.5	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II) Sentezi (Pz5)......	70
4.6	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] Sentezi (Pz6)......	70
5	DENEYSEL BÖLÜM (B)	78
5.1	1,2-bis(etan tiyo) maleonitril tuzu(AsP3) sentezi (Lelj vd.,1992).....	78
5.2	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etil tiyo) 5,10,15,20 porfirazinato magnezyum(II) sentezi (AsP4) (Ricciarci vd., 2000).....	78
5.3	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20,21H,23H porfirazin sentezi (AsP5) (Ricciarci vd., 2000)..	79
5.4	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP6)...	79
5.5	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazin sentezi (AsP7) (Ricciarci vd., 2000)	80
5.6	2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP8) (Ricciarci vd., 2000)...	81
5.7	2H,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP9).....	81
5.8	2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP10) (Belviso vd.,2004)...	82
5.9	2Bromo,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatokobalt(II) sentezi (AsP11)...	83
5.10	2-Fenilaseten-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP12).....	84
5.11	3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP13))...	85
5.12	3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP14).....	86
6	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	87
7.	KAYNAKLAR.....	134
	ÖZGEÇMİŞ.....	141

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
E	Elektrod potansiyeli
V	Volt
Δ	Isı

KISALTMA LİSTESİ

Ac	Antrasiyanin
CoPc	Kobalt ftalosiyanin
DCCI	Disikloheksilkarbodiimid
DMF	Dimetilformamid
DMS	Dimetil sülfat
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleikasit
E.N.	Erime Noktası
ESR	Elektron spin rezonans
FDT	Fotodinamik terapi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H ₂ KPz	Hidrojen Kinolin porfirazin
H ₂ Pz	Metalsiz porfiraz
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
LB	Langmuir-Blodget
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Metal atomu
MgKPz	Magnezyum kinolin porfirazin
MO	Metil oranj
NBS	N-Bromosüksinimid
Nc	Naftalosiyanin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NLO	Nonlineer optik
OAc	Asetat
Pc	Ftalosiyanin
Pd	Palladyum
TAP	Tetraazaporfirazin
TCB	Triklorobenzen
TFA	Trifluoro asetik asit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Tetraazaporfirazin (TAP), porfirin, ftalosiyanin, naftalosiyanin ve antrasen moleküllerinin iskelet yapıları.....	15
Şekil 2.1 Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanin.....	17
Şekil 2.2 Taç eter ve aza- makro halkaları içeren asimetrik ftalosiyaninler.....	22
Şekil 2.3 Heksakis (alkiltiyo) substitüe asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.....	22
Şekil 2.4 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	23
Şekil 2.5 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin.....	24
Şekil 2.6 Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	24
Şekil 2.7 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.....	25
Şekil 2.8 Substitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması.....	26
Şekil 2.9 Substitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi.....	26
Şekil 2.10 Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi.....	28
Şekil 2.11 A ve B grubu substitüentlere ait örnekler.....	29
Şekil 2.12 Porfirazinlerde siklik yapının olası mekanizması.....	32
Şekil 2.13 Gouterman'ın dört-orbital modeli.....	33
Şekil 2.14 Çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin sentezi.....	38
Şekil 2.15 IU-002 hücrelerinin floresans görüntüleri (a) Kontrol , (b) DMS ile inkübe edilmiş kuaternize çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazinin 10' halojen ışığı ile ışınlanmış hali.....	38
Şekil 2.16 Substitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin.....	39
Şekil 2.17 Işığa duyarlı ve ışığa duyarlı olmayan porfirazinler	39
Şekil 2.18 LB Film.....	41
Şekil 2.19 LB film türleri.....	42
Şekil 2.20 TA ₁₆ PyPzCo ve MO yapıları.....	43
Şekil 2.21 Sıvı kristal oluşturacak şekilde düzenlenmiş moleküller grubu.....	43
Şekil 2.22 <i>trans</i> -dihidroxy-1,6,11,16-tetra-(<i>tert</i> .butil)porfirazin germanyumun kimyasal yapısı.....	44
Şekil 2.23 Foto-oksjenasyon katalizörü olan seko-porfirazin.....	46
Şekil 2.24 ROMP küre katalizörün sentezi.....	47
Şekil 2.25 Fotokromik olay.....	48
Şekil 2.26 Metal yüzeyine dik (1) ve yatay (2) olarak absorplanan porfirazinler.....	49

Şekil 2.27 Pd –Katalizli kenetlenme tepkimesinin mekanizması.....	52
Şekil 2.28 Aromatik dibromo bileşiklerinin alkinilasyon tepkimeleri.....	54
Şekil 2.29 Halojenürlerin reaktivitelerine göre alkinilasyon çalışmaları.....	55
Şekil 2.30 Suzuki kenetlenme tepkimesinin mekanizması	56
Şekil 2.31 Cu(OASPz) (n=8) e ait likit kristal yapısı (121.4°C).....	57
Şekil 2.32 H ₂ HESPz sentezi	58
Şekil 2.33 Asimetrik alkil(sulfanil) porfirazin sentezi ve Pt kompleks oluşumu.....	59
Şekil 2.34 Asimetrik substitüe (oktil sülfanil) porfirazin sentezi.....	60
Şekil 2.35 Fenantrolin bağlı asimetrik porfirazinlerin sentezi.....	61
Şekil 2.36 Fenantrolin bağlı Porfirazinlerin farklı rutenyum tuzlarıyla verdiği kompleksler.....	62
Şekil 2.37 Bis(hidroksietiltiyo) substitüenti içeren asimetrik porfirazin sentezi.....	63
Şekil 3.1 Asimetrik substitüe (etil sülfanil) porfirazin sentezi.....	67
Şekil 4.1 Pz3 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	72
Şekil 4.2 Pz3 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu.....	73
Şekil 4.3 Pz4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	74
Şekil 4.4 Pz4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	75
Şekil 4.5 Pz5 ve Pz6 Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu.....	76
Şekil 4.6 Pz5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	77
Şekil 4.7 Pz6 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	78
Şekil 4.8 Pz5 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	79
Şekil 6.1 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴]'e ait UV-Vis Spektrumu (Pz6).....	90
Şekil 6.2 AsP4 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri	92
Şekil 6.3 AsP4 bileşiğinin farklı çözücülerdeki spektrumları.....	93
Şekil 6.4 AsP5 bileşiğinin NMR spektrumundan kesitler.....	94
Şekil 6.5 AsP5 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri.....	94
Şekil 6.6 AsP5 ile AsP8 bileşiklerinin UV spektrumları.....	95
Şekil 6.7 AsP8 ile AsP10 bileşiklerinin UV spektrumları.....	96

Şekil 6.8 AsP10 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri.....	97
Şekil 6.9 AsP3 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	105
Şekil 6.10 AsP3 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu.....	106
Şekil 6.11 AsP4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	107
Şekil 6.12 AsP4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	108
Şekil 6.13 AsP4 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu.....	109
Şekil 6.14 AsP5 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	110
Şekil 6.15 AsP5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	111
Şekil 6.16 AsP5 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	112
Şekil 6.17 AsP5 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu.....	113
Şekil 6.18 AsP6 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	114
Şekil 6.19 AsP7 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	115
Şekil 6.20 AsP8 Bileşiğinin UV- Vis Spektrumu.....	116
Şekil 6.21 AsP8 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	117
Şekil 6.22 AsP8 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	118
Şekil 6.23 AsP8 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	119
Şekil 6.24 AsP9 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	120
Şekil 6.25 AsP10 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	121
Şekil 6.26 AsP10 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	122
Şekil 6.27 AsP10 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	123
Şekil 6.28 AsP10 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu.....	124
Şekil 6.29 AsP10 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	125
Şekil 6.30 AsP11 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	126
Şekil 6.31 AsP12 Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	127
Şekil 6.32 AsP12 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	128
Şekil 6.33 AsP12 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu.....	129
Şekil 6.34 AsP13 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu.....	130

Şekil 6.35 AsP13 Bileşiğine Ait FTIR Spektrumu.....	131
Şekil 6.36 AsP14 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu.....	132
Şekil 6.37 AsP14 Bileşiğine Ait FTIR Spektrumu.....	133

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20,21H,23H porfirazine ait elementel analiz sonuçları.....	81
Çizelge 5.2 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	82
Çizelge 5.3 22H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazine ait elementel analiz sonuçları.....	83
Çizelge 5.4 2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20- porfirazinatonikel ait elementel analiz sonuçları.....	84
Çizelge 5.5 2Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazine ait elementel analiz sonuçları.....	84

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	64
Tablo 6.1 AsP4 bileşiğinin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektral verileri.....	93
Tablo 6.2 Sentezlenen tüm maddeler ve sembolleri.....	101

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile yardımcı olan, değerli önerileri ile yol gösteren tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN 'a

Çalışmalarım süresince büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e

Tez çalışmalarımı destekleyen Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya

Akademik çalışmalarımın ilk gününden itibaren bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan değerli hocam Yard. Doç. Dr. Naciye YILMAZ COŞKUN 'a

Araş. Gör. Hemra Hayırov başta olmak üzere Anorganik Kimya Anabilim Dalındaki bütün çalışma arkadaşlarıma,

Destekleri ve özverileriyle bana kuvvet veren aileme

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2009

Araş. Gör. Fatma AYTAN KILIÇARSLAN

ÖZET

Tetrapirolic makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyaninleri de içeren tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir.

Porfirazinler farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar porfirazinlerin zengin koordinasyon kimyalarını, mükemmel kimyasal, termal ve fotokimyasal stabilitelerinin yanında teknolojik uygulama alanlarını da gözler önüne sermektedir.

Porfirazinler, ftalosiyaninler ve porfirinlerin ve geçiş metal komplekslerinin sentezi; elektrofotografide, optik veri depolamada, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, ayrıca nonlineer optik malzeme, sıvı kristal, elektrokromik madde olarak ve özellikle de fotodinamik terapide kullanılmaktadır.

Periferal konumlarda fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek geniş potansiyele sahiptir. Aynı zamanda porfirazinlerin sahip oldukları karakteristik keskin renkleri de, söz konusu bileşiklere bazı ilave üstün özellikler kazandırmaktadır. Merkezde bulunan geçiş metal iyonu, moleküler özellikleri yeni yönlerle sevk etme, değiştirme ve kontrol etme imkanlarına sahiptir.

Çalışmanın ilk kısmında, periferal konumlarda sekiz adet kinolin-3-karboksilik asit grubu taşıyan yeni bir porfirazin sentezlenmiştir.

1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-bromoetanol ile mutlak alkol (etanol) içerisinde 3 gün süren reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Magnezyum, n-propanol ve bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile magnezyum porfirazin sentezlendi. Porfirazin üzerindeki OH gruplarının karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonuna sokulması ile kinolin karboksisüstitüe porfirazinler elde edilmiştir. Pz4 yi hedeflenen kinolin-3-karboksi süstitüe magnezyum porfirazin, Pz5 e dönüştürmek için kinolin-3-karboksilik asit sekiz OH grubunun hepsinin esterleşebilmesi için disikloheksikarbodiimid varlığında kullanıldı.

Oktakis(kinolin-3-karboksi) süstitüe porfirizinato magnezyum metalinde metal iyonları koordine eden porfirazinler hazırlanması için uygundur. Trifluoroasetik asit ile muamele edilerek metalsiz porfirazin Pz6 elde edilmiştir.

Heterojen kataliz, elektrooptik aygıtlar ve elektronik sensörler gibi birçok teknolojik uygulama alanına sahip olması nedeniyle asimetric tetrapiroller ve onların geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu aktif bir araştırma alanı yaratmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise farklı bir yöntem uygulanarak asimetric etil sülfanil porfirazin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tam substitue porfirazinin (AsP5)(2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H -porfirazin) bir etil sülfanil ucunun yerine hidrojen atomunun geçmesiyle asimetric porfirazin (AsP8)(2,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H -porfirazin) elde edilmiştir. Bu ürün NBS ile bromlanarak mono bromo porfirazin elde edilmiştir. Bromlanan ürüne paladyum katalizörlüğünde Sonogashira reaksiyonu ile fenil asetilen bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porfirazinler, kinolin-3 karboksilik asit, asimetric porfirazinler

ABSTRACT

Porfirazines With Bulky Substituents On The Peripheral Position

The two basic frames in tetrapyrrolic macrocyclic ring systems are porphyrins and tetraazaporphyrins, which include phthalocyanines and porphyrazines.

Porphyrazines display peculiar physical and chemical properties. During last years, many recent investigations showed their rich coordination chemistry, excellent chemical, thermal and photochemical stability as well as the technological applications of these macrocycles.

The synthesis of porphyrazines, phthalocyanines and porphyrins and their transient metal complexes; These compounds are used in application of electrophotography, the storage of optic datas, fuel cells, besides them, nonlinear optic materials, liquid crystals, as electrochromic materials, and particularly, photodynamic thereapy.

Peripherally functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties; also serve intense colour of porphyrazines maintain some additional features superior to the values met in related materials. The transition metal ion in the inner core offer new ways to include modify and control molecular properties.

In the first step of this work, it has been synthesized a new porphyrazine with eight quinoline-3-carboxylic acid group on the peripheral location.

1,2-bis(hidroxyethylthio)maleonitrile compound was prepared with the reaction of the starting material disodium salt form and 2-bromoethanol in dry ethanol after 3 days. MgPz (P4) has been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and n-prophanol with bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile. Quinoline carboxy substituted porphyrazinea were obtained from the esterification reaction of hydroxyl groups on porphyrazine with carboxylic acid. In order to convert Pz4 to target macrocycle, quinoline-3-carboxy substituted porphyrazines Pz5, quinoline-3-carboxylic acid was used in the presence of dicyclohexyldicarbodiimide to esterifize all the eight OH groups on the porphyrazine molecule.

Oktakis(quinoline-3-carboxy) substituted porphyrazinato magnesium is suitable to prepare porphyrazines with different metal ions in the core. The usual method of treatment with trifluoro acetic acid led to metal free derivative Pz6.

The synthesis and characterization of asymmetric tetrapyrroles and their transition metal complexes is an active area of research, because these compounds have the potential for numerous technological applications, namely, electrooptical devices, electronic sensors, and heterogeneous catalysis.

In the second step of the work, it has been planned to synthesize asymmetric (ethylsulfanyl) porphyrazine with a different method. In this way, asymmetric porfirazine was obtained via replacing fully substituted porfirazine's (AsP5) (2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-21H,23H -porphyrazine) one ethyl sulphonyl tail by a hydrogen atom. (AsP8) (2,7,8,12,13,17,18-heptakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-21H,23H -porphyrazine). The bromanation of this product has resulted the synthesis of monobromoporphyrazine. Phenyl acetylene attached yield was obtained by the palladium catalyzed Sonogashira reaction.

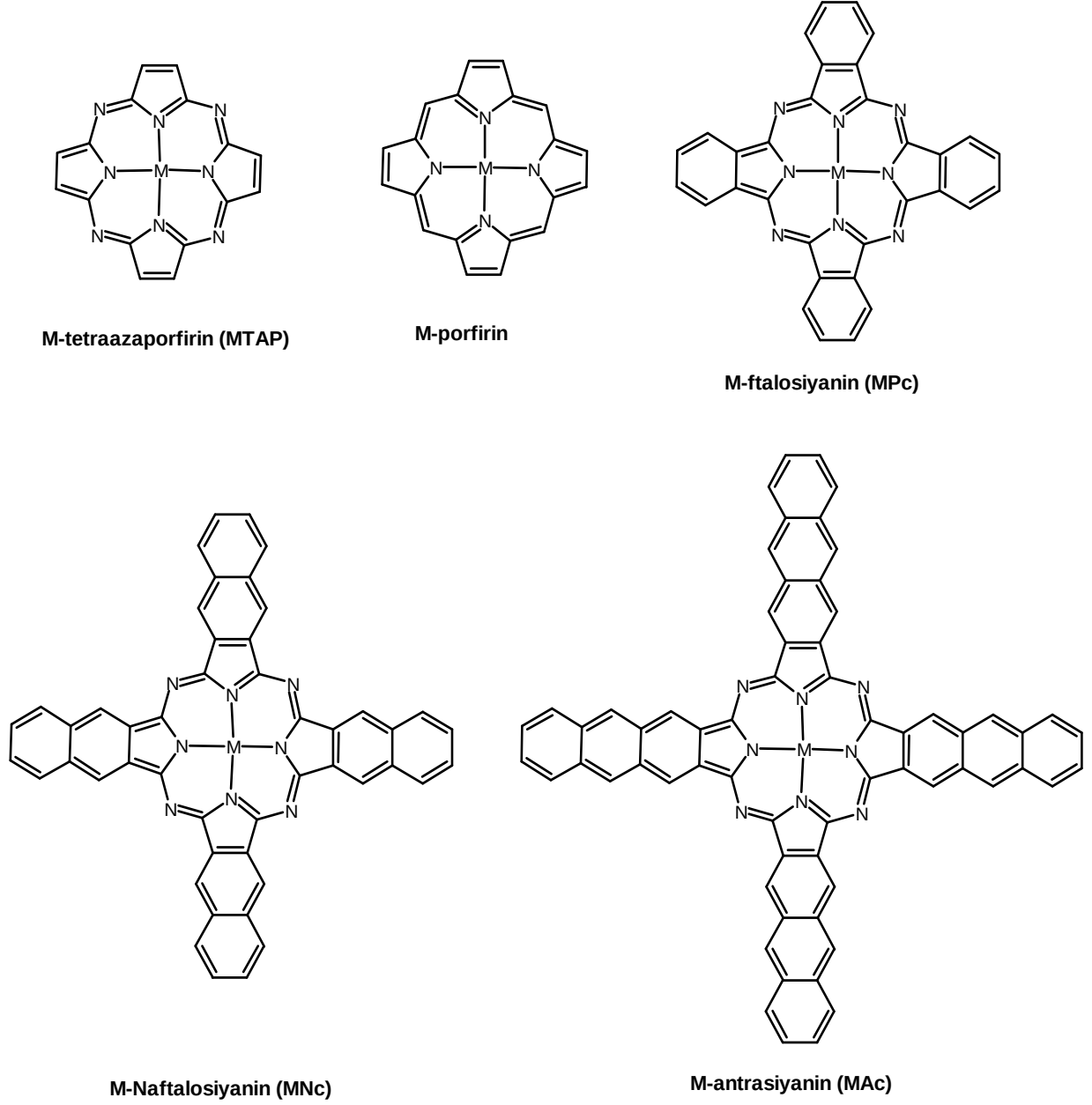
Key Words: Porphyrazines, Quinoline-3-carboxylic acid, asymmetric porphyrazines

1.GİRİŞ

Porfirazin sınıfından moleküller, klorofil ve hemoglobin gibi biyolojik önemi olan porfirazinlerle ilişkisi ve teknolojik uygulama alanlarından dolayı bilim dünyasında oldukça ilgi toplamaktadır. Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapiröl türevleri pratik ve teorik olarak yoğun olarak incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993). Porfirazin yapısındaki yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu bu molekülleri teorik çalışmalar için cazip hale getirmektedir.

Porfirazinler merkez konjuge C_8N_8 halkası ve dört pirol grubu içermektedir. Porfirazinler ve porfirinler arasında benzer bir kimyasal yapı vardır. Merkez halkada, porfirinlerde dört metin grubu olmasına karşılık porfirazinlerde dört meso-nitrojen atomunun varlığı tek farklılıklarıdır. Düz makrosiklik çekirdekteki 16 elektronlu konjugasyon dikkat çeken ortak bir özelliktir. Bu çekirdek, porfirin de dört pirol birimin birbirine metin ($-CH=$) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir. Porfirin yapısındaki metin köprülerinin ($-CH=$) aza fonksiyonel gruplarıyla ($=N-$) yer değiştirmesiyle oluşan yapı porfirazin, dört tane benzo yapısının pirol gruplarına eklenmesiyle oluşan yapı tetrabenzoporfirin ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanin olarak adlandırılmıştır. Porfirazin sınıfındaki moleküller genellikle tetraazaporfirazin (TAP) ve analogları olan ftalosiyanin (Pc), naftalosiyanin (Nc) ve antrasiyanin (Ac) moleküllerini de içermektedir (Şekil 1). Tap, Pc, Nc ve Ac molekülleri arasındaki kimyasal yapı farklılıkları, molekülleri bir araya getiren benzen sayısı yada bu benzen grubuna bağlanan her bir pirol grubunun sayısı (sırasıyla 0,1,2 ve 3) olarak ifade edilebilir.

Porfirinler ve ftalosiyaninler boyar madde, pigment ve ileri teknoloji malzemesi olarak araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Porfirinler biyolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bunun yanında kataliz, zengin koordinasyon kimyası ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninler boyar madde ve pigment olarak kullanılması yanında enerji dönüşümü, optik veri toplanması, elektrofotografi, sıvı kristal, lazer teknolojisi ve tümörlerin fotodinamik terapisi gibi bir çok alanda uygulaması bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerin özellikleri süstitüentlerin yapısına ve çeşidine göre değişiklik gösterir (Kobayashi, 2001; McKeown, 1999; Luk`yanets, 1992; Poon vd., 2001).



Şekil 1.1 Tetraazaporfirazin (TAP), porfirin, ftalosiyenin, naftalosiyenin ve antrasen moleküllerinin iskelet yapıları

Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel ve elektron delokalizasyonu nedeniyle, porfirin ve ftalosiyanınlar teorik kimyacılar ve spektroskopistler için çalışma konusu olmuştur.

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook, difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu reaksiyona sokup % 92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). 1970 yılından sonra Luk`yanets grubu çok sayıda çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porphirin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazin molekülü bir çok metal ile kompleks oluşturabilmektedir.

Porfirazinler ve ftalosiyanınlar benzer yapısal özellikler gösterir. Bununla birlikte porfirazinler, ftalosiyanınlara göre daha az çalışılmış yapılardır (van Nostrum ve Nolte, 1996; Pullen vd., 1999; Khelevina vd., 2000). Katı hal etkileşimlerinde S (kükürt) donör atomlarının önemli bir rol oynadığı, Hoffman ve arkadaşları tarafından oktakis(alkiltiyo)porfirazin türevlerinin sentezlenmesiyle belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen çok sayıdaki türevlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ftalosiyanınlar ile karşılaştırabilmişlerdir (Schramm ve Hofmann, 1980)

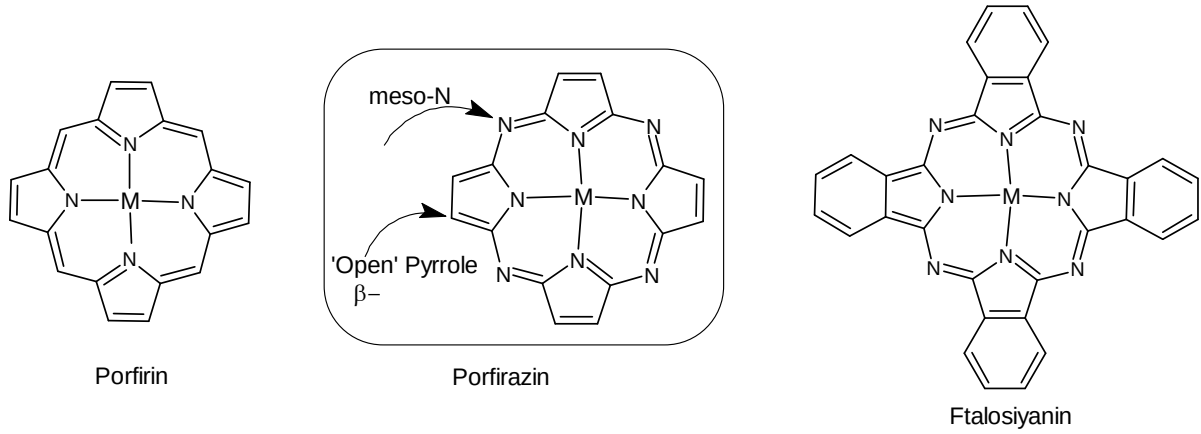
Porfirazin çekirdeğine periferik konumlarda bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyanınlara göre daha kolay hazırlanabilmekte ve daha kararlı halde kalabilmektedir. Periferik pozisyonlarda süstitüe gruplar bulunan porfirazinler ilginç optik, manyetik ve elektronik özellikler sergileme potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda periferik konumlarda süstitüent içerenler, ana molekül yapısına kıyasla daha iyi çözünürlük göstermektedir.

Porfirazin makrohalkasının merkezinde bulunan metal iyonu, moleküler özelliklerin geliştirilmesinde ve kontrol edilmesinde yapıya birçok yeni özellikler kazandırır. Metalloporfirazinlerin optik sınırlayıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu özelliği ftalosiyanın ve naftalosiyanın türevleri ile karşılaştırılma imkanı sağlamıştır (van Nostrum ve Nolte, 1996; Pullen vd., 1999; Khelevina vd., 2000). Tetrapirrol türevleri arasında bulunan ftalosiyanın ve porfirinlerin yaklaşık 70 metal iyonu ile oluşturduğu kompleksler çok iyi karakterize edilmiştir. Ancak metalloporfirazinler için benzer bir durumdan bahsetmek çok zordur. Çünkü 50 yıla varan ilk sentezlerinden beri yeteri kadar dikkatleri üzerine toplayamamışlardır. Doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentezinde kalıcı yöntemlerin geliştirilmesi sonucunda porfirazinlerin sentezlenmesi diğer tetrapirrol türevlerine paralel olarak artmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Tetrapirrol Makrosiklik Bileşikler

Birçok kimyasal mekanizmalarda rol alan makrosiklik halkalı bileşikler en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O, N, S) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlı kalmıştır. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ilk sentezlenen makrosiklik bileşikleridir (Constable, 1990). Porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyanınlar tetrapirrol türevleridir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın

Tetrapirrol türevlerinin ortak özelliği konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplama, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Porfirinler büyük çoğunlukla biyokimyasal olaylarda yer alır. Ftalosiyanınlar katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer alır. Ancak bu grupta sonradan keşfedilmiş olan porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Porfirazinler sentezlenmesinin ve izolasyonunun kolay olması yanında porfirin ve ftalosiyanınların birçok temel özelliklerini de taşımaktadır. Bu bakımdan porfirinlere ve ftalosiyanınlara alternatif olarak görülmektedirler (Moser ve Thomas, 1983).

2.2 Porfirinler

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

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

Hemoglobin ve miyoglobin , oksijeni bağlayan ve dolaşım sistemi ile bütün organ ve dokulara hızlı taşınmasını sağlayan moleküllerdir. Hemoglobin 2α , 2β olmak üzere, dört tane polipeptid zinciri içeren oligomerik bir proteindir. Hemoglobin dokulara gerekli oksijeni sağlar ve oluşan karbondioksiti dokulardan uzaklaştırır. Miyoglobin ise tek bir polipeptid zincirinden meydana gelen, mol kütlesi 18 bin dolayında, 153 amino asitten oluşan küçük bir proteindir. Bu molekül, oksijeni depolar ve oksijen basıncının düştüğü durumlarda serbest bırakarak acil oksijen ihtiyacını karşılar (Pamuk, 2000).

Fotosentetik hücrelerde güneşten gelen görünür ve UV bölgedeki ışınların absorplanabilmesi için çeşitli pigmentler bulunur. Klorofil yüksek bitki türlerinde en çok bulunan pigmenttir. Klorofilin a ve b olmak üzere iki tipi vardır. Klorofilden başka karotenoid ve fikobilin gibi pigmentler de bulunur. Bu moleküller görünür bölgede absorpsiyon yapan konjuge çift bağlar içermektedirler. Klorofil molekülü, ışık enerjisini tutarak bunun kimyasal enerjiye çevrilmesine yardım etmektedir. *Hem* molekülü ile benzer bir porfirin halkası içerir. Aralarındaki belirgin farklardan biri, *hem* molekülünün merkezindeki demir atomu yerine klorofil molekülünde magnezyum atomunun bulunmasıdır.

Sitokromlar demir porfirin sistemi içerir ve sadece aerobik hücrelerde bulunurlar. Hücredeki miktarı solunum aktivitesine bağlıdır. Örneğin, kalp kaslarında bol miktarda, karaciğer, böbrek ve beyinde daha az miktarda sitokrom vardır. Mitokondri iç zarında sitokrom a, b ve c olmak üzere üç çeşit sitokrom bulunur. Bunların bazıları tekrar alt gruplara ayrılırlar. Bütün sitokromların ortak özelliği merkezinde demir atomu içeren porfirin halkası içermeleridir.

Porfirin halkasına bağlı süstitüentler farklılık gösterir. Sitokromlar, elektron taşımakla görevli olan proteinlerdir (Pamuk, 2000).

Porfirinlerin genel sentez yöntemleri, genellikle, aldehitlerin, piroller ile asit katalizli kondensasyonlarını içerir. Porfirinler, *hemden*, monopirollerin tetramerizasyonundan yada dipirolmetan kullanımıyla da sentezlenir.

2.3 Ftalosiyaninler

Koordinasyon bileşiklerinin büyük bir bölümünü oluşturan ve porfirinler gibi tetrapiröl türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan A.Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir (Braun ve Tcherniac, 1907). Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi’nde Diesbach ve von der Wied, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (De Deisbach ve Von der Weid, 1927). Ftalosiyaninin eldesi ile ilgili bir diğer çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketinde, emaye kaplı bir reaktörde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörü hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır (Soppok, 1979). Rastlantı sonucu ortaya çıkan bu maddeye daha sonra ‘‘ftalosiyanin’’ adı verilmiştir ve gerçek yapısı 1929 yılında Linstead’ın incelemeleri ve daha sonra Robertson’ un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır (Linstead, 1934, Linstead, ve Lowe, 1934, Robertson, 1935, Moser ve Thomas, 1983).

2.3.1 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Robertson’ un metallsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisine sahip olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 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. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 °A, kalınlığı ise yaklaşık 3.4 °A’dır. Metallerin oyuk çapı bu değerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir. Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır.

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 ftalosiyeninlere göre oldukça düşüktür (Gürek, 1996).

Metallo ftalosiyeninleri genel olarak iki gruba ayırabiliriz. Elektrokovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyenin 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).

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. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir (Bayır vd, 1992; Dabak vd, 1994) . Ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi verir. Çünkü metalli ftalosiyeninler bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyeninler ise aynı bölgede eşit çift bant vermektedirler.

2.3.2 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Oldukça sağlam yapıda makrosiklik bir bileşik olan ftalosiyenin rengi koyu mavi ile koyu yeşil arasında değişmektedir. Sahip oldukları renklerden dolayı kısa sürede büyük ilgi çekmişlerdir. Günümüzde 50 000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Uzun süredir boyar madde ve pigment olarak değerlendirilen ftalosiyeninler son yıllarda ise malzeme biliminden tıba kadar çok daha farklı alanlarda değerlendirilmektedirler.

Ftalosiyeninlerin kullanım alanları

- 1) Boya sanayinde
- 2) Sensör uygulamalarında

- 3) İnce filmler yapımında
- 4) Elektrokromik görüntülemelerde
- 5) Sıvı kristal malzeme uygulamalarında
- 6) Fotodinamik terapide
- 7) Optik veri depolama cihazlarında
- 8) Elektrofotografide
- 9) Fotovoltaik alet yapımında
- 10) Moleküler yarı iletken olarak
- 11) Optik uygulamalar olarak sıralanabilir.

Ftalosiyanin çekirdeğine periferik substituentlerin eklenmesi, değişik kullanım alanları ve yeni malzeme üretimi için büyük kolaylık sağlayacaktır. Ayrıca substitüe olmamış ftalosiyanin bileşikleride suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların diğerk bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir. Son yıllarda uzun zincirli lipofilik substituentlerin eklenmesi onların polar olmayan solventlerdeki çözünürlüğünü arttırmış ve bazı durumlarda bu bileşiklerin termotropik özellikler göstermelerini sağlamıştır.

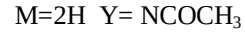
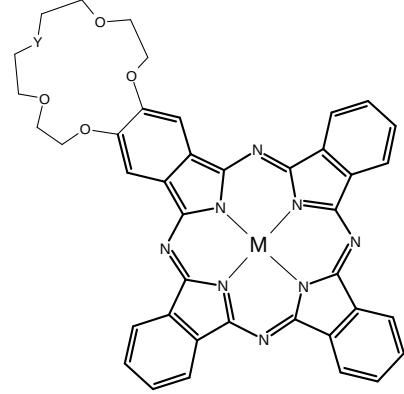
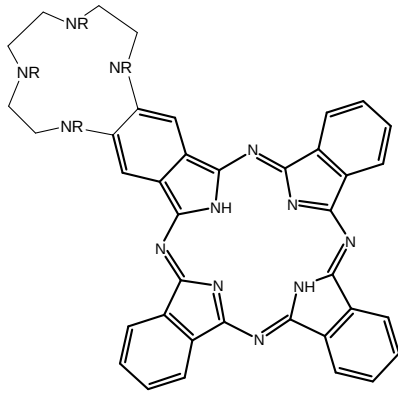
2.3.3 Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik Ftalosiyaninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyaninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmuştur.

Asimetrik Ftalosiyaninler iki veya daha fazla, farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

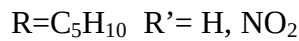
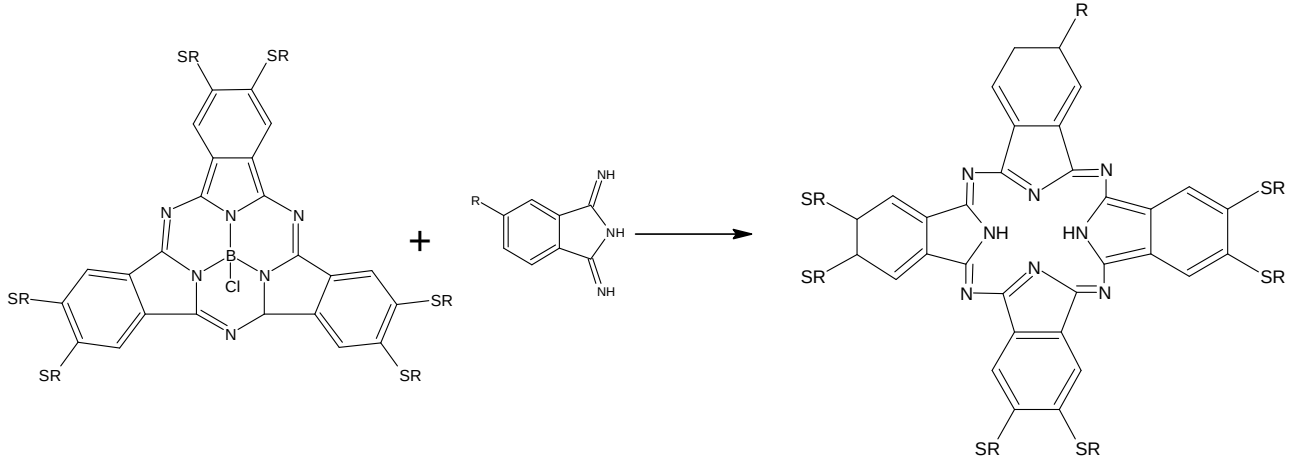
En çok tercih edilen metod, üç ftalonitril molekülünün BCl_3 ile oluşturduğu bor kompleksinin (subftalosiyanin), farklı substitüe iminoisoindolinler ile kondenzasyonundan asimetrik ftalosiyanin eldesidir.

Taçeter ve aza-eter grupları içeren asimetrik ftalosiyaninler, bu eter gruplarını içeren diiminoisoindolin bileşiğı ile bor kompleksinin 1-klor naftalen ve dimetilsülfoksit (DMSO) karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.2) (Musluoğlu vd, 1992).



Şekil 2.2 Taç eter ve aza- makro halkaları içeren asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninlerle ilgili diğer bir çalışmada, Hersakis (heksiltiya) süstitüe subftalosiyenin, iki farklı iminoisindolin bileşiği ile reaksiyonu sonucu, organik solventlerde çok iyi çözünen asimetrik ftalosiyeninler elde edilmiştir (Dabak vd, 1994).



Şekil 2.3 Heksakis (alkiltiyo) süstitüe asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi

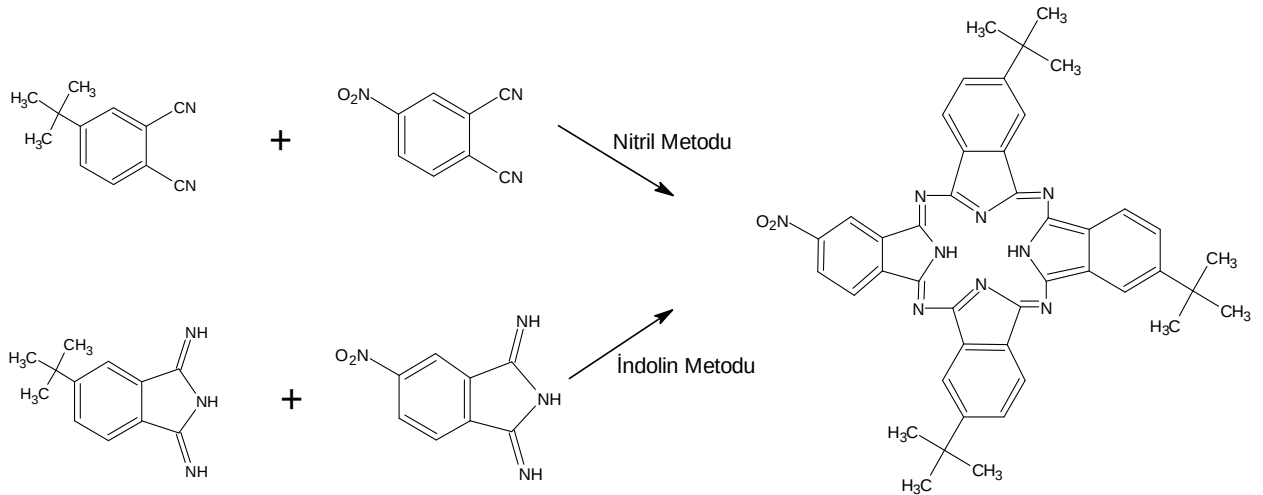
2.3.4 Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyenler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır.

İlk yöntem, iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) muamele edilerek tepkimenin gerçekleştirilmesidir (Leznoff ve Lever, 1989).

Bu yöntemle sentezlenen asimetrik ftalosiyenlere bir örnek olarak, mononitro-tri-ter-butil ftalosiyenin sentezi verilebilir (Şekil 2.4) (Liu vd, 1994).

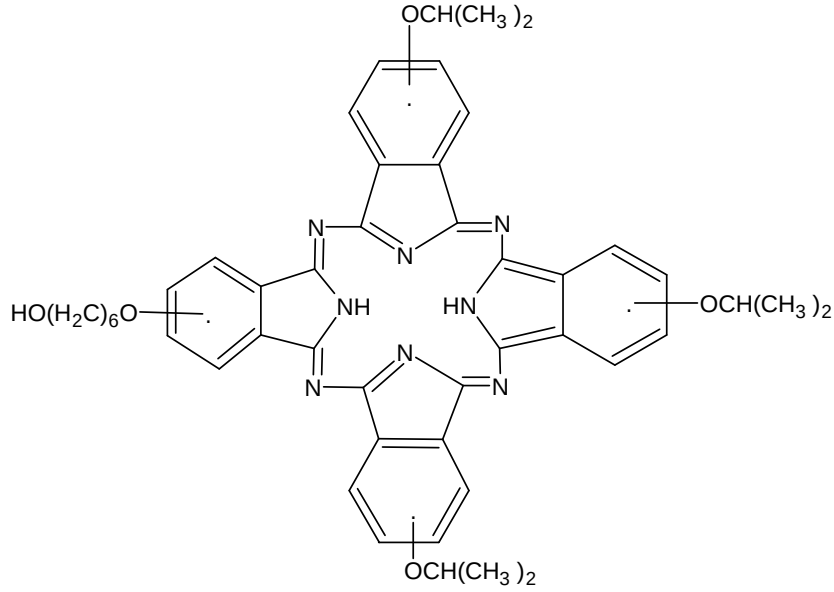
Ancak bu tür tepkimelerde, en az altı adet farklı ftalosiyenin oluşmakta ve bunların kromatografik yöntemle ayrılması oldukça zor olmaktadır.



Şekil 2.4 Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

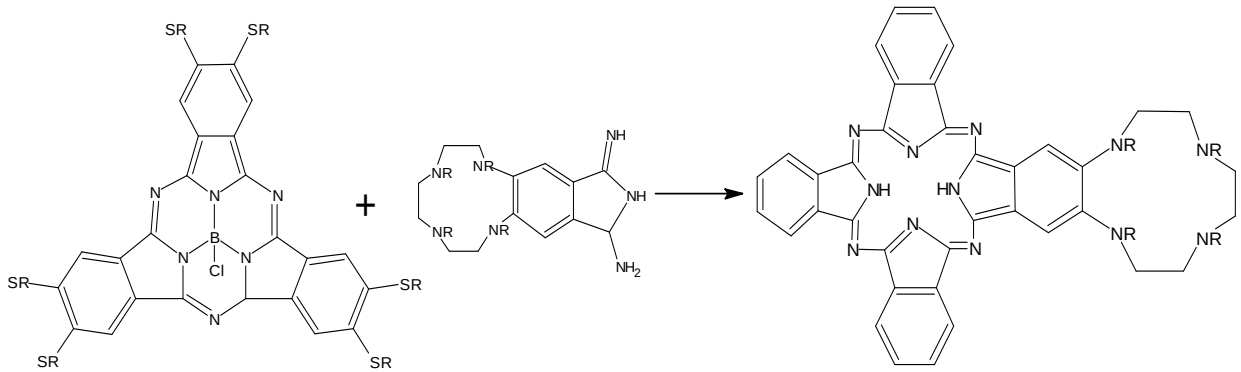
İkinci yöntemde asimetrik ftalosiyenler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur.

Oluşan ftalosiyenler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir (Şekil 2.5) (Leznoff vd, 1982).



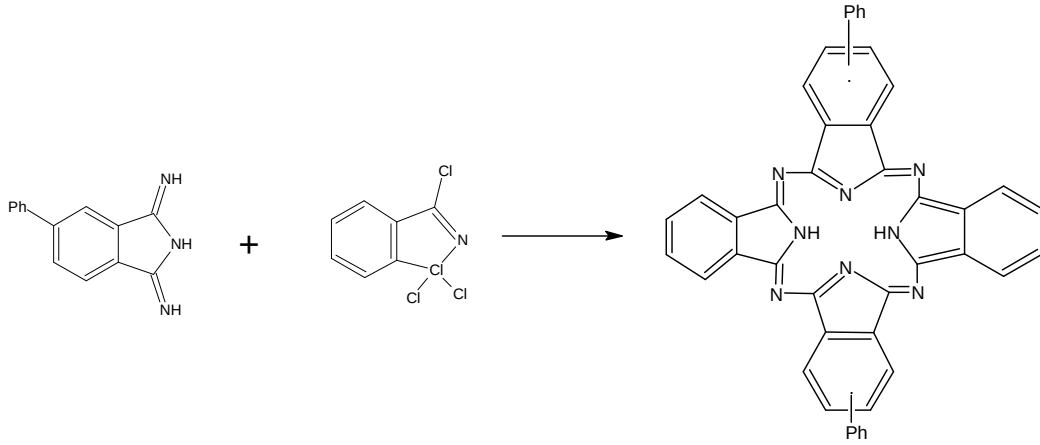
Şekil 2.5 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyenin

Üçüncü yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyenin (Meller ve Osska, 1972) adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyenin, farklı süstitüe grup içeren bir imino isoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi kat), dimetilsülfoksit: α -klornaftelen (2:1) karışımında, 80-90 °C de tepkimeye girmesi sonucu asimetrik ftalosiyenin oluşur ((Musluoğlu vd, 1992; Dabak vd, 1994; Kobayashi vd, 1990; Kasuga vd 1992; Kobayashi vd 1991). Bu yöntemde örnek olarak ise, subftalosiyeninlerin tetraaza halka veya monoaza taçeter grubu içeren iminoisoindolinin tepkimesi verilebilir (Şekil 2.6) (Musluoğlu vd, 1992).



Şekil 2.6 Subftalosiyenin üzerinden asimetrik ftalosiyenin sentezi

Dördüncü asimetrik ftalosiyanin sentez yönteminde ise, herhangi bir iminoisoindolinin 1,3,3-trikloroisoindolinle tepkimesi sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.7) (Idelson, 1969).

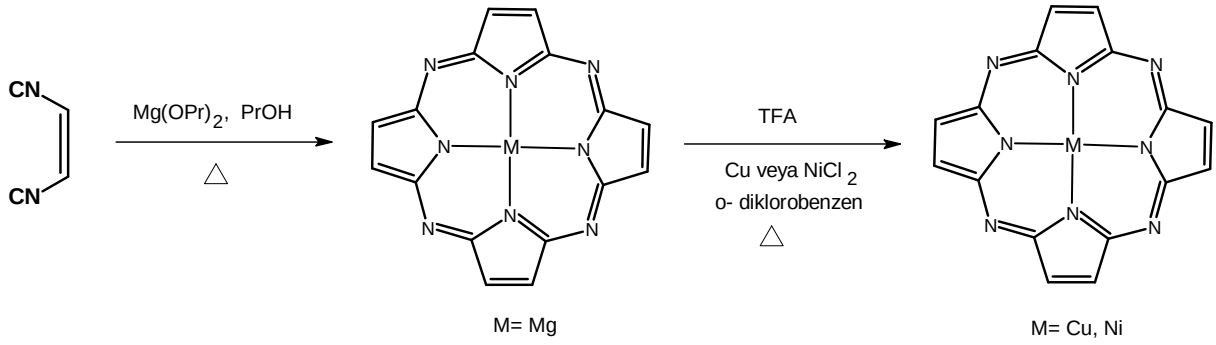


Şekil 2.7 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.

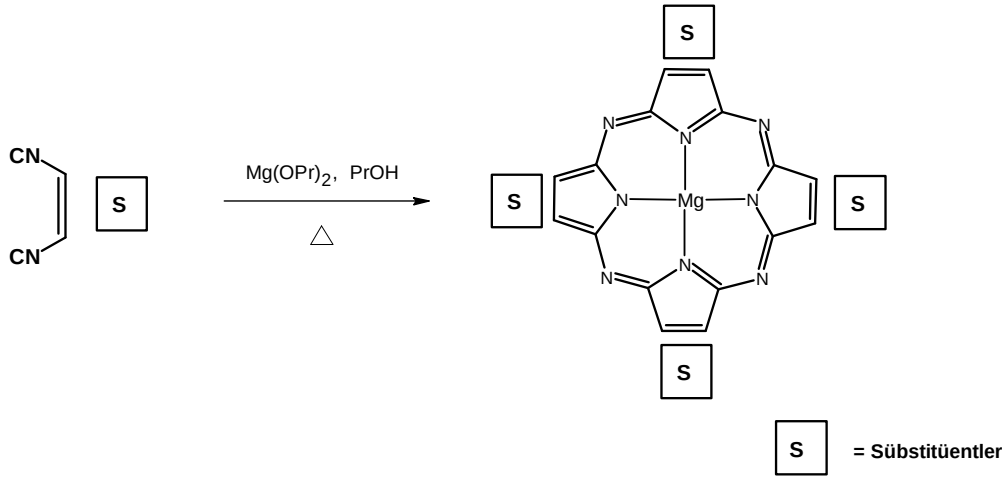
2.4 Porfirazinler

Porfirazinler ve türevleri tetrapirel çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılarıdır (Kopranenkov ve Luk'yanets, 1995). Porfirazinlerin zengin koordinasyon kimyaları, mükemmel kimyasal, termal ve fotokimyasal stabilitelelerinin yanında teknolojik uygulama alanlarıyla da dikkatleri çekmektedir.

