

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN YENİ TİP
ÇÖZÜNÜR PORFİRAZİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

SERAP TUNCER

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ULVİ AVCIATA

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN YENİ TİP
ÇÖZÜNÜR PORFİRAZİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Serap TUNCER tarafından hazırlanan tez çalışması 19.10.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Atıf KOCA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof Dr. Sabiha Manav YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve her türlü maddi ve manevi imkanı sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya, tezimin oluşturulmasında değerli bilgileriyle ve önerileriyle büyük katkılarda bulunan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet Gül' e, Elektro-Kimyasal özelliklerinin incelenmesinde ve bu çalışmanın makalesinin oluşturulmasında büyük emeği geçen Sayın Doç. Dr. Atıf Koca' ya, TÜBİTAK'a (Proje No: 106T392) proje kapsamında sağladığı burs desteğinden dolayı ve maddi olarak desteklenmeme vesile olan Dr. Bahadır Keskin'e, doktora süresince bana destek olan çalışma arkadaşlarıma, eğitimim ve çalışmalarım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan aileme teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ekim, 2011

Serap TUNCER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	1
BÖLÜM 2	
TETRAPİROL HALKALAR	3
2.1 Tetrapiról Halkalar, Sentezler ve Özellikleri	3
2.2 Tetrapiról Halka Yapısı ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.3 Tetrapiról Türevlerine Çözücü Etkisi.....	13
2.4 Tetrapiról Türevleri Kullanım Alanları.....	14
2.5 Porfirazin.....	21
2.5.1 Kimyasal Yapısı	23
2.5.2 Porfirazin Türevleri	27
2.5.2.1 Azaporfirazinler	27
2.5.2.2 Seco ve Diseco Porfirazinler.....	28
2.5.2.3 Çok Çekirdekli Birleşik Porfirazinler	30
2.5.2.4 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin	34
2.5.2.5 Ferrosen İçeren Porfirazinler	35
2.5.3 Kullanım Alanları.....	36
2.5.4 Sentez Metodları.....	39

2.5.4.1	Ditiyomaleonitrilden Periferal Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazin Sentezi	39
2.5.4.2	Periferal Konumlarda Esterleşme ile Porfirazin Sentezi.....	43
2.5.4.3	Maleonitril-Fumaronitril Kullanılarak Porfirazin Sentezi	44
2.5.4.4	Aromatik-dikarboksilik Asitlerden Tek Basamak Metalli-Porfirazin Sentezi	45
2.5.4.5	Fumaronitril-Diimin Geçişiyile Porfirazin Sentezi	45
2.5.4.6	Tek Basamakta Maleonitrilden Farklı Metal Kullanılarak Porfirazin Sentezi	47
 BÖLÜM 3		
MATERYAL		49
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	50
 BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMA.....		51
4.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi:	51
4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi:	51
4.3	1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril sentezi (1):.....	52
4.3.1	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi (2):	52
4.3.2	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin sentezi (3):	53
4.3.3	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi (4):	54
4.3.4	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko(II) sentezi (5):	55
4.4	1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril sentezi (6):	56
4.4.1	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi (7):	57
4.4.2	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin sentezi (8):.....	57
4.4.3	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi (9):	58
4.4.4	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko(II) sentezi (10):	59
4.5	1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril sentezi (11):.....	60
4.5.1	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum sentezi (12):	61
4.5.2	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin sentezi (13):	61
4.5.3	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt(II) sentezi (14):	62
4.5.4	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko(II) sentezi (15):	63
4.6	Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) (2), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin (3), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato kobalt (II) (4) bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Çalışmalar:	64
 BÖLÜM 5		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER		66

5.1	Sentezlenen bileşiklerin FTIR, ¹ H NMR, UV-vis sonuçları ve teorik değerlerle uyumu:.....	66
5.2	Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) (2), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin (3), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato kobalt (II) (4) bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroeletrokimyasal Çalışmalar ve Sonuçları:	70
KAYNAKLAR		118
ÖZGEÇMİŞ		126

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
Hz	Frekans
mV	milivolt
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
BuOH	Butanol
CV	Dönüşümlü Voltametri
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPc	Bakır ftalosiyanin
CuPz	Bakır porfirazin
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
E	Elektrot potansiyeli
E _{app}	Uygulanan potansiyel
E _{1/2}	Yarı pil potansiyeli
EtOH	Etil alkol
Fc	Ferrosen
FT-IR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
H ₂ Pz	Serbest porfirazin
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
I _a	Anodik akım
I _c	Katodik akım
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Metal atomu
MA	Molekül ağırlığı
MPc	Metalli ftalosiyanin
MPz	Metalli porfirazin
MeOH	Metil alkol
Mg(BuO) ₂	Magnezyum Butanoat
MgPz	Magnezyum porfirazin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
O	Yükseltgenme
P	Porfirin
Pc	Ftalosiyanin
PDT	Fotodinamik Terapi
Pz	Porfirazin

R	İndirgenme
SCE	Doymuş kalomel elektrod
SWV	Square Wave Voltametri
TAP	Tetraazaporfirazin
TBAP	Tersiyerbutilamonyumperklorat
TBATFB	Tersiyerbutilamonyumtetrafloroborat
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabak Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür) spektroskopi
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin (TBP), d) Ftalosiyanin	4
Şekil 2. 2	Porfinoid yapılar	6
Şekil 2. 3	Bazı süstitüe olmuş porfirin molekülleri.	7
Şekil 2. 4	Kuarternize olmuş çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin ..	9
Şekil 2. 5	Porfirin ve porfirazinlerin N_4H_2 reaksiyon merkez yapısı.....	9
Şekil 2. 6	Porfirin 16 üyeli halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi	10
Şekil 2. 7	Metalli naftalosiyanin	11
Şekil 2. 8	Tetraazaporfirin ve porfirin reaksiyon merkezleri.....	12
Şekil 2. 9	Porfirinlerin isimlendirilmesi	13
Şekil 2. 10	H_2TAP 'ın çeşitli çözücülerdeki solvasyonu.....	14
Şekil 2. 11	Işığa duyarlı seko-porfirazin.....	16
Şekil 2. 12	Oktaktyonik oktakis(<i>N</i> -metil-4-piridinyumil)porfirazin	17
Şekil 2. 13	μ -oxo dimerik demir(III) ftalosiyanin.....	19
Şekil 2. 14	1-etinil-4-metoksibenzen' nin siklotetramerizasyon reaksiyon şeması.	19
Şekil 2. 15	Feniasetilen'in rutenyum-porfirin katalizörlüğünde siklotetramerizasyon reaksiyon şeması.....	20
Şekil 2. 16	Kozmetik, ilaç ve gıda sanayii de kullanılan boya katkısı (CI 74180).	21
Şekil 2. 17	Metalsiz porfirazin genel yapısı	22
Şekil 2. 18	Porfirazin reaksiyon merkezi ve yapısı	23
Şekil 2. 19	Tetrakis-porfirazin yapısı ve UV spektrumları.....	25
Şekil 2. 20	Gouterman'ın dört-orbital modeli	26
Şekil 2. 21	Asimetriktrans-porfirazinin CH_2Cl_2 içindeki absorbans/floresans spektrumları	26
Şekil 2. 22	Porfirin veya porfirazin çekirdeğe sahip aza-makrohalkalı bazı yapılar .	28
Şekil 2. 23	Oktakis(dimethylamino)porfirazin (üst), seco-porfirazin (a) ve disecoporfirazin (b) sentezi	29
Şekil 2. 24	Hekzamerik ağ terapirazinoporfirazinlerin metal kompleksleri.....	30
Şekil 2. 25	Merdiven tip porfirazinler	31
Şekil 2. 26	Dörtçekirdekli porfirazin trimeri.	32
Şekil 2. 27	Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve $Eu_2(III)$ sandviç porfirazinleri	33
Şekil 2. 28	Bisaksial köprülü porfirazin	33
Şekil 2. 29	Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin molekül yapısı	34

Şekil 2. 30	Oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin sentezi.	35
Şekil 2. 31	Ferrosen-içeren tetraazapofirin kompleks sentezi.....	36
Şekil 2. 32	Oktakis(4-X-süstitüe-fenil)-porfirazin-magnezyum.....	37
Şekil 2. 33	Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-prido)porfirazin sentezi kuarternizasyonu (üst) ve oluşan ürünler (alt).....	38
Şekil 2. 34	Maleonitril (1), fumaronitril (2) ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu (3)..	40
Şekil 2. 35	Ditiyomaleonitrilin dianyonu	40
Şekil 2. 36	Ditiyomaleonitril sentezi	41
Şekil 2. 37	Metalli ve metalsiz porfirazinlerin sentezi	42
Şekil 2. 38	Oktakis(alkil-tiyo)-tetraazapofirin yapısı	42
Şekil 2. 39	Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum sentezi.....	43
Şekil 2. 40	Arenkarboksilat ester süstitüe edilmiş porfirazin sentezi.....	44
Şekil 2. 41	Tetra(6- <i>tert</i> -butil-2,3-kinolino) porfirazin sentezi	45
Şekil 2. 42	Diimin üzerinden porfirazin sentezi	46
Şekil 2. 43	Oktakis(2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin sentezi.....	47
Şekil 2. 44	Metalli-porfirazinin HMDS metoduyla sentezi.....	48
Şekil 4. 1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi	51
Şekil 4. 2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi	52
Şekil 4. 3	1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril sentezi.....	52
Şekil 4. 4	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi	53
Şekil 4. 5	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin sentezi	54
Şekil 4. 6	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi.....	55
Şekil 4. 7	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko(II) sentezi.....	56
Şekil 4. 8	1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril sentezi	56
Şekil 4. 9	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi.....	57
Şekil 4. 10	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin sentezi	58
Şekil 4. 11	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi	59
Şekil 4. 12	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko(II) sentezi	60
Şekil 4. 13	1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril sentezi.....	60
Şekil 4. 14	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum sentezi.....	61
Şekil 4. 15	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin sentezi	62
Şekil 4. 16	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt(II) sentezi.....	63
Şekil 4. 17	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko(II) sentezi.....	64
Şekil 5. 1	H ₂ Pz (3) nin dönüşümlü ve squarewave voltametrisi.....	72
Şekil 5. 2	MgPz' (2) in dönüşümlü ve squarewave voltametrisi.....	73
Şekil 5. 3	CoPz (4) in dönüşümlü ve squarewave voltametrisi	74
Şekil 5. 4	H ₂ Pz' nin In-situ UV-vis spektral değişimleri.....	75
Şekil 5. 5	MgPz In-situ UV-vis spektral değişimleri.....	76
Şekil 5. 6	CoPz In-situ UV-vis spektral değişimleri.....	77
Şekil 5. 7	CoPz in DMSO içindeki In-situ UV-vis spektral değişimleri.	78
Şekil 5. 8	1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril (1) ¹ H NMR spektrumu.....	79
Şekil 5. 9	1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril (1) FTIR spektrumu	80
Şekil 5. 10	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinatomagnezyum(II)(2) FTIR spektrumu	81
Şekil 5. 11	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) (2) ¹ H NMR spektrumu	82
Şekil 5. 12	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II)(2) UV-vis spektrumu	83
Şekil 5. 13	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) FTIR spektrumu	84