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



Şekil 2.8 Süstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması



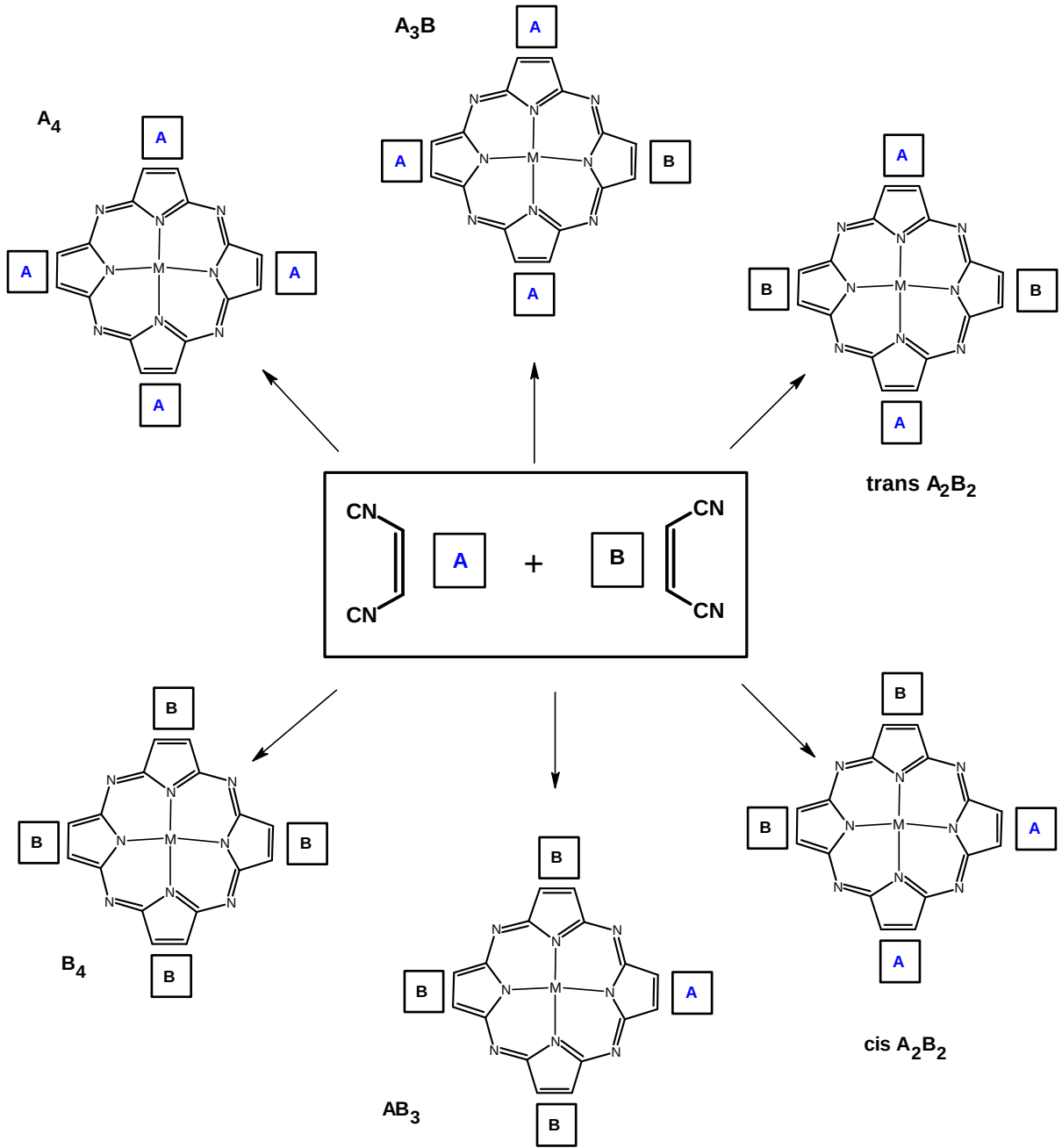
Şekil 2.9 Süstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi

Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil-(metil) (Brown vd., 1957), ter-butil (Shushkevich vd., 1987), uzun alkil (Kontratenko 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 (Kontratenko vd., 1992), oktaariltiyo (Kontratenko vd., 1992), oktaalkilamino (Kopranenkov vd., 1982), oktaalkoksi (Cook vd., 1997), oktafenil (Shushkevich vd., 1987) ve karışık süstitüentli (Goldberg vd., 1998) türevleri olarak sayılabilir.

Sübtitüe olmuş iki farklı dinitriline doğrudan siklizasyonu ile asimetrik yapıların sentezlenmesi ve saflaştırılması kolaylıkla yapılır. H_2Pz konjuge sistemde iç halka çevresinde 18π elektronu içerdiğinden (8 çifte bağ, içteki azot atomlarındaki 2p-elektronu) aromatik molekül gibi düşünülebilir. Porfirazin söylemlerinde iki farklı isimlendirme mümkündür. Örneğin, Bakır(II)okta-etil porfirazin; $Cu[Pz(Et)_8]$ olarak yazılabilir. Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirol periferik sübtitüentleri göstermektedir. AB_3 ve B_3A asimetrik porfirazinleri simgeler. A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir. Asimetrik porfirazin (Şekil 2.10) sentezlerinde;

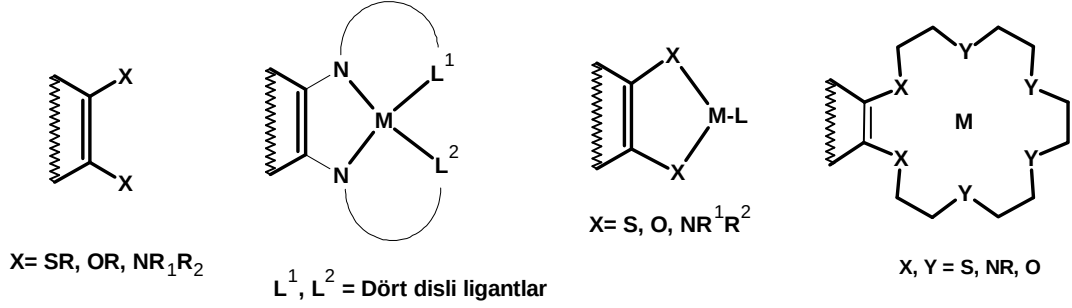
- i) Dinitrillerden birinin baskın olmasıyla tepkime gerçekleşir, yani ana ürün A_4 veya A_3B olabilir.
- ii) Ürünlerin kromatografik ayrılmasına yardım için farklı polaritedeki dinitrillerin kullanılması gerekir.
- iii) Spesifik olarak trans- A_2B_2 porfirazinlerin sentezi için ve cis- türevlerinin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

Şekil 2.11 de A ve B grubu sübtitüentlere birkaç örnek gösterilmektedir.



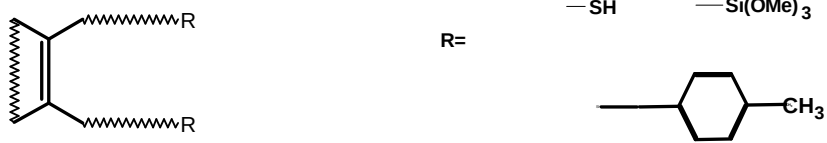
Şekil 2.10 Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi

A=

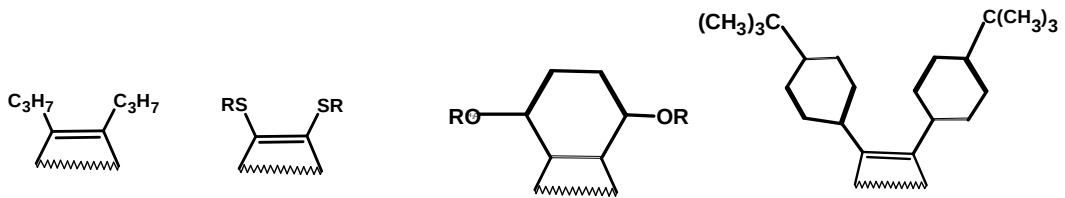


B=

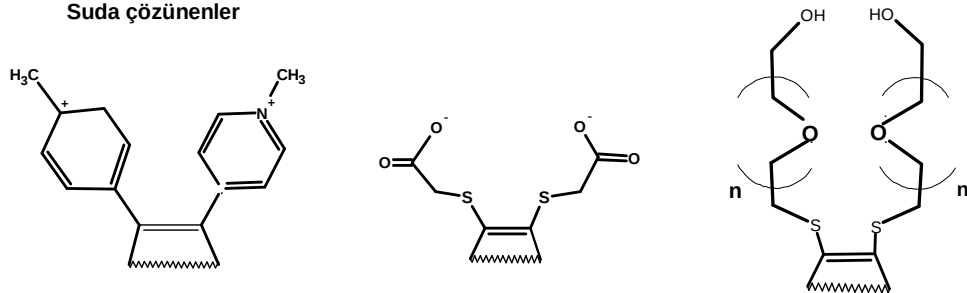
Yüzey arttırıcılar



Organik çözücülerde çözünenler



Suda çözünenler



Şekil 2.11 A ve B grubu süstitüentlere ait örnekler

2.4.1 Porfirazinlerin Kimyasal Özellikleri

Tetrapirrol çekirdeğine sahip makro hetero siklik yapılar olan porfirazinler hem mezo hem de endosiklik azot atomları asit – baz etkileşimlerine katılabilir. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir (Khelevina vd., 2003).

Pirol - tipi boşluk azotlarının asit – baz kimyasına ilaveten, meso – azot atomlarına ilaveten pirol - tipi boşluk azotları da zayıf baz oluşunda etkilidir ve böylece güçlü protik asitlerle protonlanabilirler. Aynı zamanda farklı Lewis asitleri ile σ – bileşikleri oluşturmak için verici-alıcı tipi etkileşimlerden geçebilirler (Khelevina vd., 2000).

Porfirazinler (H_2Pz) çok merkezli baz olduklarından, porfirazinlerin asit-baz etkileşimleri hem meso-azot atomları hem de iç yapıdaki (pirol) azot atomlarını içerebilir. Metal porfirazin komplekslerinde içteki azot atomlarının ϕ n orbitalleri metal iyonları ile koordinasyona katılır, böylece asit-baz etkileşimleri sadece meso-azot atomlarında meydana gelebilir. Porfirazin ve komplekslerinin asit ile tepkimesi; farklı protonlanmış yapıların oluşumunu yansıtan elektronik absorpsiyon spektrumlarının karakteristik değişimleriyle yürütülür. Meso-azot atomlarına proton ilavesi çoğunlukla Q bandın kırmızıya kaymasına yol açar. İç azot atomlarının protonlanması Q bandın maviye kaymasına sebep olmalıdır. Pirol azot atomlarının katılımıyla asit- baz etkileşimleri, H_4Pz^{+2} in elektronik spektrumunda Q bandın yarılmamasına neden olur (Khelevina vd., 2007).

Piridin halkasındaki N- atomlarının protonlanması ve quaternize olması meso konumundaki N atomlarının bazlığını azaltır. Asit derişimi %75 in üzerine çıkartıldığında pirolin ve meso konumundaki azot atomlarının protonlanması da mümkün olabilmektedir ve Q bandı batokromik olarak 629 ve 672 nm ye kaymaktadır (Pullen vd.,1999).

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimi elektronik absorpsiyon spetrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Piridin halkasındaki N- atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır (Fitzgerald vd., 1991; Eichhorn vd., 1996)

Benzo ve aza pozisyonundaki süstitüsyonlar makrohalkanın kimyasal davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Stuzhin vd., 1993). Azot tarafından meso pozisyonlarının doldurulması, makrohalkanın bütün aromatikliğini etkiler ve merkez boşluğun büyüklüğünü azaltır (Ghosh vd., 1994).

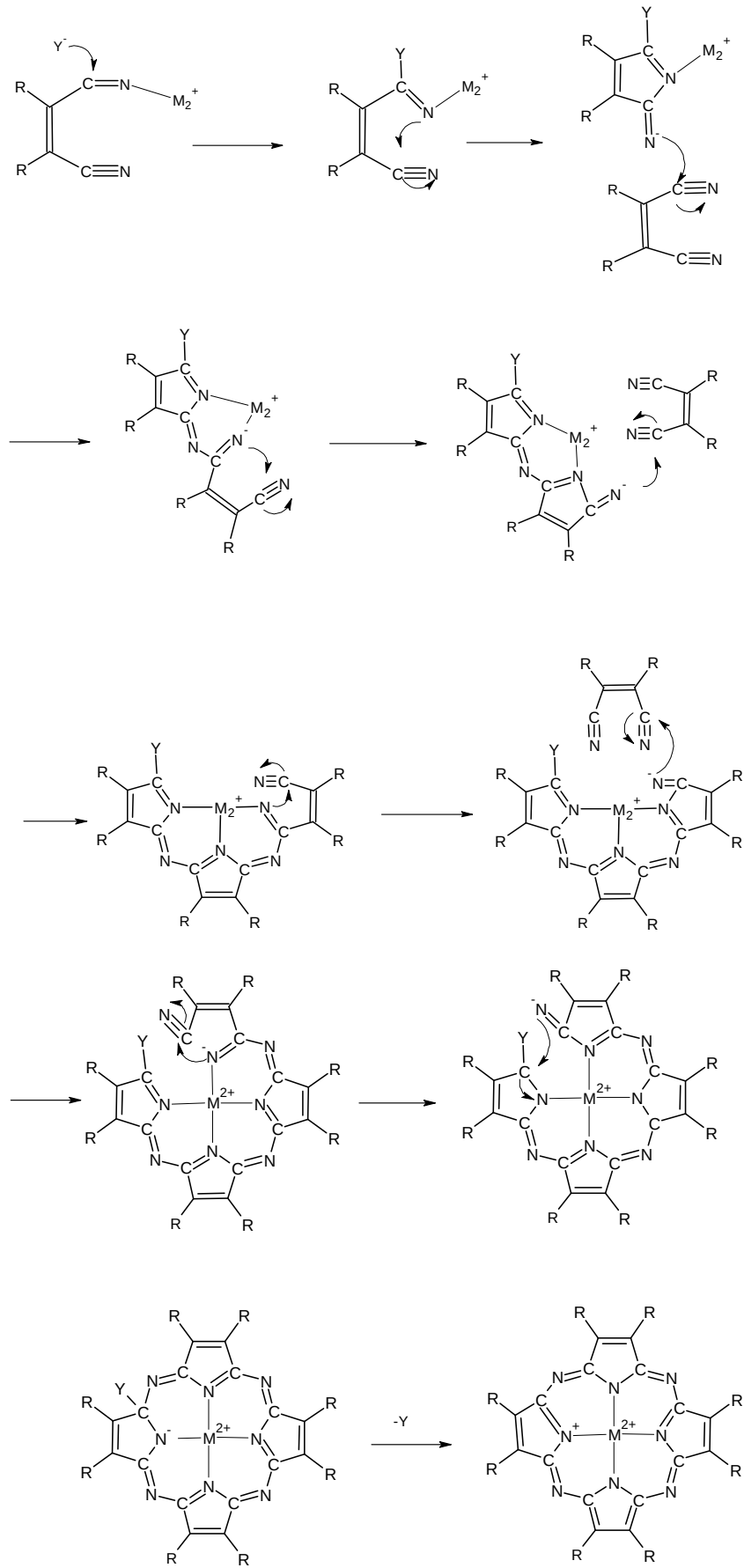
Meso azotların elektron çekici etkisinden dolayı N-H bağının polarizasyonundaki artış, çekirdek N-H protonlarının asitliğinin artmasını sağlar. Böylece porfirinlerle karşılaştırıldığında

tetraazaporfirinlerin metallendirilmeleri daha kolay gerçekleştirilir. Elektron çekici sübstitüentlerin bağlandığı porfirazinlerin piridin ve DMF gibi bazik çözücülerde çözündükleri zaman proton çıkışı olduğu gözlemlenmiştir (Hou. vd., 1993).

Ayrıca, özellikle periferik konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünebilmektedirler.

2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması

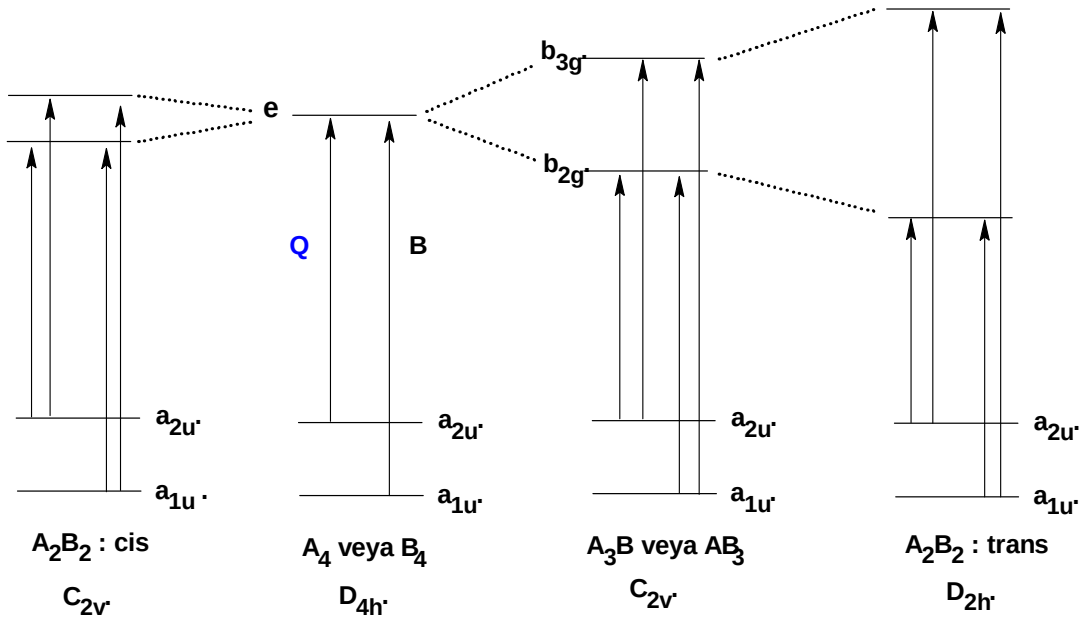
Porfirazinlerin dinitrilden oluşum mekanizması üzerine çalışma olmadığından, ftalonitrillerden ftalosiyeninlerin hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir (Michel, 2000). Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, bu mekanizmada nükleofilik "Y" grubunun nitril karbonuna nükleofilik saldırısıyla tepkime 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. Tepkime iki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla devam eder. Bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapıyı oluşturur ve Y grubu indirgenerek elimine olur.



Şekil 2.12 Porphrazinlerde siklik yapının olası mekanizması

2.4.3 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Gouterman'ın dört-orbital modeli kullanılarak açıklamak mümkündür (Şekil 2.13) (Michel, 2000). Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler ($M[Pz(A_4)]$) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler. Bu yapılarda bir çift dejenere LUMO(e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri bulunur.



Şekil 2.13 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Porfirinlerde, iki HOMO enerji seviyesi dejenere olup ve 400 nm civarında yoğun Soret veya B-bandına ve 550 nm civarında zayıf Q-bandına yol açar. Ftalosiyaninlerde ve porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif meso azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Bu kompleksler iki tür elektronik geçiş gösterir. Daha uzun dalga boylu olan ve $a_{2u} \rightarrow e_g$ 'ye uyan Q bandı veya daha kısa dalga boylu olan ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-band veya Soret bandıdır. Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarında, Q bandı da süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında, süstitüe olmamış porfirazinlerde ise 100 nm maviye kaymıştır. Porfirazinlerde Q bandının dalgaboyu alkil süstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla kayar. Heteroatomlu bileşiklerde heteroatomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de söz konusudur.

Makrosiklik simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olmak üzere ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmasıyla sonuçlanır. Soret bandının da ikiye yarılması beklenir. Yüksek enerjili $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{2u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalgaboyu farklılığı küçük olduğu için görünmez. C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A_3B ve AB_3 porfirazinlerde, trans- A_2B_2 porfirazinlerdekine göre daha az yarıma olur. Cis- A_2B_2 porfirazinler C_{2v} simetrisine sahip olduklarından teorik olarak Q-bandında yarıma olmalı, ancak bu gözlenmez.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal, bir singlet hal olarak adlandırılır ve bir manyetik alana konulduğunda elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma gözlenmez (Skoog, vd., 1998). Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halinden önemli derecede farklıdır. Örneğin bir molekül triplet halde paramagnetik iken, singlet halde diamagnetiktir. Bununla beraber, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet/triplet geçişinin, karşı gelen singlet/singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçektir. Bunun sonucu olarak, bir uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s`den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışıyla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük bir olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet hale geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır.

Metal porfirazinlere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorpsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olur.

Benzer sübstitüentler varlığında simetrik porfirazinlerde olduğu gibi asimetrik porfirazinler de yoğun olarak yaklaşık 354 nm de (B yada Soret bandı) $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı, yine eşit yoğunlukta yaklaşık 704 nm de (Q bandı) $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı gösterirler. Bu iki ana absorpsiyon bandına ilaveten aralarında şiddetli yaklaşık 472 nm de $n_{\text{sulfür}} \rightarrow \pi^*$ bandı da gösterirler.

2.4.4 Porfrazinlerin Elektrokimyası

Porfirazinler porfirin ve ftalosiyaninlerde olduğu gibi tetrapirrol halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sistemi sebebiyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine sahiptirler.

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

Porfirazinler, porfirin ve ftalosiyaninlerde olduğu gibi genellikle porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme tepkimesi verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi redoks aktif metale sahip metal porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri de gözlenmektedir. Ayrıca redoks aktif süstitüentlerin de elektrokimyasal tepkimeler verdikleri görülmektedir.

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

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

Porfirazin'nin tepkime aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metodlarla sağlanır. Porfirazin'lerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içersinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Burada tetrapropilamonyum perklorat porfirin kompleksleri ile kıyaslandığında elektrofil olarak davranır. Porfirazin bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyaslandığında oktafenil -Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyeli anodik alana kaymaktadır. Co (I) ve Co (III) komplekslerinin oluşması porfirinlerde ve CoPc (kobalt ftalosiyanin)'de elektrokimyasal redoks-tepkimelerinden izlenebilir (Atak 2004).

2.4.5 Porfirazinlerin Tarihçesi

Porfirazin kimyasının babası olarak bilinen Reginald P. Linstead (1902-1966)'in yaptığı dinitrillerin makrosiklizasyonu olarak bilinen sentez yöntemi verimi yüksek bir yöntemdir (Linstead, 1953). Aynı zamanda, H. Fischer ve F. Endermann tetraimidooetiyoporfirin olarak isimlendirilen metil ve etil porfirazin türevlerini tanımlamışlardır (Fischer ve Enderman, 1937). 1952 yılında, Linstead; süstitüe olmamış porfirazinleri sentezlemek için magnezyum butoksiti template ederek daha genel ve yeni bir yaklaşım rapor etmiştir. Bu rapor bugün de kullanılan porfirazinleri sentezlemek için genel bir yöntemdir. Linstead tarafından hazırlanan bu bileşiklerin çözünürlükleri sınırlıdır. 1980 yılında, Schramm ve Hoffman heteroatom olarak S içeren süstitüe porfirazinleri sentezlemişlerdir (Schramm ve Hoffman, 1980). Bu çalışmada, S-metil bağlı porfirazinleri hazırlamak için disodyummaleonitril ditiyolatı

magnezyum propanolat ile reflaks etmişlerdir. Bu yaklaşım kullanılarak farklı fizikokimyasal özellikte birçok sülfür içeren porfirazin bileşikleri sentezlenmiştir. Periferik sülfür kısmına koordine ekzosiklik metal iyonlu porfirazinler, periferalde iyon seçici tiyo taç eter birimi taşıyan porfirazinler, polietanol türevleri gibi porfirazinler bunlara örnektir.

Fitzgerald ve arkadaşları dialkil dinitrili hazırlayarak 1991 yılında kolay bir sentez rapor etmişlerdir (Fitzgerald vd., 1991). Daha sonra, asimetrik porfirazinler sentezlenmiştir. Bu yöntem, hem alkil bağlı porfirazinlerin hem de simetrik olmayan porfirazinlerin sentezinde dialkil dinitriller için kalıcılığını korumuştur. Alkil porfirazinler dikkat çekici bir şekilde süstitüe olmamış türevlerinden daha çözünürdür. Bu nedenle bu çok yönlü maleonitril başlatıcıları birçok çözünür porfirazin sistemlerinin sentezinde kullanılmıştır. Özellikle oktaalkil ve oktaaril porfirazinler; lantanit metal iyonu bağlı yüzyüze bakan dimer olarak tanımlanan “ sandwich” veya “çift katlı” porfirazinler için ön madde yada metalli porfirazinlerin temel fiziksel özelliklerini çalışmak için birer vasıta olarak kullanılmışlardır. İndiyum(III)aril porfirazinler lineer olmayan optik uygulamalar için çalışılmış ve katı optik sınırlayıcı olarak potansiyeli gösterilmiştir.

Diaminomaleonitrilden elde edilen amino maleonitrillerden azot substitüe porfirazinler sentezlenmiştir (Mani vd., 1994). Sentezlenen bu makrohalkalardan yük transfer komplekslerinde, periferik bağlanma çalışmalarında ve yeni seko porfirazinler için başlatıcı olarak yararlanılmıştır.

Asimetrik sülfür porfirazinlerde, iki farklı maleonitril arasında karışım siklizasyonu geliştirilmiştir (Baumann vd. 1994). Ürünlerin sonuçlanan istatistiksel karışımlarından sakınmak için, uygun cis türevlerini bastıran trans karışım porfirazinlerin sentezini tercih etmeyi sağlayacak bir trans yönlendirici grup kadar, istenilen yapısal izomere doğru tepkimeyi yönlendirebilecek uygun teknolojiler gerçekleştirilmiştir (Forsyth vd., 1998).

Azot içeren heterosiklik halkaların porfirazinslere bağlanması çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Stuzhin vd., 1998).

N-süstitüe porfirazinler diaminomaleodinitrilden türetilen ikinci tip heteroatom türevleridir. Oktakis(dimetilamino)porfirazinler elektronca zengin sistemlerdir ve C_{60} ile yük transfer komplekslerini hazırlamak için kullanılmışlardır (Hochmuth vd., 2000). Taç eterli bileşikler, asimetrik dimetilamino türevleri ve sülfür bağlı porfirazinler gibi, oksijen süstitüe porfirazinler de mevcuttur (Andersen vd., 1998). Prasad ve grubu tarafından da nötral tiyoporfirazinlerin bağlanma yeteneği araştırılmıştır (Prasad vd., 2003).

Cheng ve grubu tarafından yapılan çalışmada paladyum (II) ve platin (II)' e bağlı amino porfirazinler ile supramoleküler porfirazinler hazırlanmıştır (Cheng vd., 2005).

Deng ve grubu organik kirleticilerin oksidatif bozunumundaki demir(II)tiyoporfirazin kullanımı araştırılmıştır (Deng vd., 2007).

2.4.6 Porfirazinlerin Uygulama Alanları

Metalli porfirazinlerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltailerde, optik ışık düğmeleri gibi değişik uygulama alanları vardır.

2.4.6.1 Foto Dinamik Terapi (FDT)

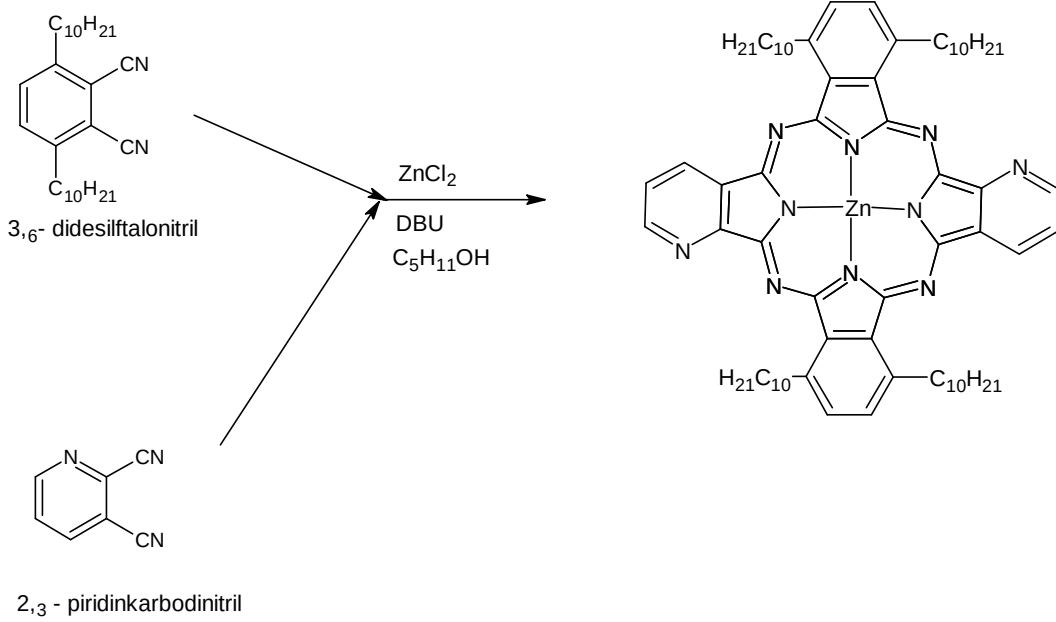
Fotodinamik terapi, ışığa duyarlı madde (fotohissedici), ışık ve özellikle singlet oksijen gibi reaktif oksijen türlerini üreten moleküller oksijenin kombine bir etkisi olarak tanımlanır (Bonnett,1995, 2000).

FDT konusundaki ilk deneysel gözlem 1900 yılında "Oscar Raab" isimli bir tıp öğrencisi tarafından yapılmıştır. Oscar Raab, akrinin boyası ve ışığın "paramecium" isimli protozoonlar üzerindeki letal etkilerini gözlemlemiştir. 1903 yılında Tappeiner ve Jesionek isimli araştırmacılar eozin ve beyaz ışığı kullanmak suretiyle deri tümörlerini tedavi etmeye çalışmışlardır.

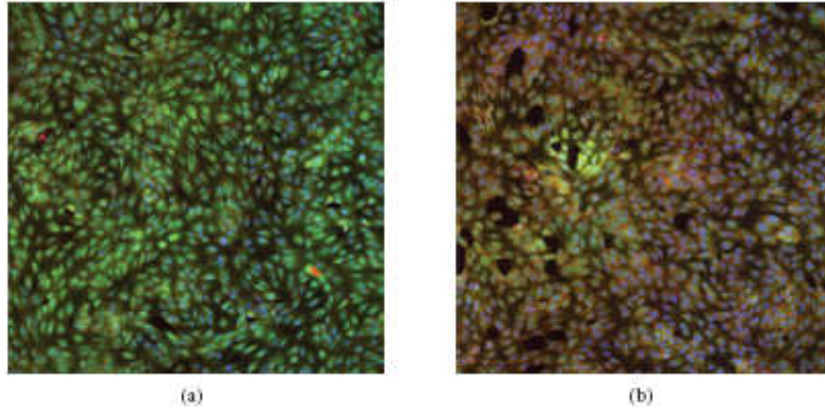
FDT için hissedicilerin yüksek fotostabilite sağlaması, tümörlü hücrelerde yüksek seçicilik göstermesi, sitotoksiteye sahip olması, dokuya iyi işlemesi için 600-800 nm aralığında güçlü absorpsiyon yapması, uzun triplet ömürlü olması ve ışığa duyarlı maddelerin yeteri kadar singlet oksijen olması gerekmektedir. Ftalosiyanın bu koşulları sağladığı bilinmektedir (Sakamoto, 2007). Porfirazinler için de umut verici çalışmalar sürmektedir.

Sakamoto (2007) periferik olmayan konumlarda substituent içeren çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin sentezlemişlerdir (Şekil 2.14). 2,3-pirido porfirazinlerin ftalosiyanın ve 3,4-pirido porfirazine göre hem daha uzun dalga boyunda hem de daha güçlü absorpsiyon gösterdiklerini saptayarak çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin ve kuaternerleştirilen ürünlerinin FDT için mükemmel bir fotohissedici olacağını belirtmişlerdir. Dimetilsülfat (DMS) ile kuaternize edilen çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin IU-002 hücrelerine uygulanmış 3 saat 37 °C inkübe edilmiş sonra floresans mikroskopunda gözlemlenmiştir. IU-002 hücrelerindeki DMS çinko bis(1,4

didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin ışığa maruz bırakılmış ve hücre bozunması fluorestanstaki azalma ile saptanmıştır (Şekil 2.15).



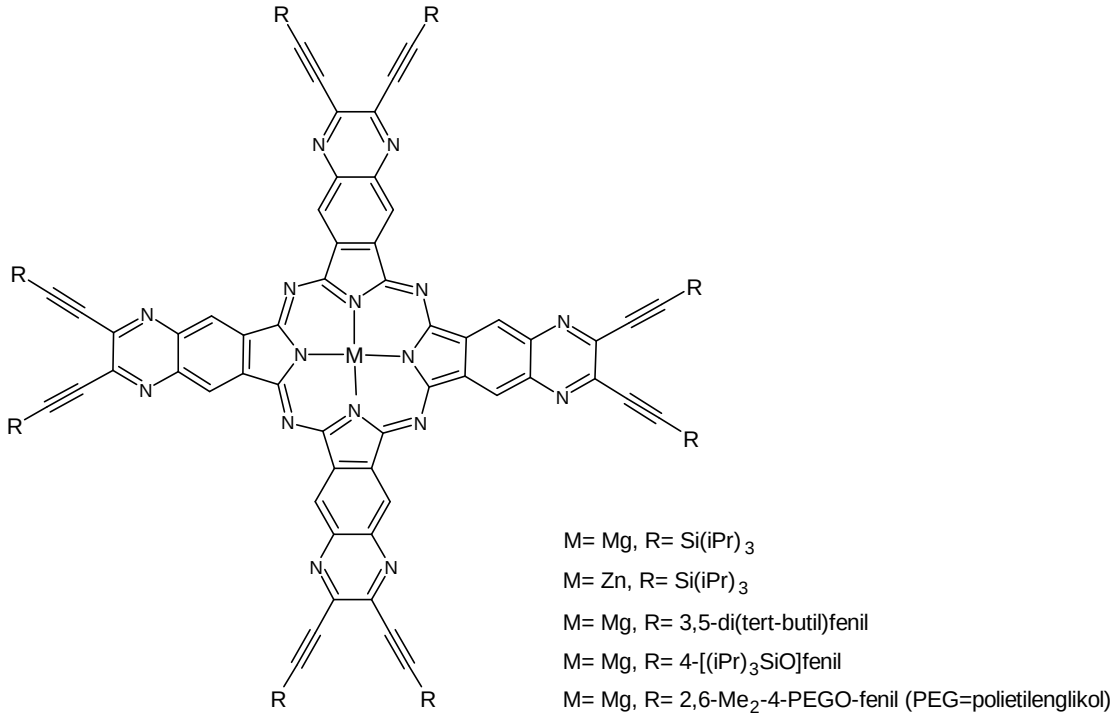
Şekil 2.14 Çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazin sentezi



Şekil 2.15 IU-002 hücrelerinin fluorensans görüntüleri (a) Kontrol , (b) DMS ile inkübe edilmiş kuaternize çinko bis(1,4 didesil benzo)- bis(2,3-pirido)porfirazinin 10' halojen ışığı ile ışınlanmış hali

Porfirazinlerin ışığa duyarlı madde olarak kullanımını amaçlayan bir çalışma da asetilen sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin, dialkinil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino-4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir tepkime sonucu elde edilir (Şekil 2.16) . Elde edilen bu yapı yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterir. Yapılan çalışma sonucunda

sentezlenen bu maddenin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu belirlenmiş ve ileride fotodinamik terapide ışığa duyarlı madde olarak kullanmak için umut verici olduğu açıklanmıştır (Mitzel, vd, 2001)



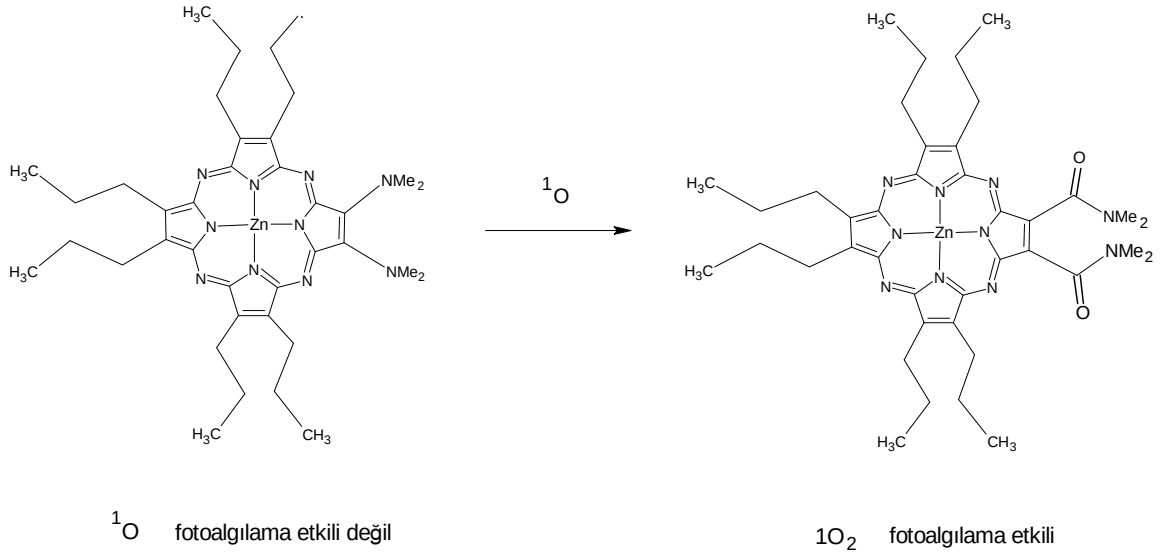
Şekil 2.16 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

Fotodinamik terapide sübstitüe olmuş kompleksler fotohissedici olarak kullanılır.

Işığa duyarlı maddelerin tümörlü doku üzerine yerleşmesi gerekir. Daha sonra ışığa duyarlı maddenin oksijenli ortamda lazer ışın ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen bağlandığı tümörlü dokuyu yok eder.

Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktadır. Uyarılma sonucu oluşan oksijendeki bu elektronların spinleri birbirine zıttır. Bu yapı singlet oksijeni oluşturur. Singlet oksijen temel haldeki oksijenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlüdür.

Fotodinamik tedavide kullanılan yapıların triplet hal ömürlerinin verimliliği arttıracak şekilde uzun olması gerekir (Şekil 2.17) (Gan vd.,2005).



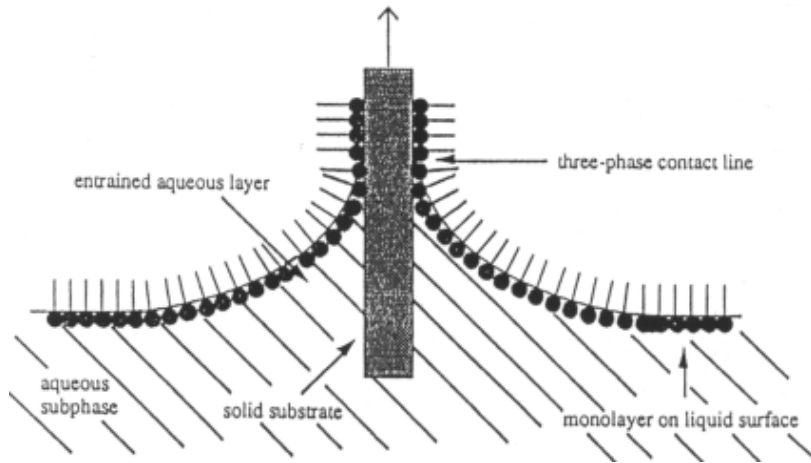
Şekil 2.17 Işığa duyarlı ve ışığa duyarlı olmayan porfirazinler

2.4.6.2 Langmuir-Blodgett (LB) Filmler

Bir tek tabakada birkaç nanometre kalınlığındaki ince organik filmler; sensörler, dedektörler, göstergeler ve elektronik devre bileşenleri gibi birçok ticari ve pratik uygulama alanı bulunduğundan büyük ilgi görmektedirler. Neredeyse sınırsız şartlarda istenilen yapı ve fonksiyonelliğe sahip organik moleküllerin sentezlenebilme olasılığı oldukça gelişmiş film biriktirme teknikleri ile birleştğinde nanometre skalasında elektrik, optik ve biyolojik olarak aktif parçalar üretimi yapılabilmektedir. Katı bir alttaş üzerine organik ince film biriktirmenin ısı buharlaştırma, püskürtme (sputtering), moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy), Langmuir-Blodgett tekniği ve kendiliğinden bir araya gelme (self assembly) gibi birçok değişik yöntemi vardır.

Langmuir-Blodgett tekniği; tek tabaka kalınlığının tam kontrolüne, geniş alanlar üzerine homojen film biriktirebilme ve değişen katman kompozisyonlarında ardı ardına farklı yapıları çok katlı filmler biriktirebilme olanağı sağladığından teknoloji ve film kalitesi olarak öne çıkan bir tekniktir. Bu teknik bilim adamı Irving Langmuir ve asistanı Katherine Blodgett tarafından 1900 lü yılların başında keşfedilmiştir (Ulman, 1990; Roberts, 1990; Ashwell, 2003).

Bu teknikte genellikle anfifilik moleküller içeren çözelti temiz bir su yüzeyine yayılmaktadır. Çözücünün uçurulmasının ardından, kalan moleküller bir bariyer kullanılarak sıkıştırılmaktadır. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturacak şekilde yönelmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedirler.(Şekil 2.18).

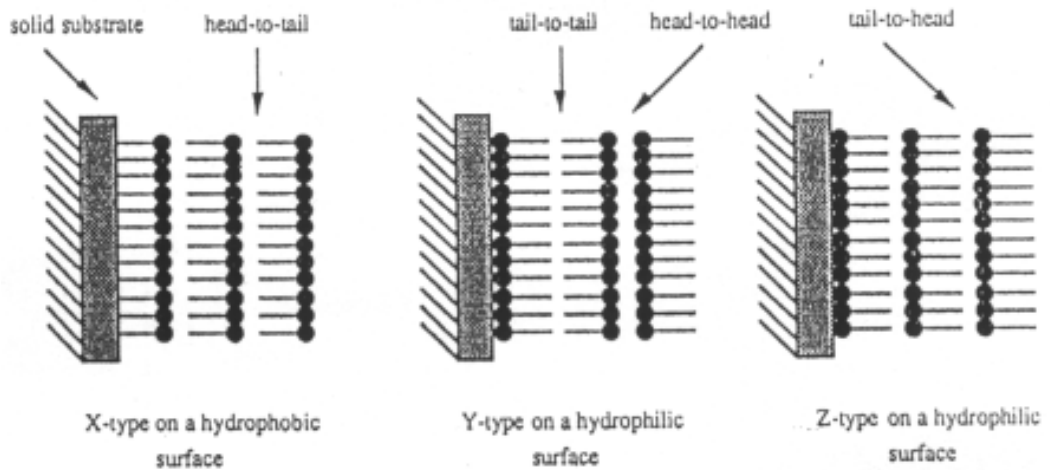


Şekil2.18 LB Film

LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, ara fazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir.

Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.19).

Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y- tipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z- tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X- tipi olarak adlandırılmaktadır.

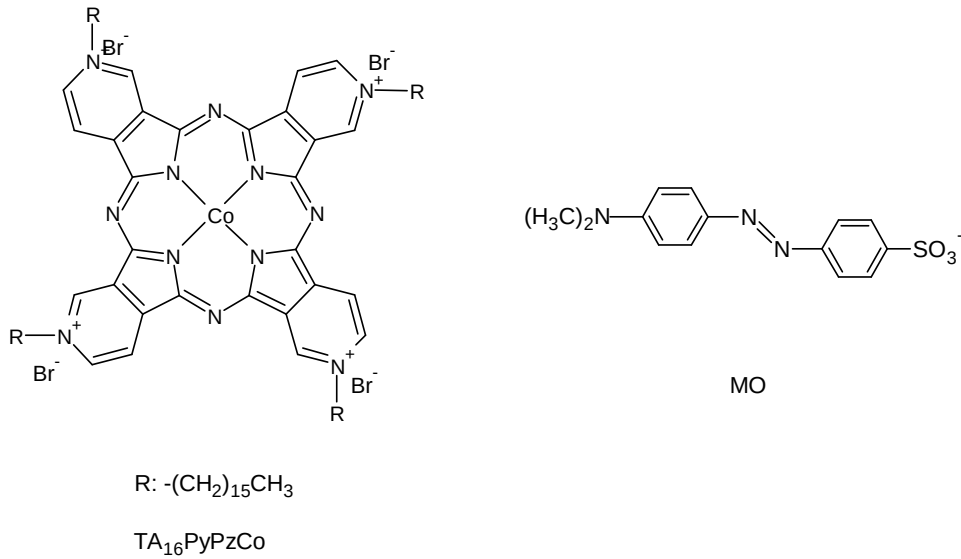


Şekil 2.19 LB film türleri

Nano mertebesinde yapılan çalışmalar geliştikçe LB film hazırlama tekniği daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Seçilen yüzey aktif malzemeye bağlı olarak elde edilen yapı iyi bir dielektrik, piro, piezo veya ferroelektrik bir film olabilir. Üretilen bu filmler piroelektrik IR dedektörleri, piezoelektrik dönüştürgeçerler, göstergeler, ferroelektrik bilgi saklama devreleri gibi bir çok uygulama alanında kullanılır. Ayrıca LB filmler gaz dedektörleri için hassas algılama malzemeleri ve farklı organik bileşikler için seçici olarak kullanılan biosensörler üretiminde kullanılmaktadır (Ulman, 1990).

Katı bir alttaş üzerine ardı ardına benzer katmanlar kaplanabileceği gibi kullanılan su havuzu uygun ise birbirinden farklı iki ayrı madde ile çalışılıp ardı ardına farklı katmanlar kaplamak da mümkündür. Bu tür yapılar piroelektrik LB filmlerin yapılmasında kullanılır.

Feng vd. (2000) amfifilik kobalttetraheksadesil-tetrapiridinporfirazinyumbromürü ($TA_{16}PyPzCo$) sentezleyerek distile su ve sulu metil oranj (MO) yüzeyindeki $TA_{16}PyPzCo$ bileşiğine LB tekniğini uygulayarak Y- tipi formunda LB filmler elde etmişlerdir. Yapılan uv-vis, IR spektrum ve X-Ray difraksiyon sonuçlarından $TA_{16}PyPzCo$ / MO LB film tekniğinin daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir.

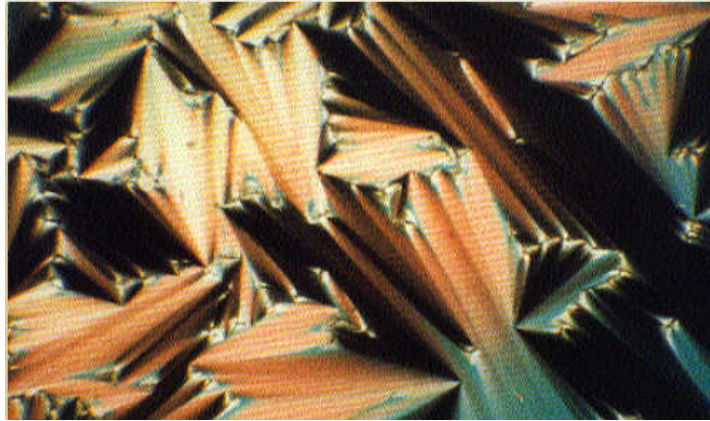


Şekil 2.20 $TA_{16}PyPzCo$ ve MO yapıları

2.4.6.3 Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmişlerdir. Bilim adamı kolesteril benzoat isimli maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu belirlemiştir. Katı haldeki maddenin sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklığın daha da artmasıyla opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü gözlemlemiştir. Sıvı kristaller üzerine ilk ciddi çalışmalar G. Friedel tarafından farklı sıvı kristal fazları sınıflandırma çalışmasıyla başlatılmış ve bu çalışmaları F. C. Frank ve C. Oseen'in teorik çalışmaları izlemiştir. Bu teoriler, sıvı kristal ortamlardaki yönelimsel düzenlemeleri açıklamada başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. X ışını kırımını deneyleri ile de bu yapılar üzerine önemli bilgiler elde edilmiştir. Elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğinin tespiti sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedir. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristaller, bir katı kristal yapıya çok benzerlik gösterdikleri için kristal, molekülleri kendi etrafında rahatça hareket edebildiği için de sıvıdırlar (Şekil 2.21).

Hem teorik hem de deneysel çalışmalarda sıvı kristaller büyük bir ilgi görmektedir. Sıvı kristaller, tıpta termogravür, mamografi, elektronik gösterge sistemlerinde, savunma sanayinde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, kol saatlerinde, hesap makinelerinde ve TV lerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.21 Sıvı kristal oluşturacak şekilde düzenlenmiş moleküller grubu

Lee ve grubu (2006), %4 lük hekzan çözeltisindeki 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(n-desiltiyo)porfirazini damla-dökme yöntemi ile kuartz yüzeye uygulayıp, manyetik alan etkisi altında diskotik likit kristal özelliklerini incelemişlerdir.

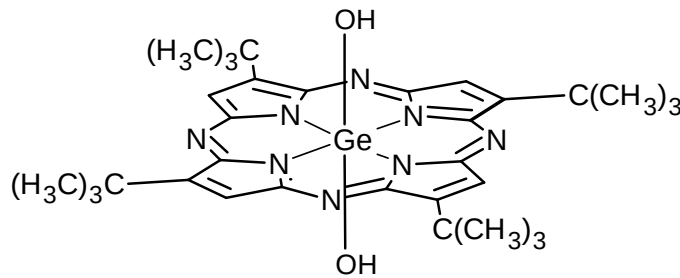
2.4.6.4 Nonlinear Optik (NLO)

Nonlinear optik alanındaki gelişmeler 1800'lü yılların sonunda J. Kerr tarafından keşfedilmesi ile hız kazanmıştır. NLO, ışığın elektromanyetik alandaki nonlineerlik özelliği gösteren maddenin polarizasyonu ile davranışını incelemek olarak tanımlanır. NLO özellik sadece maddenin cinsine değil ayrıca moleküllerin yapısına (moleküllerin geometrisi, simetrisi ve moleküler dinamiği) da bağlıdır.

1960 lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır. (Maiman, 1960; Anderberg, ve Wolbarsht, 1992). Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azalmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerener ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özelliklerin değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır.

Hanack ve Pawlowski (1997), *trans*-dihidroxy-1,6,11,16-tetra(*tert.* butil) porfirazin germanyum [*t*-Bu₄PazGe(OH)₂] ince filmini oluşturarak, üçüncü harmonik jenerasyon tekniğine göre non-linear özelliklerini incelemişlerdir.

Nalva ve grubu (1999), *trans*-dihidroxy-1,6,11,16-tetra-(*tert.*butil)porfirazin germanyum, *trans*-dihidroxy-tetra-(*tert.*butil) ftalosiyanin germanyum ve naftalosiyanin germanyum türevlerinin üçüncü harmonik jenerasyon tekniği ile ölçümlerini alarak nonlinear optik özelliklerini incelemişlerdir.



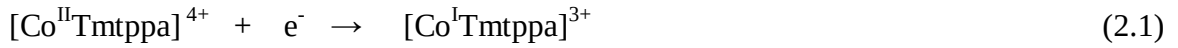
Şekil 2.22 *trans*-dihidroxy-1,6,11,16-tetra-(*tert.*butil)porfirazin germanyumun kimyasal yapısı

2.4.6.5 Lazer Işınlarda

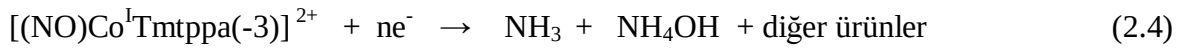
Porfirazinler, IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metalsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg(II), Pd (II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

2.4.6.6 Katalizör olarak

Metalli porfirazinlerin ilgi çeken diğer bir uygulama alanı da organik dönüşümler için katalizör olarak kullanılabilmesidir. Araştırmalarda porfirazinlerin diğer tetrapirrol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Örneğin nitritin katalitik redüksiyonu karbon elektrotlarda Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 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 $[Co^{II}Tmtppa]^{4+}$ komplekslerinin indirgenme için iyi bir katalizör olduğu gözlenmiştir.



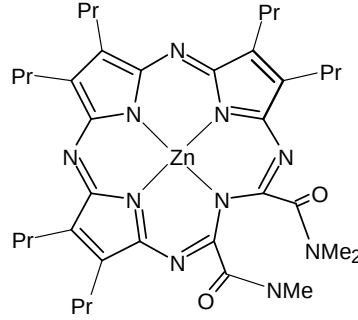
İndirgenmiş türler karbon elektrod yüzeyinde iletken bir film oluşturur. Redüksiyon potansiyeli Ag/AgCl elektroda karşı 0.25 V olarak ölçülmüştür. Nitritin elektrokatalitik olarak indirgenmesi aşağıda gösterildiği gibi halka-esaslı olasılıkları da öne sürmektedir.



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

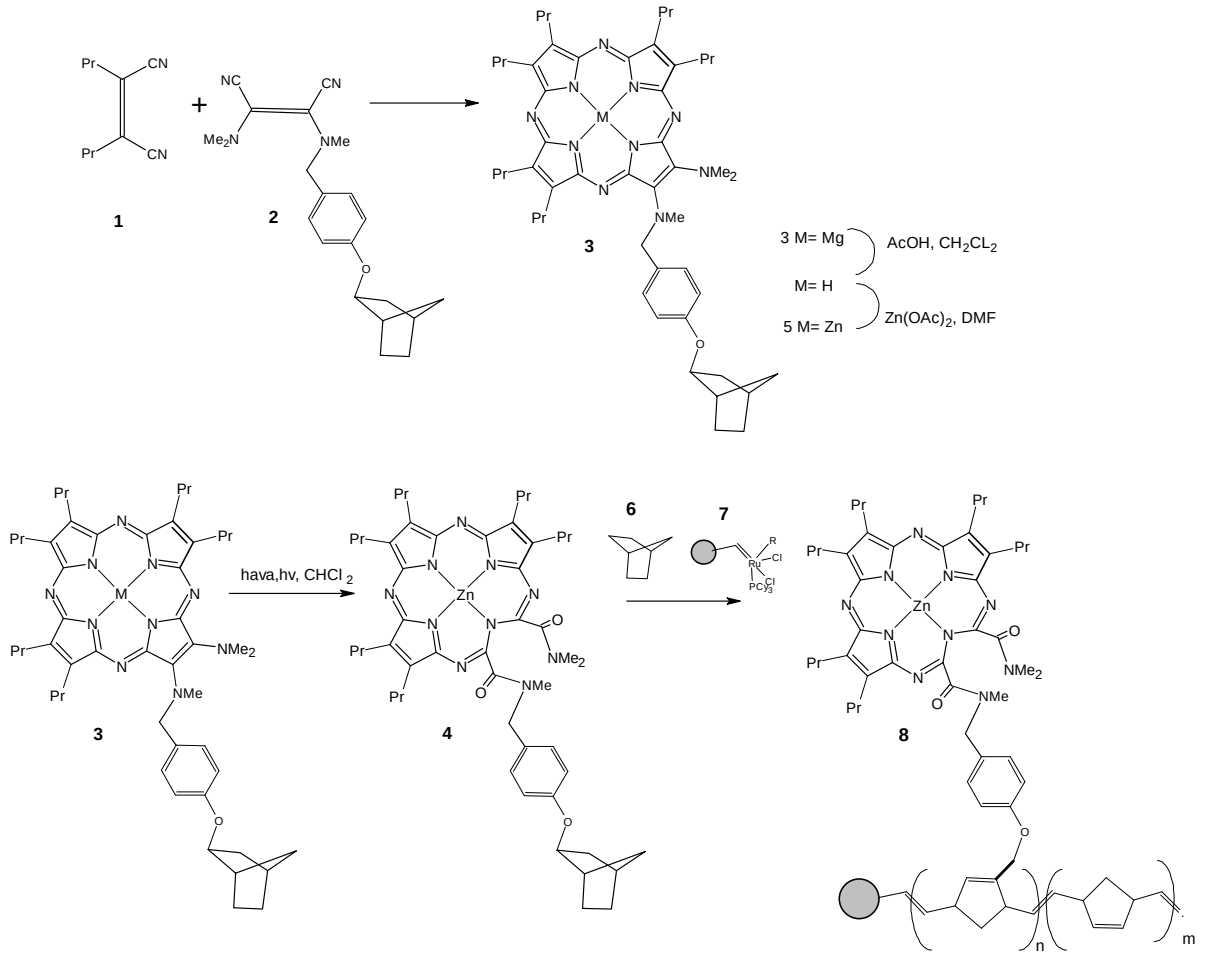
Ayrıca porfirazinlerin doğal olarak bulunan oksijenaz enzimlerine olan benzerliklerinden dolayı oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaktadırlar. Porfirazinlerin katalizör olarak en önemli kullanımı, singlet oksijen (1O_2) üretimine duyarlı belirli türevlerdeki kullanımlarıdır. Singlet oksijen, endoperoksitleri oluşturmak için [4+2] siklik katılma reaksiyonları ve alilik hidroperoksitleri sağlamak için en tepkimelerini içeren oksidasyon tepkimelerinde çok yönlü

bir reaktandır. Temel hal triplet oksijenin boya-duyarlı fotouyarılması, $^1\text{O}_2$ üretiminde uzun zamandır tercih edilen bir metottur ve önceden seko-porfirazinler kullanılarak yüksek kuantum verimiyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında uygun dienlerden endoperoksitlerin sentezlenmesinde foto-oksjenasyon katalizörü olarak seko-porfirazinlerin kullanımı belirlenmiştir (Şekil 2.23), (Trabanco vd., 2000).



Şekil 2.23 Foto-oksjenasyon katalizörü olan seko-porfirazin

Makrosikliklerin, problemli sentez, saflaştırma ve geri kazanımları bu etkili fotooksijenasyon katalizörlerinin sentetik uygulamalarını engellemektedir. Katalizörün geri kazanım probleminin katı destekli reaktanlar kullanılarak aşılabileceği düşünülmüştür. Porfirazinler halka-açılma metatez polimerizasyonuna (ROMP) dayanıklılık gösterdikleri için, katı destekli seko-porfirazinlerin fotooksijenasyon katalizörü olarak faydalı olması mümkün gözükmemektedir. ROM-polimerizasyon serbest bırakma stratejisinde norbornenil içeren maleonitril (1) kullanılarak, ROM polimer destekli seko-porfirazine doğru sentetik bir düzen geliştirilmiştir. Maleonitril (1) ve dipropilmaleonitril (2) Linstead makrosiklizasyonu asimetric magnezyum porfirazini (3) vermiştir (Şekil 2.24). Karasız norbornenil zincirinin kırılmasını engellemek için ılıman asidik koşullarda metal çıkarma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çinko asetat ile tekrar metallendirme işlemi ve sonraki aşamada aerobik oksidasyonla seko-porfirazine (4) dönüştürülecek olan çinko türevi (5) sentezlenmiştir.



Şekil 2.24 ROM küre katalizörün sentezi

Bu reaktiflerin organik çözücülerde şişme yeteneği olmadığı için 1,3-dienlerin katalitik fotooksijenasyonuna çok az uygulanmıştır. Böylece, bir polistiren çekirdeğinin üzerine kaplanmış şişebilir-çözünürlü ROM yüzey tabakası ile çözünmeyen kısımlar sağlaması gereken ilave kopolimerler gibi uygun ROM küre reaktiflerin araştırılması düşünülmüştür. Yaygın olarak en uygun şartlar altında, diklormetanda norbornen (6) ve porfirazin (4) çözeltisine (7) maddesinin maruz bırakılması ROM küre katalizörü (8) vermiştir (Şekil 2.23) (Fuchter vd., 2006), (Uslu, 2009).

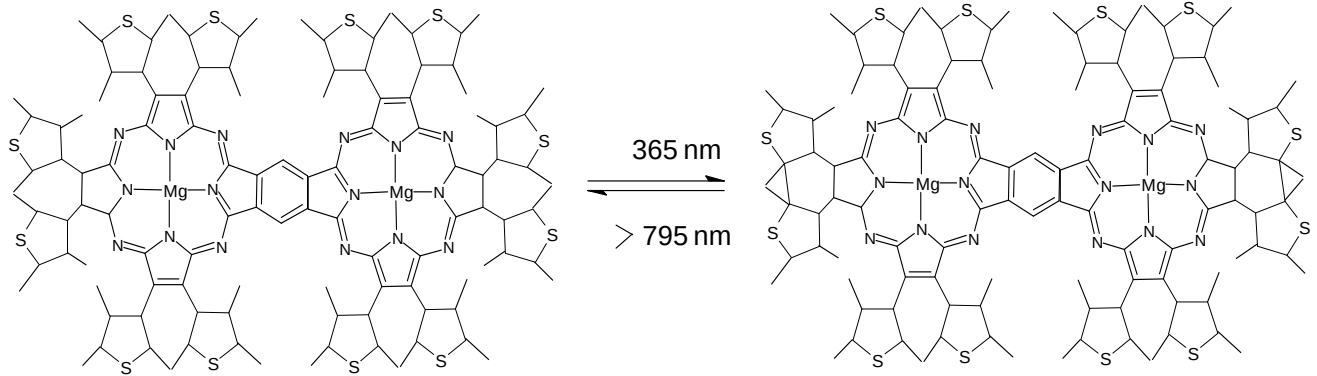
2.4.6.7 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde hem de bantlarda depolanmaktadır.

Teknolojik uygulama için organik materyalin diğer yüzeylerle etkileşiminin kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Metal yüzeylerin üzerinde kendi kendine tekli tabaka oluşturan yapıların var olması organik-anorganik süpermoleküllerin yapılmasını desteklemektedir.

Optik veri depolama alanındaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır (Moussavi vd., 1988).

Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disketlerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izomerik form arasında dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 2.25). İki izomer arasındaki farklılık spektroskopik veya fiziksel özelliklerle belirlenebilir. Porphirazin metal kompleksleri arasında IR bölgede yüksek floresans gösterdiği için fotokromik prosesinde floresanslarındaki değişiklikler duyarlı ikili optik okuma olarak kullanılır.



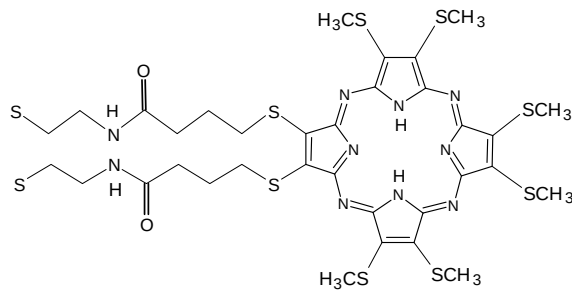
Şekil 2.25 Fotokromik olay

2.4.6.8 Nano Teknoloji

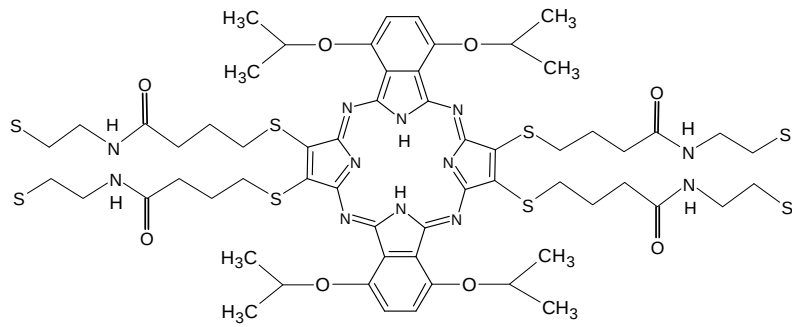
Detektörlerin, nanoelektronik devrelerin ve diğer araçların yapımında nano-tel önemli bir yer tutar. Ancak nano-tel yapımı ve özelliklerini kontrol edebilmek oldukça zordur. Bu nedenle farklı gruplar farklı yaklaşımlar uygulayarak çalışmalar yapılmaktadır. Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakın olan iyonların indirgenmesini etkiler.

Makrosiklik bileşikleri bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilmektedir.

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



(1)



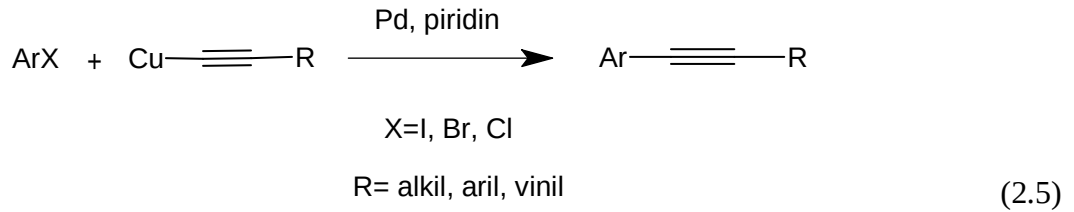
(2)

Şekil 2.26 Metal yüzeyine dik (1) ve yatay (2) olarak absorplanan porfirazinler

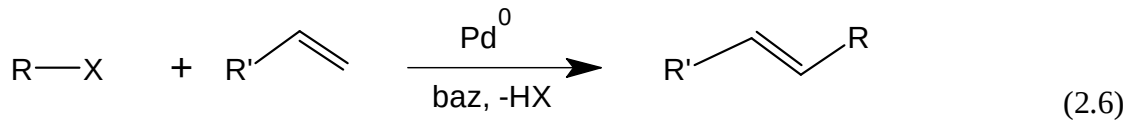
2.5 Pd-Katalizörlüğünde Alkinilasyon

Pd – katalizli alkinilasyon, alkinlerin sentezinde son yıllarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Brandsma vd, 1988; Brandsma vd, 1998). Şu ana kadar kullanılan üç farklı yöntem vardır. Bunlar Stephens-Castro tepkimesi (Stephens ve Castro, 1963), Heck tepkimesi (Sieck ve Heck, 1975) ve Sonogashira tepkimesidir (Sonogashira vd., 1975; Sonogashira, 1998; Sonogashira, 2002).

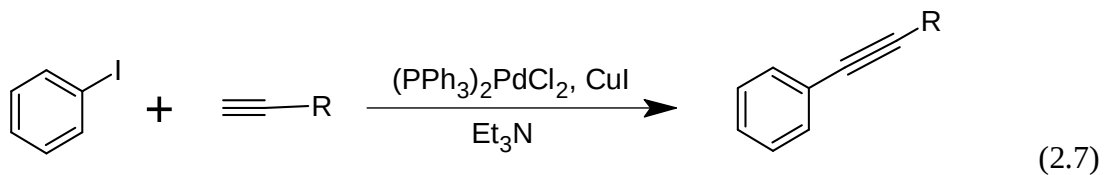
Stephens-Castro tepkimesi; bakır(I)arilasetilenlerin iyodo alkinlerle yaptığı çapraz kenetlenme tepkimesidir (Stephens ve Castro, 1963). Hem tepkime koşullarının zorluğu hem de bakır asetilidlerin hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle bu tepkimenin kullanımı kısıtlıdır.



Heck tepkimesi; palladyum katalizörlüğünde aril veya alkenil halojenürler yada vinil halojenürler ile bazla aktive edilmiş alkenlerin arasında gerçekleşen C-C kenetlenme tepkimesidir.



Sonogashira tepkimesi; uç alkinlerin aril veya vinil halojenürlerle kenetlenme tepkimesidir ve Kenkichi Sonogashira ile Nobue Hagihara tarafından 1975 yılında bulunmuştur (Sonogashira vd., 1975).



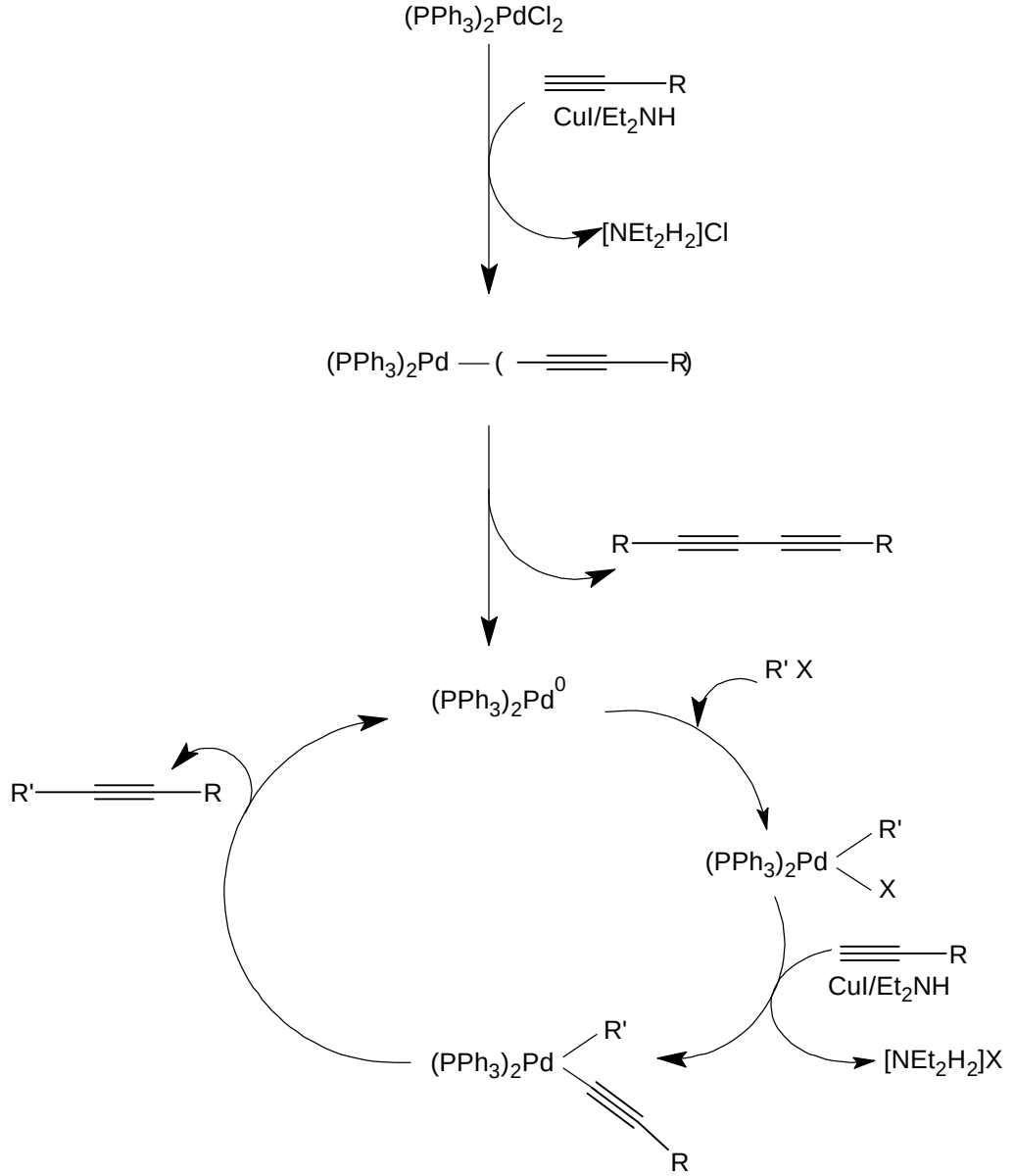
Bu tepkime, Stephens-Castro ve Heck tepkimelerinden (Stephens ve Castro, 1963; Sieck ve Heck, 1975) daha ılımlı koşullarda başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Sonogashira tepkimesi için, R¹ grubu bir aril, heteroaril, (siklo)olefinik grup veya allenik bir sistem olabilir. R grubu için bir kısıtlama yoktur. Asetilenin kendisi ile tepkimesi durumunda ise disüstitüe RC≡CR yapısı elde edilir.

Sonogashira tepkimesi, sıfır değerlikli paladyum kompleksi ile Cu(I)halojenür gibi iki katalizör varlığında alifatik veya sikloalifatik amin türü bir solvent kullanılarak bazik ortamda yapılmaktadır. Palladyum kompleksi, karbon-halojen bağına oksidatif katılma ile organik halojenürlerin aktive olmasını sağlamaktadır. Bu tür bir tepkime için tetrakis-(trifenilfosfin)paladyum(0) gibi bir fosfin paladyum kompleksi kullanıldığı gibi Pd(II) kompleksleri de (bis-(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür gibi) kullanılabilir. Çünkü bu tür kompleksler uç alkinlerin tepkime ortamında tüketilmesi sırasında Pd (0)'a indirgenebilirler. Bakır (I) halojenürler ise uç alkinlerle tepkimeye girip bakır asetilidleri oluştururlar ve bu aktif türler kenetlenme tepkimesini etkilemektedir. Tepkimenin bazik koşullarda yapılmasının nedeni, tepkime süresince oluşan hidrojen-halojenürleri nötralleştirmek içindir. Alifatik amin aynı zamanda Pd(0) kompleksinin üretilmesinde indirgenme ajanı olarak da kullanılmaktadır. Tepkime süresince havasız bir ortamda ihtiyaç vardır çünkü Pd(0) kompleksi havada stabil değildir.

Sonogashira tepkimesi, hem oldukça yumuşak tepkime koşulları gerçekleştiği hem de pek çok türdeki fonksiyonel grupları tolere edebildiği için pirollere, indollere, piridinlere, furanlara, tiazol ve benzotiazollere, oksazol ve benzoksazollere, imidazollere, pirazin, kinoksalinlere ve pirimidinlere de uygulanabilmektedir. Tepkimenin detaylı mekanizması tam olarak tespit edilememesine rağmen, sübstitüsyon ile oluşan bis-(trifenilfosfin)dialkinilpaladyum (II) kompleksinin, indirgeyici eliminasyon ile katalitik bir tür olan bis-(trifenilfosfin)paladyum (0) kompleksi ile dimerik asetilen yapısını oluşturmak üzere dekompoze olduğu yönündedir (Şekil 2.27). Koordinasyonunu tamamlamamış olan Pd kompleksi olefinik (veya aril) halojenürler ile oksidatif katılma ürünü oluşturmaktadır. Asetilen anyonunun nükleofilik atağı ve son olarak indirgeyici eliminasyon tepkimesi ile hedeflenen disübstitüe asetilen ve Pd(PPh₃)₂ elde edilmektedir. Bakır(I)halojenürlerin aminler içerisinde gerçekleşen kenetlenme tepkimelerini kolaylaştırdığı tespit edilmiştir (Sieck ve Heck, 1975; Sonogashira vd., 1975). Fakat tepkimenin hangi kademesinde etkili olduğu henüz bilinmemektedir. En muhtemel tahmin ise bakıralkilidlerin olduğu ve bu bileşiğinde (Ph₃P)₂Pd(R¹)(C≡CR) kompleksini oluşturmak için (Ph₃P)₂Pd(X)R¹bileşiği ile tepkimeye girdiğidir. Tepkime mekanizması ile ilgili genel gözlemler şöyledir.

Aşırı miktarda trifenilfosfin paladyum katalizörünün kullanılması tepkimenin yavaşlamasına veya durmasına neden olur.

Piperidin, pirolidin veya diizipropilamin kullanılması durumunda tepkime hızı nispeten daha zayıf bazik (ör.dietilamin) çözücülerdekine göre artar. Bunun nedeni asetilidin bazik çözücülerde oluşumunun daha kolay olmasıdır (Kalkan, 2007).



Şekil 2.27 Pd –Katalizli kenetlenme tepkimesinin mekanizması

2.5.1 Kullanım Alanı ve Sınırlamalar

Asetilenlerin sp^2 -halojenürler ile Pd (Cu) katalizli çapraz kenetlenme tepkimelerinin oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak bazı kısıtlamalarda söz konusudur. 1,3-dienler veya daha fazla doymamışlık içeren sistemler ısısal olarak kararsızdırlar ve bozunma tepkimesine yatkındırlar. Bu yüzden bu tür bileşikler sp^2 -iyodürler, vinil bromür veya 2-bromopiridin gibi bromürler ile tepkimeye girerlerse iyi sonuçlar elde edilebilir. Çünkü kullanılan bu tür iyodür ve bromürler 20-50 °C aralığında yeteri kadar reaktiftirler. İlk yapılan kenetlenme tepkimeleri 1,1 veya 1,2-dikloroeten ve $-C(Cl)=N-$ türü aktive edilmiş klorlu bileşiklerle sınırlandırılmıştı. Fakat yakın zamanda Alami ve Linstrumelle (1991) vinilik ($RCH=CHCl$) klorlarında oda sıcaklığında CuI ve $PdCl_2.(CH_3C\equiv N)_2$ ve $PdCl_2.(PhC\equiv N)_2$ varlığında sorunsuz bir şekilde tepkime verebileceğini tespit etmişlerdir. Bu tür kenetlenme tepkimelerinde piperidin gibi oldukça kuvvetli bir baz solvent olarak kullanılır. Olefinik klorların kenetlenme tepkimesinde $Pd(PPh_3)_4$ ve $PdCl_2(PPh_3)_2$ gibi komplekslerin katalitik etkinliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak diğer taraftan olefinik iyodürlerin çapraz kenetlenme tepkimelerinde $Pd(PPh_3)_4$ oldukça iyi katalitik etki göstermektedir (Kalkan, 2007).

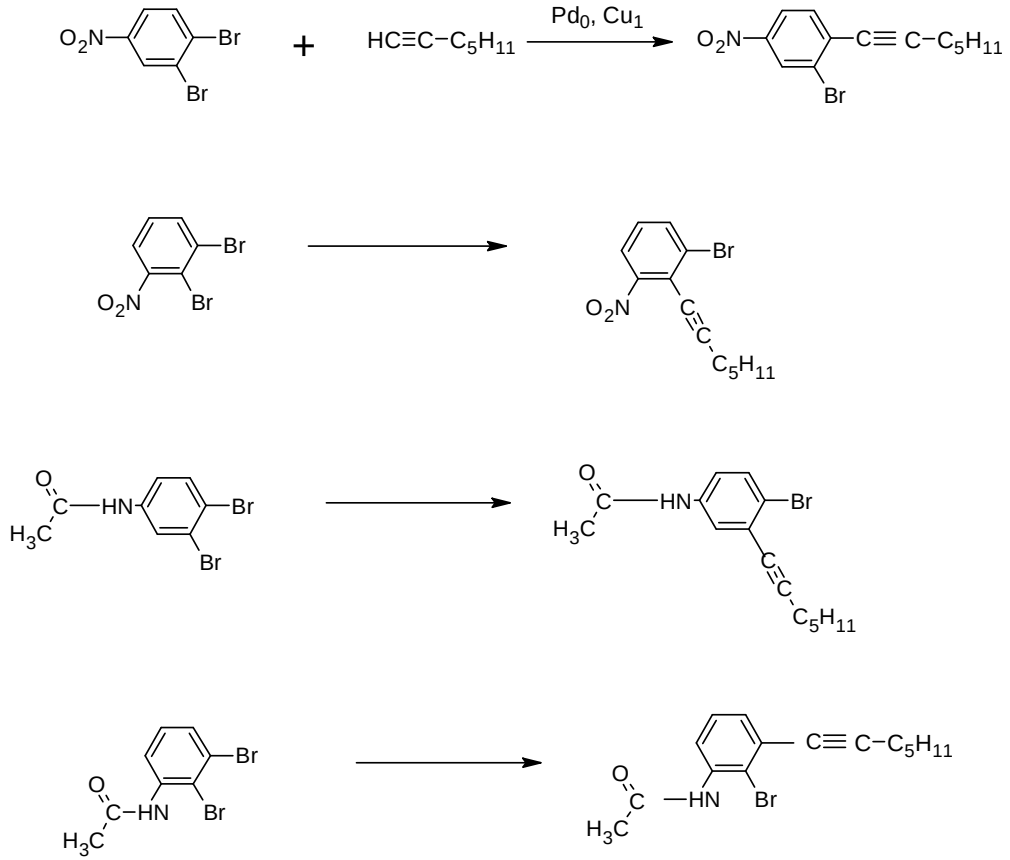
2.5.2 Kenetlenme Tepkimesinde Hız

Arilklorürler, arilbromür veya iyodürlere göre daha az reaktivite gösterirler. Örneğin p-bromobenzonitril, p-klorobenzonitrile göre 400 kez daha reaktiftir. Genellikle vinilik halojenürlerden daha kolay reaksiyon verirler. Bir heteroaril halojenürde, halojen atomu asetilenik bir grup ile süstitüe olduğu için analoğu olan aril halojenürlerden daha hızlıdır. Eğer halojen hetero atoma göre α -pozisyonunda ise daha uzakta olan halojen atomuna göre daha reaktiftir. Singh ve Just grubu para süstitüe aril halojenürlerin 1-heptin ile oda sıcaklığında NEt_3 içerisindeki reaksiyon hızlarını ölçmüşlerdir (Sing ve Just 1989). Buna göre OCH_3 , NH_2 gibi elektron verici gruplar süstitüsyonun kolaylığını azaltırken, $C\equiv N$ ve $CH=O$ grupları kenetlenmeye olanak sağlamaktadır. Dieck ve Heck alkilasetilenlerin, fenilasetilenlerden daha az reaktif olduğunu tespit etmişlerdir (Dieck ve Heck 1975).

2.5.3 Regiokimya ve Stereokimya

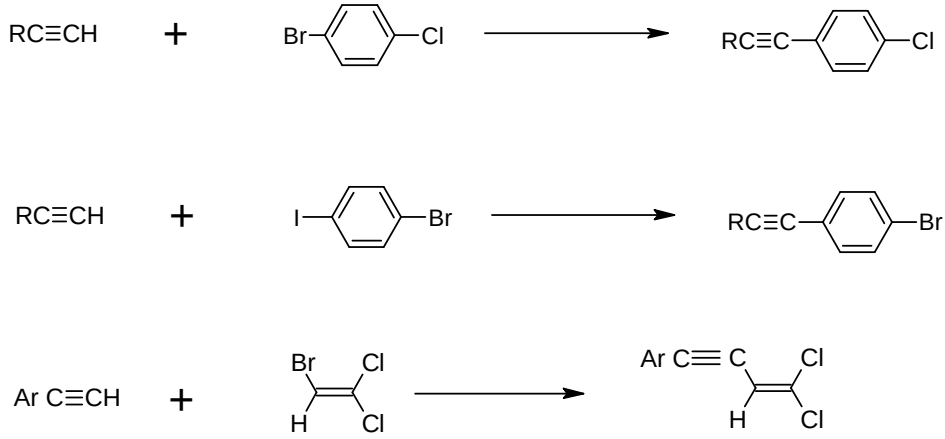
1,2-dibromo-4-nitrobenzen ve 1,2-dibromo-3-nitrobenzen ekivalent miktarlarda aclin ile Pd(0) ve Cu(I) varlığında reaksiyona girdiğinde para ve orto pozisyonlardaki brom atomları meta pozisyonundaki brom atomundan daha hızlı yer değiştirdikleri için monoalkilinyon

ürünü oldukça iyi verimle elde edilebilir. Ancak dibromoasetamidobenzen türü bileşiklerde meta pozisyonundaki brom atomu yavaşta olsa spesifik olarak reaksiyona girmeyi tercih eder (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Aromatik dibromo bileşiklerinin alkinilasyon tepkimeleri

n-propilamin, t-butilamin veya dietilamin içindeki kenetlenme tepkimelerinde sadece $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörü kullanılır. Disüstitüsyon tepkimelerinde asetilenin aşırısını kullanıp, daha uzun süre kaynatmak etkili olabilir. Cu(I) in yardımcı katalizör olarak kullanılması durumunda di-süstitüsyon için tepkime süresi oldukça kısalmır. Halojenürlerin reaktivitelerindeki farklılık onların regiospesifik performanslarını da etkilemektedir. Aşağıda bununla ilgili örnekler verilmiştir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Halojenürlerin reaktivitelerine göre alkinilasyon çalışmaları

2.5.4 Asetilen ile Gerçekleşen Çapraz Kenetlenme Tepkimelerinin Sentetik Uygulamaları

Pd veya Pd-Cu katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri, terminal asetilenik gruplar içeren alkinlerin sentezinde kullanılabilirler.

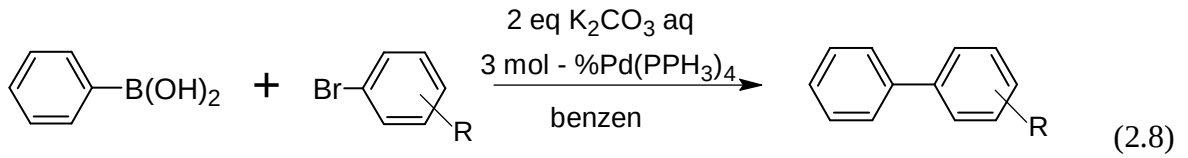
Pd/Cu katalizörlüğünde trimetilsililasetilenin (Me_3Si) kenetlenme tepkimesinden di-, polietinilenler ve hetarenler sentezlenebilir.

Kenetlenme tepkimelerinin ardından bazen halkalaşma tepkimesi olabilir. Bunun için siklohalojenür bileşiğinin vic-pozisyonunda reaktif bir fonksiyonel grubun olması gerekir.

Biyolojik açıdan ilginç maddeler sentezlenebilir.

Faz-transfer koşulları altında kenetlenme tepkimeleri yapılabilir (Kalkan, 2007).

2.6 Suzuki Kenetlenme Tepkimesi

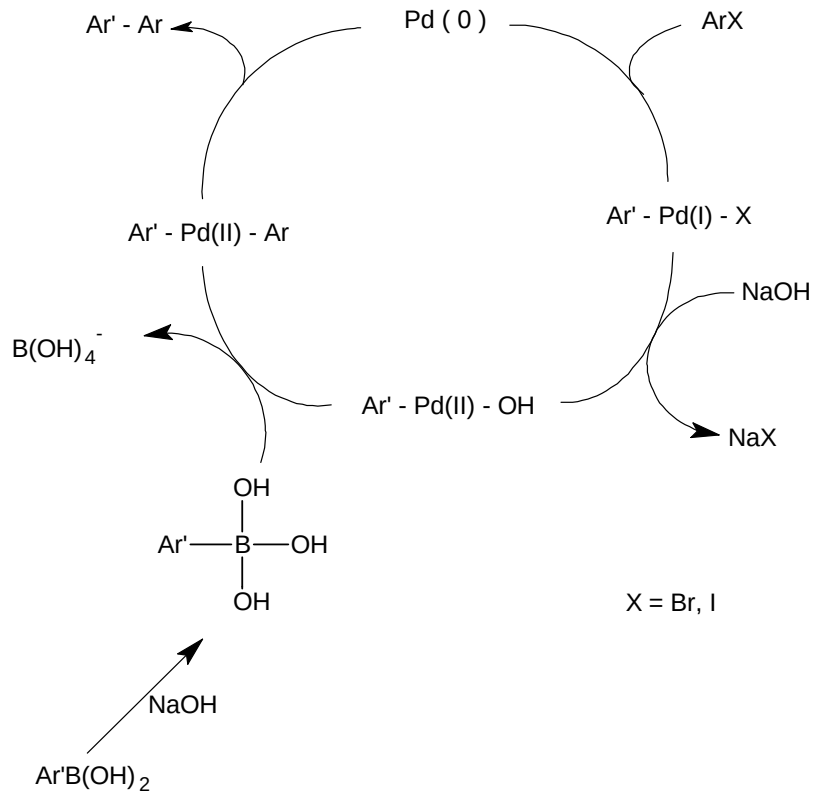


İlk yayınlanan Suzuki kenetlenme tepkimesi palladyum katalizörlüğünde organoborolik asit ve halojenürler arasında gerçekleşen çapraz kenetlenme tepkimesidir.. Katalizör ve metodlardaki son gelişmeler bu yöntemin uygulama alanını büyük ölçüde genişletmiştir. Bu nedenle tepkimenin çalışma alanı arillerle sınırlandırılmayıp alkiller, alkenler ve alkiniller de kapsamına alınmıştır.

Boronik asitlerin yerine potasyum trifluoro boratlar ve organoboranlar yada boranat esterleri kullanılabilir.

Boronik asit bileşiklerinin düşük toksitede olması, kolay hazırlanması ve stabil olması, tepkimenin yumuşak şartlarda gerçekleşmesi, çeşitli fonksiyonel gruplara uygulanabiliyor olması ve sterik engelli aromatik halkalarla kuşatılmış durumlarda bile yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı Suzuki kenetlenme tepkimelerine ilgi giderek artmaktadır.

Mekanizma; Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesinin mekanizması dört basamaktan oluşur. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır. Yükseltgen katılma basamağında Pd(0) türleri organik halojenür ile Pd(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Bu aynı zamanda tepkimenin hız belirleyici basamağıdır. Sonra paladyuma bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir (metatez). Daha sonra Pd(II) ile alkil borat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son olarak da C-C sigma bağının indirgen ayrılması ile yeniden Pd(0) elde edilir (Şekil 2.30). Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi belirsizliğini korumasına karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir (Molander ve Bernardi, 2002).



Şekil 2.30 Suzuki kenetlenme tepkimesinin mekanizması

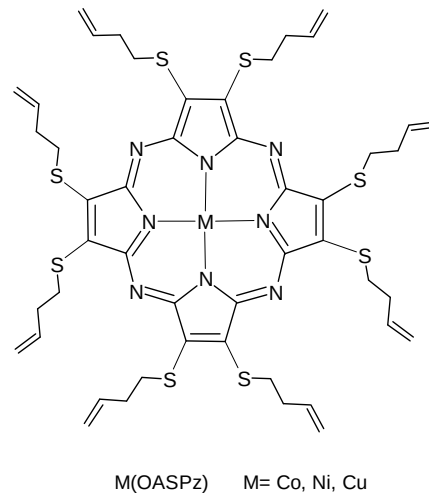
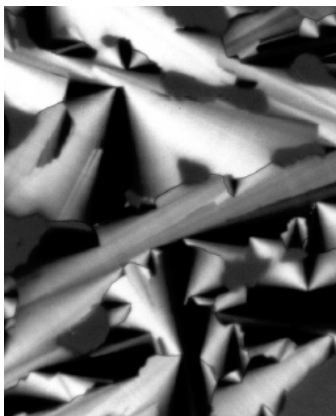
2.7 Asimetrik Sentezler

Periferal konumlarda sülfür içeren porfirazinlerden oktakis (S-R) porfirazin Schramm ve Hoffman tarafından 1980 yılında ilk kez sentezlenmiştir (Schramm, Hoffman, 1980). $Mg[Pz(S-Me)_8]$ bileşiği dinitriline magnezyumun template etkisiyle ile sentezlenmiştir.

S-etil porfirazinler sentezlenmiş ve bunların $Mn(OAc)_2$, $CoBr_2$, susuz $Fe(OAc)_2$ metalli bileşikler hazırlanmıştır. S-etil porfirazinlerin Mn^{2+} komplekslerinin (Ricciardi vd., 2000) ve lantanit komplekslerinin (Ricciardi vd., 1998) spektroskopik ve siklik voltametik davranışları incelenmiştir.

Ricciardi ve Rosa (1999), sentezledikleri ((etilsülfanil)porfirazinato)kobalt(II) ($CoOESPz$) bileşiğinin yapısını aydınlatıp, fizikokimyasal özelliklerini incelemiştir. ($CoOESPz$) ve kobalt(II) tetrapirollerindeki Metal-ligand bağıntı detaylı biçimde analiz etmiştir.

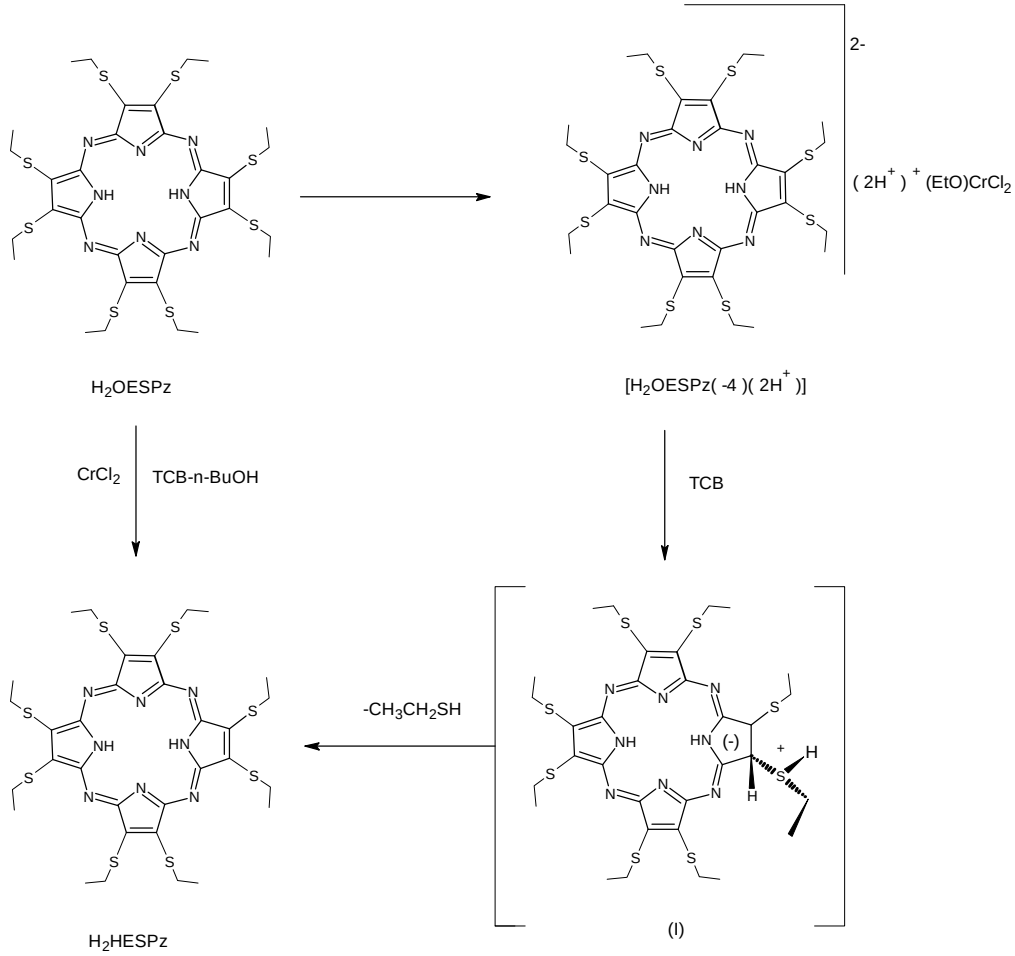
Belviso vd. (2000), sentezledikleri $M(OASPz)(OASPz)^{2-}$ $n=2,3,7,8,12,13,17,18$ -oktakis(alkeniltiyo)-5,10,15,20-tetraazaporfirinato dianion, $n=4, 5, 6, 8$; $M= Co, Ni, Cu$) bileşiklerini Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), optik mikroskopi ve X-ray difraksiyon çalışmaları ile aydınlatmışlardır. Metalsiz ve metalli alkil sülfanil porfirazinlerdeki halka içi etkileşimlerinin ve periferal uçların diskotik mezomorfik davranışları üzerine etkilerini incelemiştir. Metalsiz porfirazinlerden sadece $n= 4, 5$ yapılarındaki bileşikler optik mikroskopi ve X-ray difraksiyon çalışmalarında diskotik nematik metofaz ve karakteristik stabilite gösterdiğini bulmuşlardır. Metalli porfirazinlerin ise hepsi diskotik likit kristal davranışını gösterdiğini belirlemişlerdir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 $Cu(OASPz)$ ($n=8$) e ait likit kristal yapısı ($121.4^\circ C$)

Doymamış dinitriline siklotetramerizasyonu ile doğrudan elde edilen simetrik porfirazinlerin aksine asimetrik porfirazinlerin sentezleri ve ayrışmaları için de metodlar geliştirilmiştir.

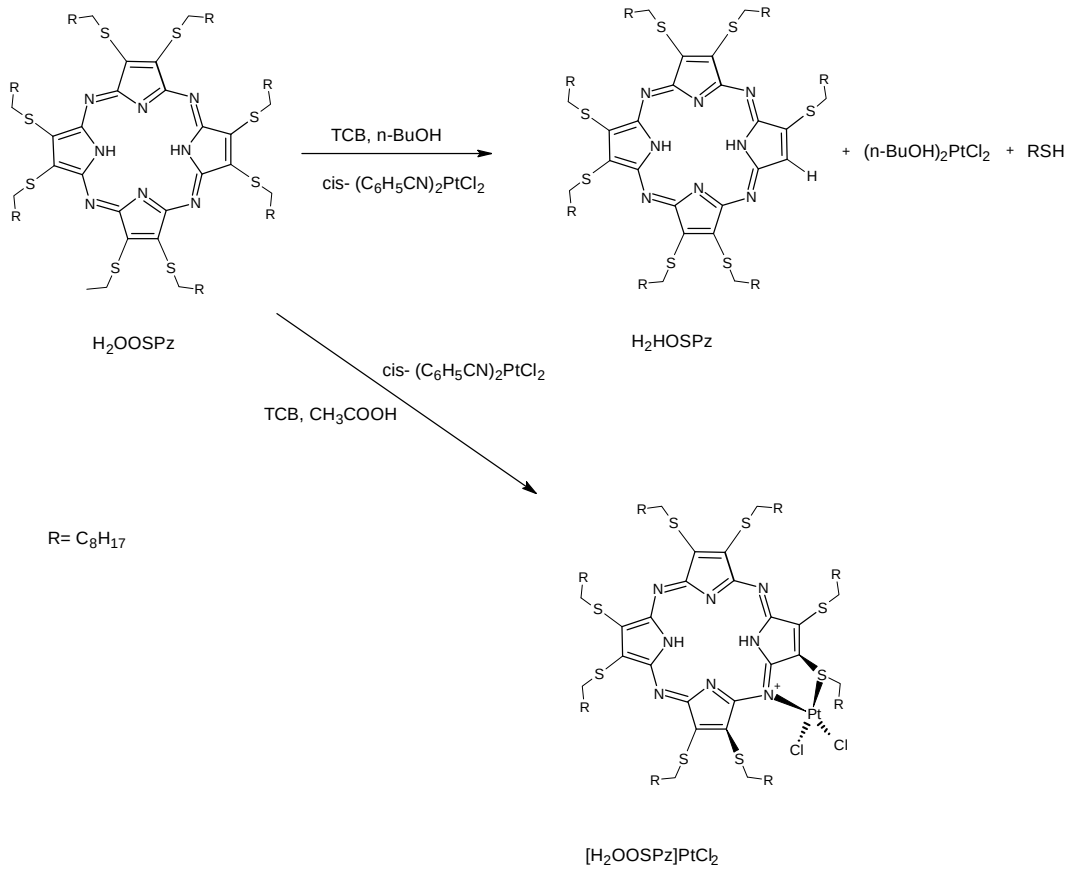
Belviso vd. (2001) sentezledikleri 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-porfirirazinin (H_2OESPz) 1,2,4-triklorobenzen (TCB)-n-butanol karışımındaki $CrCl_2$ ile etil sülfanil uçlarından birinin hidrojen atomu ile yer değiştirmesini sağlayıp asimetrik etilsülfanil porfirazinleri elde etmişlerdir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 H_2ESPz sentezi

Tam sübstitüe porfirazinden asimetrik porfirazin eldesinde izlemiş oldukları bir diğer yol ise, iki elektron indirgeme yöntemidir. H_2OESPz kuru etanoldeki $CrCl_2$ ile tepkimesi sonucunda iki elektron indirgenmiş porfirazin $[(H_2OESPz)(-4)(2H)]$ sentezlenmiştir. Bu ürünün sıcakta kuru TCB ile tepkimesi sonucu H_2HESPz ye dönüşümünü gerçekleştirmişlerdir. Oluşan asimetrik porfirazinin spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırmışlardır. Her iki porfirazin yapısına ait mangan (II), bakır (II) ve nikel (II) komplekslerindeki metal porfirazin etkileşimleri incelenmiştir.