Şekil 5. 14	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 5. 15	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) UV-vis spektrumu	86
Şekil 5. 16	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt (II) (4) FTIR spektrumu	87
Şekil 5. 17	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt (II) (4) UV-vis spektrumu	88
Şekil 5. 18	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko (II) (5) FTIR spektrumu.	89
Şekil 5. 19	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko (II) (5) ¹ H NMR spektrumu	90
Şekil 5. 20	Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko (II) (5) UV-vis spektrumu	91
Şekil 5. 21	1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril (6) FTIR spektrumu	92
Şekil 5. 22	1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril (6) ¹ H NMR spektrumu	93
Şekil 5. 23	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II)(7) FTIR spektrumu	94
Şekil 5. 24	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) (7) ¹ H NMR spektrumu	95
Şekil 5. 25	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) (7) UV-vis spektrumu	96
Şekil 5. 26	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin (8) FTIR spektrumu	97
Şekil 5. 27	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin (8) ¹ H NMR spektrumu	98
Şekil 5. 28	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin (8) UV-vis spektrumu	99
Şekil 5. 29	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt (II) (9) FTIR	100
Şekil 5. 30	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt (II) (9) UV-vis spektrumu.....	101
Şekil 5. 31	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko (II) (10) FTIR	102
Şekil 5. 32	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko (II) (10) ¹ H NMR spektrumu	103
Şekil 5. 33	Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko (II) (10) UV-vis spektrumu	104
Şekil 5. 34	1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril (11) FTIR.....	105
Şekil 5. 35	1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril (11) ¹ H NMR spektrumu	106
Şekil 5. 36	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum (II) (12) FTIR spektrumu	107
Şekil 5. 37	Oktakis(2-etil-1,4- benzodioksan)porfirazinato magnezyum (II) (12) ¹ H NMR spektrumu	108
Şekil 5. 38	Oktakis(2-etil-1,4- benzodioksan)porfirazinato magnezyum(II)(12) UV-vis spektrumu	109
Şekil 5. 39	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin (13) FTIR spektrumu	110
Şekil 5. 40	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin (13) ¹ H NMR spektrumu .	111
Şekil 5. 41	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin(13)UV-vis spektrumu	112
Şekil 5. 42	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt (II) (14) FTIR spektrumu	113
Şekil 5. 43	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt (II) (14) UV-vis spektrumu	114
Şekil 5. 44	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko (II) (15)	

	FTIR spektrumu	115
Şekil 5. 45	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko (II) (15) ¹ H NMR Spektrumu	116
Şekil 5. 46	Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko (II) (15) UV-vis spektrumu	117

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Kullanılan kimyasal maddeler.....49
Çizelge 5. 1	İlgili metalloftalosiyeninlerle komplekslerin voltametrik sonuçlarının karşılaştırılması.....71

ÇEŞİTLİ FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN YENİ TİP ÇÖZÜNÜR PORFİRAZİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serap TUNCER

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Tetrapirel türevi olarak tanımlayabileceğimiz tetraazaporfirinler (TAP), 1952'den sonra kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Porfirinler ve ftalosiyaninlere göre porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edildikleri tarihten günümüze kadar daha az incelenen grup olmuştur. Çözünür türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentez edilmesi ile porfirazinlerin yapı türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve geniş π sistemleri periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleri ile çok metalli komplekslerin geniş bir çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Birçok organik solventte ftalosiyaninlere kıyasla daha çözünür özellik gösteren porfirazinlerin, periferel süstitüentlerinde yapılacak değişiklikler, bu niteliklerini iyileştirmeyi mümkün kılmaktadır. Periferel süstitüe porfirazinlerin değişik optik, manyetik ve elektronik özellik sergileme potansiyelleri vardır. Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapirel türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyaninlere alternatif olacağını malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik-terapi, pigment ve boyar madde alanlarında göstermiştir.

Bu çalışmanın amacı, periferik pozisyonda 2-metil-2-penten, 4-metil-3-hekzen ve 2-etil-1,4-benzodiyoksan grupları bulunduran metallsiz porfirazini sentezleyip, bu molekülden yola çıkarak farklı metalli türevlerini hazırlamak ve elektrokimyasal özelliklerini incelemektir.

Amaçlanan bileşimi elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan ditiyomaleonitril disodyum tuzu karbondisülfür ve NaCN den iki kademede sentezlendi. Daha sonra; ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 5-bromo-2-metil-2-penten, 1-bromo-4-metil-3-hekzen ve 2-bromoetil-1,4-benzodiyoksan alkillendirilmesi sonucu 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril, 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril ve 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)maleonitril elde edildi. Bu yapıların magnezyum alkolat yardımıyla siklotetramerizasyonu sonucunda oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum (II), oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum (II) ve oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato magnezyum (II) sentezlenmiştir.

Mg-porfirazinin CF_3COOH (trifluoroasetik asit) gibi kuvvetli bir asit ile oda sıcaklığında muamelesi sonucu, serbest porfirazin (metallsiz porfirazin) elde edilmiştir. Serbest porfirazinin Co(II) asetat ve Zn(II) asetat tuzları ile etanol - THF çözücü karışımında kaynatılması ile CoPz ve ZnPz kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen ligandların ve komplekslerin yapıları, IR, UV-vis, ^1H NMR ve elementel analiz yöntemleri ile tayin edilmiştir.

1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril ligandından elde edilen serbest (H_2Pz) ve metalli porfirazin türevlerinin (MgPz, CoPz) elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porfirazin; Tetrapiroller; Magnezyum; Kobalt; Dönüşümlü Voltametri; Spectroelektrokimya.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS ON NOVEL PORPHYRAZINES WITH VARIOUS FUNCTIONAL GROUPS

Serap TUNCER

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

A range of different substituents provides porphyrazine ligands with interesting new features such as greatly enhanced organic solubility compared to their phthalocyanine counterparts. Indeed, peripherally-functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties.

The design of novel substituted tetrapyrrol derivatives closely follows the requirements of their intended applications. Execution of minor changes on the nature and position of side groups or using different metal ions in the inner core can be considered as practical methods of tuning the properties of these materials. Intensive research interest in peripherally functionalized porphyrazines during the last decade has shown that these tetrapyrrol derivatives should be considered as alternatives to the phthalocyanines that have found extensive applications in material science and the photodynamic therapy of tumors as well as pigments and dyes.

In the present work our aim has been to prepare different metallo porphyrazines which include 2-methyl-2-pentene, 4-methyl-3-hexene, 2-ethyl-1,4-benzodioxane groups. The starting point for all these compounds is sodium salt of dithiomaleonitrile which is obtained in two steps from carbon disulfide and NaCN. After that, this salt was

alkylated with and by using template effect of magnesium butanolate and cyclotetramerization of 1,2-bis(2-methyl-2-pentenyl)maleonitrile, 1,2-bis(4-methyl-3-hexenyl)maleonitrile and 1,2-bis(2-ethyl-1,4-benzodioxane)maleonitrile.

In the present case, Mg-Porphyrzine has been treated with strong acid such as trifluoroacetic acid to reach metal-free porphyrzine, by removing Mg ion. CoPz and ZnPz are obtained by the reactions of excess amount of cobalt(II) and Zn(II) acetate salts and free porphyrzine (H₂Pz) in THF + ethanol solvent mixture by heating. Molecular structure of all ligands, metal free porfirazines and its metal complexes have been investigated and characterized by UV-vis, IR, ¹H NMR and elementel analysis methods.

The electrochemical properties of free porphyrzine and its metal complexes that obtained from 1,2-bis(2-methyl-2-pentenyl)maleonitrile have been investigated and compared with previous reported literatures.

Keywords: Porphyrzines; Tetrapyrrols; Magnesium; Cobalt; Cyclic Voltammetry; Spectroelectrochemistry.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Yeni ligand sentezleriyle tetrapireol türevlerinin sentezlenip literatüre kazandırılması ve çalışma alanları olarak elektrokimyasal açıdan bu yapıların araştırılması esasına dayanılarak yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen oktakis(2-metil-2-pentenil) porfirazin, oktakis(4-metil-3-hekzenil) porfirazin ve oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan) porfirazin ile bunların metal kompleksleri sentezlenmiş ve tüm yapıların yapı tayinleri teorik verilerle uyum halinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Oktakis(2-metil-2-pentenil) porfirazin ve metalli türevlerinin elektrokimyasal davranış özellikleri incelenmiş ve elektrokatalizör olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Tetrapireol yapıların çeşitlenmesi ve zengin çalışma alanlarına katkıda bulunması amacıyla üç yeni çözünür porfirazin ve metal türevleri ile birlikte sentezlenmesi ve bunların elektrokimyasal olarak davranışlarının araştırılarak literatüre yeni porfirazin türevlerinin kazandırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

5-bromo-2-metil-2-penten, 1-bromo-4-metil-3-hekzen ve 2-bromoetil-1,4-benzodioksan gibi bromlu uçlara sahip yapıların alkilendirilmesi sonucu elde edilen 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril, 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril ve 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril yapıları ile porfirazin sentezinin başlangıç materyallerinin hazırlanması ve bu yapıların template etki ile porfirazin-metalli porfirazin türevlerine

döndürölmesini sağlamak, elde edilen porfirazin türevlerinin elektrokimyasal olarak incelenip literatüre kazandırılabilircek yeni yapıların sentezlenebileceğini göstermektedir.

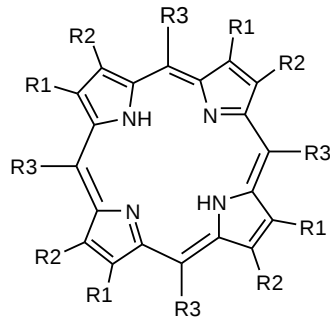
TETRAPİROL HALKALAR

2.1 Tetrapirrol Halkalar, Sentezler ve Özellikleri

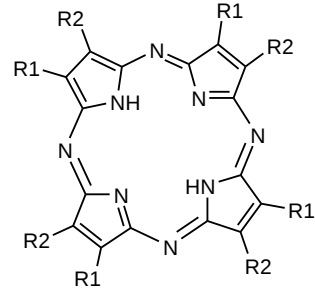
Tetrapirrolik makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle (Pz) ftalosiyaninleri (Pc) de içeren tetraazaporfirinler (TAP) ve porfirinlerdir (P). Porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin elektronik karakterleri ve geniş π -sistemleri periferel metal koordinasyonu ile birleştirilmesi, yeni spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikli komplekslerin hazırlanmasına izin verir. [1,2].

Ftalosiyaninlerden daha kolay şartlarda sentez edilebilmeleri, daha iyi çözünürlük göstermeleri gibi üstünlükler taşıyan porfirazinler, son yıllarda artan bir yoğunlukla ele alınmaya başlanmıştır. Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünürlükleri periferel sübstitüentlerde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. (Şekil 2.1; R1= R2= sübstitüent ve R3= H; X1=X2=X3=X4= -CH; M= metal).

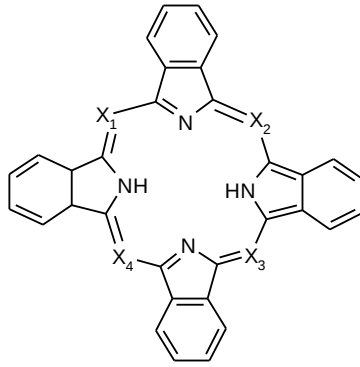
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275 °C de reaksiyona sokup % 92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir [3]. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoforun 18- π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkasındaki dört mezo atomu ve imino grubunun iyonlaşması amfoter özellik katar. Serbest porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.



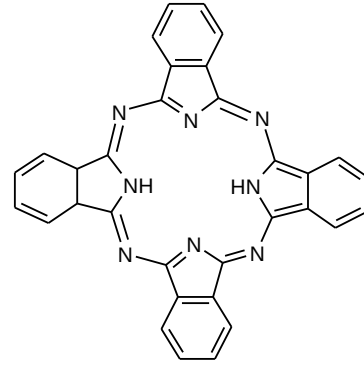
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2. 1 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin (TBP), d) Ftalosiyenin

Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalara ek olarak, bu tetrapiröl türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyeninlere alternatif olarak malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddeler alanlarında gösterilmesi ve enerji dönüşümü, elektrofotografi, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknoloji için boyar madde ve optik veri toplama gibi endüstride geniş uygulama alanları bulmalarından dolayı önem taşımaktadır.

Ftalosiyeninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve zengin π -elektron sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleriyle çok farklı metalli komplekslerin birçok çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Tetrapiröl türevleri arasında bulunan ftalosiyenin ve porfirinlerin yaklaşık 70 farklı metal iyonu ile oluşturdukları kompleksler çok iyi aydınlatılmalarına rağmen, metalli porfirazinler için benzer çalışmalar oldukça azdır. İlk sentezlendiğinden bu yana 50 yıl geçmesine rağmen

araştırmacıların dikkatini çekmeyi başaramamıştır. Fakat doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentezinde yeni yöntemlerin ortaya konması ile porfirazinlerin sentezi diğer tetrapirrol türevlerine paralel olarak artış göstermiştir. Son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan yumuşak S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlayarak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilecek çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur [4].