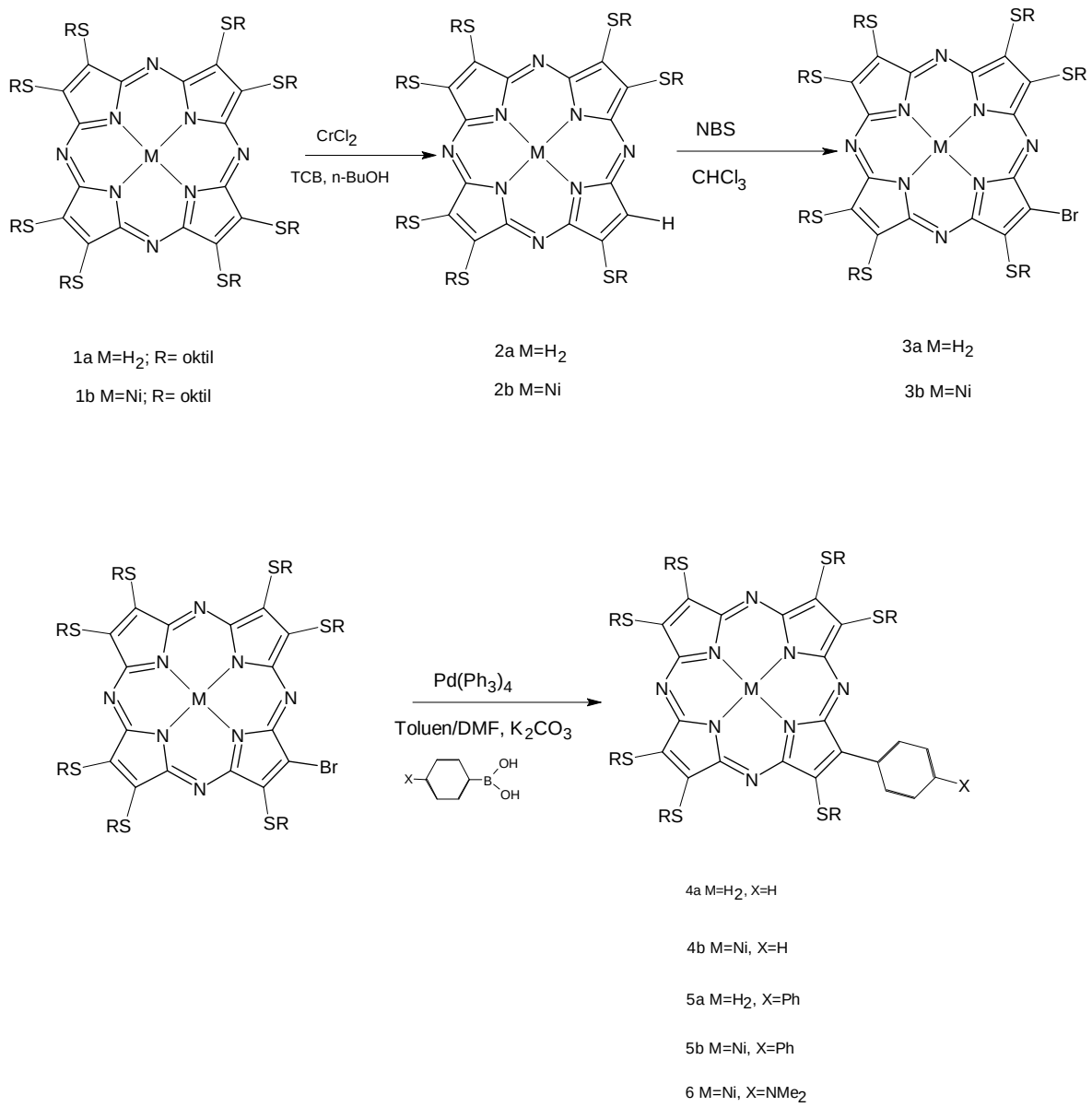
Belviso ve grubu (2004), oktakis(oktiltiyo)porfirazin (H₂OOSPz) 1,2,4-triklorobenzen-n-butanoldeki cis-bis(benzonitril)dikloroplatinyum(II) ile tepkimesi sonucu asimetrik 2H-heptakis-(oktiltiyo) porfirazin (H₂HOSPz) elde etmişlerdir. H₂HOSPz nin N-bromosüksinimid ile muamelesi ile H₂HOSPz(Br) elde etmişlerdir. Oluşan ürünlerin optik mikroskop ve DSC teknikleri ile mezomorfik davranışları incelenmiştir. İkinci bir yol olarak yine iki elektron indirgenmesiyle diprotonlanmış porfirazin, [(H₂OOPz(4⁻)(H⁺)₂], elde edilmiştir. Oktilsülfanil grubuna H⁻ in nükleofilik süstitüsyonuyla oluşan asimetrik porfirazinin mezomorfik özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. PtCl₂ ile sodyum asetat ve TCB varlığında kompleks [H₂OOSPz]PtCl₂ oluşturmuşlar (Şekil 2.33) ve oluşan S,N-PtCl₂ koordinasyonunu ¹H, ¹⁹⁵Pt{¹H} ve ¹³C NMR spektrumları ile yapıları açıklamaya çalışmışlardır. Redox ve optik özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.33 Asimetrik alkil(sulfanil) porfirazin sentezi ve Pt kompleks oluşumu

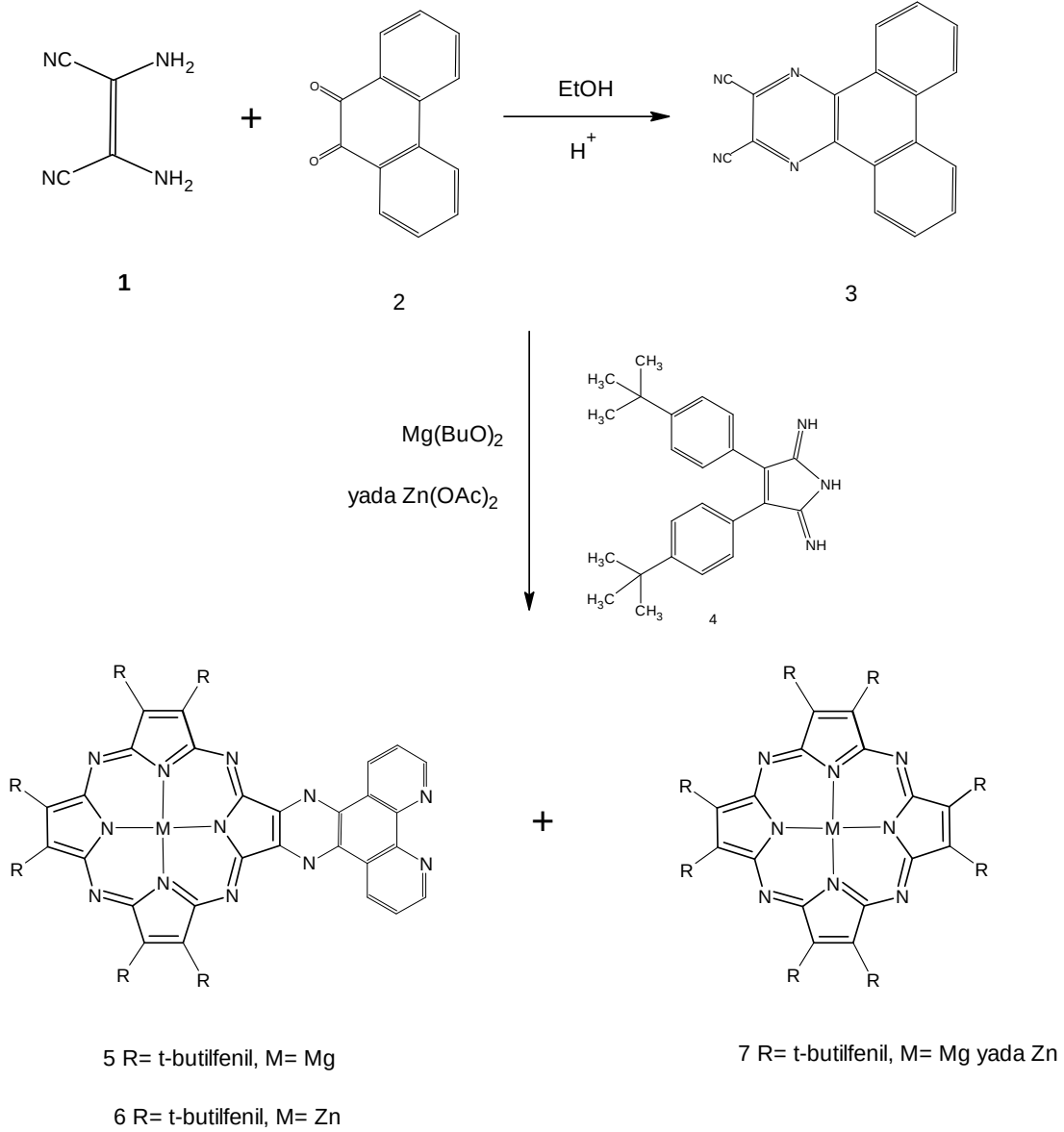
Dye ve grubu (2008) tarafından yapılan çalışmada, likit kristal yapıdaki porfirazinlerin elektronik ve vibrasyonel analizleri incelenmiştir. Okta-süstitüe (R = -SC₁₀H₂₁) Co- ve Cu-porfirazinlerin, katı hal, mezofaz ve izotropik sıvı formlarının elektronik ve vibrasyonel Raman spektrumları kıyaslanmıştır.

Belviso ve grubu (2008) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, asimetrik mono β -aril(oktilsülfanil) porfirazinler ve onların Ni(II) komplekslerini sentezlenmiştir. Açıkladıkları asimetrizasyon yöntemine göre elde ettikleri mono β -bromo sübtitüe porfirazinlere tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum(0) katalizörlüğünde ve potasyum karbonat varlığında Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesi ile uygun bir boronik asit türevi bağladıklarını bildirmişlerdir. Şekil 2.34 de tüm tepkime basamakları gösterilmektedir. Optik mikroskop ve DSC verileriyle Br türevlerinin ve H-heptakis Ni(II) kompleksinin iki kolumnar metafaz gösterdiği sonucuna varmışlardır.



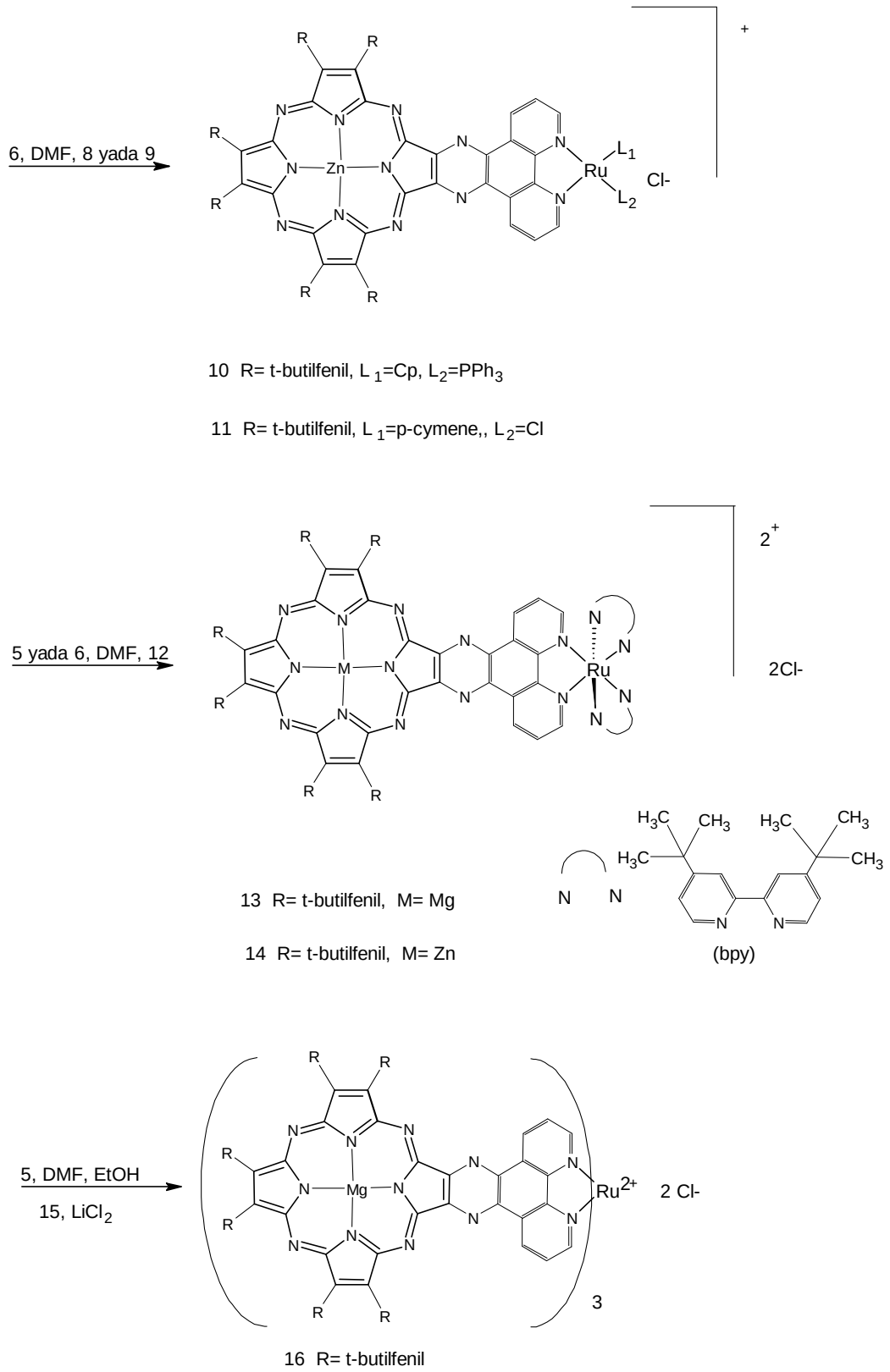
Şekil 2.34 Asimetrik sübtitüe (oktil sülfanil) porfirazin sentezi

Montalban ve grubu (2001), β - pozisyonunda 1,10-fenantrolin bağılı porfirazinlerin sentezini gerçekleştirip optik özelliklerinin incelemişlerdir. Diaminomaleonitril (1) ile 1,10-fenantrolin-5,6-dioksin (2) in tepkimesinden disiyanopridokuinoksalin (3) elde edilmiştir. Magnezyum butoksit ve zinkoasetat kullanılarak (3) ile diminin (4) makrosiklizasyonu ile asimetrik porfirazinler (5,6) elde edilir (Şekil 2.35).



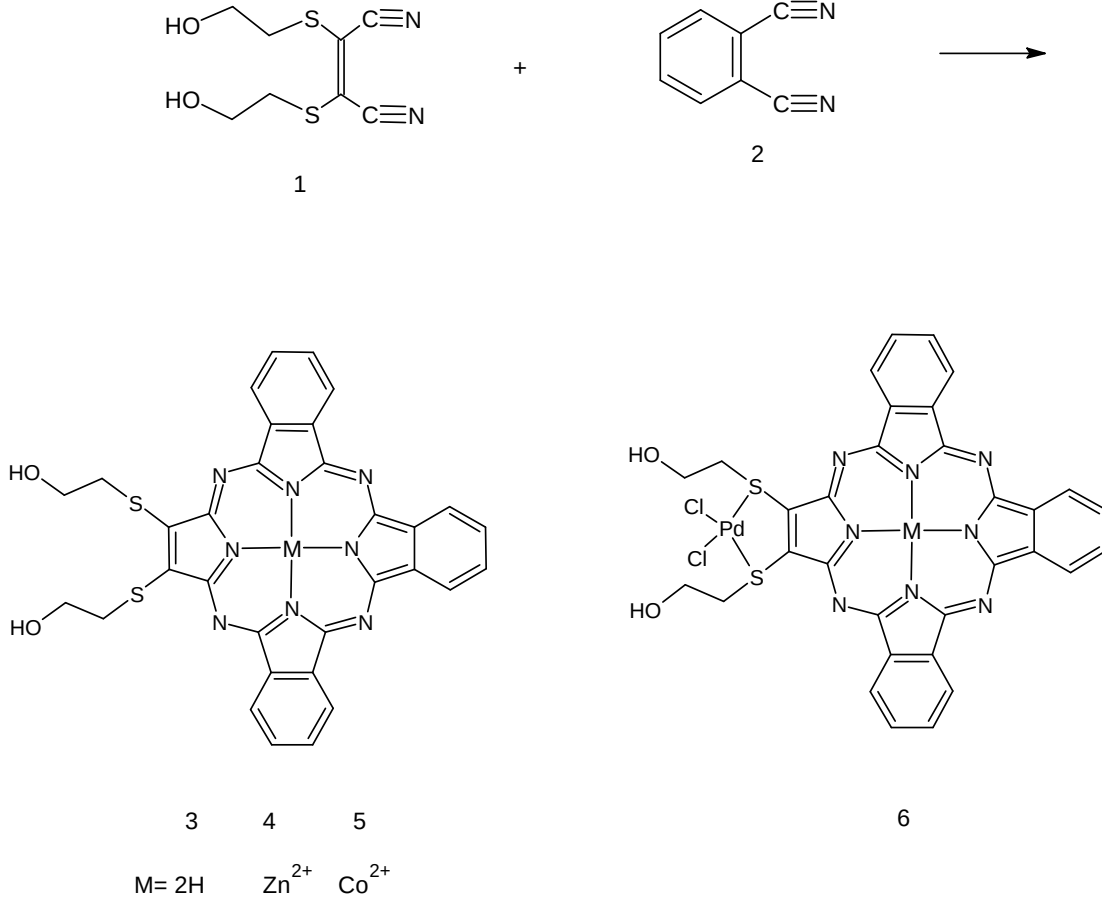
Şekil 2.35 Fenantrolin bağılı asimetrik porfirazinlerin sentezi

Merkezinde Mg ve Zn metalleri olan ligantla (6) RuCl(Cp)(PPh₃)₂ (8), [RuCl(μ -Cl)(p-cymene)₂] (9), cis-RuCl₂(bipy)₂ (12) ve RuCl₃.H₂O (15) gibi çeşitli Ru(II) tuzlarını kullanarak bimetalik kompleks oluşumunu sağlamışlardır (Şekil 2.36). Ligandın dışına bağlı rutenyum merkezinin gösterdiği optik özellikleri incelemişlerdir.



Şekil 2.36 Fenantrolin bağlı Porphirazinlerin farklı rutenyum tuzlarıyla verdiği kompleksler

Kalkan ve Bayır ftalonitril ve bis(2-hidroksietiltiyo) karışımlarıyla tek periferel konumlarında bis(hidroksietiltiyo) içeren simetrik olmayan porfirazinleri sentezlemişlerdir. Elde edilen yeni ürünlerin yapılarını elementel analiz sonuçları ve çeşitli spektral veriler ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.37 Bis(hidroksietiltiyo) substitüenti içeren asimetrik porfirazin sentezi

Simetrik olmayan magnezyum porfirazin, bis(2-hidroksietiltiyomaleonitril) (1) ve ftalonitrilin (2) tepkimesiyle hazırlanmış ve trifluoroasetik asit ile metalsiz asimetrik porfirazine (3) geçilmiştir. Elde edilen ürünün Zn(II) (4) ve Co(II) (5) kompleksleri hazırlanmıştır. Ayrıca metalsiz asimetrik porfirazinin yapısındaki tiyoeter grupları ile paladyum (II) iyonunun tepkimesi gerçekleştirilip, beş üyeli çelat halkası (6) oluşturulmuştur (Kalkan ve Bayır, 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Sodyum siyanür	Merck	06437
DMF	Fluka	40243
Karbon disülfür	Fluka	84710
Dietileter	Merck	100926
P ₂ O ₅	Merck	100540
Kloroform	Merck	822265
İzobutanol	Merck	100984
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
2- bromoetanol	Merck	820175
t- butilmetileter	Merck	818109
Toz Magnezyum	Fluka	63034
n- propanol	Merck	822300
Sodyum karbonat	Merck	106398
DCCI	Merck	802954
p-toluen sülfonikası	Merck	822308
Piridin	Merck	822301
Trifluoroasetikası	Merck	808260
Amonyak	Merck	105432
Bromoetan	Merck	800871
Sodyum sülfat	Merck	822286
Krom(II)klorür	Merck	802482
n-butanol	Merck	04367
1,2,4-triklorobenzen	Merck	821152
Diklorometan	Merck	822271
n-hekzan	Merck	822280
N-Bromosüksinimide	Merck	801949
Bakır sülfat	Merck	102790
Sodyum iyodür	Merck	106520

PdCl ₂	Merck	807110
LiCl	Merck	105675
Trietilamin	Merck	808352
Fenil asetilen	Merck	807044
Bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür	Merck	04174
Bakır(I)iyodür	Merck	818311
Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0)	Merck	14761
3-Metoksifenilboronikasit	Merck	14932
K ₂ CO ₃	Merck	104928
Toluen	Merck	108323
CH ₃ CONa.3H ₂ O	Merck	106265
1,4-dioksan	Merck	102967
n-pentan	Merck	820957
Silikajel tabakalar	Merck	105554
Silikajel 60HF	Merck	1077739
Nikel(II) asetat	Merck	806715

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 (CDCl₃ içinde) (SÜ)
- 3- Ultravile-vis spektrofotometresi : Agilent 8453, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)
- 4- Bruker MicroTOF LC-MS Spektrometre (ESI Metodla) (GYTE)
- 5- TLC de UV-Vis model, 50 Hz UVP (Ultraviole Lamba) (YTÜ).
- 6- Erime noktası tayin cihazı : Electrothermel IA 9100 (YTÜ).
- 6- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 8- Analitik Terazı : Agust Sauter D-7470
- 9- Elementel Analiz Cihazı : Thermo Electron Corporation Flashea 1122 Series. (YTÜ)
- 10- GC/MS : Agilent Technologies 6890 N Network GC System, Agilent 5973 inert Mass Selective Detectör (YTÜ)
- 11- TGA-DSC Cihazı, TA SDT 600 (YTÜ)

3.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tetrapirel makrosiklik bileşikler arasında porfirazinler farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Son yıllarda yapılan çalışmalar porfirazinlerin zengin koordinasyon kimyalarını, mükemmel kimyasal, termal ve fotokimyasal stabilitelerinin yanında teknolojik uygulama alanlarını da gözler önüne sermektedir.

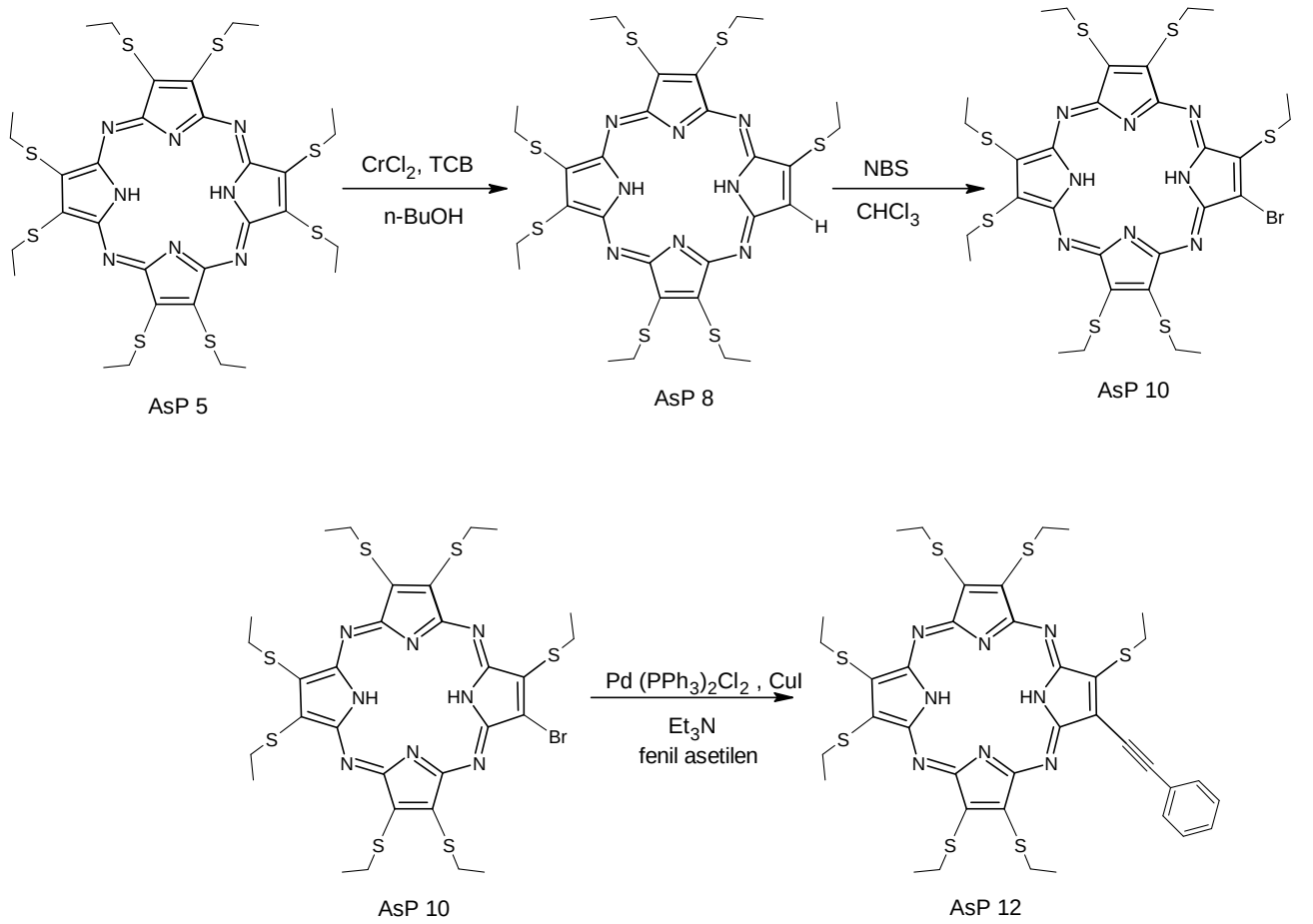
Periferal konumlarda donör gruplar içeren porfirin ve ftalosiyeninler çok çalışılan konular arasında yer almıştır. Periferal konumlarda fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler yeni optik, manyetik ve elektronik özellikleri sergileyecek geniş potansiyele sahiptir. Periferal konumlardaki N- donör grupların kuaternizasyonu ile elde edilen katyonik yapılar fotodinamik kanser tedavisinde, antiviral materyal olarak, DNA miktarını tayini ve proteinlere bağlanabilme gibi özelliklerinden dolayı biomedikal uygulamalarda yer almaktadır. N- donör gruplar üzerindeki değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) koordinasyonları ile elde edilen makrosiklik bileşikler, enerji dönüşümü ve çok bileşenli sistemlerin oluşturulması açısından önem arz etmektedir.

Asimetrik tetrapireller ve onların geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu da araştırmacılar için farklı bir alan oluşturmuştur. Elektrooptik aygıtlar, elektronik sensörler ve heterojen katalizörler gibi uygulama alanlarına sahip olmaları dikkatlerin asimetrik tetrapireller üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, periferal konumlarda sekiz adet kinolin-3-karboksilik asit grubu taşıyan yeni bir porfirazin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için ilk aşamada, porfirazin çekirdeğinin periferal konumlarında bulunan 2- hidroksi etiltiyo gruplarının kinolin 3-karboksilik asit ile ester oluşumu sağlanmış ve kinolin karboksisüstitüe porfirazinler elde edilmiştir. Kinolin-3-karboksilik asit medikal maddelerin sentezi için ara yüzey olarak kullanıldığından oldukça önemlidir. Bozunması zor olan toksik materyalin parçalanmasına neden olan arayüzeyler olarak da kullanılmaktadırlar (Duduchava vd., 1997). Pz4 i hedeflenen kinolin-3-karboksi süstitüe magnezyum porfirazine dönüştürmek için kinolin-3-karboksilik asit sekiz OH grubunun hepsinin esterleşebilmesi için disikloheksikarbodiimid varlığında ve p- toluensülfonik asit katalizörlüğünde tepkimeye sokulmuştur. Trifluoroasetik asit ile muamele edilerek metalsiz porfirazin elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise farklı bir yöntem uygulanarak asimetrik etil sülfanil porfirazin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tam substitue porfirazinin (AsP5)(2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20,21H,23H -porfirazin) bir etil

sülfanil ucunun yerine hidrojen atomunun geçmesiyle asimetrik porfirazin (AsP8)(2,7,8,12,13,17,18-heptakis(alkilsülfanil)-5,10,15,20,21H,23H-porfirazin) elde edilmiştir. Bu ürün N-bromosüksinimid ile bromlanarak mono bromo porfirazin elde edilmiştir. Bromlanan ürüne palladyum katalizörlüğünde Sonogashira reaksiyonu ile fenil asetilen bağlanmıştır. Tüm sentez basamakları Şekil 3.1 de gösterilmektedir.

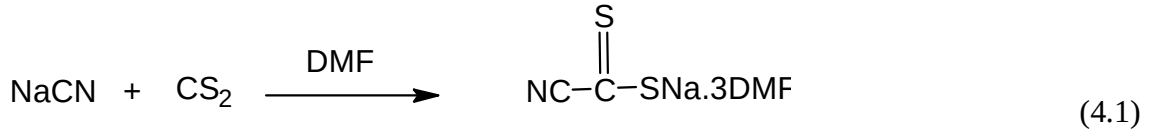


Şekil 3.1 Asimetrik substitüe (etil sülfanil) porfirazin sentezi

4. DENEYSEL BÖLÜM (A)

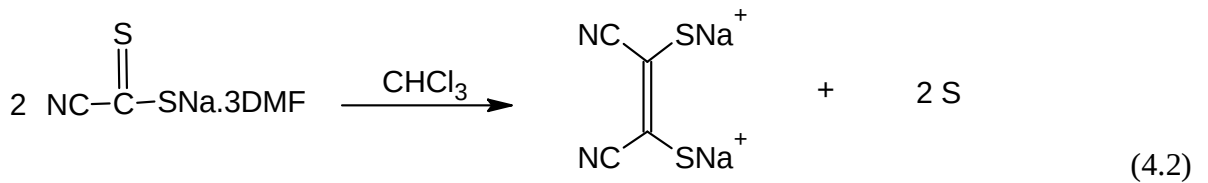
4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat (P1) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içersinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Oluşan koyu kırmızı-kahverengi macun 70 ml isobütanol ilave edilir ve çözünmesi için ısıtılır. Tepkimeye girmemiş NaCN`ü ortamdan uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 31 g (%91).



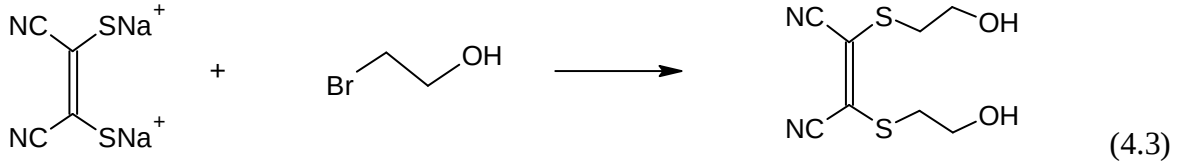
4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (P2) sentezi (Bahr ve Schleitzer, 1967; Davison ve Holm 1967; Simmons vd., 1962)

34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml CHCl₃`da çözülüp süzüldüğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağzı kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl₃ ve eter ile yıkanır. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metanol`ün ¾ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller oluşur. Su ve metanolde hafif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözünür. Dietileter, benzen ve CHCl₃ da çözünmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 1.7 g (% 64)



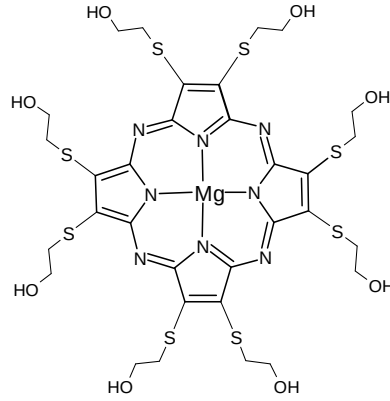
4.3 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3) sentezi (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001)

5,58 g (0,03 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 200 ml mutlak alkolde çözülür ve 7,5 g (4,28 ml, 0,032 mol) 2-brometanol argon gazı altında ilave edilir. Oda sıcaklığında üç gün tutulan reaksiyon karışımı süzülür ve süzüntüden alkol uçurulur. Kahverengi-kırmızı renkli yağimsı kalıntı t-butilmetileter ile muamele edilir ve t-butilmetileter evaporatörde uçurulur. Yağimsı ürün bir gece kendi haline bırakıldığında katılaştığı görülür ve soğuk dietileter ile çalkalanıp süzüldüğünde beyaz iğne kristaller sentez edilir. Verim 4.1 g (%59), (E.N: 63 °C), $C_8H_{10}N_2O_2S_2$ ($M_A = 230.31$ g/mol)



4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$] magnezyum (P4) sentezi (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001)

0,184 g (8 mmol) magnezyum 15 ml propanolde çözülür. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi yapılır. Renk gri bulanık hale gelince argon gazı altında 2,67 g (12 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 12 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez süzülür. Kalıntı bol sıcak propanol ile yıkanır. Süzüntüler alınır ve solvent rotada uçurulur. Balondaki kalıntı %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile muamele edilir. Bol su ile yıkanır ve kalıntı susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Süzüntü alınır ve çözücü rotada uçurulur. Koyu mavi renkli yağimsı ürün elde edilir (Şekil 3.4). Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, THF`da oldukça iyi çözünür. Etilasetat, hekzan ve kloroformda ise çözünmemektedir. Verim 1,5 g (%52), $C_{32}H_{40}N_8O_8S_2Mg$ ($M_A:945,5$ g/mol)



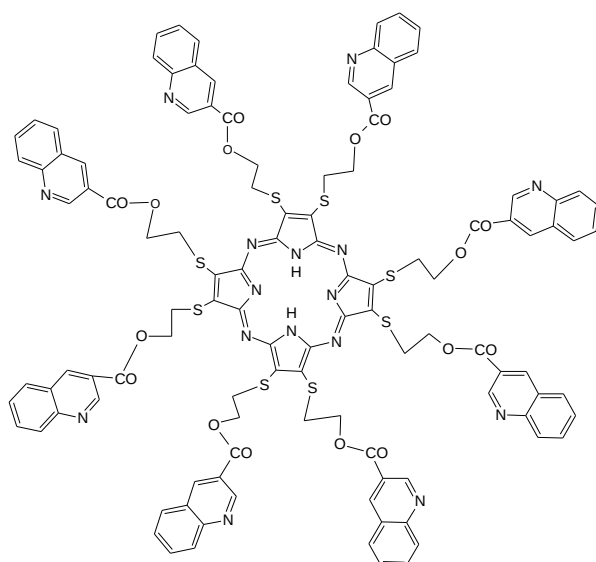
(4.4)

4.5 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum(II) Sentezi (MgKPz)

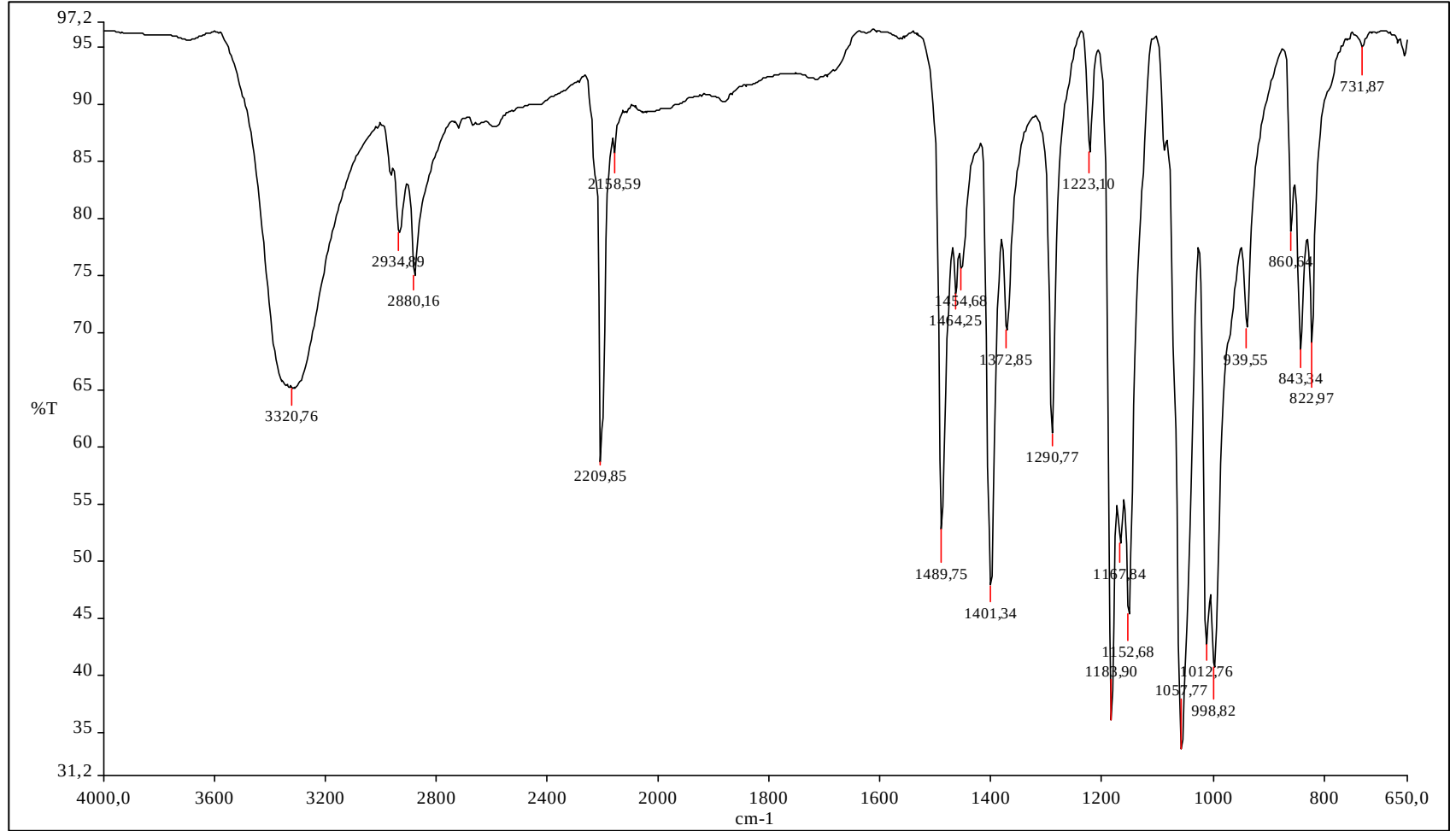
0,2056 g (0,217 mmol) [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato N²¹ N²² N²³ N²⁴] magnezyum(II) bileşiği, 0,907 g (4,4 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0,04127 g (0,217 mmol) p-toluensülfonik asit ve 0,7663 g (4,4 mmol) 3-quinolinkarboksilik asit 20 ml kuru piridin de oda şartlarında argon gazı altında karıştırılır. Reaksiyon 10 gün devam ettirilir. Karışım alınır ve süzülür. Kalıntı sıcak distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak DCCI ve reaksiyona girmemiş asit fazlasından uzaklaştırılır. Kloroform fazına alınan ürün %10 Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı distile su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Disikloheksil üreden ayırmak için çözelti cellite'den süzülür ve solvent evaporatörde uçurulur. Katı olarak ele geçen mavi-yeşil ürün vakumda kurutulur. Ürün kloroform, diklorometan ve DMF'de çözünürken, metanol, etanol ve toluende çözünmemektedir.

4.6 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] H²¹ H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴] Sentezi (H₂KPz)

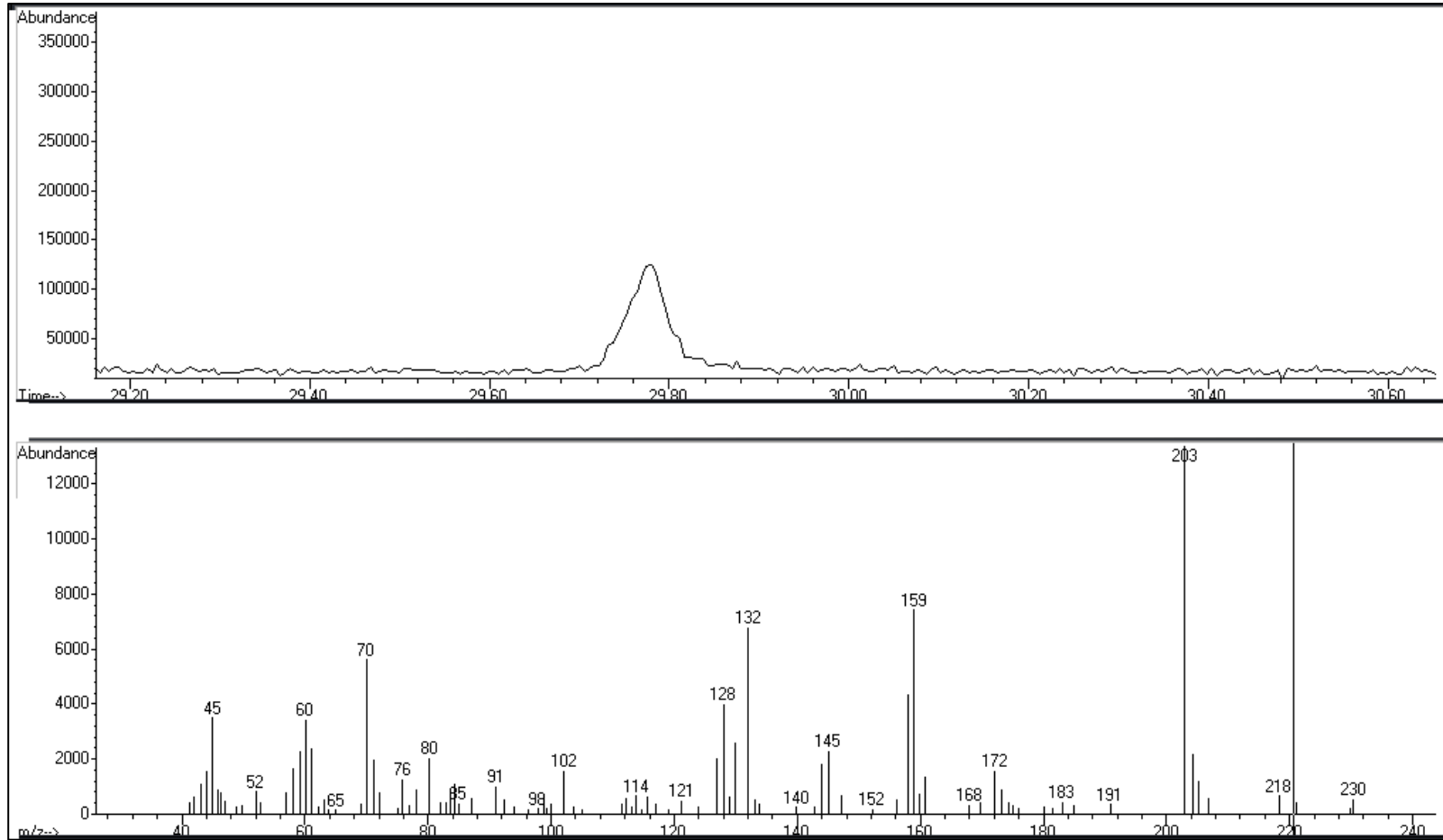
MgKPz, argon altında 5 ml CH₂Cl₂ içinde çözülerek yaklaşık 1 ml CF₃COOH içinde çözülerek karıştırılır. Oda sıcaklığında 24 saat bekletilir. Buzlu su üzerine damla damla ilave edilerek çöktürülür. Ortamın pH ının nötrallenmesi için üzerine % 25 lik NH₃ çözeltisi ilave edilir ve süzülür. Elde edilen ürün distile su ile yıkanır. Son olarak elde edilen mor renkli ürün etanol ve dietileter ile yıkanır ve kurutulmaya bırakılır. Kloroform ve diklorometan gibi çözücülerde çok iyi çözünmektedir. C₁₁₂H₈₀MgN₁₆O₁₆S₈ (M_A: 2186.75 g/mol)



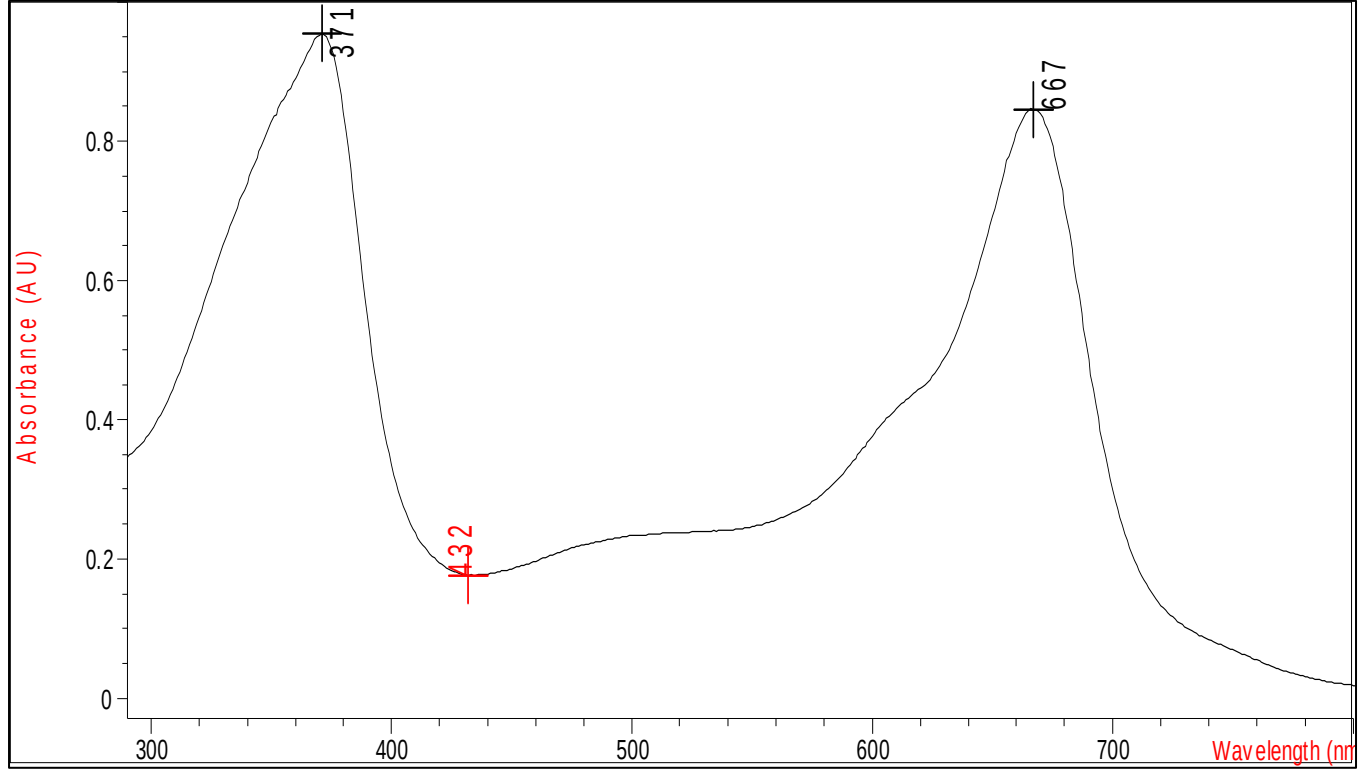
(4.5)



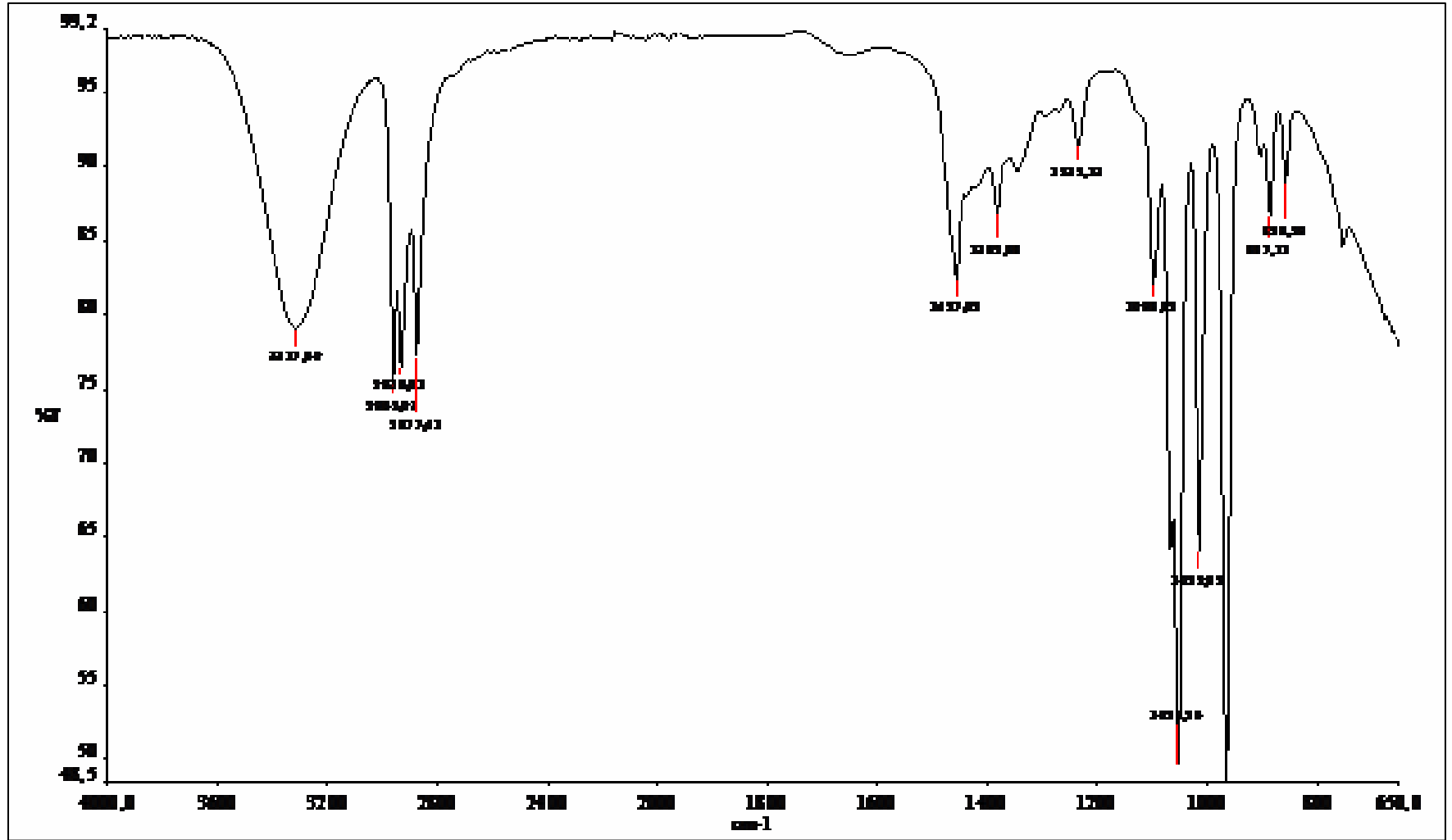
Şekil 4.1 Pz3 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (KBr tekniği ile)