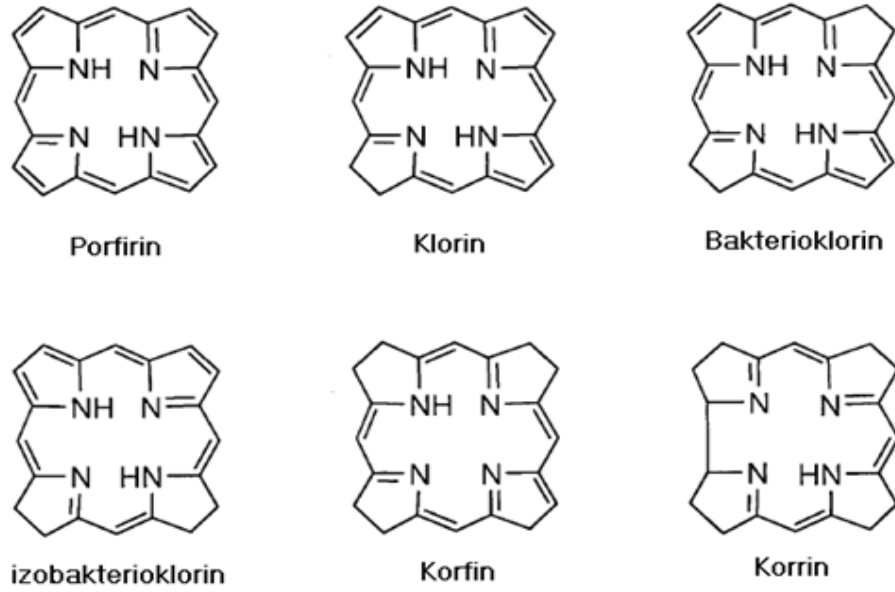
Porfirin analogları makrohalkalı bileşikler, sentezlenme metodlarındaki çeşitlilik, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgiye sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri bu tip moleküllere çok önemli inceleme alanları sağlamıştır.

Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül, şelat bileşiği olarak adlandırılır [5]. Metalli ftalosiyaninler şelat bileşiklerine verilecek örneklerden biridir. Tetrapirrol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hemde uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [6-9].

Makrosiklik bileşikler, en az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu bulunan halkalı bileşiklerdir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O, N, S) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri hakkında bu yüzyılın başından beri çalışılmasına rağmen, bu bileşiklerin çeşitleri oldukça sınırlı kalmıştır. Porfirinler ve porfirin türevleri olan porfirazinler ve ftalosiyaninler de makrosiklik yapıları bileşiklerdir. İlk sentezlenen makrosiklik bileşikler porfirinler ve benzer yapıdaki ftalosiyaninlerdir. [10]. Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir [11]. Koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapirrol türevleri (Şekil 2.2), sitokrom ve klorofil gibi

doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır [12].

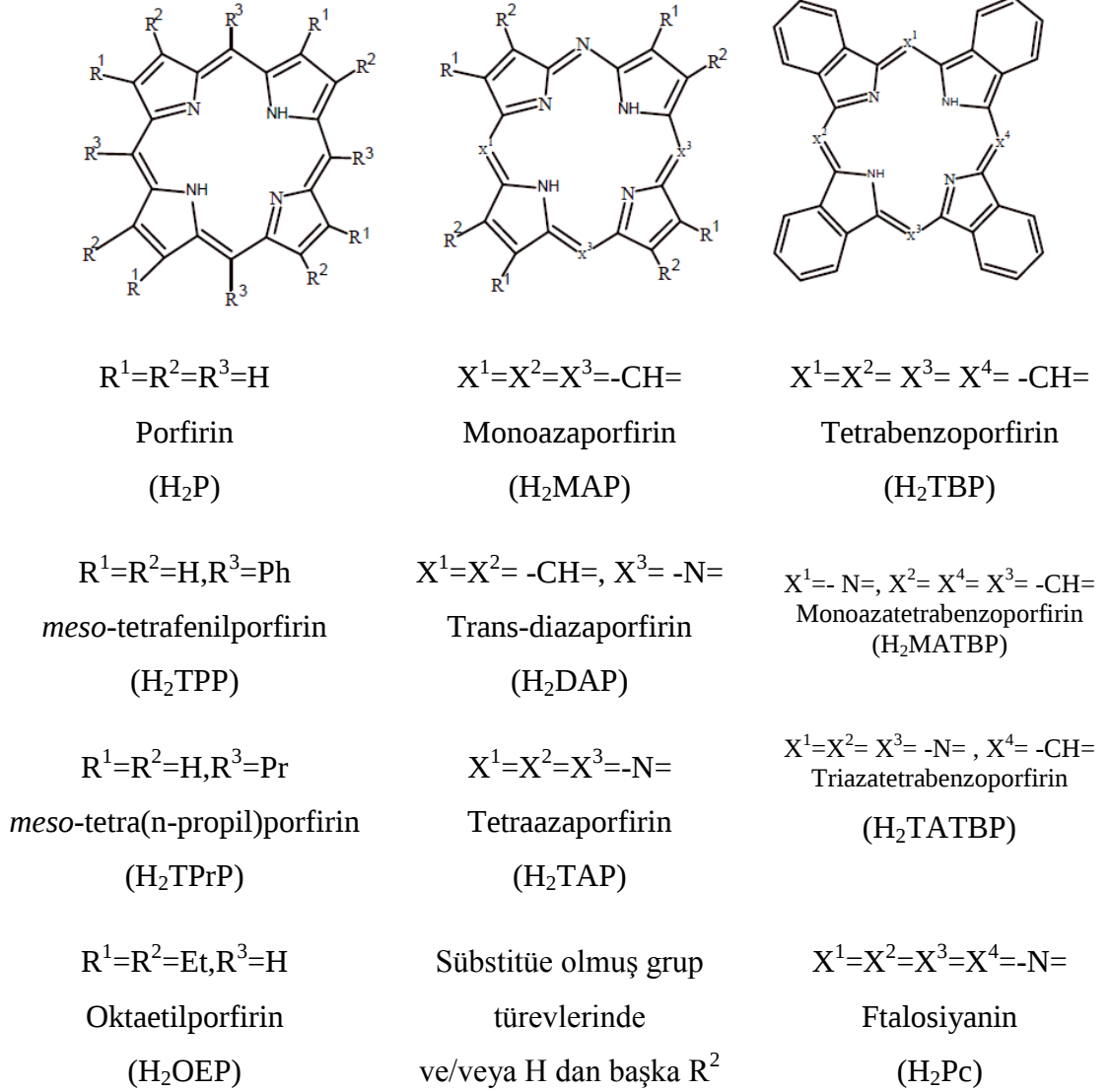
Tetrapirolik makrohalkalardan olan porfinoidler, örneğin porfirinler, klorinler (dihidro-porfirinler), bakterioklorinler (tetrahidro-porfirinler), izobakterioklorinler, korfinler ve korrinler, dünya üzerindeki yaşamı destekleyen makrohalka iskeletlerinin önemli doğal prostetik gruplarındandır (organik bileşiklerdir, apoenzim'e devamlı bağlı kalırlar; örneğin katalaz enziminin prostetik grubu hem isimli bir moleküldür) (Şekil 2.2). [13-15].