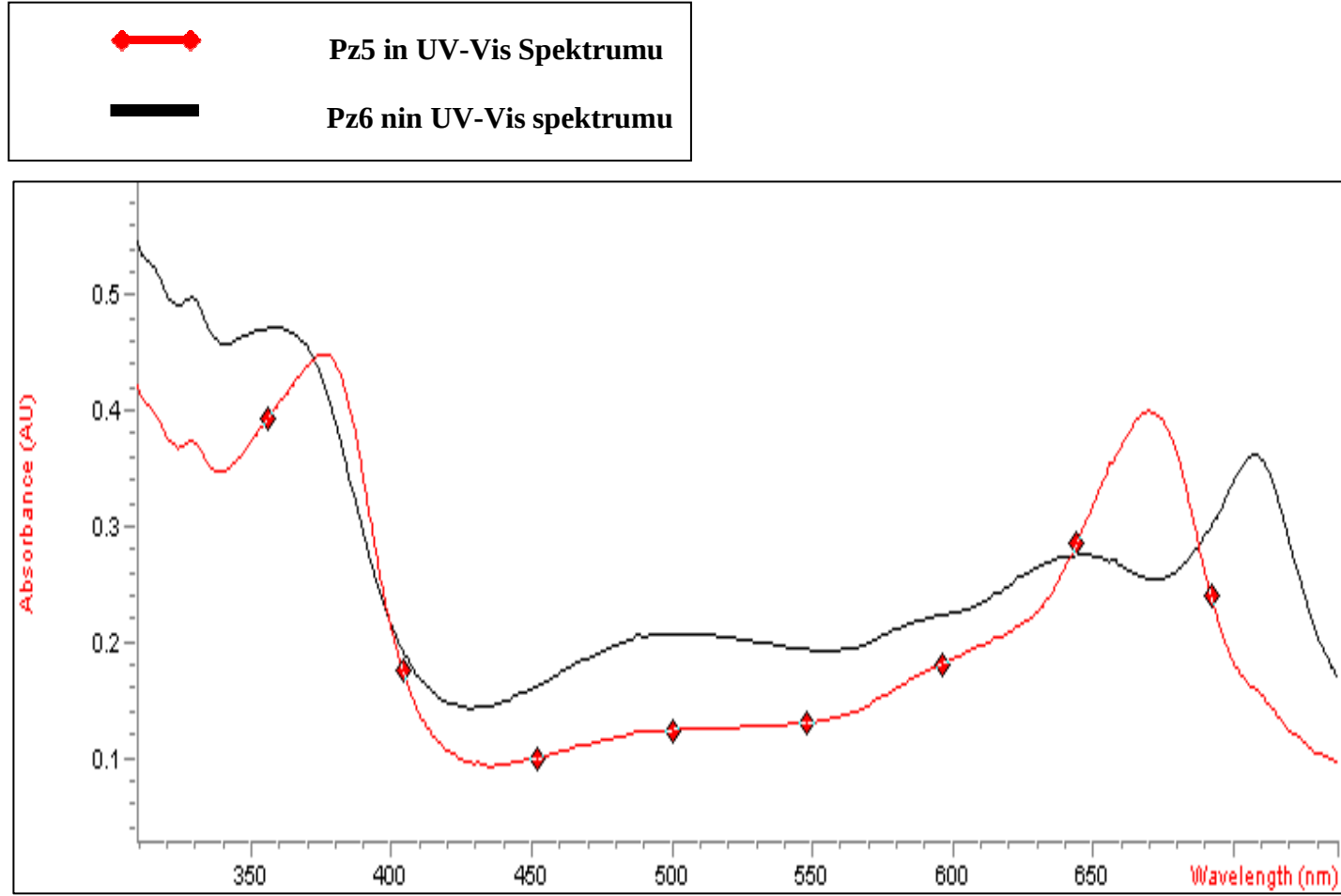
Şekil 4.2 Pz3 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu



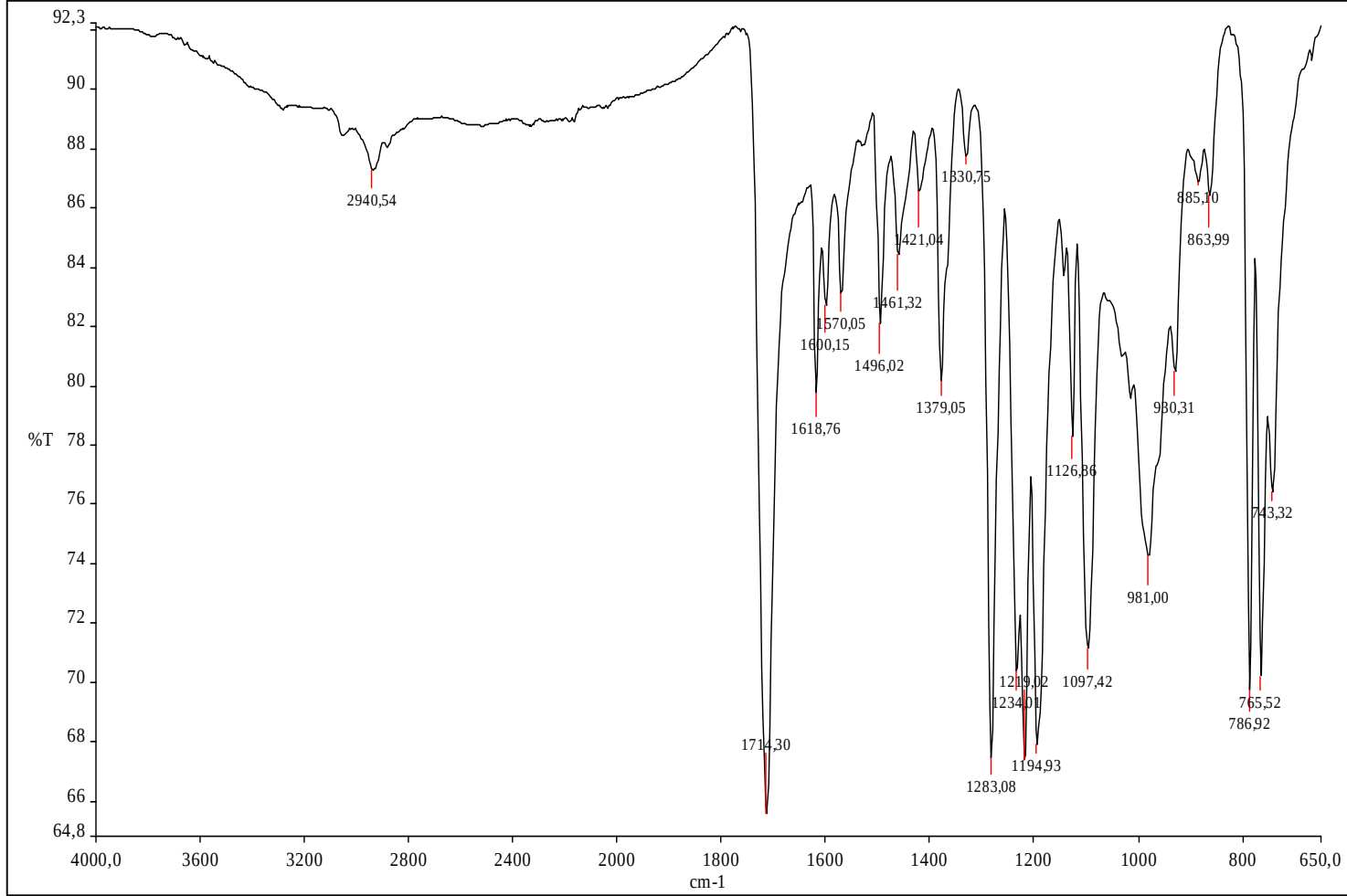
Şekil 4.3 Pz4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Metanol)



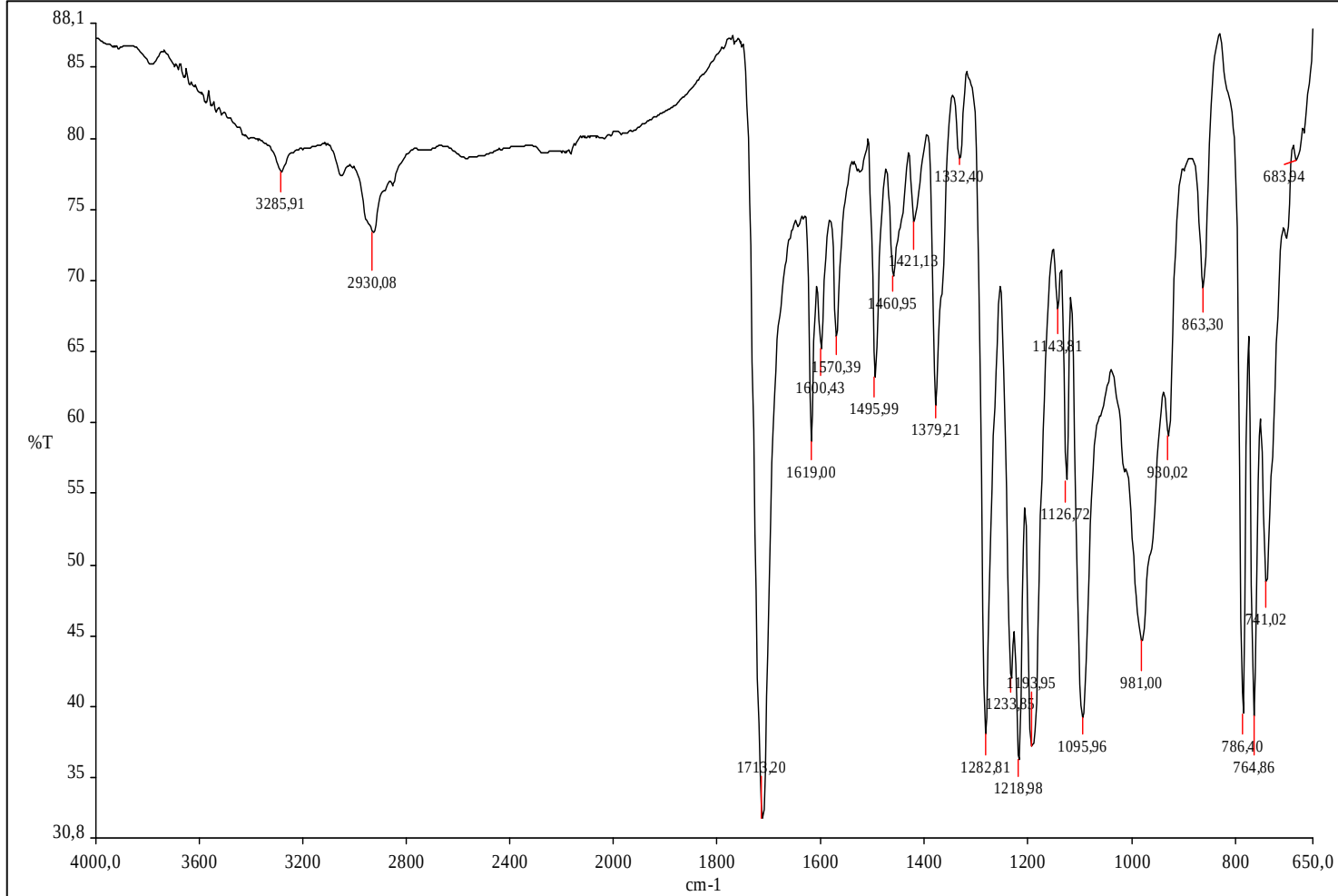
Şekil 4.4 Pz4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (KBr tekniği ile)



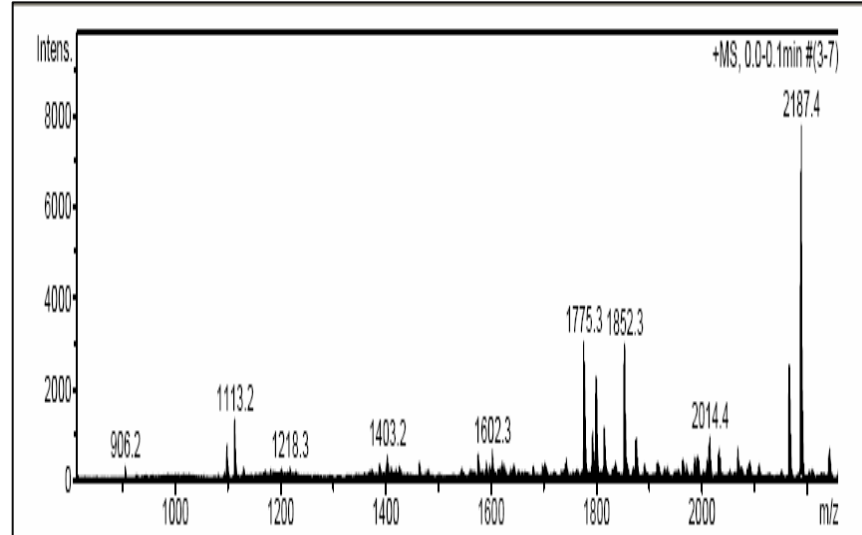
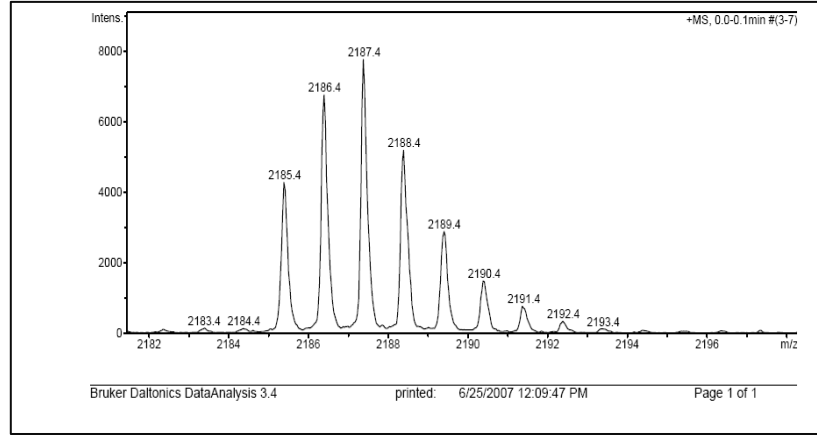
Şekil 4.5 Pz5 ve Pz6 Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu (Metanol)



Şekil 4.6 Pz5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (KBr tekniği ile)



Şekil 4.7 Pz6 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (KBr tekniği ile)

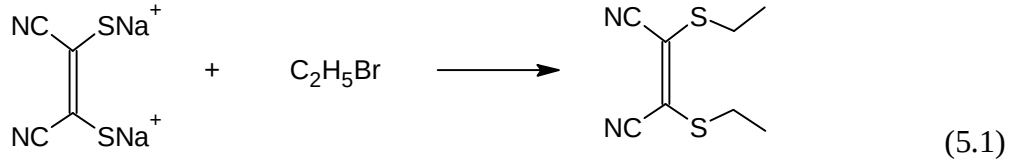


Şekil 4.8 Pz5 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

5. DENEYSEL BÖLÜM B

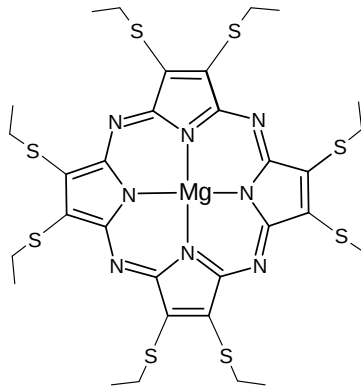
5.1 1,2-bis(etan tiyo) maleonitril tuzu(AsP3) sentezi (Lelj vd.,1992)

1,6 g ditiyomaleonitril disodyum tuzu metanolde çözülür. Buz banyosunda 0°C de soğutuldu. Üzerine 1,28 mL C₂H₅Br içeren metanol damlatılır. Buz banyosu kaldırılarak 24h 25 °C de karıştırılır. 24 h -20°C de bekletilir. Metanolün uzaklaştırılması ile oluşan koyu kahve renkli madde kloroformda çözülür. Distile su ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurulularak süzülür. CHCl₃ un uzaklaşması için tekrar beklemeye bırakılır. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim 1,6 g (% 47), C₈H₁₀N₂S₂ (M_A= 198.3 g/mol)



5.2 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etil tiyo) 5,10,15,20 porfirazinato magnezyum(II) sentezi (AsP4) (Ricciarci vd., 2000)

0.038 g Mg 120°C de n- propanol ile 12 h reflaks edilir. 1,2-bis(etan tiyo) maleonitril tuzu (AsP3) ilave edilerek 24 h daha reflaks edilir. Oluşan ürün sıcakken süzülür ve filtrede kalanlar önce sıcak metanol ardından aseton ile yıkanır. Vakum altında çözücüler uzaklaştırıldığında viskoz koyu mavi renkli ürün elde edilir. Ürün silikajel kolona uygulanarak kloroform ile saflaştırılması sağlanır. Kolondan alınan saf ürün aseton ile kristallendirilir. Verim 4.1 g (% 62) C₃₂H₄₀MgN₈S₈ (M_A: 817.54 g/mol)



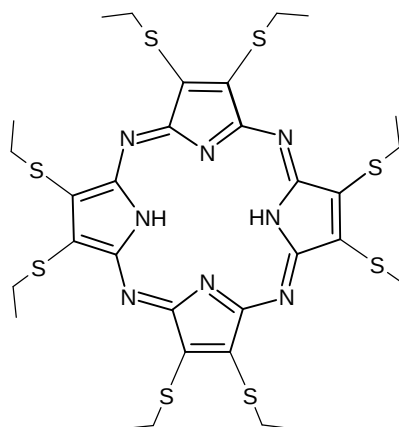
(5.2)

5.3 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20,21H,23H porfirazin sentezi (AsP5) (Ricciarci vd., 2000)

Magnezyum porfirazin trifloroasetik asitte çözüldü. Buz üzerine dökülerek amonyak ile nötralizasyonu gerçekleştirilir. Sarımsı-yeşilimsi kısım süzülür ve kalıntı kloroformda çözülür. Kloroformun uzaklaştırılması ile elde edilen ürün metanolle yıkanır. $C_{32}H_{42}N_8S_8$ (M_A : 795.25 g/mol)

Çizelge 5.1 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20,21H,23H porfirazine ait elementel analiz sonuçları

AsP5	C	H	N	S
% Teorik	48.33	5.32	14.09	32.26
% Deneysel	47.82	5.24	13.78	31.55



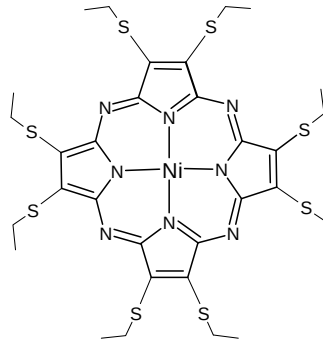
(5.3)

5.4 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP6)

0.083 g (0.085 mmol) AsP5 kloroformda çözülür ve 0.212g (0.85 mmol) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ın etanoldeki çözeltisi ilave edilir ve 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Tepkimeye girmeyen tuzdan kurtulmak için süzülür. Süzüntü evaporatörde tamamen uçurulur ve P_2O_5 üzerinden kurutulur. Verim 0.053 g (%73) $C_{32}H_{40}NiN_8S_8$ M: 851.93g/mol

Çizelge 5.2 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

AsP6	C	H	N	S
% Teorik	45.11	4.73	13.15	30.11
% Deneysel	44.59	4.87	12.69	28.87

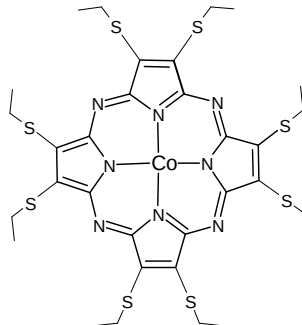


(5.4)

5.5 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazin sentezi (AsP7) (Ricciarci vd., 2000)

0.0795 g (0.1mmol) AsP5 1,4-dioksan-etanol (1:4) karışımında çözülür. 0.014 g (0.1 mmol) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 0.03 g (0.14 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ün bulunduğu 1,4-dioksan-etanol (1:4) karışımı ilave edilir. Tepkime 100 °C de 2 saat reflaks edilir. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra silikajel kolonda gradient teknik kullanılarak saflaştırılır. Bunun için ilk önce CH_2Cl_2 -n-hekzan (2:3) karışımı ile reaksiyona girmeyen metalsiz porfirazin uzaklaştırıldıktan sonra CH_2Cl_2 -n-hekzan (1:1) karışımı ile kobalt kompleksi kolondan alınır. Elde edilen ürün n-pentan- CH_2Cl_2 ile kristallendirilir. Verim 0.036 g (%42) $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{CoN}_8\text{S}_8$

(M_A : 852.17 g / mol)



(5.5)

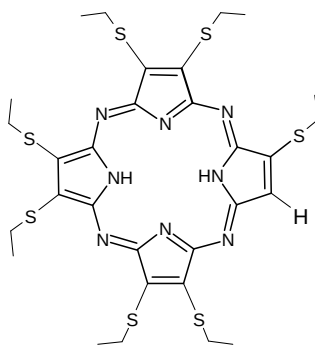
5.6 2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP8) (Ricciarci vd., 2000)

0.3 g AsP5 ve 0.12 g CrCl_2 , (5:1) 1,2,4- triklorobenzen (TCB) – n-butanol (18cm^3) ile azot altında reflaks edilir. Koyu mavi renkli ürün önce kırmızı 2 saat sonunda koyu yeşil renge dönüşür. 7 saat reflaks edildikten sonra solvent vakum altında uzaklaştırılır ve kolon kromatografisi ile gradient teknikle saflaştırılır.

Tepkimeye girmeyen AsP5 e ait mavi bant gelene kadar (1:1) CH_2Cl_2 -n-hekzan karışımı, yeşil bant için (7:3) CH_2Cl_2 -n-hekzan karışımı uygulanır. Çözücü uzaklaştırılır ve ürün (9:1) CH_3OH - CH_2Cl_2 ile kristallendirilir. Verim 0,15 g (%23) $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{S}_7$ (M_A : 735.13 g/mol)

Çizelge 5.3 2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazine ait elementel analiz sonuçları

AsP8	C	H	N	S
% Teorik	49.01	5.21	15.24	30,53
% Deneysel	47,82	5.04	14.78	29.35



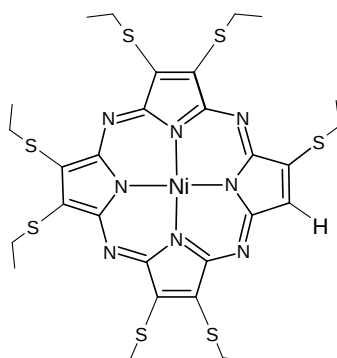
(5.6)

5.7 2H,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP9)

0.0586 g (0.0795 mmol) AsP8 kloroformda çözülür ve 0.198g (0.798 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in etanoldeki çözeltisi ilave edilir ve 12 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Tepkimeye girmeyen tuzdan kurtulmak için süzülür. Süzüntü evaporatörde tamamen uçurulur ve P_2O_5 üzerinden kurutulur. Verim 0.033 g (%53) $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{NiS}_7$ (M_A :791.81 g/mol)

Çizelge 5.4 2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20- porfirazinatonikel ait elementel analiz sonuçları

AsP9	C	H	N	S
% Teorik	45.51	4.58	14.15	28.35
% Deneysel	43.91	4.04	13.65	26.19



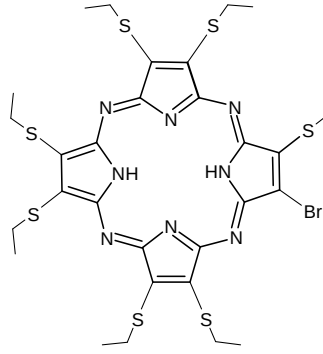
(5.7)

5.8 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP10) (Belviso vd.,2004)

0,1 g AsP8 (0,075 mmol) oda temperaturünde CHCl_3 de çözülür. 0,02 g kuru N-bromosüksinimide (0,11mmol) önce CHCl_3 de çözülür sonra ilave edilir. Tepkime 15 dakika sonra durdurulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Oluşan ürüne kolon uygulanır. 1:1 CH_2Cl_2 -n Hekzan (ürün ilk bant). Yine solvent vakumda uzaklaştırılır ve $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (9:1) çözücü karışımı uygulanarak kristallendirilir. Verim 0.028 g (%70) $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{BrN}_8\text{S}_7$ (M_A : 814.03 g/mol)

Çizelge 5.5 2Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazine ait elementel analiz sonuçları

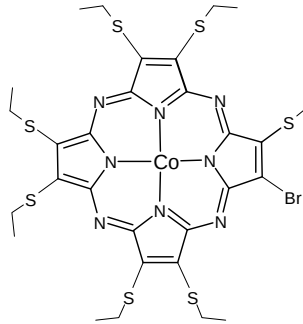
AsP10	C	H	N	S
% Teorik	44.22	4.58	13.76	27.57
% Deneysel	42.91	4.17	11.85	26.24



(5.8)

5.9 2Bromo,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatokobalt(II) sentezi (AsP11) (Belviso vd., 2000)

0.0814 g (0.1mmol) AsP10 1,4-dioksan-etanol (1:4) karışımında çözülür. 0.014 g (0.1 mmol) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 0.03 g (0.14 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ün bulunduğu 1,4-dioksan-etanol (1:4) karışımı ilave edilir. Tepkime 100 °C de 2 saat reflaks edilir. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra silikajel kolonda gradient teknik kullanılarak saflaştırılır. Bunun için ilk önce CH_2Cl_2 -n-hekzan (2:3) karışımı ile tepkimeye girmeyen metalsiz porfirazin uzaklaştırıldıktan sonra CH_2Cl_2 -n-hekzan (1:1) karışımı ile kobalt kompleksi kolondan alınır. Elde edilen ürün n-pentan- CH_2Cl_2 ile kristallendirilir. Verim 0.036 g (%41) $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{BrN}_8\text{S}_7$ (M_A : 870.94 g/mol)

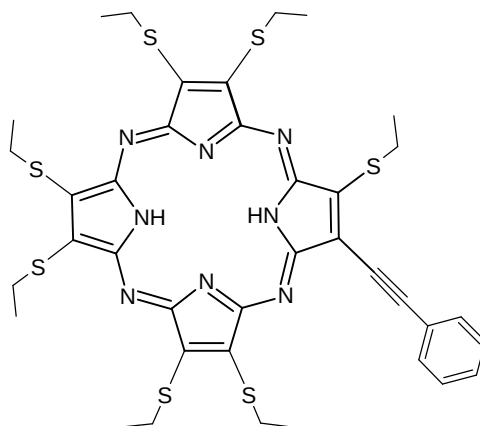


(5.9)

5.10 2-Fenilasetilen-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H-porfirazin sentezi (AsP12)

0,0025 g AsP10 trietilaminde çözülür. 0,2262 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ve 0,0875 g CuI ilave edilir. Fenilasetilen ilavesi ile 50 °C de azot atmosferinde 48h reflaks edilir. Mavi-yeşil renk alan reaksiyon karışımının çözücüsü vakum altında uçurulur. n-hekzan: kloroformla gradient çalışılarak silikajel kolonda saflaştırılır. Verim 0.0048 g (%46) $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{S}_7$

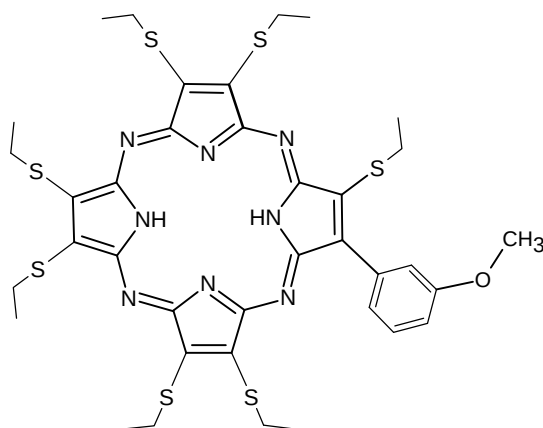
(M_A : 835.24 g/mol)



(5.10)

5.11 3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin sentezi (AsP13)

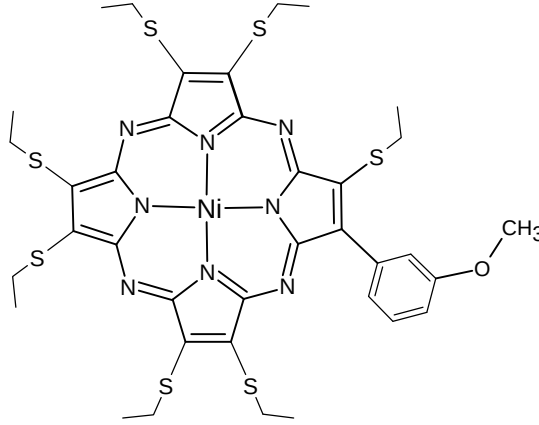
0,056 g (0,07 mmol) AsP10 bileşiği DMF-toluen (2:3) karışımında çözülür. 0,077 g (0,56 mmol) K_2CO_3 , 0,105 g (0,091 mmol) tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) ve 0,04255 g (0,28 mmol) 3-metoksi boronik asit ilave edilerek $95^\circ C$ de 18 h reflaks edilir. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik faz sodyum sülfatla kurutularak filtre edilir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra CH_2Cl_2 – n-hekzan karışımıyla silikajel kolonda saflaştırılır. $C_{37}H_{44}N_8OS_7$ (M_A : 841.26 g/mol)



(5.10)

5.12 3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) sentezi (AsP14)

0,058 g (0,07 mmol) 2Bromo,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) bileşiği DMF-toluen (2:3) karışımında çözülür. 0,077 g (0,56 mmol) K_2CO_3 , 0,105 g (0,091 mmol) tetrakis/trifenilfosfin)paladyum(0) ve 0,04255 g (0,28 mmol) 3-metoksi boronik asit ilave edilerek $95^\circ C$ de 4 h reflaks edilir. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik faz sodyum sülfatla kurutularak filtre edilir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra CH_2Cl_2 – n-hekzan karışımıyla silikajel kolonda saflaştırılır. $C_{37}H_{42}N_8NiOS_7$ (M_A : 897.94 g/mol)



(5.10)

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın ilk kısmında, periferal konumlarda sekiz adet kinolin-3-karboksilik asit grubu taşıyan yeni bir porfirazin sentezlenmiştir.

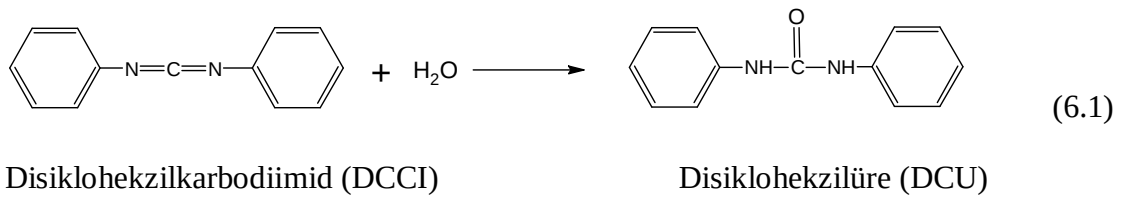
Porfirazinlerin periferal konumlarında elektron verici hacimli S-donör gruplarının yer alması, molekülün değişik fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesini sağlar. Ayrıca tiyolat üzerine farklı gruplar bağlanarak süstitüe porfirazinler elde edilebilir.

Süstitüe 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; Riccardi vd., 1996).

Başlangıç maddesi olan ditiyomaleonitril disodyum tuzu kuru NaCN'ün karbondisülfürle DMF içerisindeki tepkimesinden elde edilmiştir. Disodyum tuzunun 2-bromoetanol ile mutlak alkol etanol içerisinde oda sıcaklığında 3 gün süren tepkimesi sonucunda 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. (Pz3) bileşiğinin FT-IR spektrumunu incelendiğinde (Şekil 4.1), O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3321 cm^{-1} de, CH_2 grubuna ait gerilme titreşimi 2935 cm^{-1} de, CH_3 grubuna ait gerilme titreşimi 2880 cm^{-1} de, 2209 cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, $\text{C}=\text{C}$ bağ oluşumu ise 1634 cm^{-1} görülmektedir. (Pz3) bileşiğinin GC-MS kütle spektrumunda 230 g/mol olan moleküler pikide görülmüştür (Şekil 4.2). Sentezlenen ligand (Pz3) literatürde (Akkuş, 2001; Sağlam, 2001) belirtildiği gibi magnezyum propanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında tepkimeye sokulmuştur ve koyu mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (Pz4) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ürünün metanol içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{2u}\rightarrow e_g$) ait 371 nm de B-bandı ve yine $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{1u}\rightarrow e_g$) ait 667 nm 'deki Q-band pikleri görülmüştür. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 371 ve 667 nm 'de sırasıyla 4.31 ve $4.26\text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.3). FT-IR spektrumundaki 2936 ve 2877 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşim piki, 1054 cm^{-1} de C-O piki ve 3317 cm^{-1} de OH gerilme titreşim ortaya çıkmıştır.

Amaçlanan yapıyı sentezlemek için porfirazin çekirdeğinin periferal konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının kinolin-3-karboksilik asit ile esterleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil gruplarının tamamen esterleştirilebilmesi için, su çekici bir bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI)

kullanılmıştır (Eichhorn, 1996). Aksi taktirde esterleşme tepkimesi hidroksil gruplarının tamamında gerçekleşmez ve istenilen ürün elde edilmemiş olur. Bu esterleşme tepkimesi kuru piridin içersinde oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (P4) ve kinolin-3-karboksilik asit arasında, argon gazı altında disikloheksilkarbodiimid (DCCI) ve paratoluensülfonik asit katalizörlüğünde oda sıcaklığında 10 gün süren tepkime sonucunda gerçekleştirilmiştir. DCCI, ortamdan su çekmek suretiyle esterleşmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Eichhorn, 1996). Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)'nin ortamdan su çekmesiyle ortamda safsızlık olarak disikloheksilüre (DCU)'yi oluşturur.



Bu oluşan safsızlıktan kurtulmak için elde edilen ürün etanol ile birkaç kez yıkanır ve celite'den süzülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilmiştir. Esterleşme sonucu elde edilen oktakis(3-kinolinkarboksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (P5) bileşiğinin FT-IR spektrumunda yaklaşık 3000 cm^{-1} aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2940 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1714 cm^{-1} ve 1283 cm^{-1} deki $-\text{COO}$ ester pikleri ve elde edilen ürünün kloroformda ve diklormetanda çözünüyor olması esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. (Pz5) bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 375 nm ve 670 nm de tespit edilmiştir.

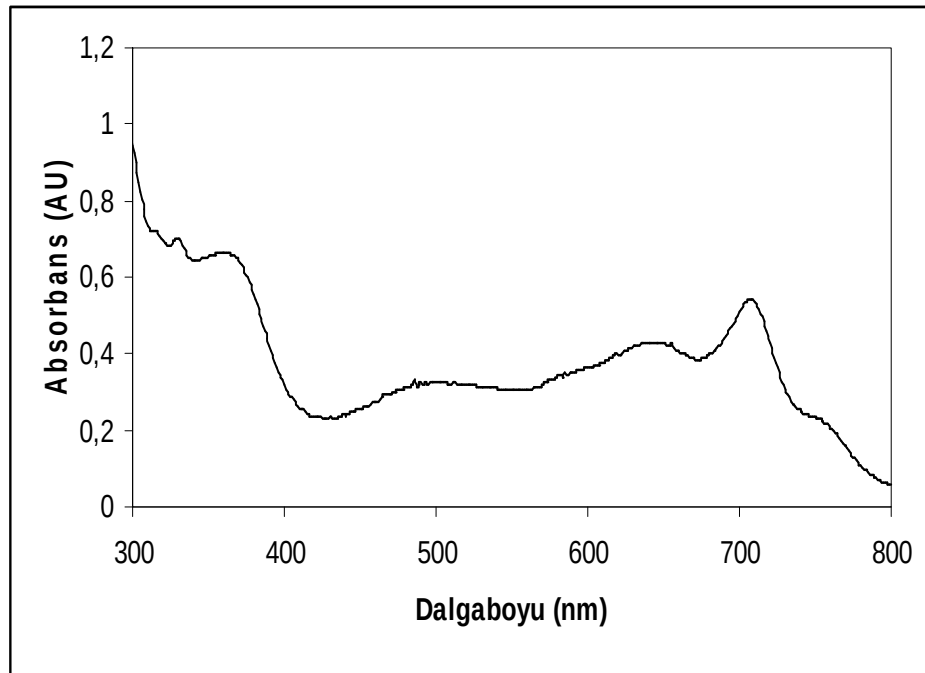
Oktakis(3-kinolinkarboksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (Pz5) bileşiğine ait kütle spektrumunda 2187' de [M] mol piki görülmektedir.

Oktakis(3-kinolinkarboksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (Pz5) bileşiğinin metalsiz türevlere dönüştürülmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetikasit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. (Pz5) bileşiği argon altında 5 ml CH_2Cl_2 içinde çözülerek yaklaşık 1 ml CF_3COOH ilavesiyle karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Deesterifikasyonu engellemek için bu reaksiyon düşük sıcaklıkta yapılmıştır. Ortamın pH'ının nötralleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir.

Elde edilen metalsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme

titreşimleri 3286 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Yaklaşık 3000 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2930 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1283 cm^{-1} deki –COO ester pikleri elde edilmiştir.

Metalsiz porfirazine ait karakteristik B bandı 361 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 (Pz6) kloroform içersinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 647 ve 708 nm de tespit edilmiştir. Periferel konumlarda bulunan heteroatom sülfürdeki bağ oluşumuna katılmayan elektronların $n\rightarrow\pi^*$ geçişine karşılık gelen 502 nm 'de bir absorpsiyon söz konusudur.



Şekil 6.1 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2`-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] $H^{21} H^{23}$ porfirazin $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]'e ait UV-Vis Spektrumu (Pz6)

Molar absorptivite katsayılarının logaritması, $2.01 \times 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda 361 , 647 ve 708 nm 'de sırasıyla 4.52 , 4.33 ve $4.43\text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise farklı bir yöntem uygulanarak asimetrik etil sülfanil porfirazin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tam substitue porfirazinin (AsP5) (2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H porfirazin) bir etil sülfanil ucunun yerine hidrojen atomunun geçmesiyle asimetrik porfirazin (AsP8) (2,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H- porfirazin) elde edilmiştir. Bu ürün NBS ile bromlanarak mono bromo porfirazin elde edilmiştir. Bromlanan ürüne palladyum katalizörlüğünde Sonogashira reaksiyonu ile fenil asetilen bağlanmıştır.

Başlangıç maddelerimizden ditiyomaleonitril disodyum tuzu 0 °C de C_2H_5Br ile gerçekleştirilen tepkimesi ile 1,2-bis(etan tiyo) maleonitril tuzu(AsP3) elde edilmiştir. (AsP3) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, CH_2 grubuna ait gerilme titreşimi 2969 cm^{-1} de, CH_3 grubuna ait gerilme titreşimi 2872 cm^{-1} de, 2209 cm^{-1} de keskin $C\equiv N$ piki, $C=C$ bağ oluşumu ise 1636 cm^{-1} de görülmektedir. (AsP3) bileşiğinin GC-MS kütle spektrumunda 198 g/mol olan moleküler pikide görülmüştür. Oluşan ürünün magnezyum propanolat içersinde 24 saat geri soğutucu altında gerçekleştirilen tepkimesi ile 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etil tiyo) 5,10,15,20 porfirazinato magnezyum(II) sentezi (AsP4) gerçekleştirilmiştir.

AsP4 bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 376 nm ve 672 nm 'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, $1.82 \times 10^{-5}\text{ M}$ konsantrasyonda sırasıyla 4.73 ve $4.72\text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur.

(AsP4) ün FTIR spektrumuna baktığımızda siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini AsP3 ligandında yaklaşık 2210 cm^{-1} de görülen $C\equiv N$ grubuna ait keskin pikin kaybolmasından anlamaktayız.

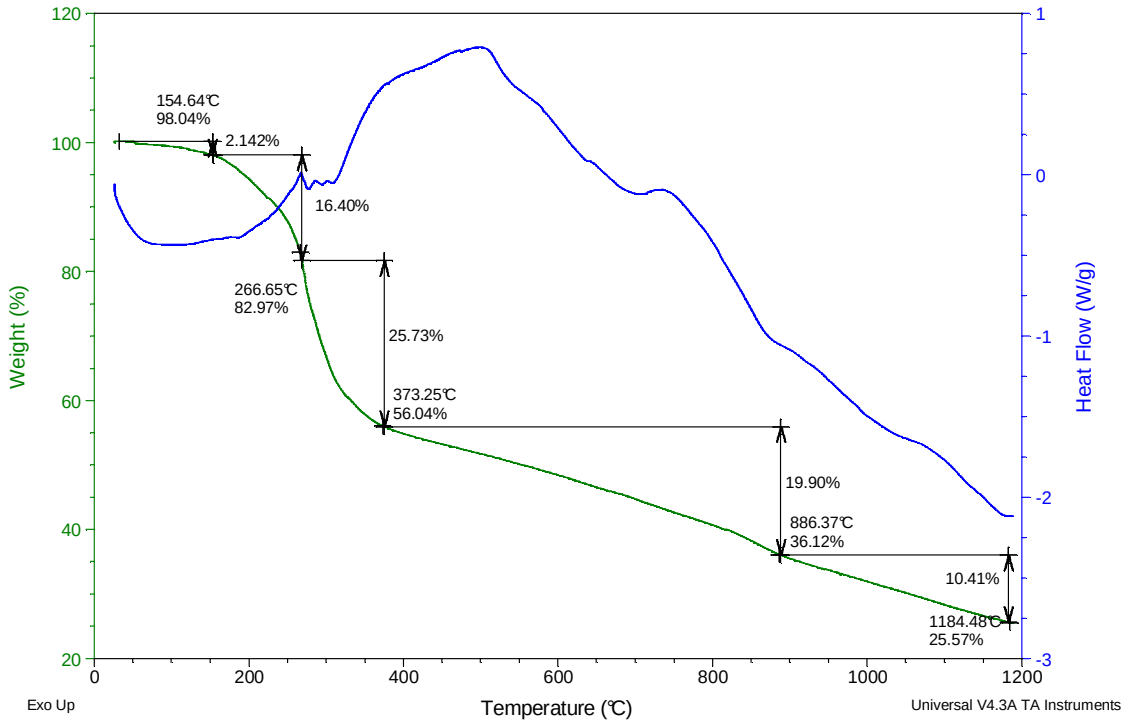
AsP4 bileşiğinin DSC-TGA analizi:

AsP4 'ün termik analizi $50-1200\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirildi. AsP4'de Şekil 6.3 de görüldüğü gibi 4 kademedede gerçekleşen endotermik ve ekzotermik entalpi değişimine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. AsP4 $154\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar stabildir. DSC eğrisinde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de görülen $\%2.14$ 'lük (hesaplanan: $\%2.20$) endotermik entalpi değişimi yapıdan ayrılan neme aittir.

Sample: MgPz04.05
Size: 8.2060 mg
Method: RT to 1200 C

DSC-TGA

File: C:\TA\Data\SDT\Fikriye Elmalı\MgPz04.051
Operator: Fikriye
Run Date: 04-May-2009 12:33
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

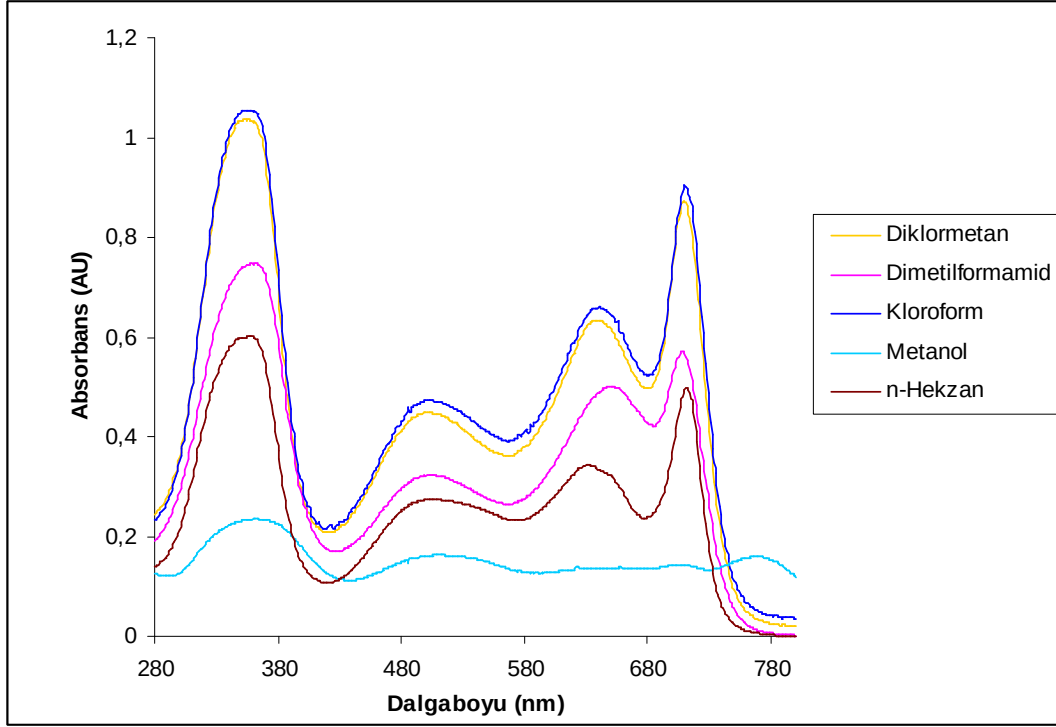


Şekil 6.2 AsP4 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri

AsP4'ün termik bozunma aşamaları;

1. 154 - 266 °C arasında % 16.40'lık kütle kaybına karşı gelen endotermik parçalanma gözlemlenmektedir.
 2. 266 - 373 °C arasında %25.73'lük kütle kaybına karşı gelen endotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.
- Bu iki kademedeki toplam %42.13'lük kütle kaybı AsP4'deki $C_8H_{16}S_8$ grubunun ağırlık azalmasına denk gelmektedir (hesaplanan %45).
3. 373 - 886 °C arasında % 19.90'lık kütle kaybına karşı gelen ekzotermik parçalanma gözlemlenmektedir.
 4. 886- 1200 °C arasında % 10.41'lik kütle kaybına karşı gelen ekzotermik parçalanma gözlemlenmektedir.
 5. 1200 °C'de kalan madde miktarı %25.57'lik kısım karbon siyahından ve Mg'dan oluşmaktadır.

AsP5 bileşiği için diklormetan, dietilformamid, kloroform, metanol ve n-hekzan gibi farklı organik çözücülerdeki elektronik spektrumları incelenmiştir.



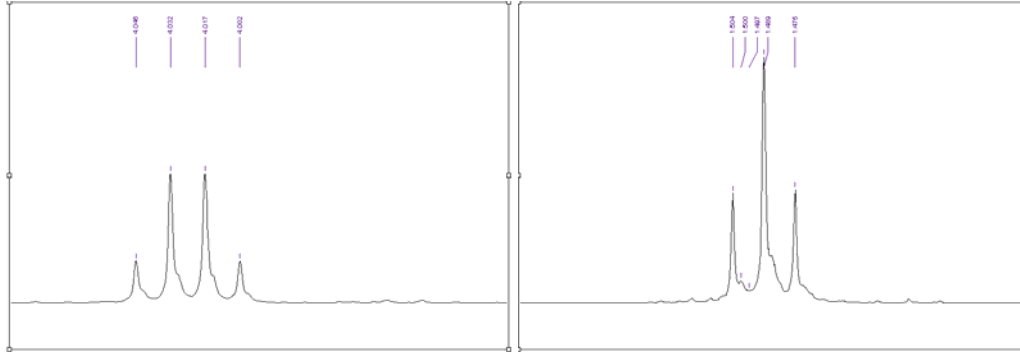
Şekil 6.3 AsP4 bileşiğinin farklı çözücülerdeki spektrumları

Bileşiğin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektral verileri Tablo 6.1 de gösterilmektedir.

Tablo (6.1) AsP4 bileşiğinin farklı organik çözücülerdeki UV-Vis spektral verileri

Çözücü	B bandı		Q bandı				Konsantrasyon
	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon_{\text{max}}$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon_{\text{max}}$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon_{\text{max}}$	
Diklormetan	359	4,67	638	4,46	709	4,60	2.21×10^{-5}
Dimetilformamid	359	4,51	650	4,33	708	4,39	2.33×10^{-5}
Kloroform	359	4,71	641	4,51	710	4,64	2.06×10^{-5}
Metanol	361	4,06	642	3,80	707	3,85	2.04×10^{-5}
n-Hekzan	359	4,43	642	4,17	712	4,34	2.25×10^{-5}

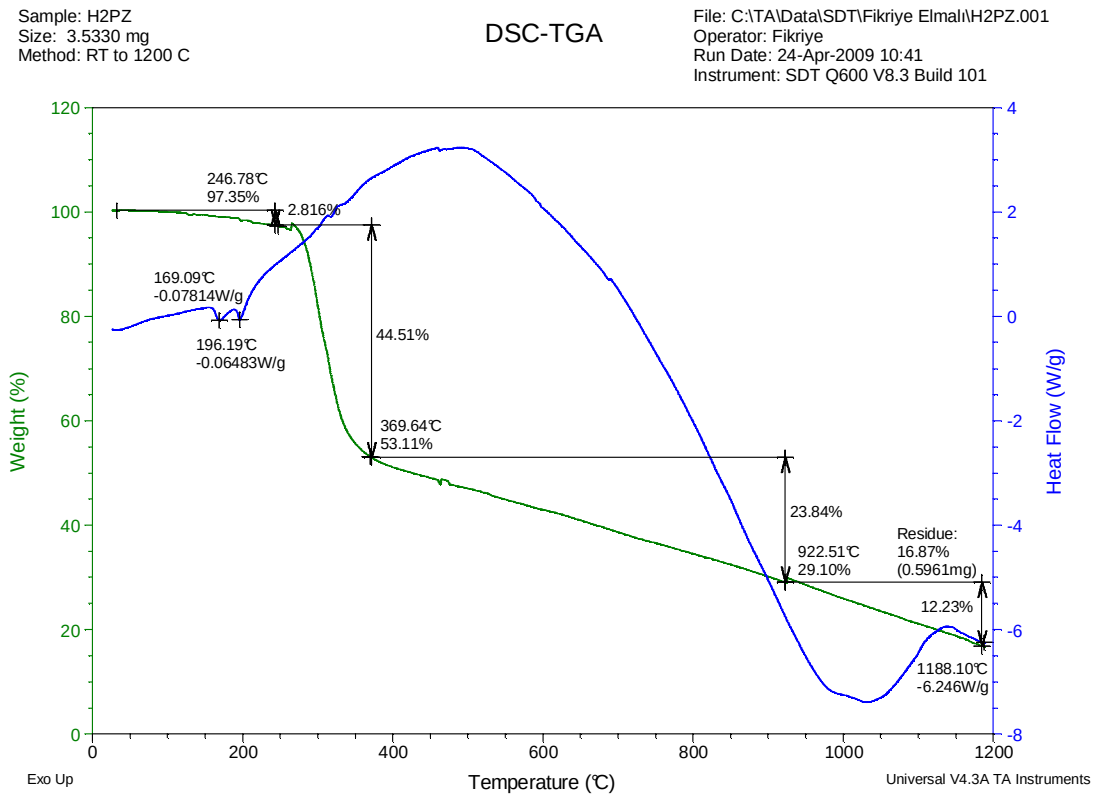
AsP5 bileşiğinin CDCl_3 da alınan ^1H NMR spektrumunda SCH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4,0 ppm de quartet (Şekil 6.4)olarak, CH_2 gruplarına ait kayma değeri 1,5 ppm de triplet (Şekil 6.4) ve -1,38 ppm de singlet olarak N-H piki tespit edilmiştir.



Şekil 6.4 AsPz bileşiğine ait ^1H NMR spektrum kesitleri

Metalsiz porfirazine (AsP5) ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme titreşimleri 3281 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2957 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1572 ve 1518 cm^{-1} de C-N-C titreşimleri, 1384 ve 1365 cm^{-1} de -C- bağlı metil gruplar ait eğilme titreşimleri, 1441 cm^{-1} de - CH_2 - ait eğilme titreşimleri elde edilmiştir.

AsP5 bileşiğinin DSC-TGS analizi:



Şekil 6.5 AsP5 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri

AsP5'in termik analizi 50-1200 °C arasında gerçekleştirildi. AsP5 şekil 6.5 de görüldüğü gibi 4 kademedeki gerçekleşen endotermik ve ekzotermik entalpi değişimine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. AsP5 100 °C'ye kadar stabildir. DSC eğrisinde 169 °C'de görülen endotermik entalpi değişimi maddenin erime noktasını göstermektedir.

AsP5'nin termik bozunma aşamaları;

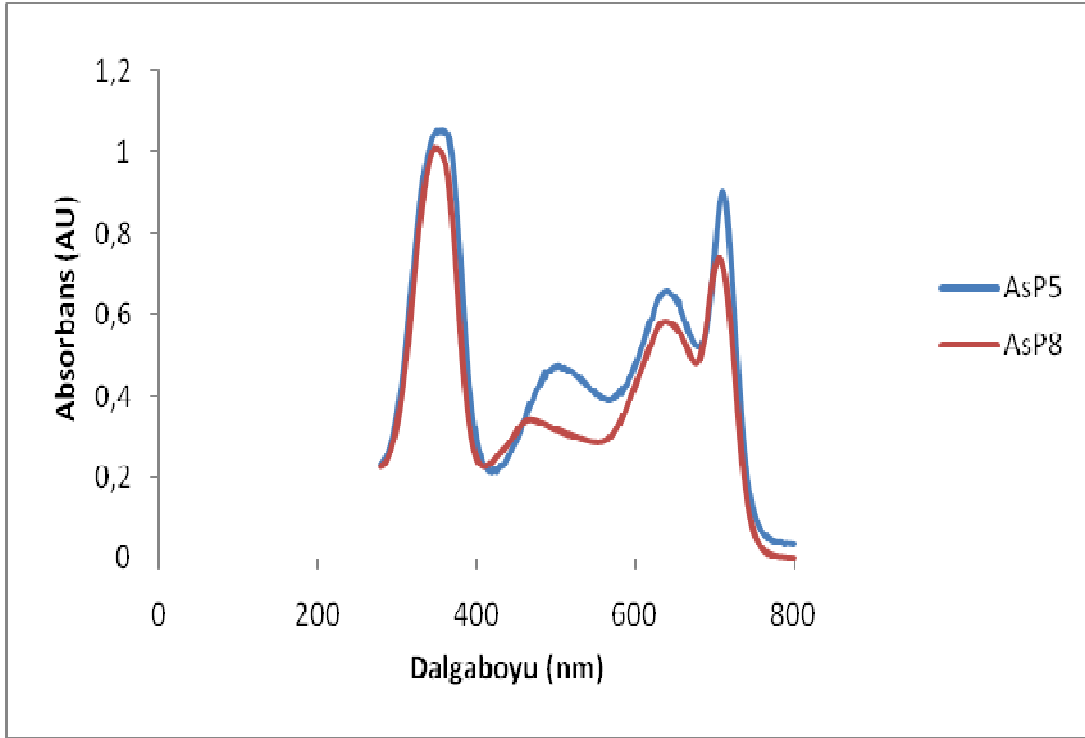
1. 100 - 246 °C arasında % 2.81'lik kütle kaybına karşı gelen endotermik bir ağırlık azalması gözlemlenmektedir.
2. 246 - 369 °C arasında % 44.51'lik kütle kaybına karşı gelen tek basamakta gerçekleşen ekzotermik bir ağırlık azalması gözlemlenmektedir. Bu % 44.51'lik kütle kaybı AsP5'deki $C_8H_{16}S_8$ grubunun ağırlık azalmasına denk gelmektedir. (hesaplanan: %45).
3. 369 - 922 °C arasında % 23.84'lük kütle kaybına karşı gelen ekzotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.
4. 922 - 1200 °C'de arasında %12.23'lük kütle kaybına karşı gelen endotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.
5. 1200 °C'de kalan madde miktarı %16.87'lük kısım karbon siyahından oluşmaktadır.

AsP6 bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 336 nm ve 667 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması sırasıyla 4.58, ve 4.56 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur.

AsP7 bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 334 nm ve 645 nm'de tespit edilmiştir.

AsP5 bileşiğinin etil tiyo uçlarından birinin kuvvetli indirgen özelliği olan $CrCl_2$ ile indirgenmesi ile (AsP8) (2,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil)-5,10,15,20-21H,23H-porfirazin) elde edilmiştir. Bileşiğin kloroform içersinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda B bandı 348 nm de Q bandı ise 638 ve 706 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 2.03×10^{-5} M konsantrasyonda sırasıyla 4.73, 4.46 ve 4.56 $dm^3/mol.cm$ olarak bulunmuştur.

AsP5 bileşiğinin kütle spektrumunda 735,16' de [M] mol piki gözlenmiştir.



Şekil 6.6 AsP5 ile AsP8 bileşiklerinin UV spektrumları

Asimetrik porfirazinlerin optik spektrumları da simetrik porfirazinler gibi 354 nm de Soret bandı, 712 nm de Q bandı ve 472 nm de periferik konumlarda bulunan heteroatom sülfürdeki bağ oluşumuna katılmayan elektronların $n_{\text{sülfür}} \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon söz konusudur. Ancak asimetrik porfirazinlerde $n_{\text{sülfür}} \rightarrow \pi^*$ geçişinde genellikle maviye kayma gözlemlenir. Şekil 6.4 de AsP5 den AsP8 e geçişteki yaklaşık 35 nm maviye kayma görülmektedir.

AsP8 ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme titreşimleri 3278 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2921 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimleri , 1444 cm^{-1} de $-\text{CH}_2-$ ait eğilme titreşimleri elde edilmiştir.

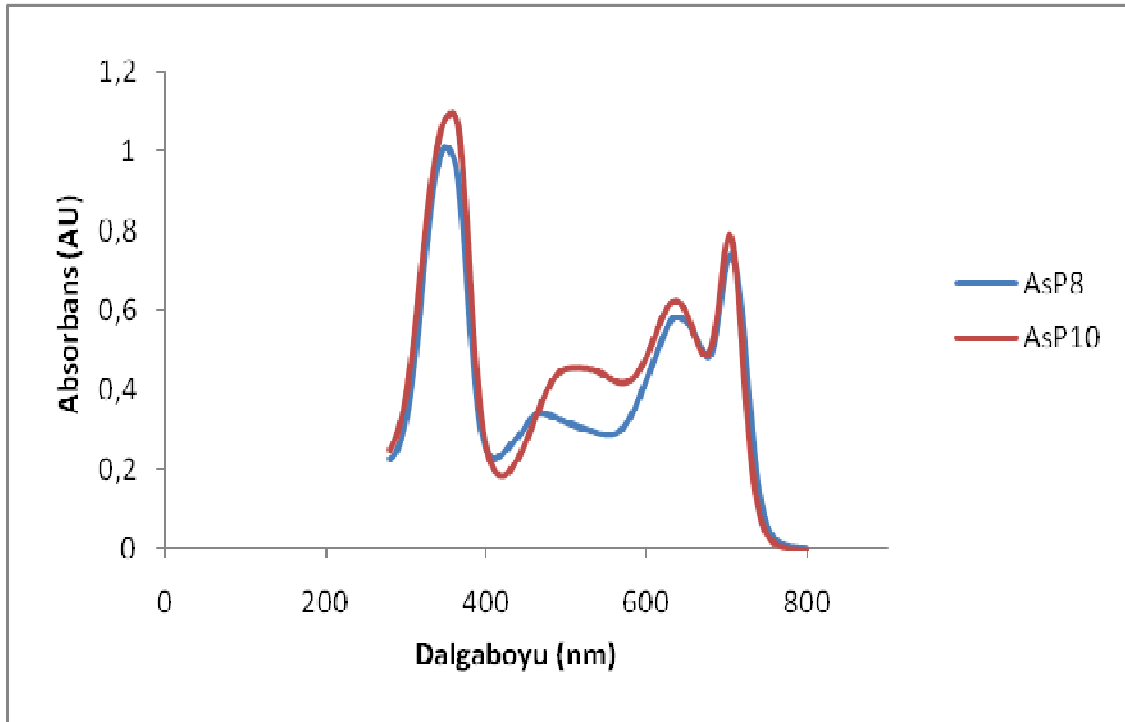
AsP8 in ^1H NMR spektrumunda, H protonuna ait kimyasal kayma değeri 8.5 de singlet olarak görülmektedir. S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.2 ila 3.5 ppm aralığında görülürken $-\text{CH}_3$ gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise 1.49 ppm civarında, N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise -1.29 ppm de tespit edilmiştir.

AsP9 bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 334 nm ,462 ve 666 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması sırasıyla 4.28, ve $4.19 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur.

(AsP8) 2H-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin ile N-bromosüksinimid kloroformlu ortamda, oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkime ile AsP8 nin pirol halkasındaki β -hidrojenin brom atomu ile kolayca yer değiştirmekte ve 2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin (AsP10) elde edilmektedir.

Ürünün kloroform içersinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda B bandı 352 nm de Q bandı ise 637 ve 703 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 2.22×10^{-5} M konsantrasyonda sırasıyla 4.69, 4.45 ve 4.55 $\text{dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur.

Porfirazinlerin periferel konumlarında brom atomunun bulunması $n_{\text{sülfür}} \rightarrow \pi^*$ bandı merkezinin kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Asp8 ve Asp10 bileşiklerinin uv spektrumlarını karşılaştırdığımızda Brom varlığında $n_{\text{sülfür}} \rightarrow \pi^*$ bandının yaklaşık 27 nm kırmızıya kaydığını görmekteyiz (Şekil 6.7)

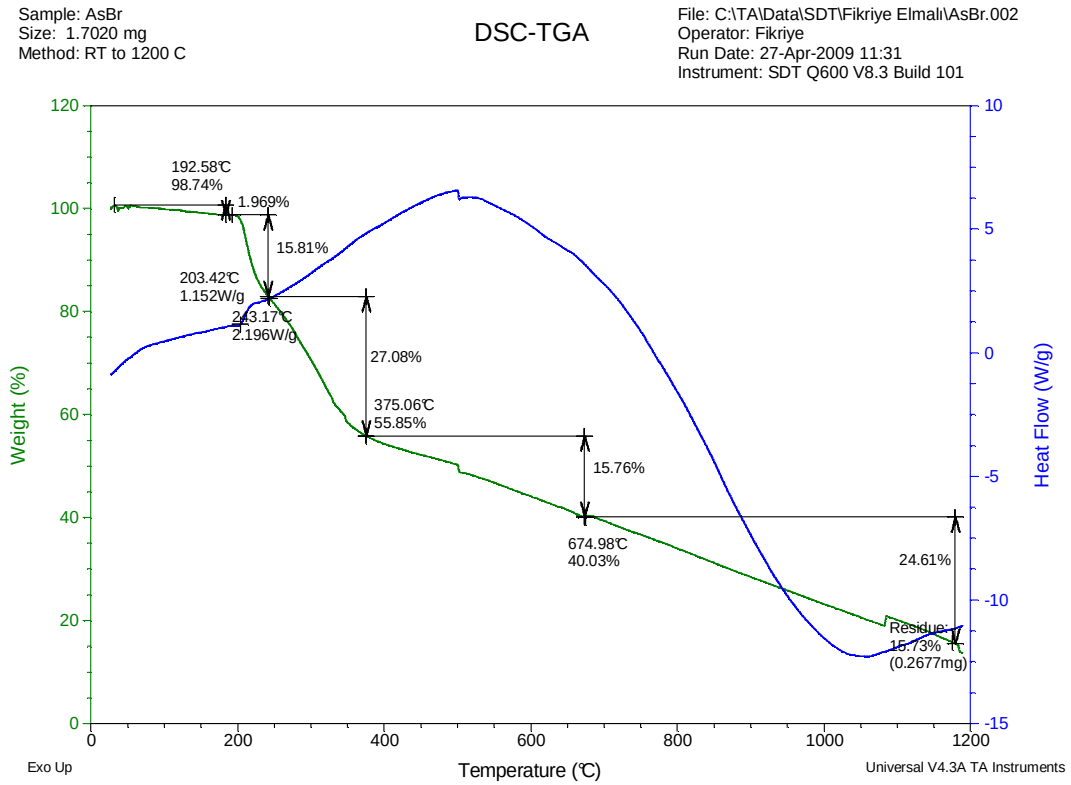


Şekil 6.7 Asp8 ile Asp10 bileşiklerinin UV spektrumları

(AsP10) ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme titreşimleri 3282 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2921 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri , 1438 cm^{-1} de $-\text{CH}_2-$ ait eğilme titreşimleri elde edilmiştir.

AsP10 in ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S- CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değeri 4.01 ppm de görülürken, komşu C- CH_2 , -CH, - CH_3 gruplarına ait kimyasal kayma değeri ise 1.49 ppm de, N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise -2.0 ppm de tespit edilmiştir.

AsP10 DSC-TGA analizi:



Şekil 6.8 AsP10 bileşiğinin DSC-TGA spektrum analizleri

AsP10 ' nin termik analizi 50-1200 °C arasında gerçekleştirildi. AsP10 Şekil 6.8 de görüldüğü gibi 4 kademedede gerçekleşen endotermik ve ekzotermik entalpi değişimine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. AsP10 100 °C'ye kadar stabildir. AsP10'nin termik bozunma aşamaları;

1. 100 - 192 °C arasında % 1.96'lık kütle kaybına karşı gelen endotermik bir ağırlık azalması

gözlemlenmektedir.

2. 192 - 203 °C arasında toplam %15.81'lik kütle kaybına karşı gelen endotermik bir ağırlık azalması gözlemlenmektedir.

3. 203 - 375 °C arasında % 27.08'lik kütle kaybına karşı gelen ekzotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.

Bu iki kademedeki toplam %42.90'luk kütle kaybı AsP10'deki $C_8H_{16}S_7Br$ grubunun ağırlık azalmasına denk gelmektedir (hesaplanan % 45).

4. 375 - 674 °C'de arasında %15.76'lık kütle kaybına karşı gelen ekzotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.

5. 674 - 1200 °C'de arasında %24.61'lik kütle kaybına karşı gelen endotermik parçalanmalar gözlemlenmektedir.

6. 1200 °C'de kalan madde miktarı %15.73'lük kısım karbon siyahından oluşmaktadır.

AsP10 bileşiğinin kütle spektrumunda 815.2' de [M] mol piki gözlenmiştir.

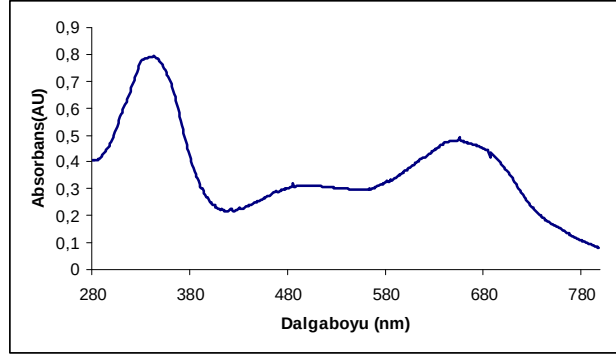
AsP11 bileşiğinin kloroform içersindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 336 nm ve 635 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, $1,91 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda sırasıyla 4.28, ve $4.22 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmanın son basamağı olan 2-fenilasetilen-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin, Sonogashira tepkime koşulları sağlanarak fenil asetilenin bromo grubu ile paladyum ve bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen kenetlenme tepkimesi ile sentezlenmiştir. 2-bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H-porfirazin fenil asetilen ile bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür ve bakır iyodürün katalitik varlığında trietilamin içersinde yapılmıştır. Trietilamin gibi bir baz ortamının seçilmesinin nedeni, tepkime anında oluşacak asidin nötralleşmesinin sağlanmasıdır.

AsP12 bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı 358 nm de Q-bandı ise 506, 636 ve 705 nm de absorpsiyonlar içermektedir. Kütle spektrumunda 857 [M] + ^{23}Na mol piki görülmektedir.

Ayrıca bromo porfirazinelere 3-metoksi boronik asitin Suziki çapraz kenetlenme reaksiyonu ile bağlanmaya çalışılmış. Bunun için tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) katalizörü ve potasyum karbonat kullanılarak DMF –Toluen çözücü karışımında reflaks edilmiştir.

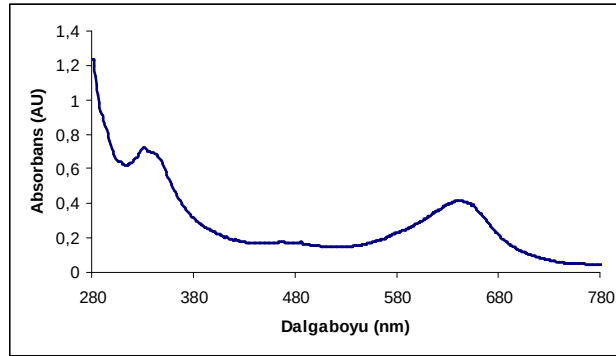
3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazinin (AsP13) uv-vis spektrumunda 352 nm de Soret bandı görülmüş ama 700 nm lerde beklenen Q bandı omuz şeklinde tespit edilmiştir.



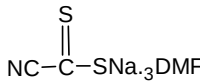
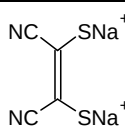
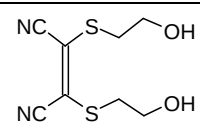
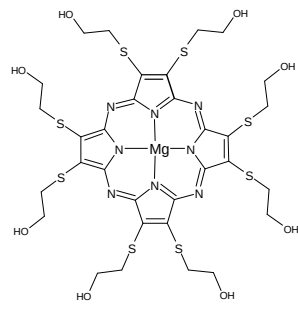
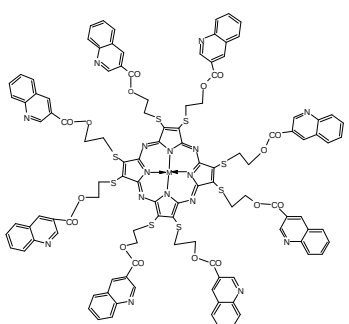
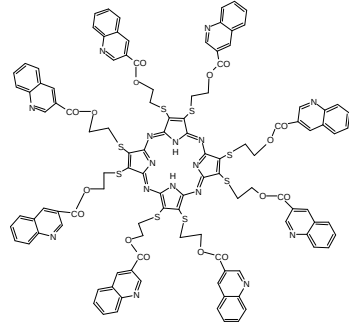
AsP13

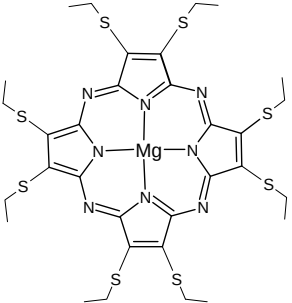
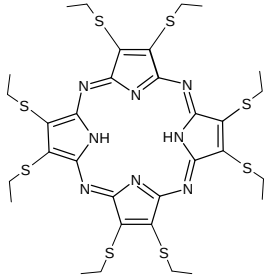
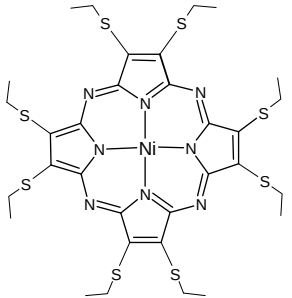
FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H` a ait gerilme titreşimleri 3294 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri , 1438 cm^{-1} de -CH₂- eğilme titreşimleri ait pike ilaveten 3050 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine ait pik gözlemlenmiştir.

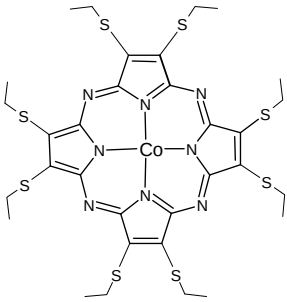
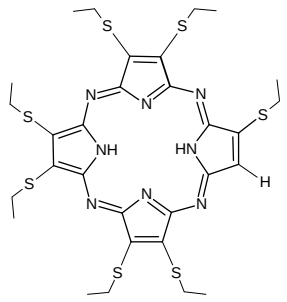
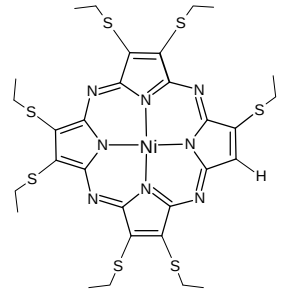
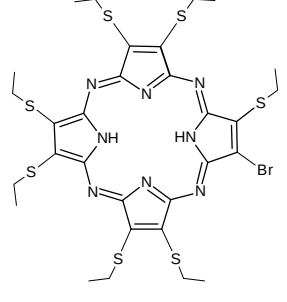
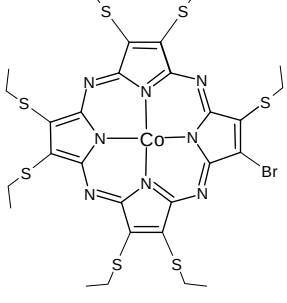
Metoksi-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II) (AsP14) e ait uv-vis spektrumunda B bandı 329 nm de Q bandı ise 641 nm de gözlemlenmiştir.

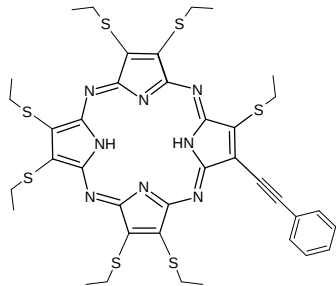
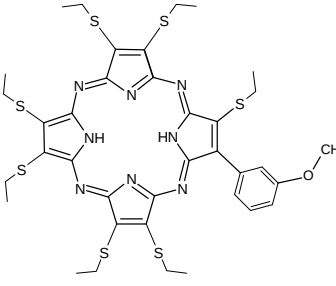
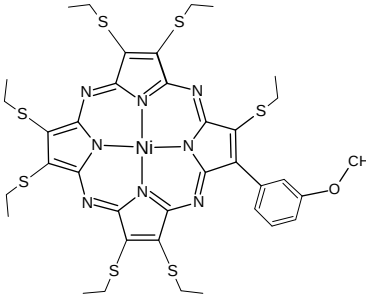


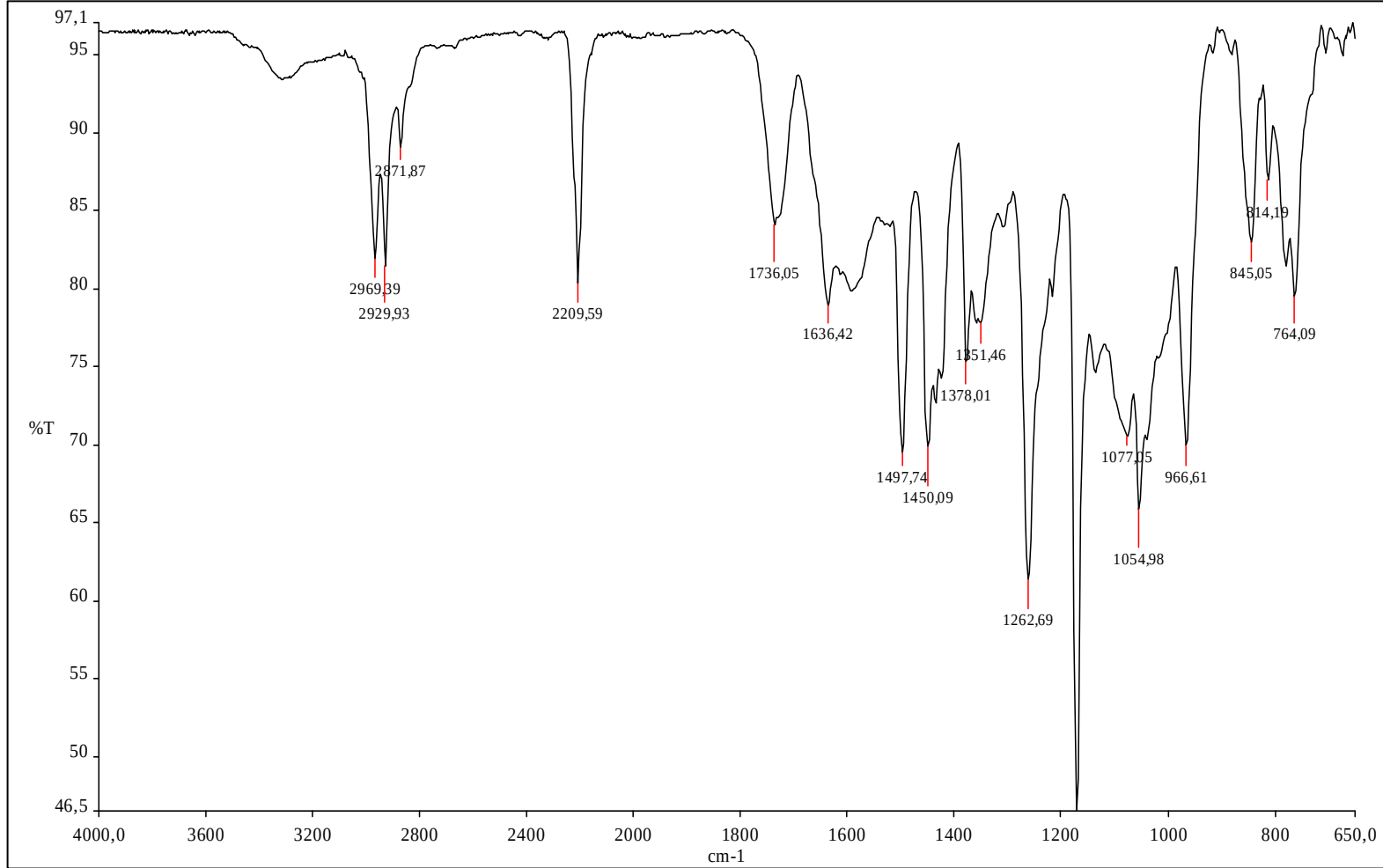
Tablo 6.2 Sentezlenen tüm maddeler ve sembolleri

Sembol	Madde Adı	Formül
Pz1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat	 $\text{NC}-\text{C}(\text{S})-\text{SNa} \cdot 3\text{DMF}$
Pz2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun	 $\text{NC}=\text{C}(\text{SNa})=\text{C}(\text{SNa})=\text{NC}$
Pz3	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril	 $\text{NC}=\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})=\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})=\text{NC}$
Pz4	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum	
Pz5	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum(II)	
Pz6	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(3-quinolinkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] Sentezi	

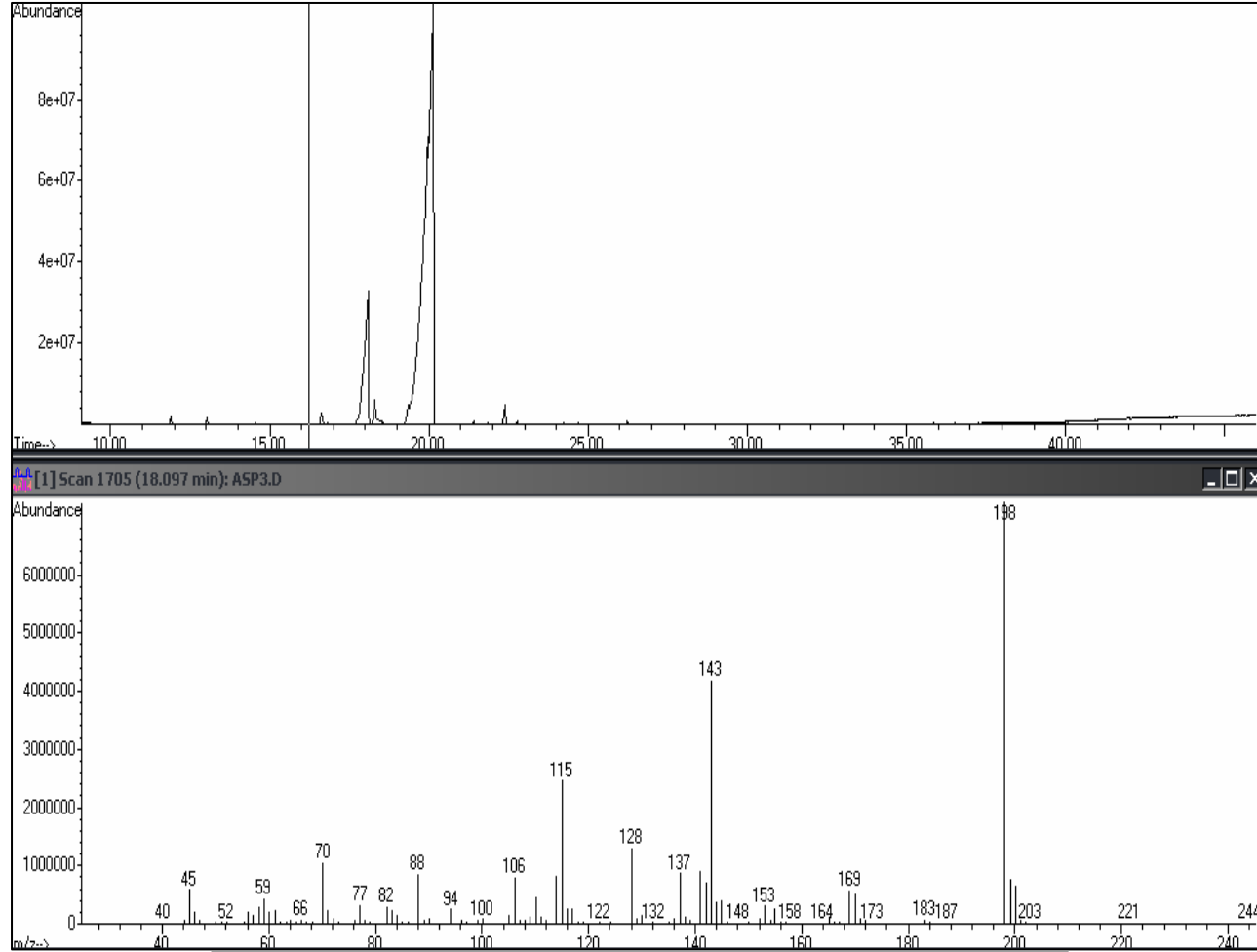
Sembol	Madde Adı	Formül
AsP1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NC}-\text{C}-\text{SNa}_3\text{DMF} \end{array}$
AsP2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{SNa}^+ \\ \parallel \\ \text{NC} \quad \text{SNa}^+ \end{array}$
AsP3	1,2-bis(etan tiyo) maleonitril tuzu	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{S-CH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{NC} \quad \text{S-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
AsP4	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etil tiyo) 5,10,15,20 porfirazinato magnezyum(II)	
AsP5	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20,21H,23H porfirazin	
AsP6	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II)	

AsP7	2,3,7,8,12,13,17,18- 5,10,15,20 porfirazinnatokobalt(II)	oktakis(etilsülfanil)	
AsP8	2H-3,7,8,12,13,17,18- 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin	heptakis(etilsülfanil)	
AsP9	2H,3,7,8,12,13,17,18- 5,10,15,20 porfirazinatonikel(II)	heptakis(etilsülfanil)	
AsP10	2-Bromo-3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H- porfirazin		
AsP11	2-Bromo,3,7,8,12,13,17,18- heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20 porfirazinatokobalt(II)		

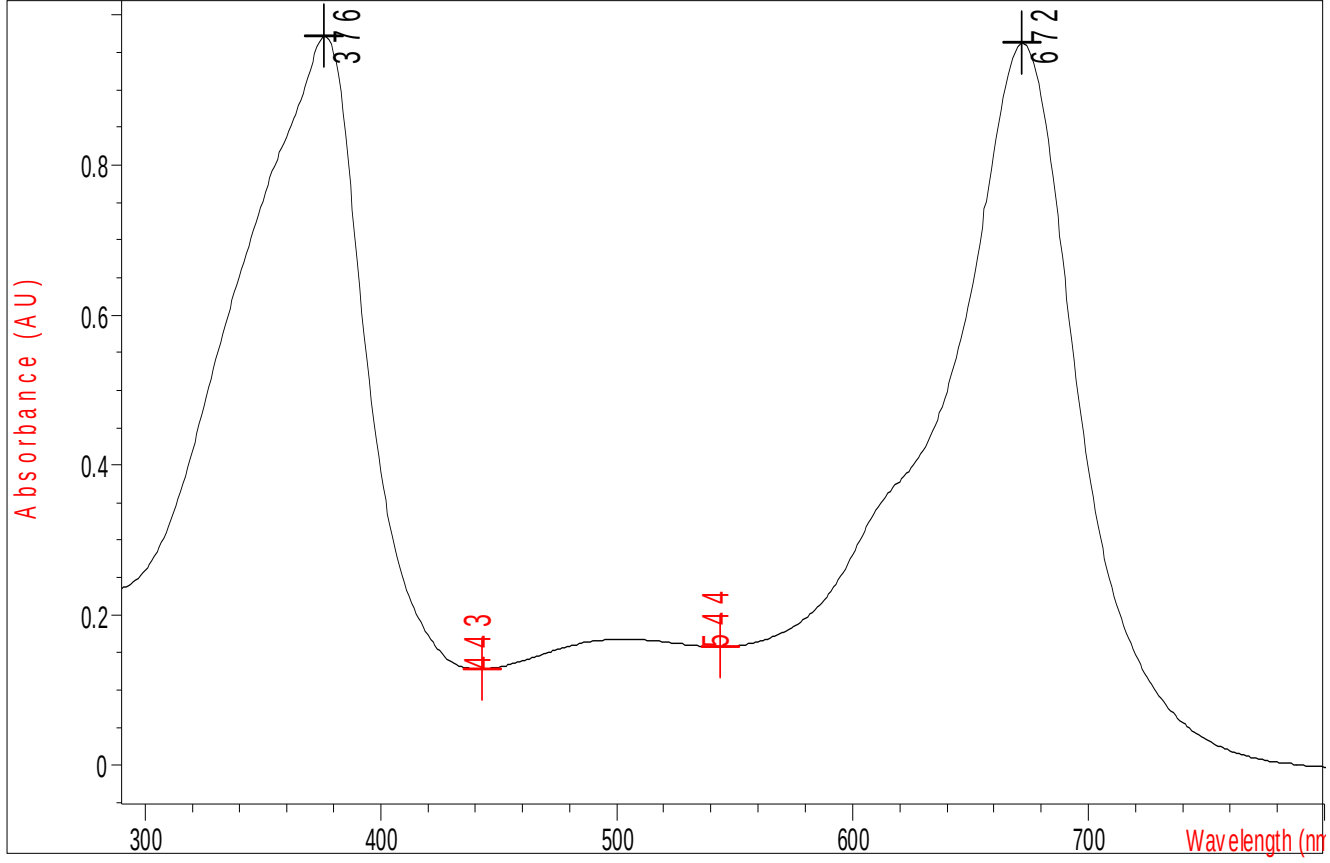
AsP12	2-Fenilasetilen-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H-porfirazin	
AsP13	3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-21H,23H-porfirazin sentezi	
AsP14	3-Metoksi-3,7,8,12,13,17,18-heptakis(etilsülfanil) 5,10,15,20-porfirazinatonikel(II) sentezi	



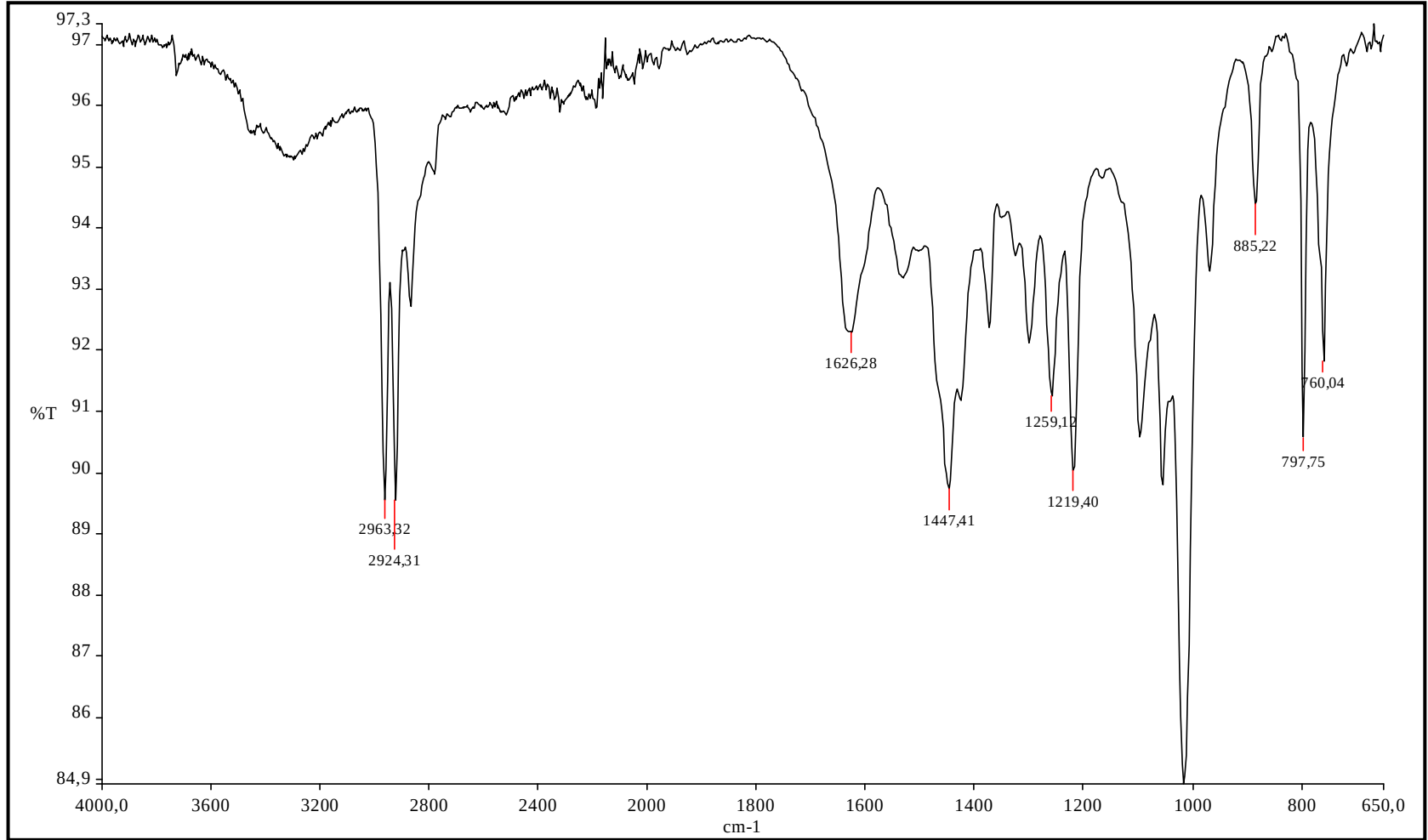
Şekil 6.9 AsP3 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)



Şekil 6.10 AsP3 Bileşiğinin GC-MS Spektrumu



Şekil 6.11 AsP4 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)

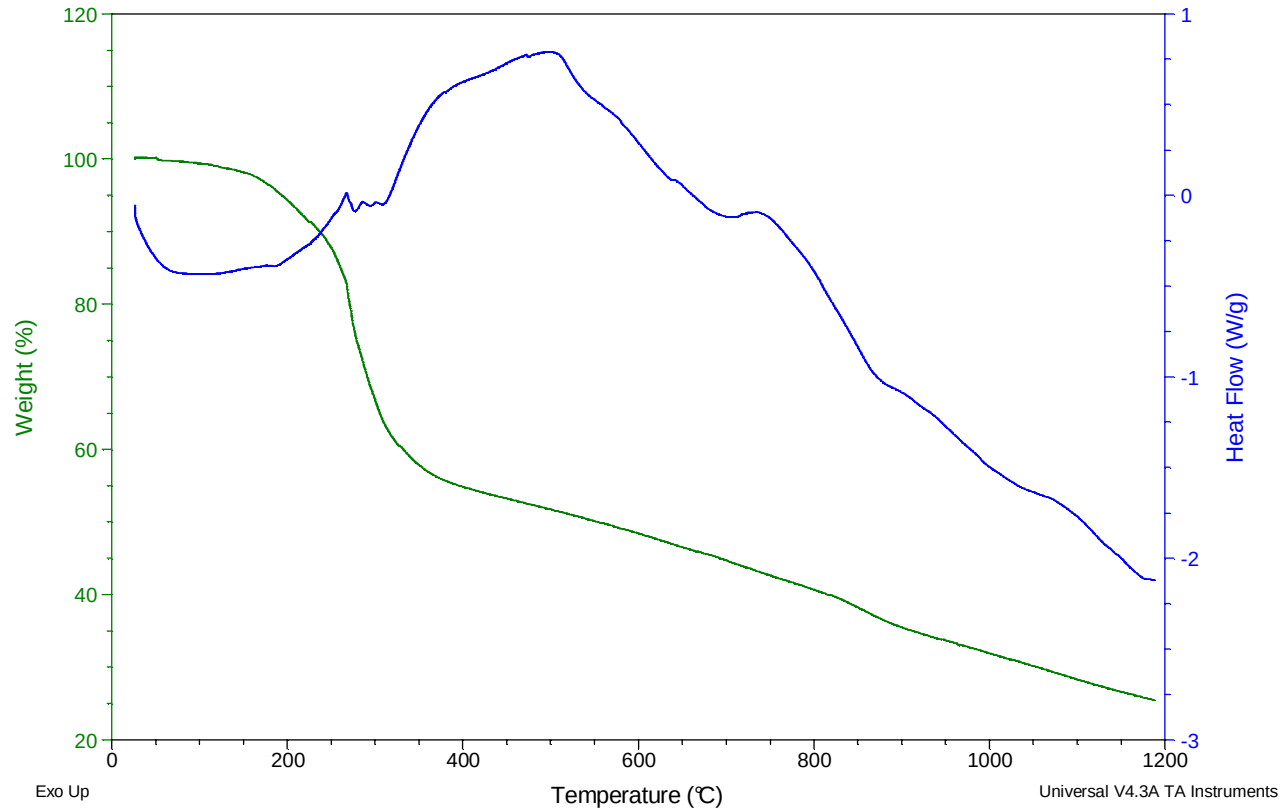


Şekil 6.12 AsP4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)

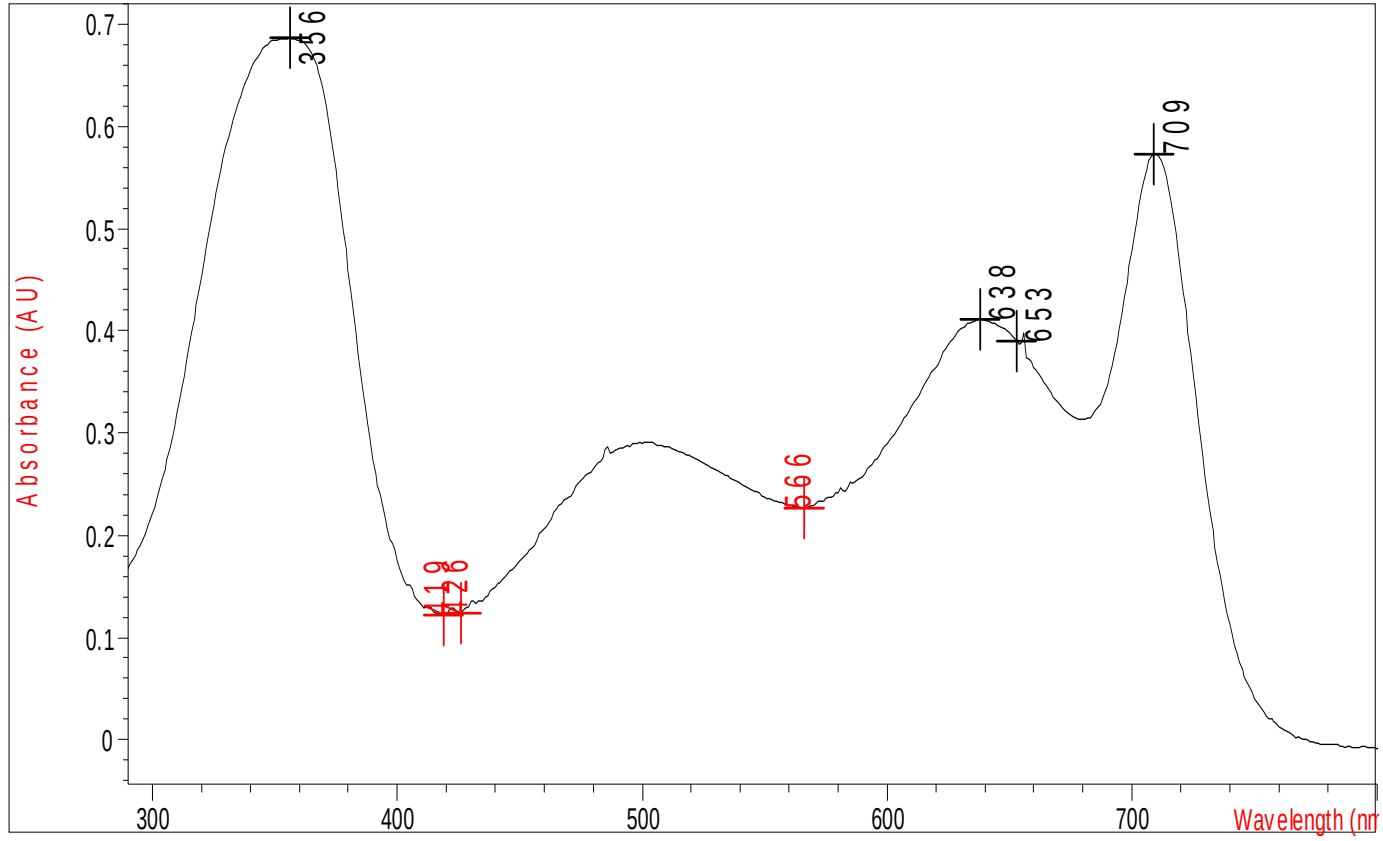
Sample: MgPz04.05
Size: 8.2060 mg
Method: RT to 1200 C