Şekil 2. 2 Porfinoid yapılar

Tetrapirool türevleri bileşiklerin olağanüstü kimyası kimyacıları, biyolojicileri ve malzeme bilimcilerini büyülemeye devam ederken, son on yıllar “genişlemiş porfirinler” olarak isimlendirilen yeni bir tipinin ortaya çıkmasına sahne olmuştur. Bu oligopirolik makrohalkaların özelliği doğal tetrapiroollerde var olan ile karşılaştırıldığında daha büyük bir iç boşluğa sahip olmasıdır. Daha da belirgin bir şekilde, genişlemiş porfirinler doğrudan veya ara halkalar üzerinden heterohalkalı birimler (pirol, furan veya tiyofen-benzeri) içeren makrohalkalı bileşiklerdir, böylece içteki halka üzerinde en az 17 atom içerir [16].

Porfirazin halkasının pirol iskeletlerinin 3,4-benzopirol veya izoindol olduğu durumda ele geçen bileşiklere ise sistematik adlandırmada tetrabenzotetraazaporfirin, bunun biraz değişik haliyle tetrabenzoporfirazin denmektedir. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, meso pozisyonundaki azotun makrohalkanın elektronik karakterini değiştirmesidir (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3 Bazı süstitüe olmuş porfirin molekülleri.

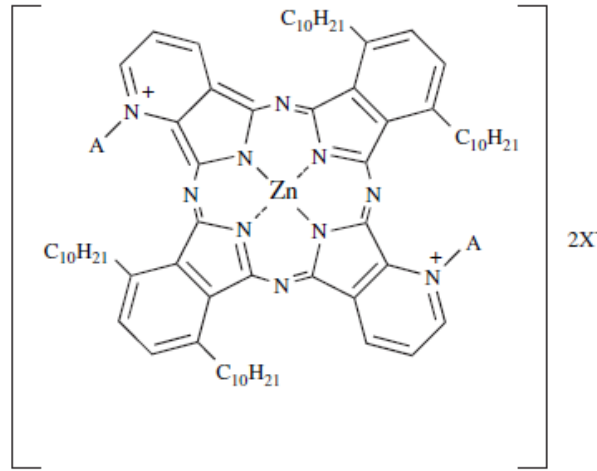
Porfirinler, ftalosiyaninler ve porfirazinler merkezi boşluklarında çok sayıdaki metal iyonlarını koordine edebilirler. Ftalosiyanin (Pc), tüm türevleriyle beraber, fonksiyonel organik materyallerin en çok çalışılan türlerinden biridir.

Porfirinden daha fazla konjuge olmuş pirol makrohalkaları içeren genişlemiş porfirinler eşi görülmemiş uzak-infrared bölgesine oldukça yakın düşük-enerji bandları, oldukça büyük kesitli iki-foton absorpsiyonu, çoklu metal iyonu koordinasyonu ve elektronik π -sistemlerinde aromatik/aromatik olmayan iki-elektron üzerine redoks değişiminin kolaylığı gibi kimyasal aktiviteler gösterirler. Bu geleceği parlak özellikler yeni porfirin türü ailesinin gelişmesinde önemli bir artışa yol açmıştır.

Ftalosiyanınlar nonlinear optik materyaller, optik veri depolama ve fotodinamik terapi gibi uygulama alanları nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uzun zamandır araştırma konusu olmaktadır [17, 18]. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyanınlar aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyaninlere benzerlikleri oktatiyo-porfirazinleri gündeme getirmiş ve çok sayıda makalenin konusu olmaya başlamıştır [2, 19].

Ftalosiyanın türevleri (Pz dahil) uzak infrared bölgesinde (600 ve 850 nm arasında) gösterdikleri güçlü absorpsiyon nedeniyle fotodinamik terapi (PDT) için ikinci-jenerasyon ışık-algılayıcı olma potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir. PDT için iyi bir algılayıcıda (sensör) şunların bulunması gerekir; yüksek foto-kararlılık, tümöre karşı yüksek hassasiyet, geri ışınlama anında zehirli etki göstermeme, dokuya ışık nüfuz edildiği uzak infrared 600-800 nm bölgesinde olabildiğince güçlü, triplet halde uzun kalma süresine sahip olmalıdır. Ftalosiyanın türevleri bu ihtiyaçlara cevap vermesi nedeniyle PDT için iyi duyarlılıkta maddelerdir [20-24].

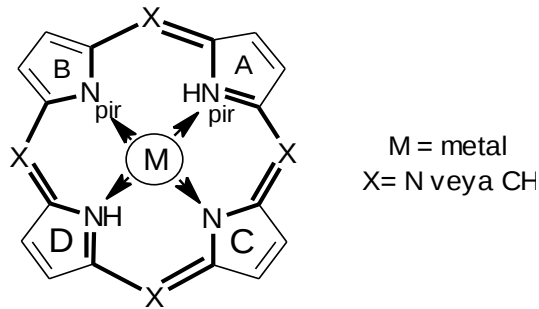
Porfirinlerin bazı türevlerinin, porfirazinlerin ve ftalosiyanınların pratikte kullanım alanları geniştir. Ftalosiyanınlar kaliteli boya ve pigment olarak pratikte kullanılmaktadır. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır ve bu sebeple periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedirler. Ayrıca çözünürlüklerinin fazla olması ve biyolojik aktivite, PDT özellik taşımaları kimya sanayi ve tıpta önemli görülmektedir (Şekil 2.4; AX: dimetil sülfat (DMS), dietil sülfat (DES), monokloroasetik asit (MCAA), ve DMF, 140 °C, 2 s).



Şekil 2. 4 Kuarternize olmuş çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin

2.2 Tetrapirrol Halka Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

Porfirin analog ligandlarının (N_4H_2) reaksiyon merkezi dört azot atomu ve kompleks oluşumunda doğrudan yer alan pirol halkalarındaki iki imino-hidrojen ($N_{pir}-H$) atomlarıdır. Bir bütün olarak porfirin molekülünün elektronik ve geometrisini yansıtan reaksiyon merkezinin yapısı, metalli porfirinlerin oluşmasının kinetik parametrelerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektronik yapısı $N_{pir}-H$ bağının kararlılık durumunu ve reaksiyon merkezinin ilişkisini belirler. Koordinasyon boşluğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki sterik uygunluğu belirler. Pirol halkalarını birbirlerine bağlayan köprüler metilen köprüsü ($X = CH$) olursa, elde edilen bileşikler porfirinler, imino ($X = N$) köprüsü olursa, elde edilecek bileşikler ise tetraazaporfirinler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2. 5; A, B, C ve D pirol halkaları, koyu çizgili bölge reaksiyon merkezi, $X=N$ veya CH).

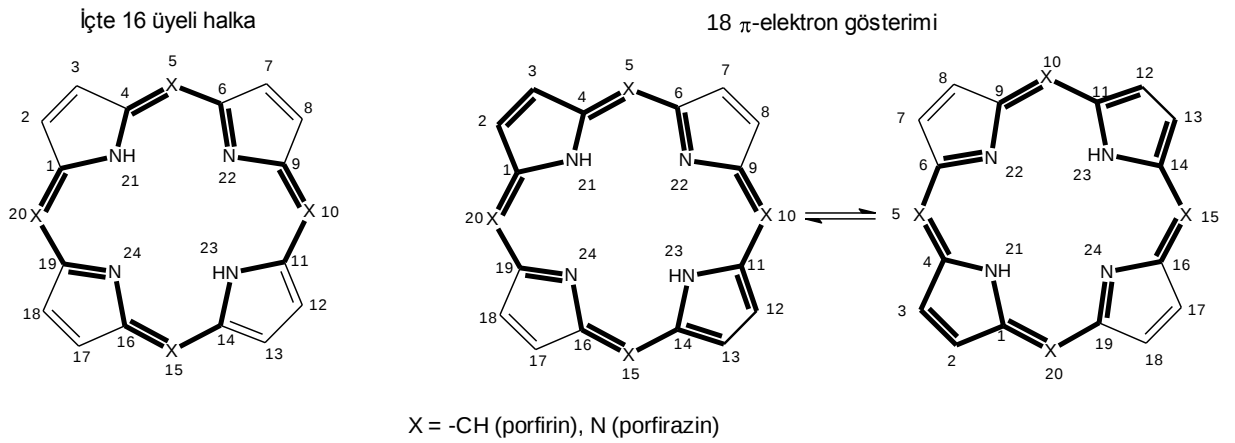


Şekil 2. 5 Porfirin ve porfirazinlerin N_4H_2 reaksiyon merkez yapısı

Porfirinler için geniş makrohalka konjugasyonlarının sonucu sahip oldukları yoğun renkleri uygulama alanlarında anahtar özelliğidir. Porfirinlerin UV-vis absorpsiyon spektrumu iki ayrı bölgeden meydana gelir [25]. Morötesi bölgede, Soret ve B bandı olarak bilinen oldukça yoğun yaklaşık $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{mL}^{-1}$ ekstinksiyon katsayısı bir absorpsiyona sahiptir. Görünür bölgede, Q bandı olarak bilinen yaklaşık $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{mL}^{-1}$ ekstinksiyon katsayısına sahip bir absorpsiyon vardır.

Şekil 2. 6 den görüleceği gibi, içindeki porfirinin 16-üyelî halkası genel porfirin-tip optik spektrumları meydana getiren 18 π -elektronları için önemli konjugasyon yolunun korunmasında büyük rol oynar [26]. Bu halka çeşitli kimyasal modifikasyonların ana yapıya uygulanabilmesi için müsaittir.

Porfirinin optik spektrumu üzerine merkez substituent modifikasyon etkisine sahiptir. Optik spektrumları iyice araştırılmış olan porfirinlerin merkeze substituent ilavesiyle halkadaki π - π^* geçişinde küçük elektronik değişim meydana gelir [26]. Metalli porfirinler genellikle görünür bölgede iki büyük absorpsiyon bandına sahiptirler.

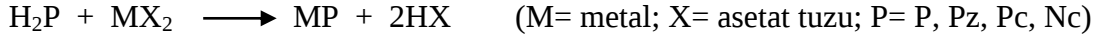


Şekil 2. 6 Porfirin 16 üyelî halka yapısı ve 18 π -elektron sistemi

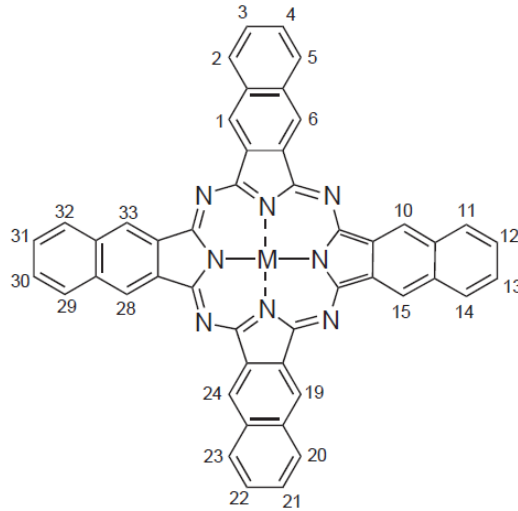
Porfirin makro halkası gibi ftalosiyanın de düzlemsel 18 π -elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [27]. Ftalosiyanın birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoidin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyanın yapısı porfirin sistemine (Şekil 1. 1d) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Bu türlerin her biri 18

atom üzerinden, Hückel'in $4n+2$ kuralına uygun olarak içeri-dışarı-içeri-dışarı delokalizasyon yoluyla, 18π -elektron sistemi makrohalkada aromatik yapıyı sağlar.