DSC-TGA

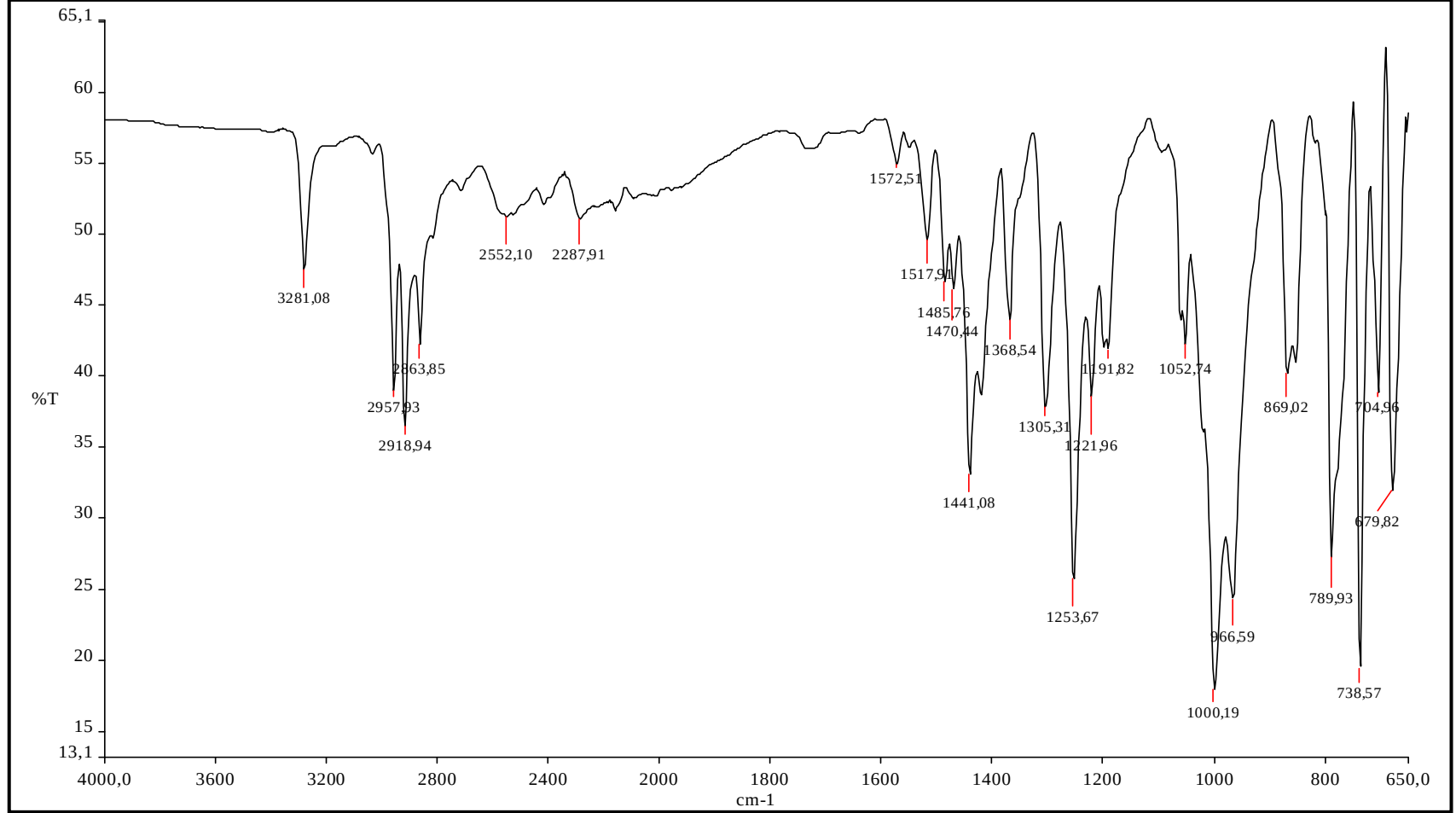
File: C:\TA\Data\SDT\Fikriye Elmalı\MgPz04.051
Operator: Fikriye
Run Date: 04-May-2009 12:33
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



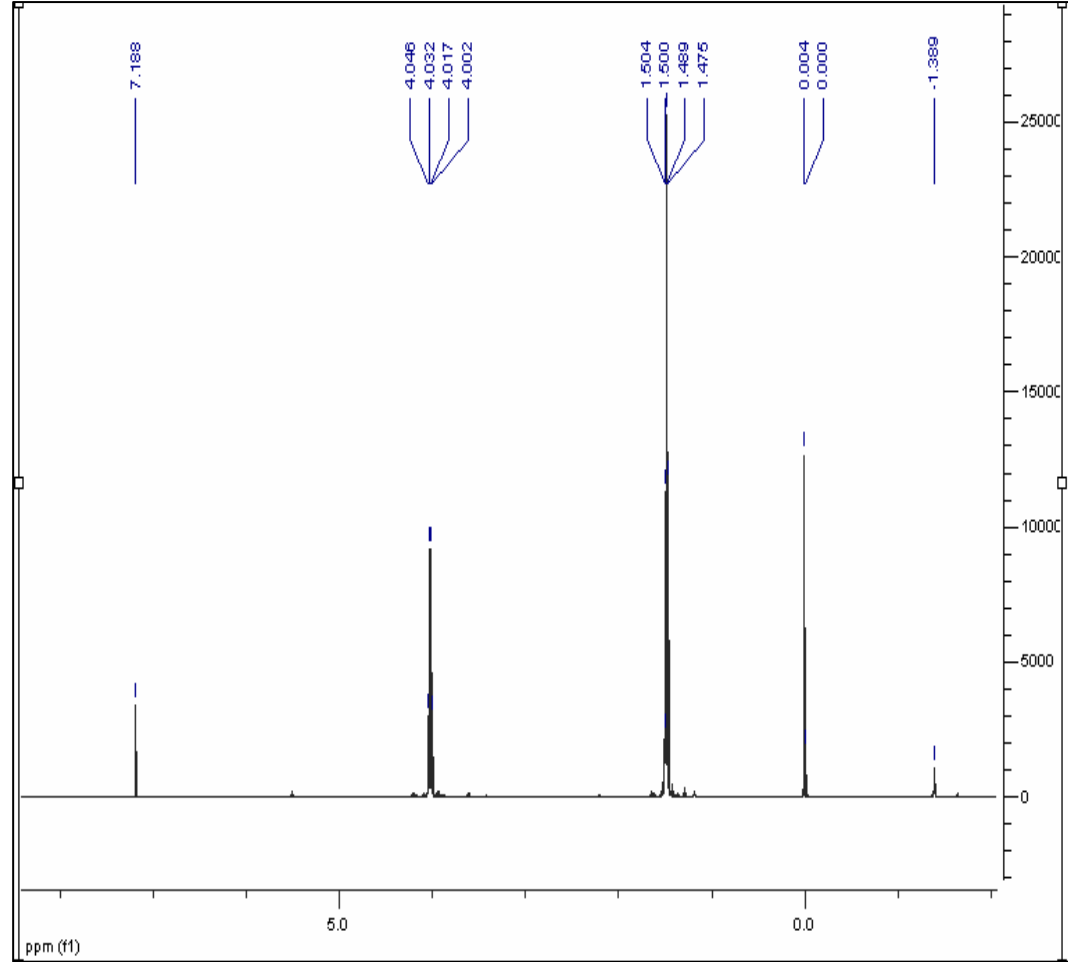
Şekil 6.13 AsP4 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu



Şekil 6.14 AsP5 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



Şekil 6.15 AsP5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)

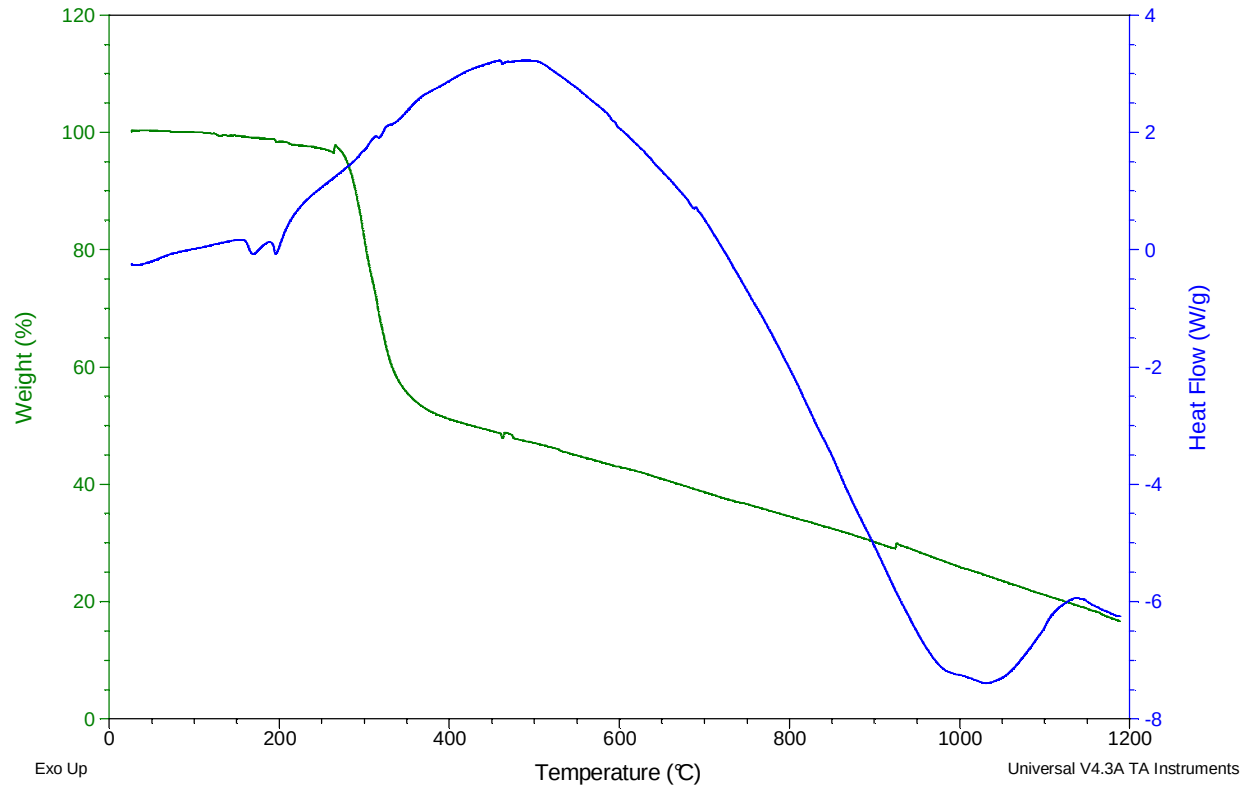


Şekil 6.16 AsP5 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3 içinde)

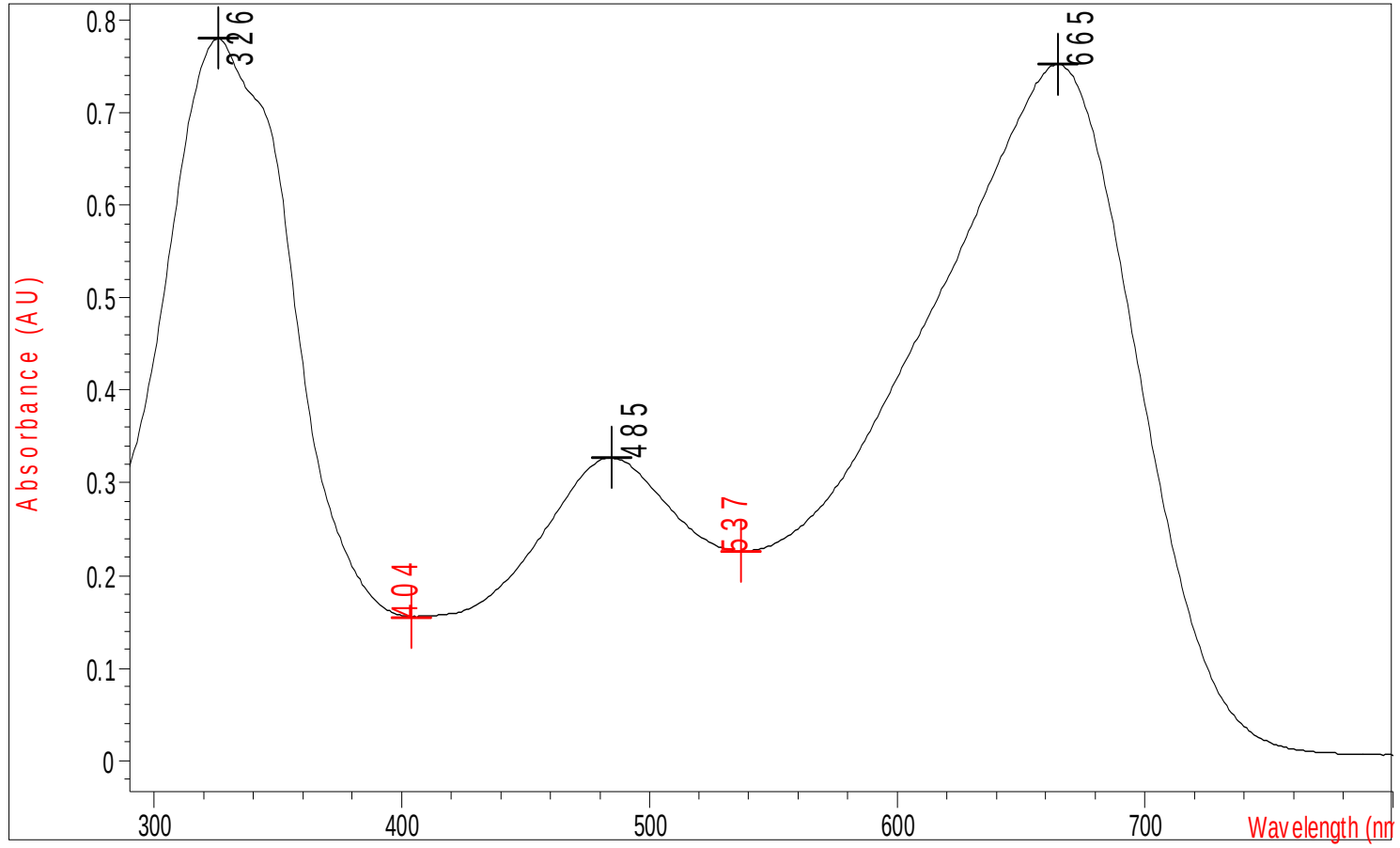
Sample: H2PZ
Size: 3.5330 mg
Method: RT to 1200 C

DSC-TGA

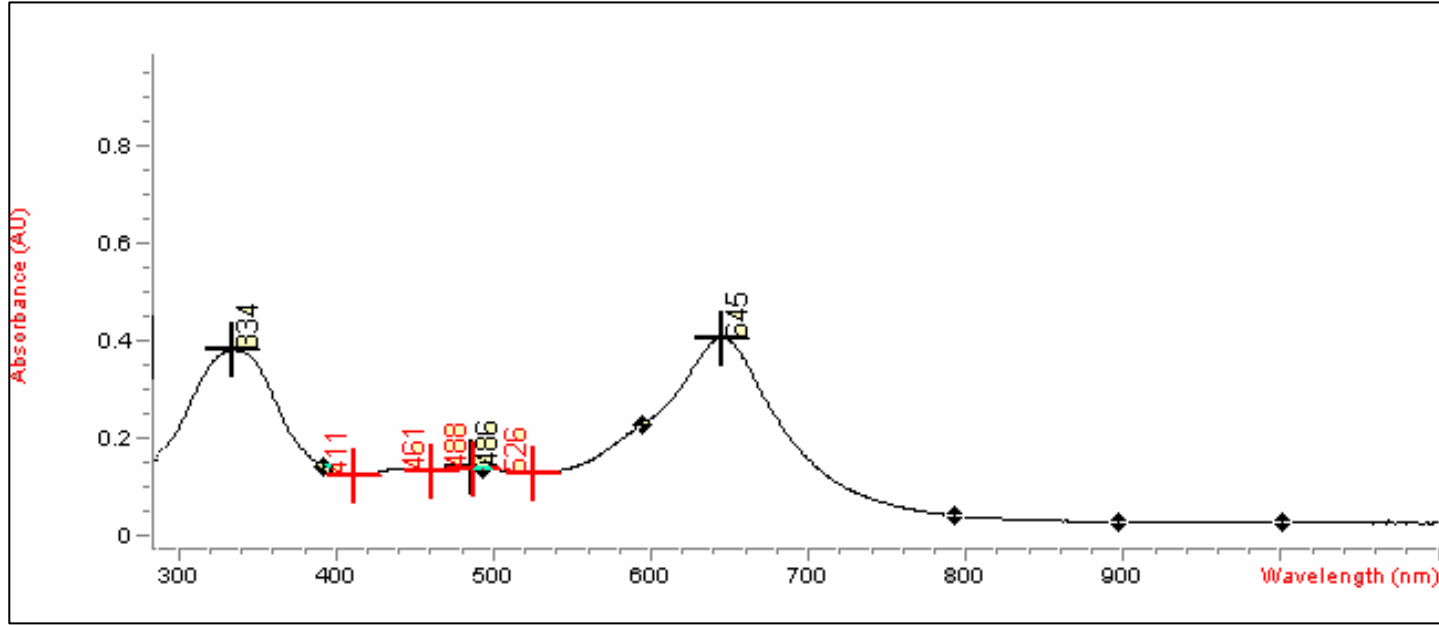
File: C:\TA\Data\SDT\Fikriye Elmalı\H2PZ.001
Operator: Fikriye
Run Date: 24-Apr-2009 10:41
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



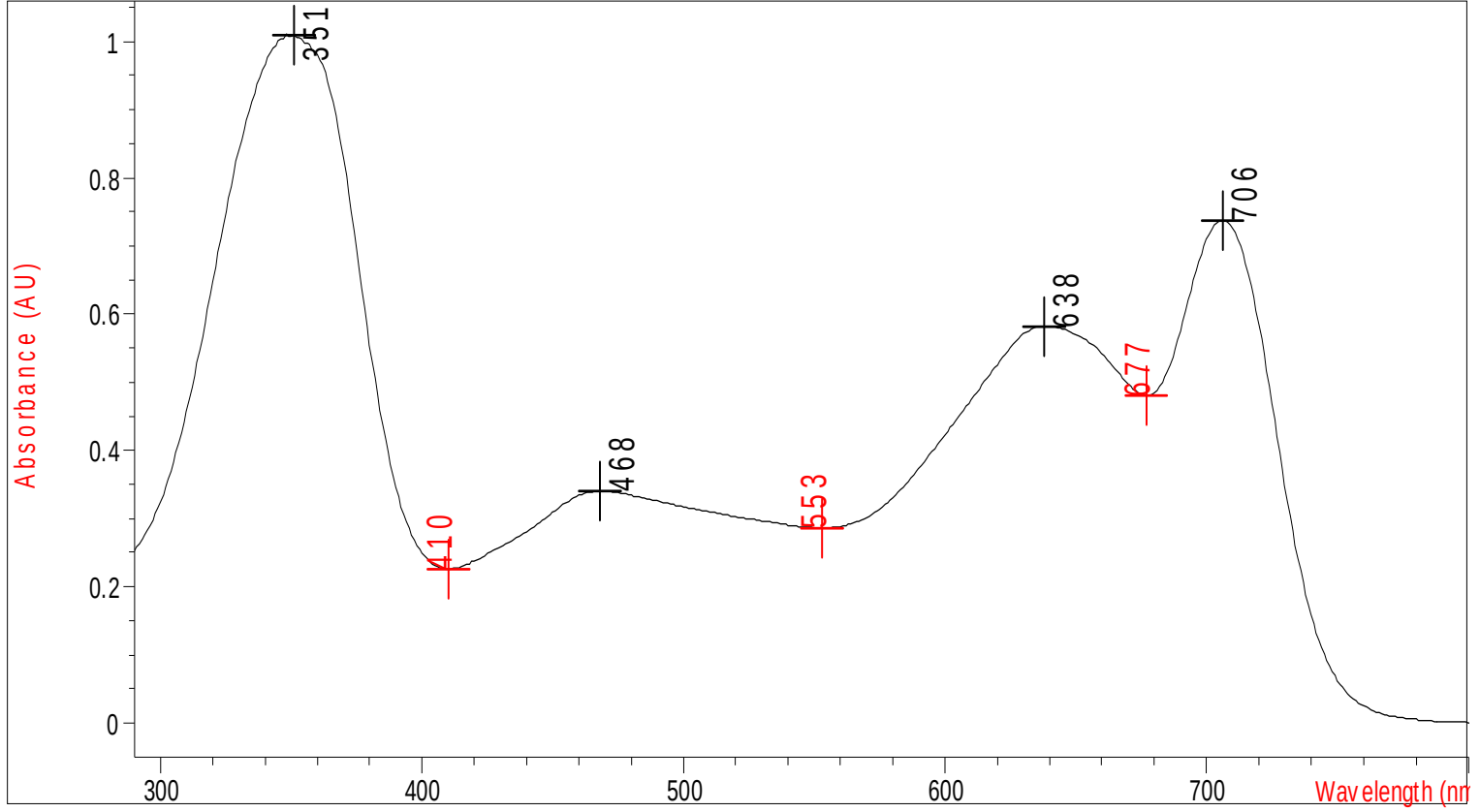
Şekil 6.17 AsP5 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu



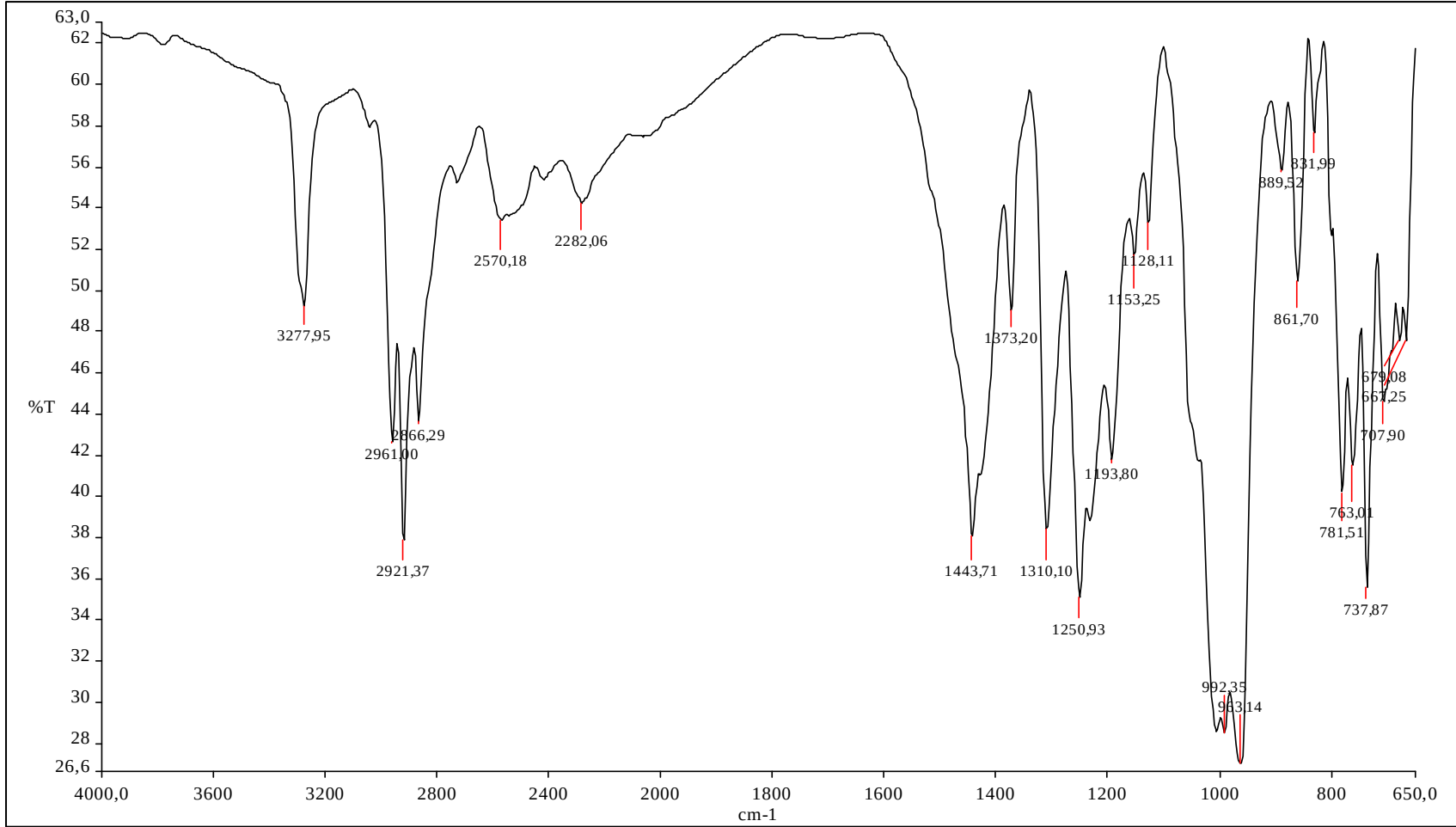
Şekil 6.18 AsP6 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



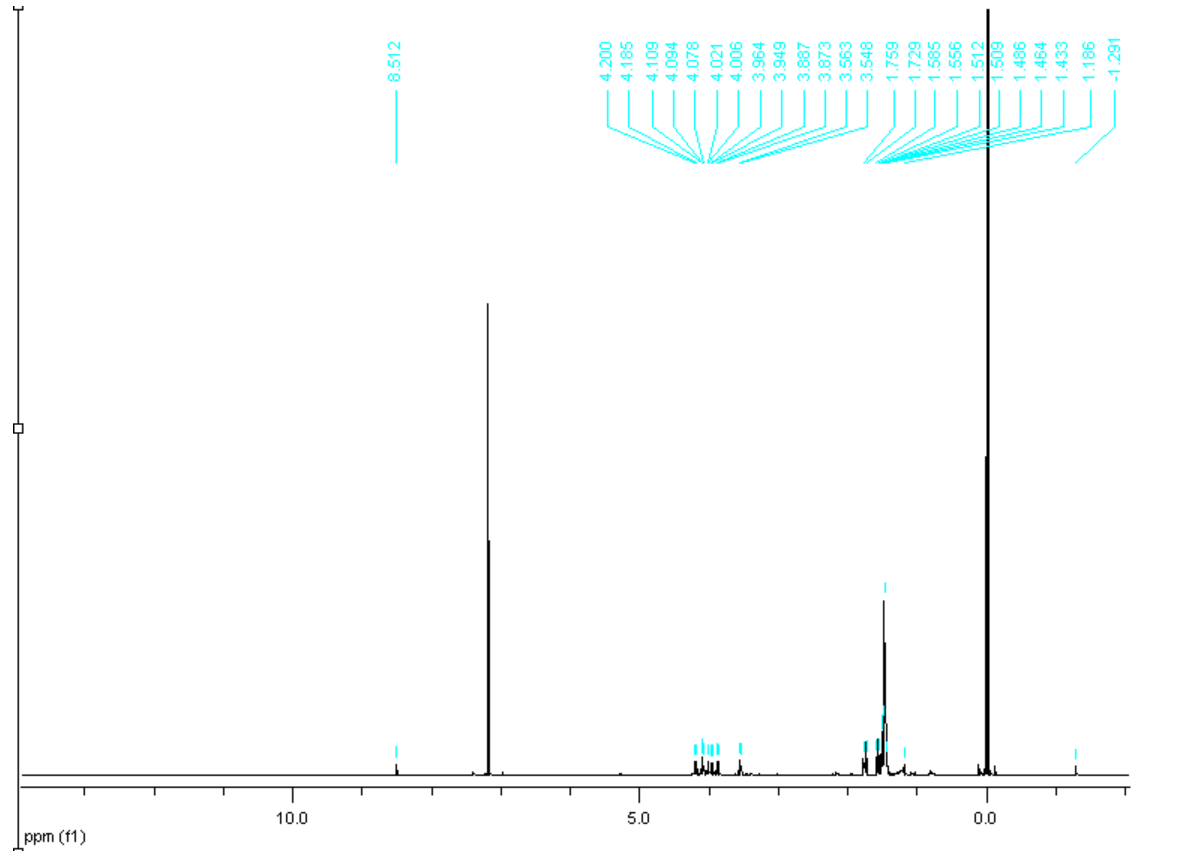
Şekil 6.19 AsP7 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



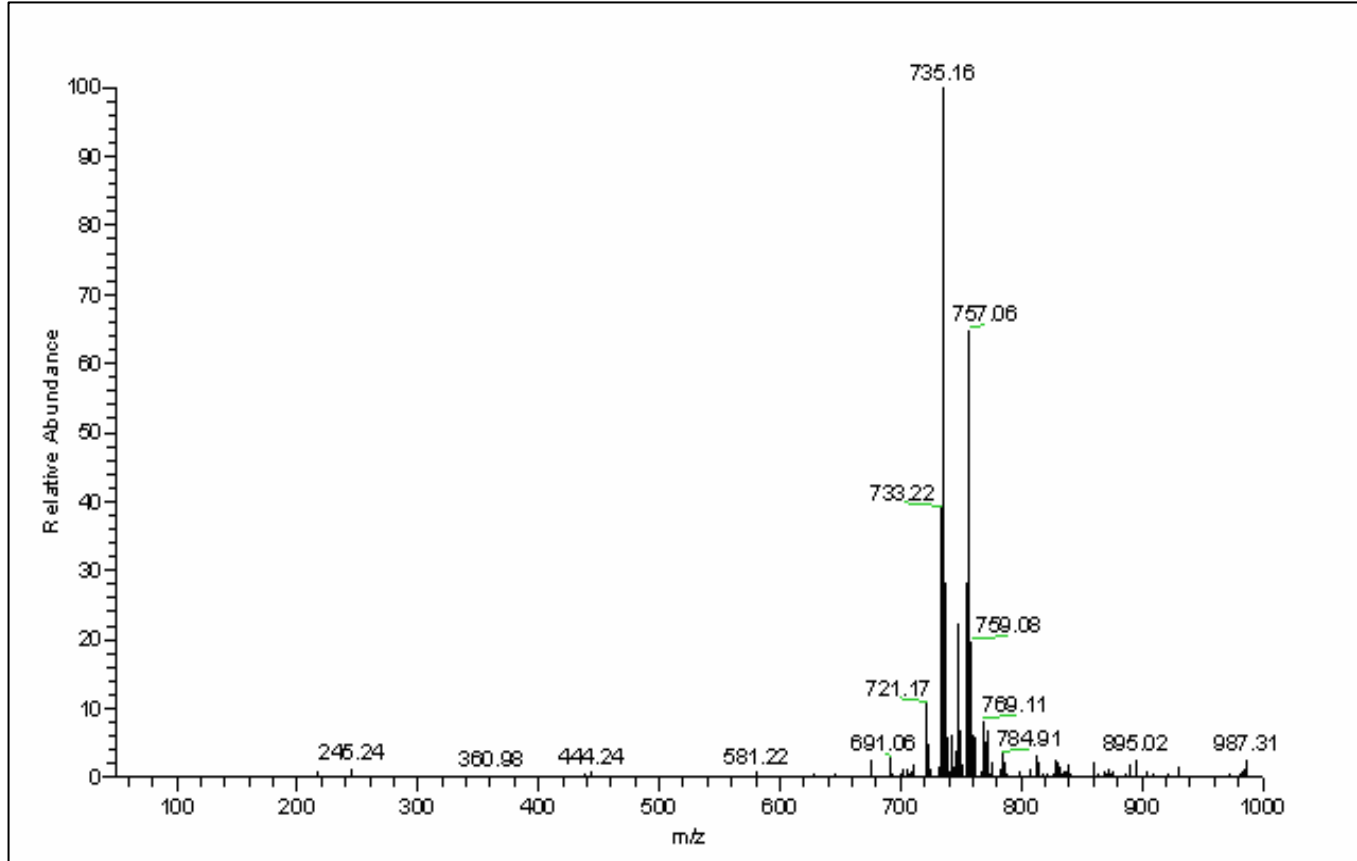
Şekil 6.20 AsP8 Bileşiğinin UV- Vis Spektrumu (Kloroform)



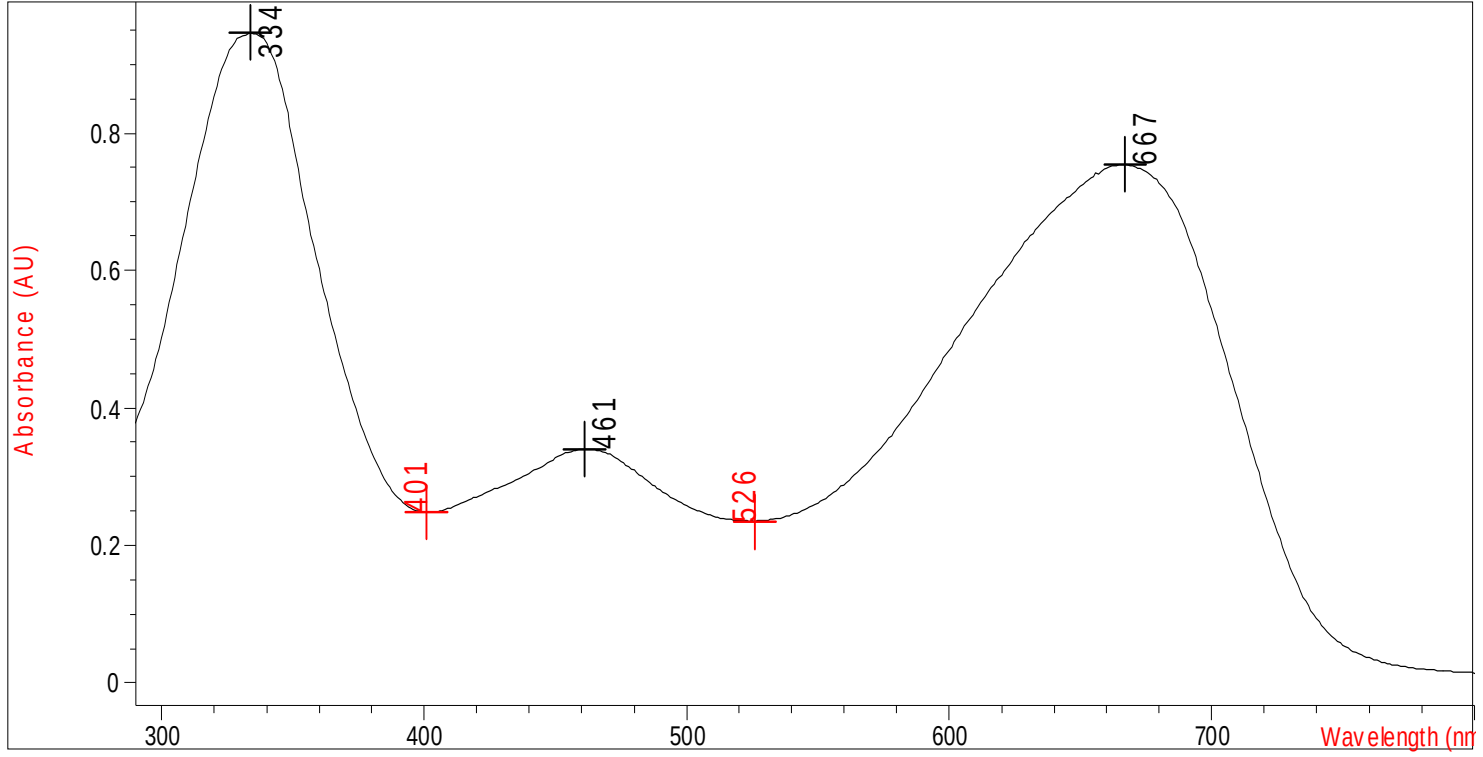
Şekil 6.21 AsP8 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)



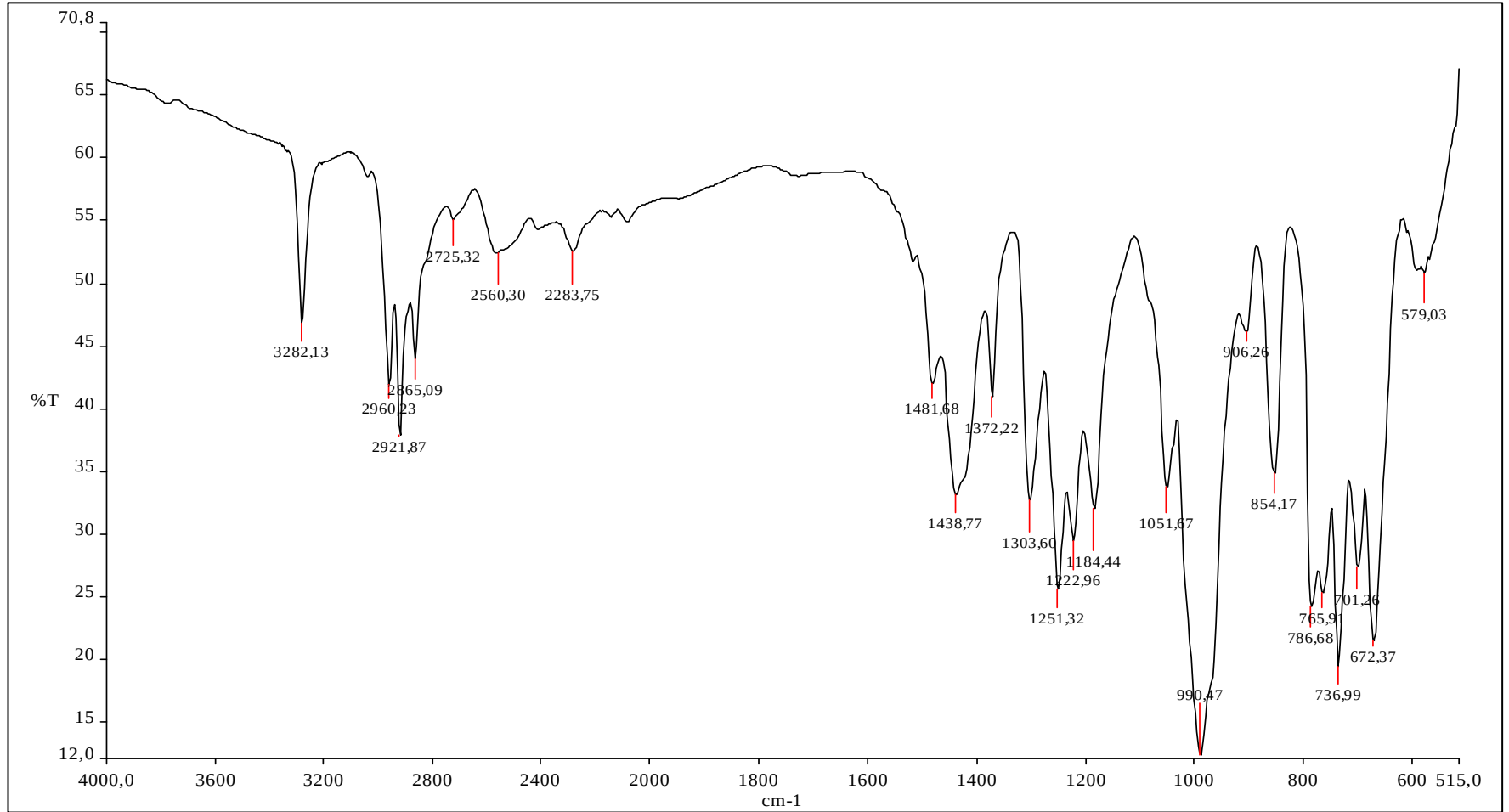
Şekil 6.22 AsP8 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu(CDCl_3 içinde)



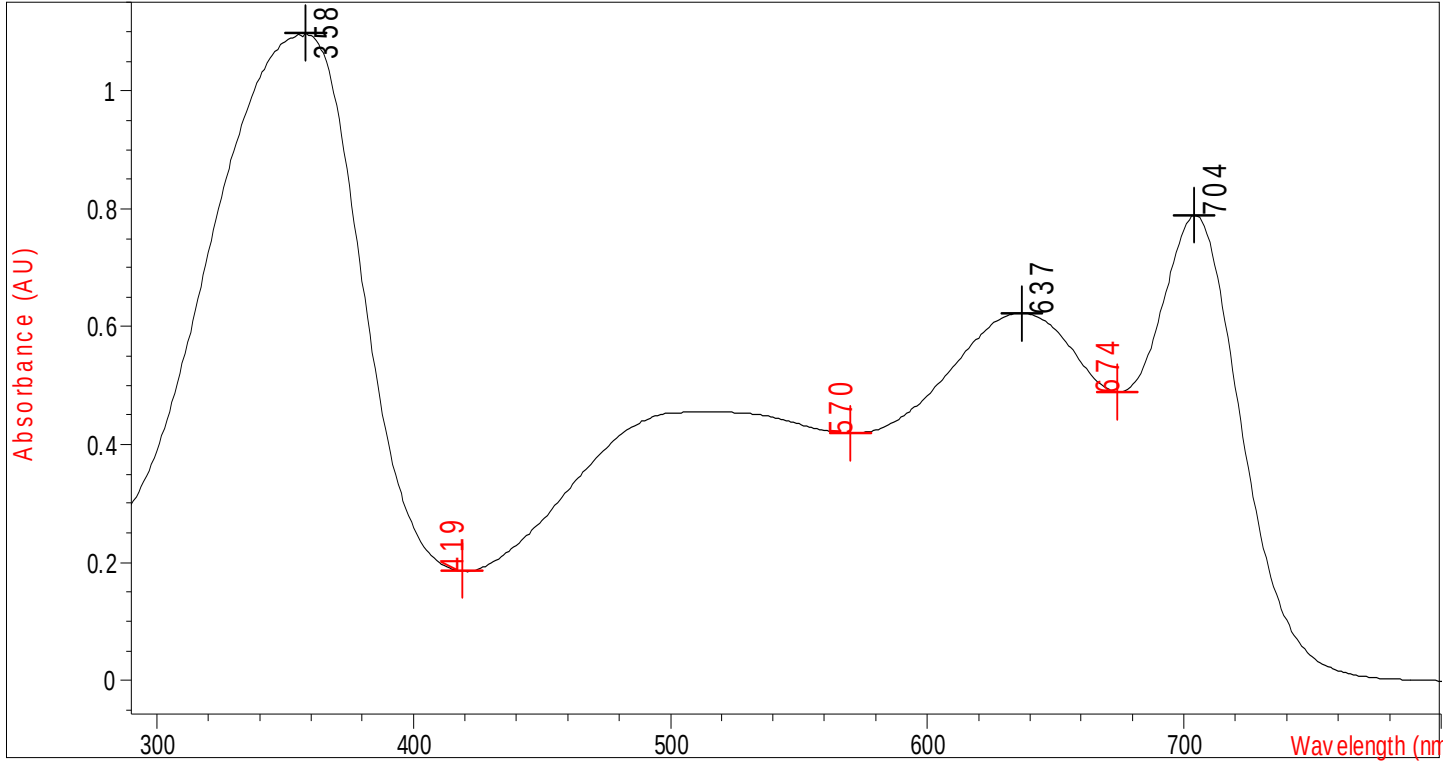
Şekil 6.23 AsP8 Bileşiğinin Kütle Spektrumu (ESI Metodla)



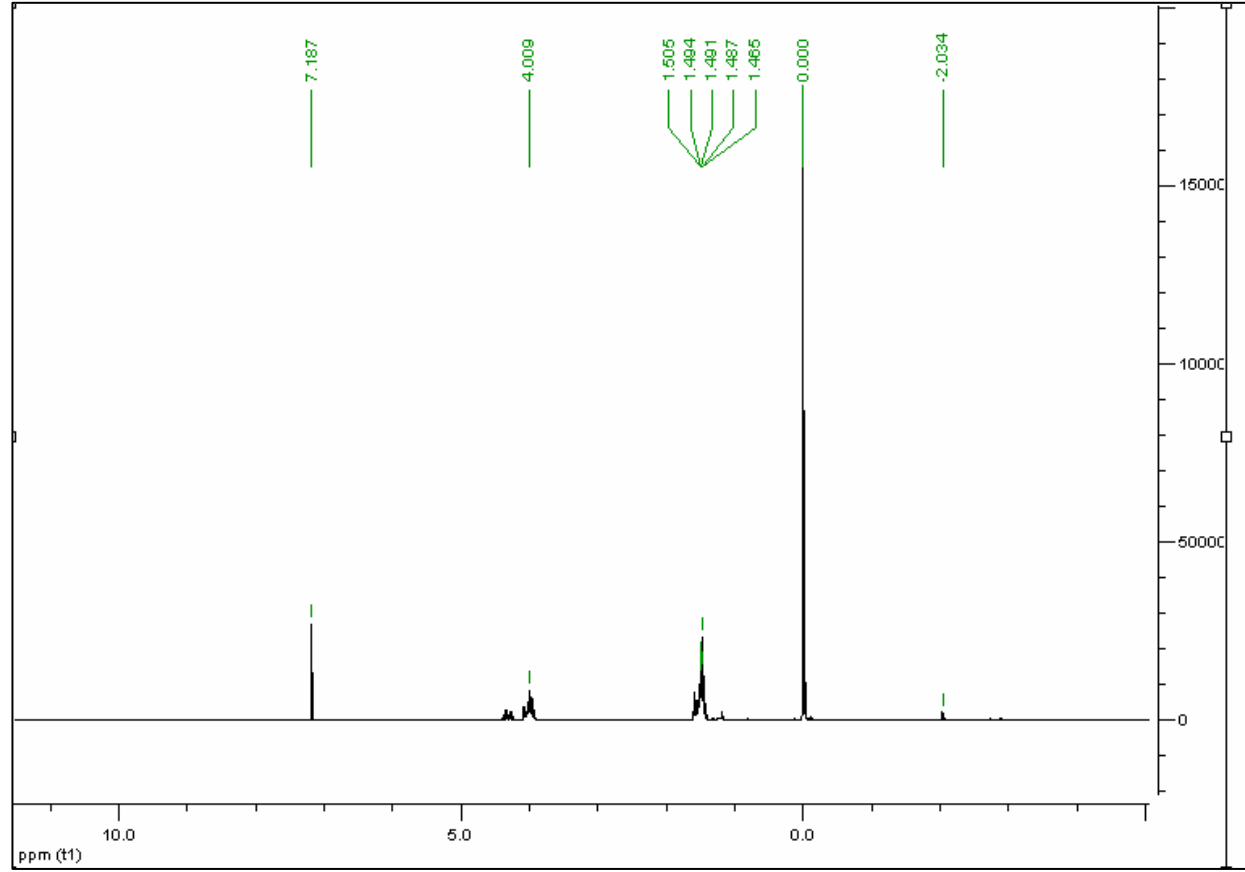
Şekil 6.24 AsP9 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



Şekil 6.25 AsP10 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)



Şekil 6.26 AsP10 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)

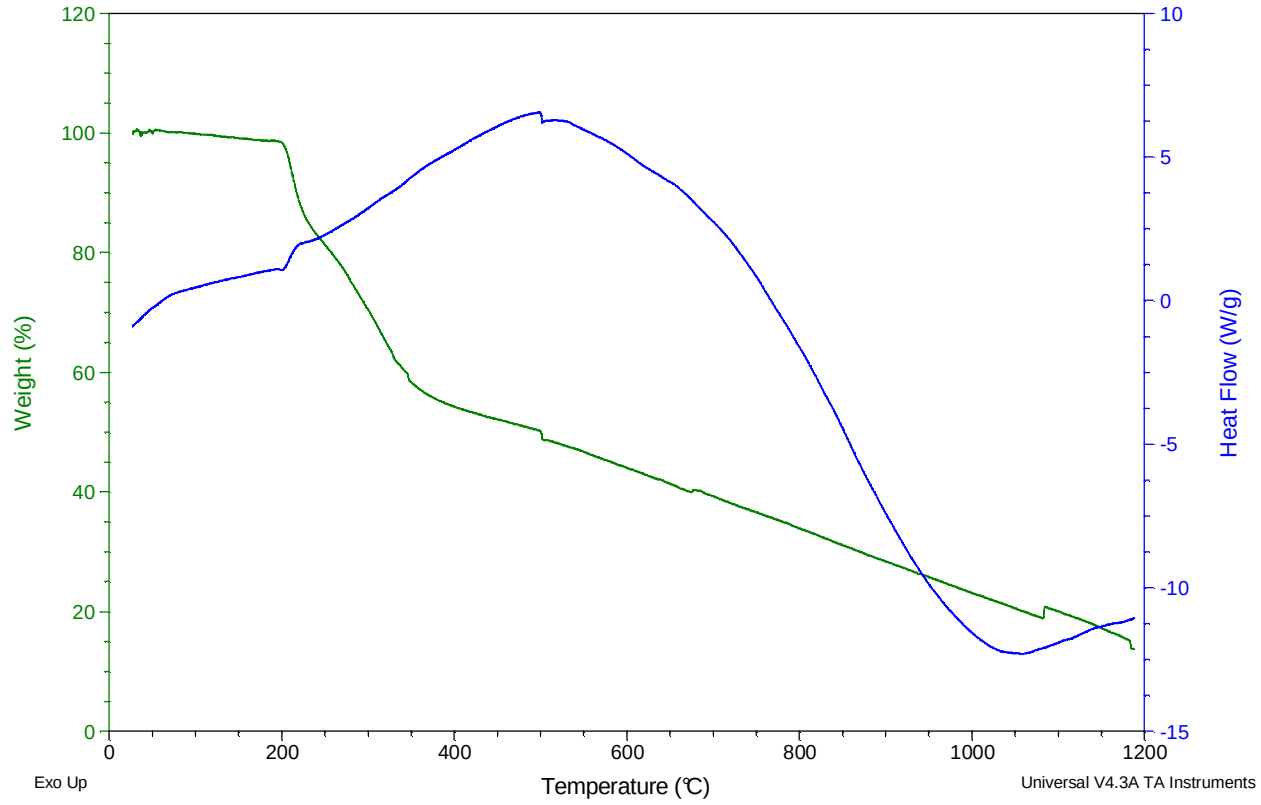


Şekil 6.27 AsP10 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3 içinde)

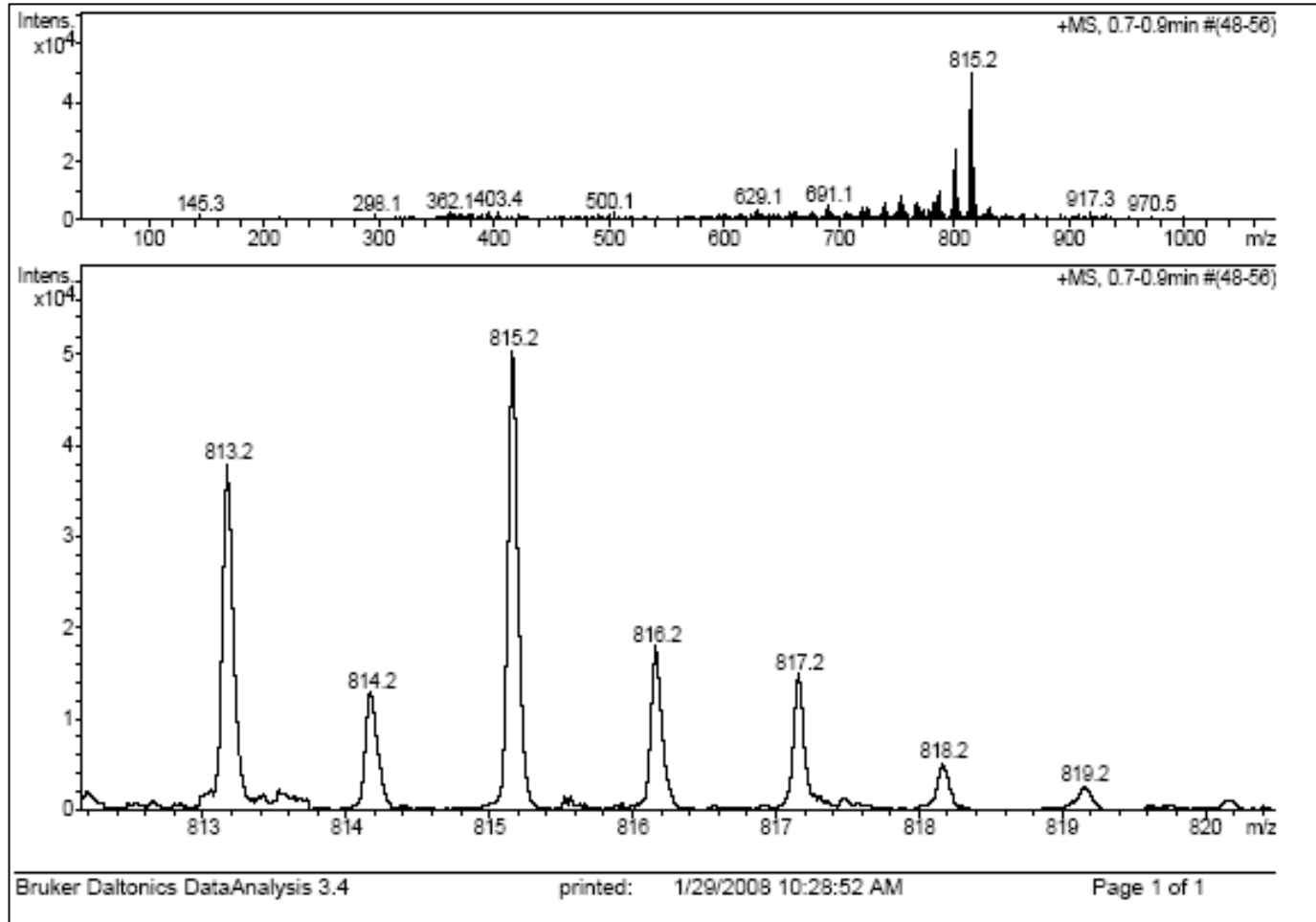
Sample: AsBr
Size: 1.7020 mg
Method: RT to 1200 C

DSC-TGA

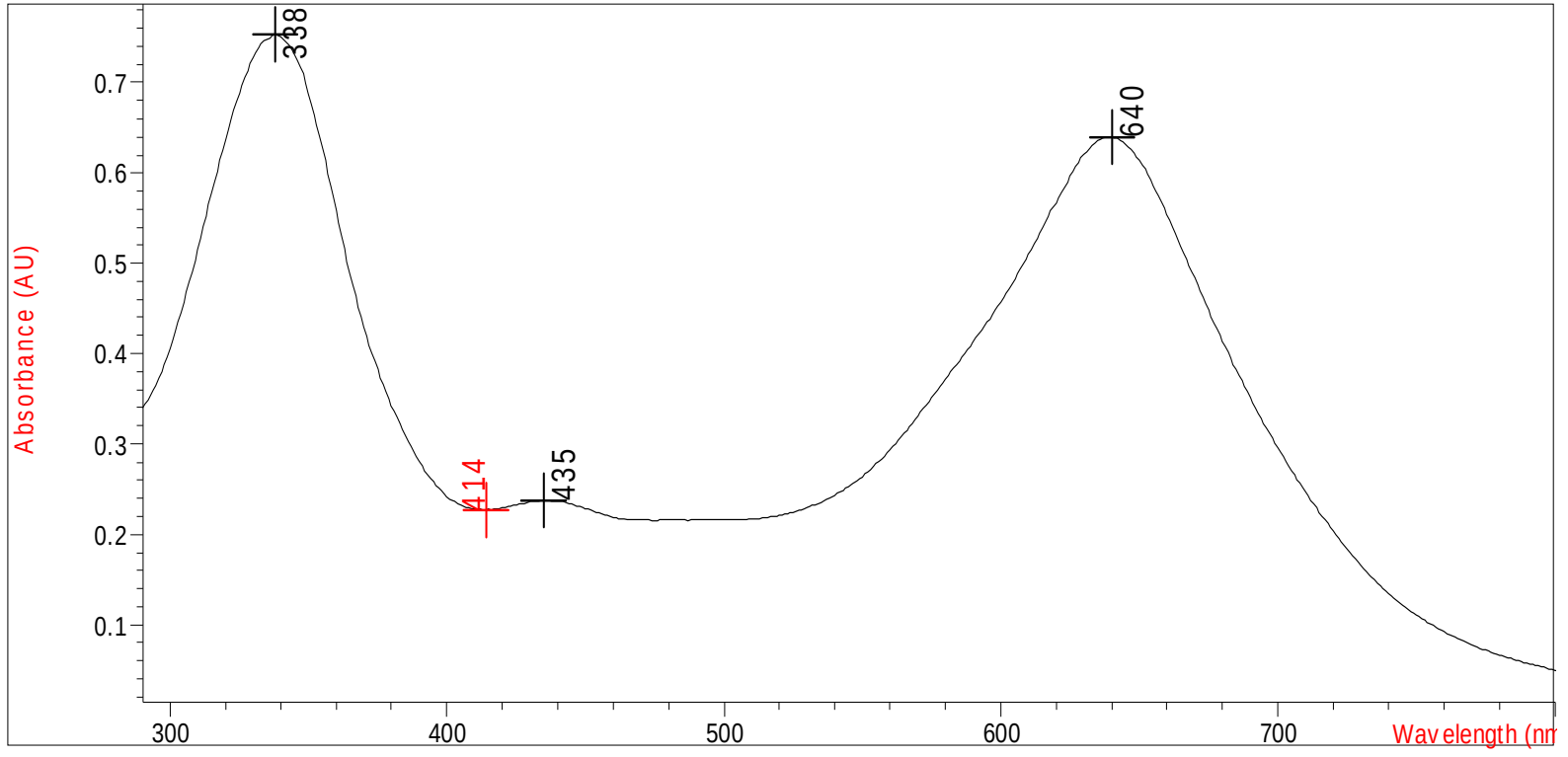
File: C:\TA\Data\SDT\Fikriye Elmalı\AsBr.002
Operator: Fikriye
Run Date: 27-Apr-2009 11:31
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



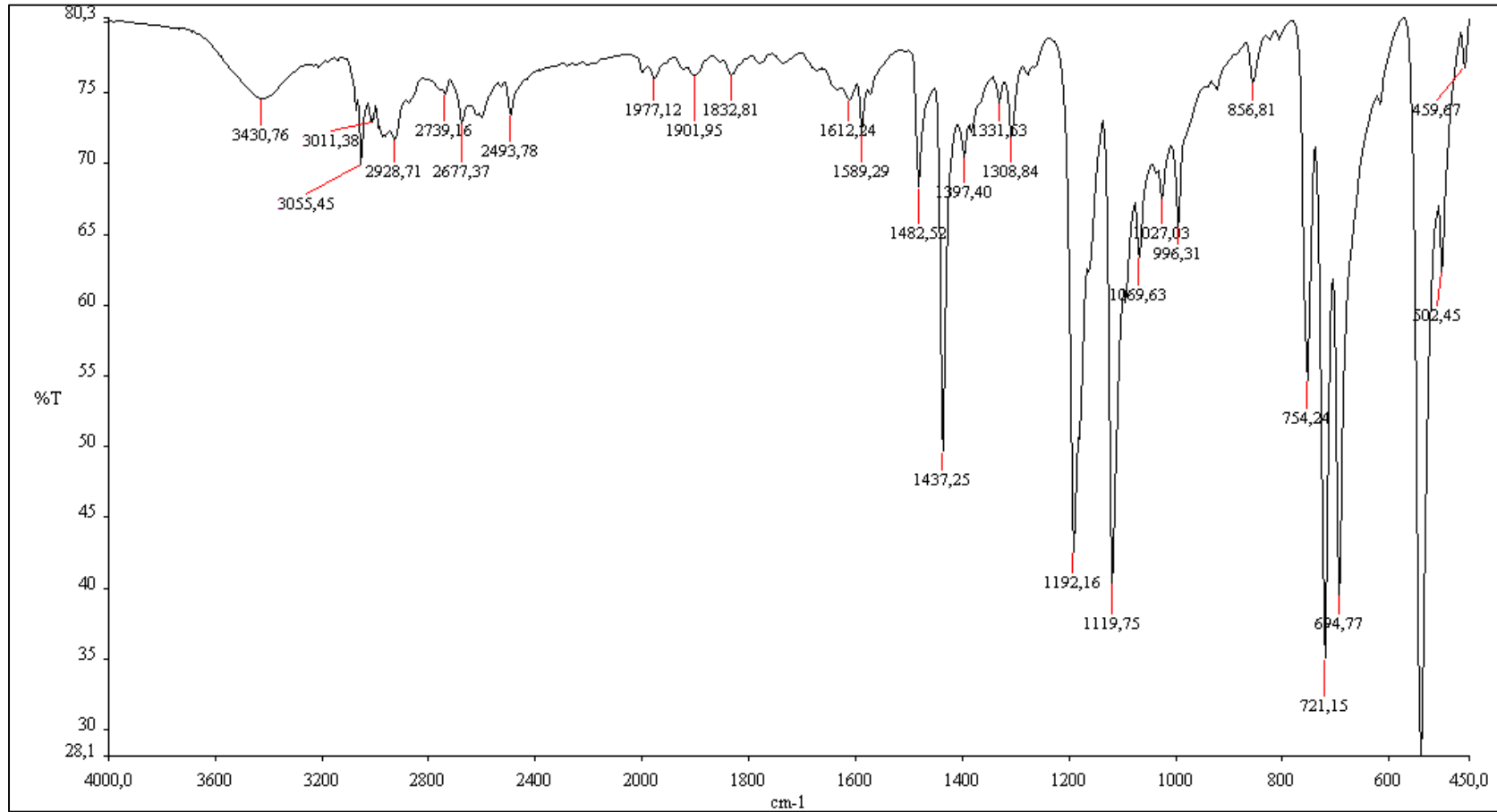
Şekil 6.28 AsP10 Bileşiğinin DSC - TGA Spektrumu



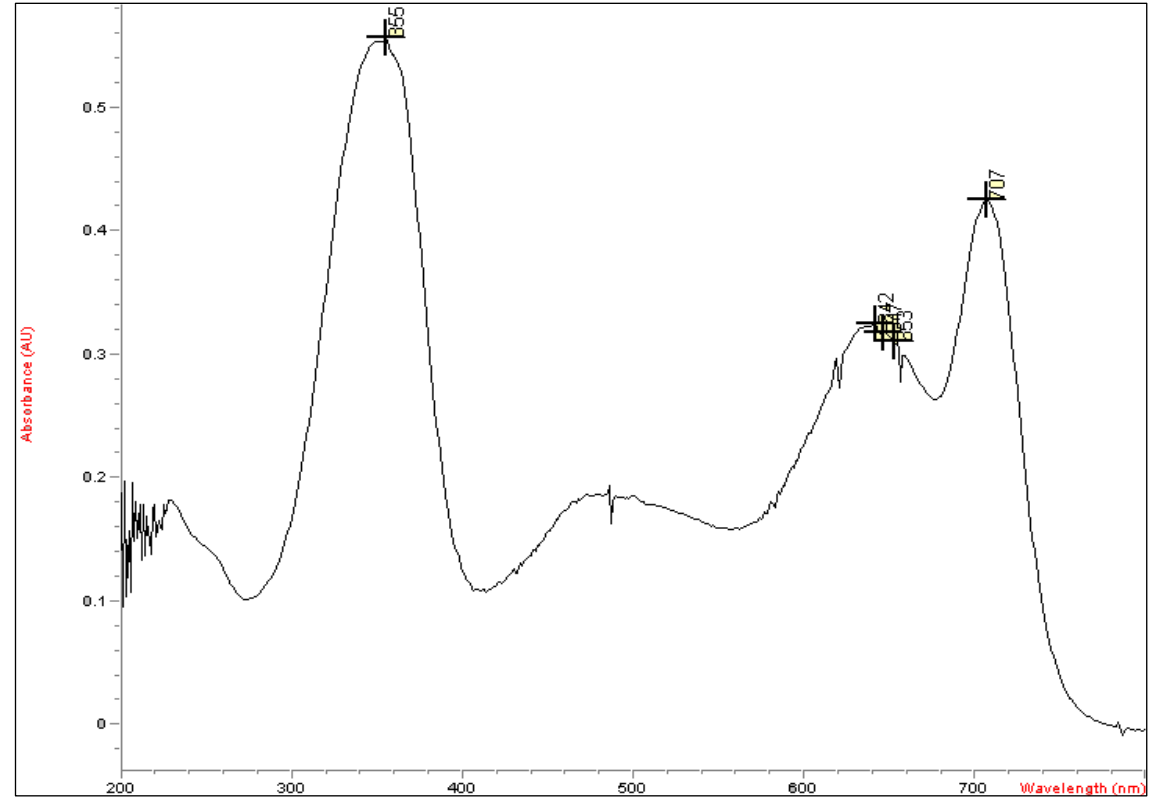
Şekil 6.29 AsP10 Bileşğinin Kütfe Spektrumu (ESI Metodla)



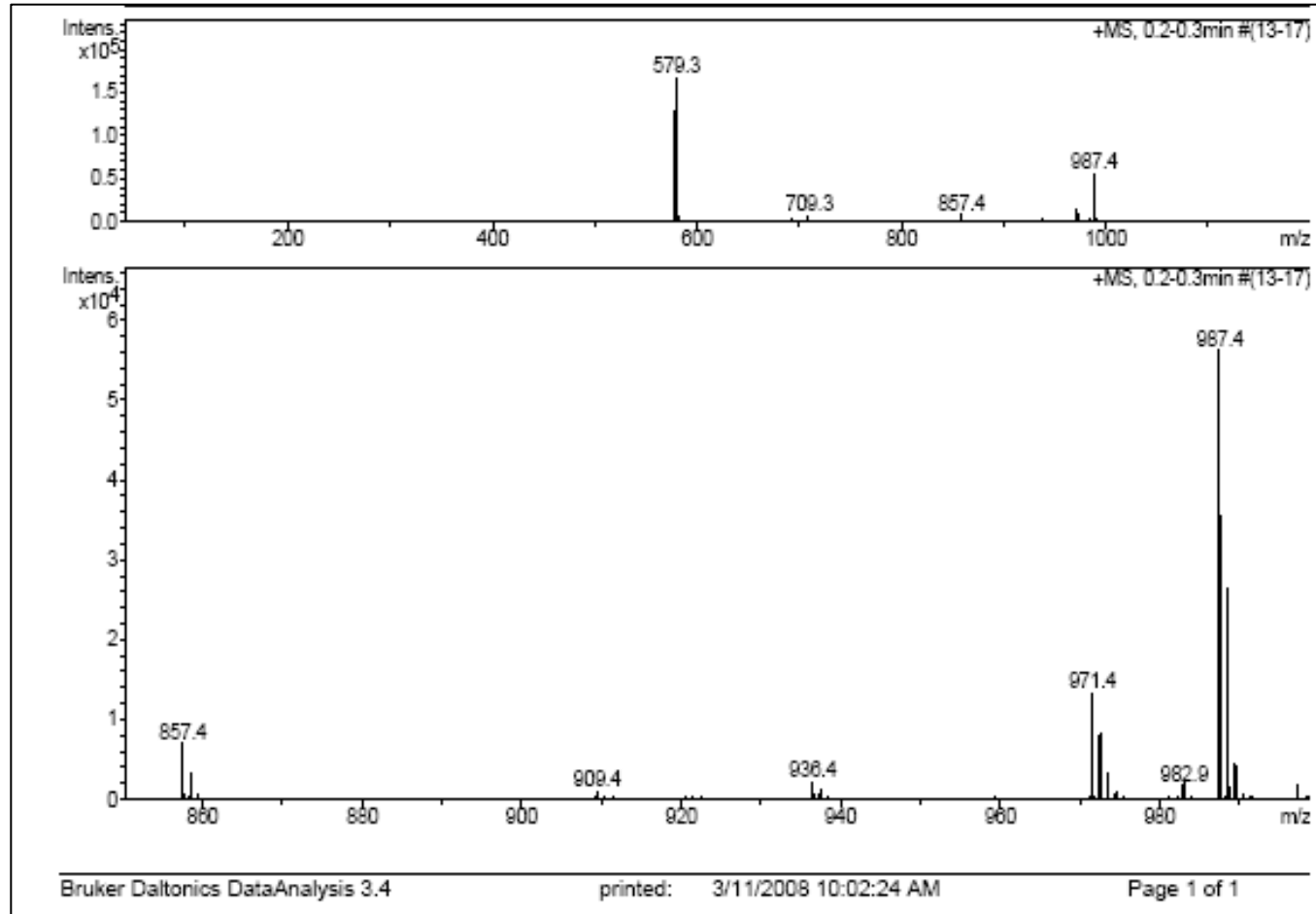
Şekil 6.30 AsP11 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



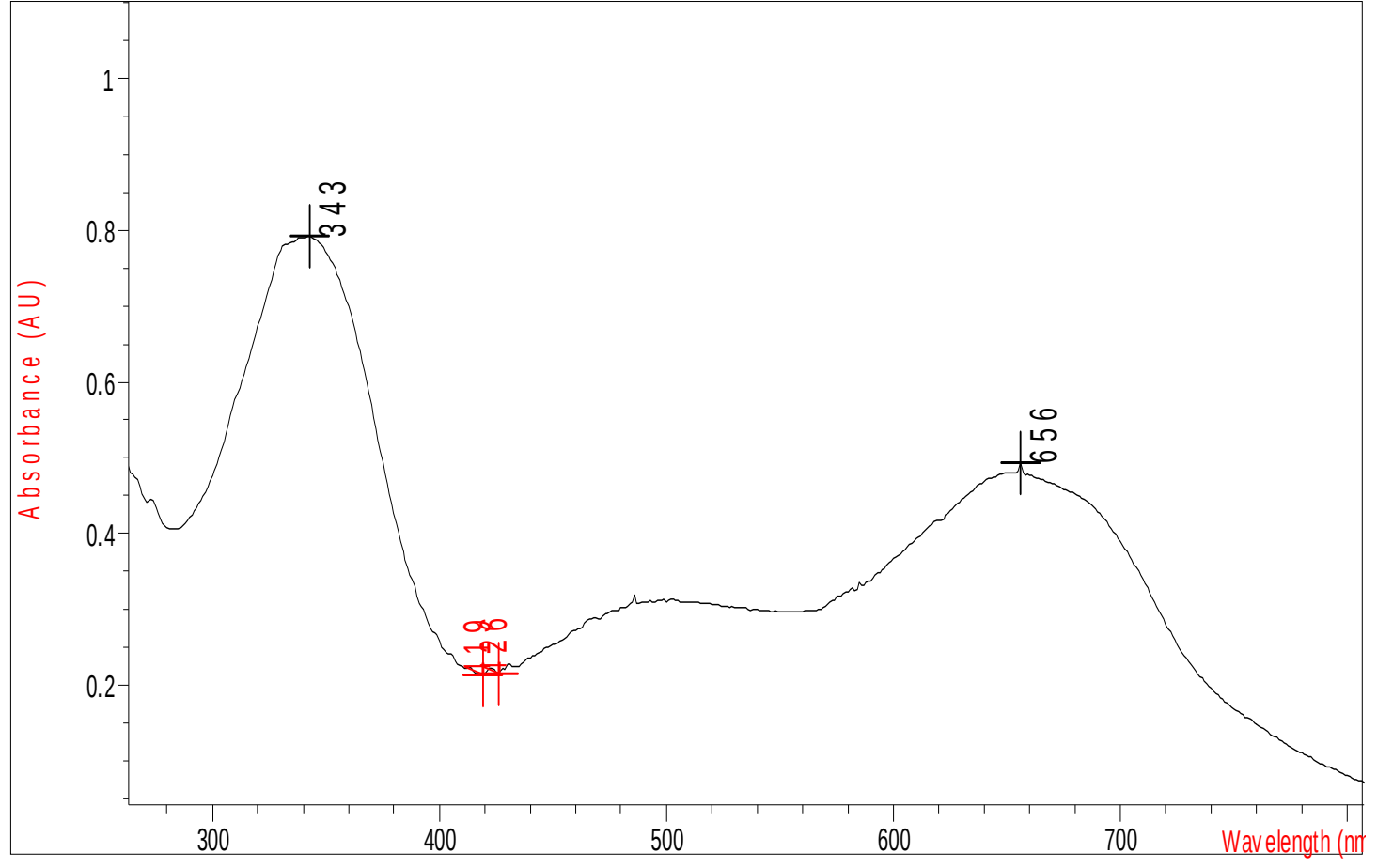
Şekil 6.31 AsP12 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)



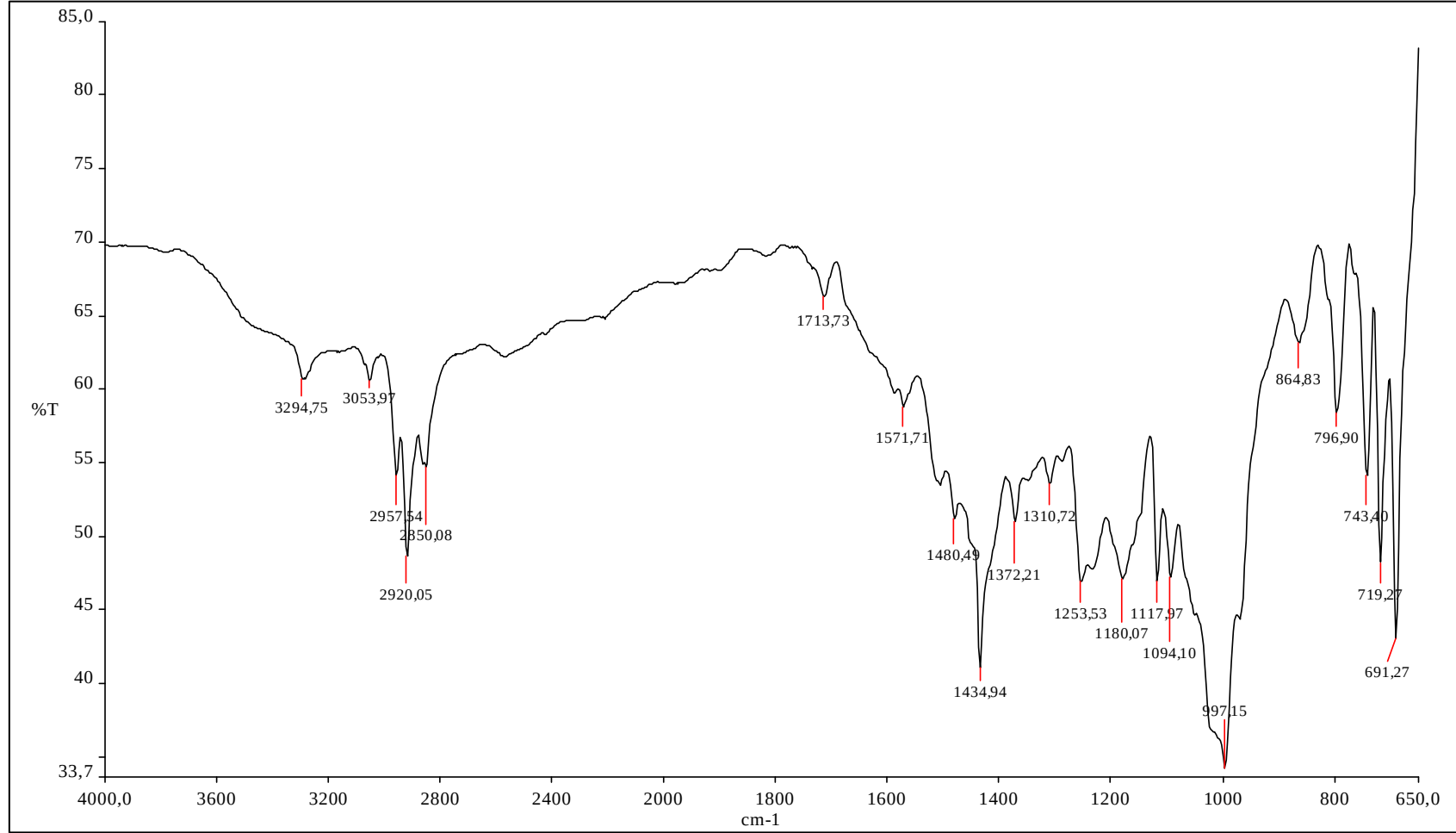
Şekil 6.32 AsP12 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Kloroform)



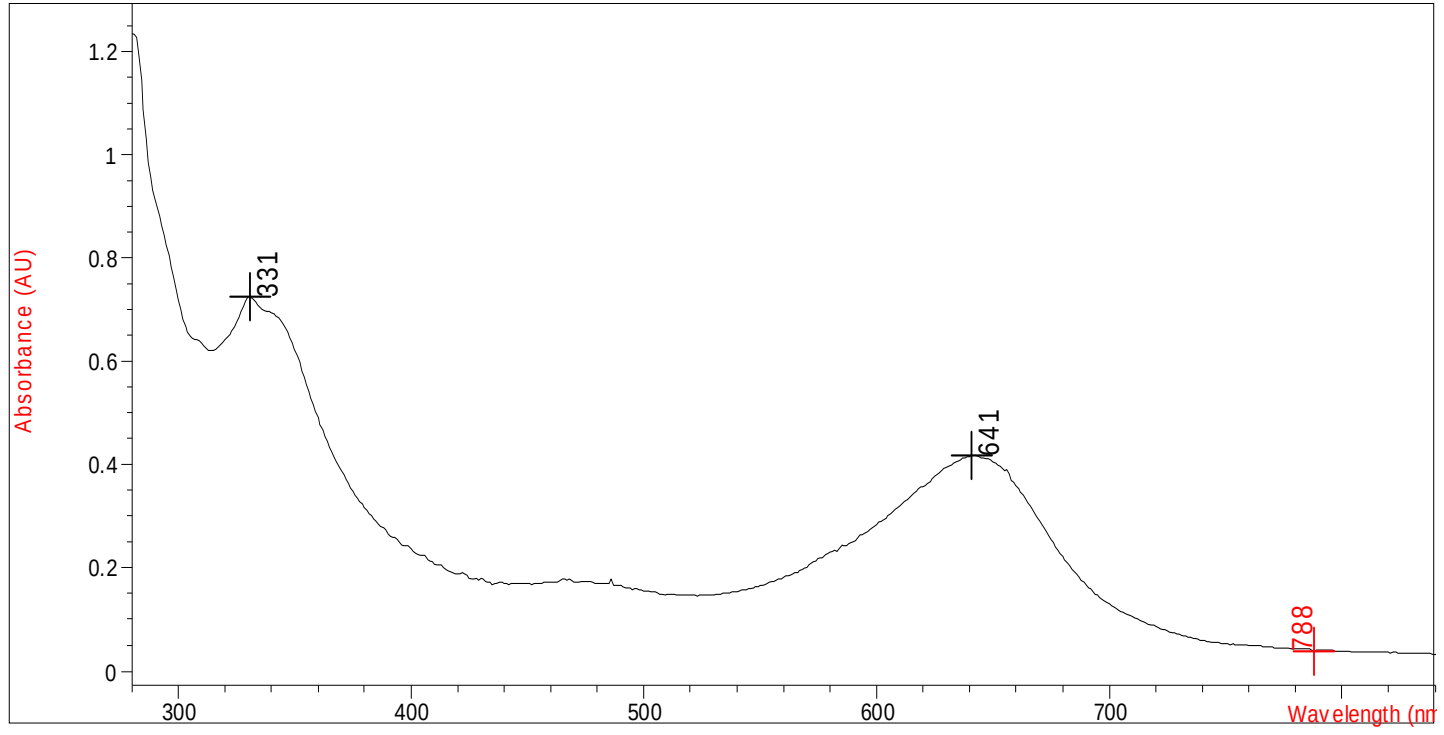
Şekil 6.33 AsP12 Bileşiğinin Kütle Spektrumu (ESI Metodla)



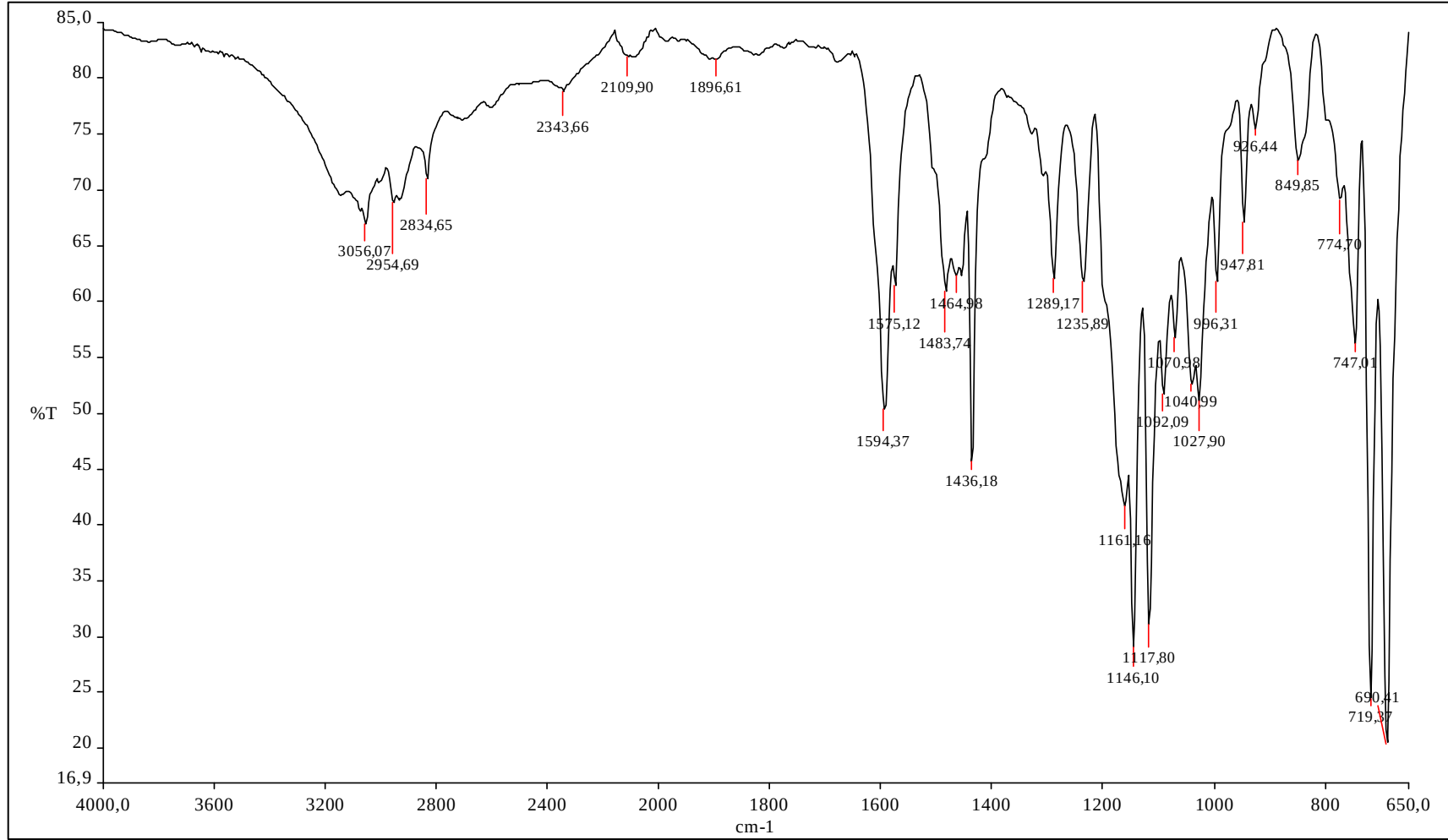
Şekil 6.34 AsP13 Bileşiğine Ait Uv-Vis Spektrumu(Kloroform)



Şekil 6.35 AsP13 Bileşiğine Ait FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)



Şekil 6.36 AsP14 Bileşiğine Ait Uv-Vis Spektrumu (Kloroform)



Şekil 6.37 AsP14 Bileşiğine Ait FTIR Spektrumu (ATR tekniği ile)

7. KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry*, 26: 689-694.
- Alami, M., Linstrumele, G., (1991), "An Efficient Palladium-Catalyzed Reaction of Vinyl Chlorides with Terminal Acetylenes", *Tetrahedron Lett.*, 2, 6109-6112.
- Anderberg, B., Wolbarsht, M.L., 1992. *Laser weapons: The Dawn of a New Military Age*, Plenum Pres, New York.
- 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.
- Ashwell, J. G.,(2003), *Molecular Electronics*, Research Studies, Pres, England.
- Atak, O., (2004), "2-Naftalenkarboksi Esterlerini İçeren Porfirazinlerin Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bahr, G. Ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzieren Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensoure", *Chem. Ber.*, 10:8-26.
- Baumann, T. F., Sibert J. W., Olmstead, M.M., Barrett, A. G., and Hoffmann, B.M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: X-ray Crystal Structure and Spectroscopy of [1,1'-Bis (diphenylphosphino)ferrocene] [(norphthalocyanine)dithiolato]palladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 116, no. 6, 2639-2640.
- Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., (1999), "Synthesis and Characterizations of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles" *J.Chem.Res.*, (S), 12, 702-703.
- Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring Interactions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mesomorphism of `free-base` and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", *J. Mater. Chem.*, 10: 297-304.
- Belviso, S., Giugliano, A., Amati, M., Ricciardi, G., Lelj, F., Scolaro, L.M., (2004), *Dalton Trans.*, 305-312.
- Bonnett, R., (2000), *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon & Breach, Amsterdam.
- Bonnett, R., (1995), "Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy", *Chem. Soc. Rev.*, 19-33
- Brandsma, L., Heus-Kloos, Y.A., Van Der Heiden, R., Verkruijsse, H.D., (1988), *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, New York.
- Brandsma, L., Vasilevsky, S.F., Verkruijsse, H.D., (1998). "Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1957), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40: 2709-2714.
- Bugaley, M. E., France, H., Linstead, R. P., Whalley, M., (1955). *J. Chem. Soc.*, 3521.

- Cheng, K. F., Thai, N. A., Teague, L.C., Grohmann, K.C. and Drain, M., (2005), "Supramolecular squares of porphyrazines", *Chem. Commun.*, 37, 4678-4680.
- Constable, E. C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Horwood Limited, England.
- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (1994), "Hexakis(alkylthio)- Substitued Unsymmetrical Phthalocyanines", *Chem. Ber.*, 127, pp. 2009-2012.
- 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.
- De Deisbach, H. And Von der Weid, E., (1927), *Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine*, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- Dieck, H.A., Heck, F.R., (1975), "Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives", *J. Organomet. Chem.*, 93, 259-263.
- Duduchava, M.R, Terent'ev, P. B., Piskunkova, N. F. Ve Bulakhov, G. A., (1997), "Transformations of Quinoline-3-Carboxylic Acid By The Bacterium *Rhodococcus Opacus*" *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 33:10, 1236-1237.
- Dye, D.F., Raghavachari, K., (2008), *Inorganica Chimica Acta* 361, 11.77-1186.
- 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.
- Ficken, C. E., ve Linstead R.P., (1952), "Tetracyclohexeno-tetrazaoporphin, Conjugated Macrocycles-Part XXIII", *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- 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.
- Forsyth, T. P., Williams, D. B. G., Montalban, A. G., Stern, C. L., Barrett, A. G. M., and Hoffmann, B. M., (1998), "A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrazine Derivatives", *J. Org. Chem.*, 63-2, 331-336.
- Fuchter, M. J., Hoffman, B. M. and Barrett, A. G. M., (2006), "Ring-Opening Metathesis Polymer Sphere-Supported seco-Porphyrazines: Efficient and Recyclable Photooxygenation Catalysts", *J. Org. Chem.*, 71:2, 724-729.
- Hou, D., Oshida, A., ve Matsuoka, M., (1993), "Reaction of 2,3-Dichloro-5,6-Dicyanopyrazine with Enamines and Some Tertiary Amines", *J. Heterocycl. Chem.*, 30, 1571-1575.
- Gaberkorn, A. A., Donzello, M, P, ve Stuzhin, P. A., (2005), "Synthesis and Spectroscopic Study Of tert-Butyl-Substituted Bebzoporphyrazine With Fused 1,2,5-Thiadiazole Fragment", *Russian Journal of Organic Chemistry*, 42:6, 929-935.
- Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H., Yang, G., (2005), *Inorganic Chem. Communications* 8., 3: 285-288.
- Ghosh, A., Gassman, P., G., ve Almlöf, J., (1994), "Substituent effects in Porphyrazines and Phthalocyanines", *J. Am. Chem. Soc.*, 116; 5, 1932-1940.
- Guo, L., Ellis, D. E., Hoffman, B. M. ve Ishikawa, Y., (1996), "Ligand Substitution Effect

Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines”, *Inorg. Chem.*, 35: 5304-5312.

Gürek G. A., (1996), “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, 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 Dithiolone Metallacycle Fused To a Porphyrinic Core”, *Inorg. Chem.*, 37: 2100-2001.

Hanack, M., Pawlowski, G., (1997), *Appl. Phys. Lett.* 71, 2070.

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

Idelson, E.M., U.S. Pat., 4, 961, 654, (1967), *Chem. Abstr.*, 71,171797 m, (1969).

Kalkan, A., (2007), “ Bifenil Süstituentler içeren Ftalosiyanimler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kalkan, A., ve Bayır, Z.A., (2003) “Synthesis and Characterisation of Unsymmetrical Porphyrazines Containing Bis(hydroxyethylthio) Substituents”, *Monatshefte für Chemie*, 135, 1555-1560.

Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M., Isa, K., (1992), “Preparation of unsymmetrical phthalocyanine by means of a ring expansion of subphthalocyanine”, *Inorg. Chim. Acta.*, 196, pp. 127.

Khelevina, O. G., Chizhova, N. V. ve Stuzhin, P. A., (2000), “Modification of β -position in Porphyrazines 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 Octaaryl tetraazaporphyrins”, *Russian Journal of General Chemistry*, 73:3, 478-481.

Khelevina, O. G., Kokareva, E. A., Bubnova, A. S., Romanenko, Y. V., Kulinich, V. P., and Shaposhnikov, G.P., (2007), “Acid-Base Interactions of Octaphenyl tetrapyrrolineporphyrine and Its Complex with Lutetium(III) in Proton Donor Media”. *Russ. J. Gen. Chem.*, 77: 12, 2192-2197.

Kobayashi, N., Kondo, R., Osa, T., (1990), “New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, pp. 9640.

Kobayashi, N., Kondo, R., Ashida, T., Nakajima, S., Osa, T., (1991), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1203.

Kobayashi, N., (2001), *Chem. Rev.*, 99: 219.

Kopranenkov, V. N., ve Rumyantseva, G. I., (1975), “Tetra-2,3-(dibenzobarrelero) Porphyrine and its Metallic Derivatives”, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 45, 1521.

Kopranenkov, V. N., Goncharova, L. S., Marinina, L. E. ve Luk'yanets, E. A., (1979), “Phthalocyanines and Related Compounds XVI. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Amino, Alkoxy and Alkylthio Substituted Porphyrines”, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 49, 1233.

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

- Kopranenkov, V. N. ve Luk'yanets, E. A., (1995), "Porphyrines, Synthesis, Properties, Applications", *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, 12, 2320-2336.
- Korkmaz, N., (2002), "dimetilaminoetilino Grupları içeren Asimetrik Porfirazinler", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lee, J., Kim, H., Pate, B., Choi, S., (2006), "Magnetic alignment of diskotic liquid crystals on substrates" *Physica. B, Condensed matter*, v.385-86(1) (857 p.)
- Lelj, F., Morelli, G., Ricciardi, G., Roviello, A., Srigu, a., (1992), *Liquid Crystals*, V12, 6, 941-960.
- Leznoff, C.C., Hall, T.W., (1982) "The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support", *Tetrahedron Lett.*, 23 (30), pp. 3023-3026.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1989), *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol 1, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993), "Phthalocyanines Properties and Application", 2, VCH, Weinheim.
- Liu, Y., Zhu, D., Wada, T., Yamada, A., Sasabe, H., (1994), *J. Heterocyclic Chem.*, 31, pp. 1017.
- Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
- Linstead, R. P. And Lowe, A.R., (1934), "Phthalocyanines V. The Molec", *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.
- Luk'yanets, E. A., (1992), *Mol. Mater.*, 1: 209.
- Maiman, T.H., (1960), "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, 187, 493-494.
- Mani, N. S., Beall, L. S., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., and Hoffman, B. M., (1994), "Serendipitous desymmetrisation during porphyrine synthesis: an X-ray crystallographic study of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(dimethylamino)-2-secoporphyrine-2,3-dione", *Chem. Commun.*, 17, 1943-1944.
- McKeown, N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.
- Meller, A., Osska, A., (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatsh. Chem.*, 103, pp. 150-155.
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brian M. Hoffman), (2000), "Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrine", 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) Porphyrines", *Inorg. Chem.*, 42: 814-820
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetylenic Quinoxalinoporphyrines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 5:1233-1241
- Molander, G. A., Bernardi, C. R., (2002), "Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Potassium Alkenyltrifluoroborates" *J. Org. Chem.*, 67, 8424-8429
- Montalban, A. G., Sakellaios, E. G., Riguet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-appended porphyrine: synthesis and conversion into

solitaire Ru(II) complexes'', *Inorganica Chimica Acta*, 317, 143-148.

Moser, F. H., (1983), "The phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properties", CRC, Boca Raton, Florida.

Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983), *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II*. CRC, Florida.

Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., (1988), *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.

Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (1992), "Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent'', *Chem. Ber.*, 125, pp. 2337-2339.

Nalwa, H.S., Hanack, M., Pawlowski, G., Engel, M. K., (1999), "Third-Order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating The Effect Of π -conjugation Length On Third-order Optical Nonlinearity of Two-dimensional Molecules'', *Chemical Physics*, 245, 17-26.

Pamuk, F., (2000), "Biyokimya", A. Ü., Fen Fakültesi, Ankara.

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.

Prasad, R., Murguly, E., and Brand, N. R., (2003), "Synthesis, spectral and electrochemical investigations of bichromophoric pentads possessing tetraazaporphyrin and (bipy)₂Ru^{II}/(phen)₂Ru^{II} moieties'', *Chem. Commun.*, 488-489.

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

Ricciardi, G., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (1998), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfonyl) 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 ((Ethylsulfonyl)porphyrinato)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

Roberts, G., (1990), *Langmuir-Blodgett Films*, plenum Press, New York.

Robertson, J.M., (1935), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds'', *J. Chem. Soc.*, 29, 615-621.

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.

Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M., Cook, M.J., (2008), *Metal-Based Drugs Volume 2008*, Article ID 392090, 7 pages.

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.
- Schramm, C. J. ve Hofmann, B. M., (1980), “Bis(alkylthio)tetraazaporphyrins”, *Inorg. Chem.*, 19:383-385.
- Shushkevich, I. K., Kopranenkov, V. N., Dvornikov, S. S. Ve Solov’ev, K. N., (1987), *J. Appl. Spectrosc. (Eng. Transl.)*, 46, 368.
- 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.
- Sieck, H.A., Heck, F.R., (1975), “Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives”, *J. Organomet. Chem.*, 93, 259-263.
- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), “Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile”, *J. Am. Chem.Soc.*, 84: 4756-4771.
- Singh, R., Just, G., (1989), “Rates and Regioselectivities of the Palladium-Catalyzed Ethynylation of Substituted Bromobenzenes and Dibromobenzenes”, *J. Org. Chem.*, 54, 4453-4457.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A., (1998), “Principles of Instrumental Analysis, Vol. 5., Harcourt Brace& Company., Florida
- Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., (1975), “Convenient Synthesis of Acetylenes-Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bomoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines”, *Tetrahedron lett.*, 50, 4467-4470.
- Sonogashira, K., (1998), In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions 203-229*: Diederich, F., Stang, P.J. eds. Wiley-VCH, Weinheim.
- Sonogashira, K., (2002), In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis 493-529*. Negishi, E. Ed. Wiley-Interscience, New York.
- Soppok, R., (1979), *Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie*, Urban&Schwarzenberg, München, Bd., 18, 501.
- Stephens, R.D., Castro, C.E., (1963), “The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics”, *J.Org.Chem.*, 28, 3313-3315.
- Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G. Ve Berezin, B. D., (1993),” in *Phthalocyanines: Properties and Applications*”, 23, (VCH Publishers: Weinheim).
- Stuzhin, P. A., Bauer, E. M. and Ercolani, C., (1998),” *Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines.1. Syntheses and Properties of Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine and Its Magnesium and Copper Derivatives*”, *Inorg. Chem.*, 37:7, 1533-1539.
- Sun, J., Sun, Y., Deng, K., Hou, H., and wang, D., (2007), “ Oxidative Degradation of Organic Pollutants by Hydrogen Peroxide in the Presence of $\text{FePz}(\text{dtnCl}_2)_4$ under Visible Irradiation”, *Chem. Lett.*, 36:5, 586.
- Ulman,A., (1990), *Ultrathin organic Films*, Academic Pres, New York.
- Uslu Kobak, R. Z., (2009), “ Yenipirazinoporfirazinlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999), “Cobalt(II) Porphyrazine Catalysed Reduction of Nitrite”, *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 470: 126-135.

Trabanco, A.A., Montalban, A. G., Rumbles, G., Barett, A. G. M., and Hoffman, B. M., (2000), “ A seco-Porphyrazine: Superb Sensitizer for Singlet Oxygen Generation and Endoperoxide Synthesis”, *Synlett*, 2000:7, 1010-1012.

Velazquez, C. S., Broderick W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1990), “Metal-Encapsulated Porphyrazines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of a Tetratin-*star*-Ni(porphyrazine)S₈ Complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 7408-741.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	03.02.1972	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1986-1989	Bakırköy Lisesi
Lisans	1990-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek lisans	1995-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı
Doktora	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurum

1998- 2001 Yeni İlaç ve Hammaddeleri A.Ş.

2001-devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Görevlisi