Porfirin analog ligandlarının en önemli özelliği metal tuzlarıyla reaksiyona girerek şelat kompleksleri oluşturabilmeleridir:



Naftalosiyaninlerin (Nc) (tetra-naftaloporfirazinler) porfirazinlerden farkı naftalen halkalarının pirol halkalarına bağlanmalarıdır. Tüm P, Pz, Pc ve Nc ler dört pirol ünitelerinden oluşan benzer bir makrosiklik yapıyı paylaşırlar. Naftalosiyaninlerin (Nc) $22-\pi$ elektron sistemi içermeleri maddenin görünür bölge ışığını absorblamasını, absorblanan ışığın kimyasal ve fiziksel diğer enerji şekillerine dönüşümünü ve termodinamik ve kinetik kararlılığa ulaşmasını sağlar. Bu konjüge sistemin birçok rezonans şekli olduğu düşünülmekte ve birçok pozisyonda süstitüentler eklenebilmektedir. Porfirazinler, ftalosiyaninler ve naftalosiyaninler katılma tepkimesine uygun sırayla 8,16 ve 24 pozisyona sahiptirler (Şekil 2. 7).



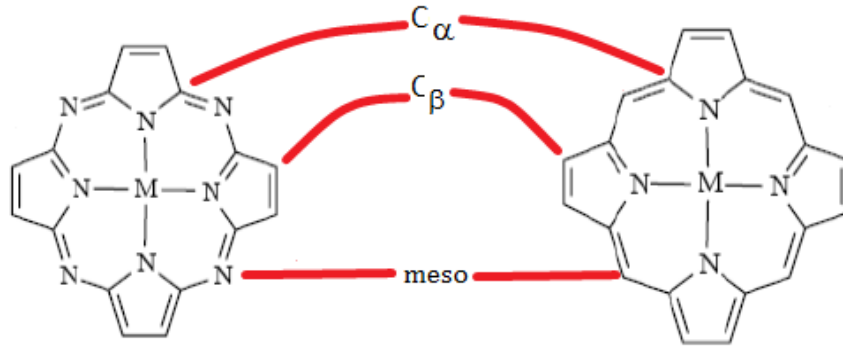
Şekil 2. 7 Metalli naftalosiyanin

Eğer benzo birimleri 1,2,8,9(10,11),15,16(17,18),22,23(24,25)- pozisyonlarında bağlanırsa, 1,2-naftalosiyanin; başka bir şekilde, eğer 2,3,8,9,16,17,23,24- pozisyonlarında ise 2,4-naftalosiyanin olarak isimlendirilir. Doğrusal olarak 2,3-naftalosiyaninlerin benzo halkası oluşturması ftalosiyaninlerle kıyaslandığında Q-band absorpsiyon spektrumunda ~ 100 nm lik bir batokromik kaymaya neden olur. Ayrıca

singlet oksijen oluşumu kabiliyetlerinin artması onların fotodinamik terapi için uygun olduklarını gösterir [28].

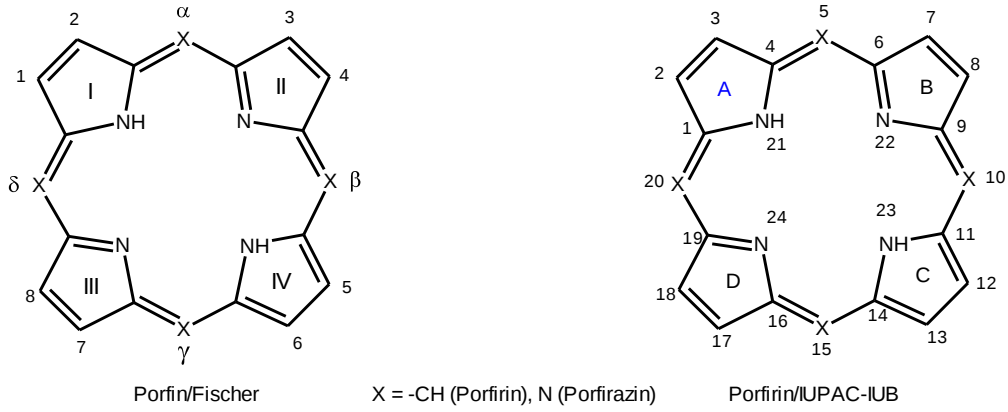
Pirol halkalarının 2,3,7,8,12,13,17 ve 18 pozisyonları genellikle “ β -pozisyonları” olarak ifade edilir. Benzer şekilde, 1,4,6,9,11,14,16 ve 19 genel olarak “ α -pozisyonları”, ayrıca 5, 10, 15 ve 20 “*meso*-pozisyonları” olarak ifade edilir. Dört azot atomu 21 den 24 e kadar numaralandırılır. Ftalosiyanın ve naftalosiyanın, porfirazin analogları olmasına karşın, porfirinlerin porfirazinden farkı sadece “*meso*” pozisyonlarıdır. Bir porfirin katılım tepkimesi için 8 tane α ve β pozisyonu ve 4 tane *meso*-pozisyonu olmak üzere 12 tane uygun pozisyona sahiptir. (Şekil 2. 8). Pirol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyaninlerden daha azdır.

Porfirin, ftalosiyanın ve porfirazin makrohalkalarının kimyasal değişkenliği, ligand ve metal değiştirilmeleriyle elektron yapı başkalaşımına elverişli olmasına imkân tanır, bunlar yer değiştirme, basit yapılardan daha kompleks bileşikler hazırlama ve makrohalkanın üst kısmının kesilmesi şeklinde olabilir. Çok kontrollü bir şekilde makrohalkaya belirli elektron-verici veya elektron-alıcı grupları ile yer değiştirme tepkimlerinde elektronik özelliklerin değiştiği bulunmuştur [18, 29, 30].



Şekil 2. 8 Tetraazaporfirin ve porfirin reaksiyon merkezleri

Makrohalkalı bileşiklerden porfinoid kimyasında iki temel isimlendirilme, Fischer ve IUPAC-IUB isimlendirmesi kullanılır. Fischer sistemi literatüre hala kullanılmakta olup, basit fakat çok anlaşılabilir değildir. IUPAC-IUB isimlendirmesinde, ana makrosiklik tetrapirolik halka Fischer’in isimlendirmesindeki “porfin” yerine “porfirin” olarak isimlendirilir ve 1-24 numaralandırılması kullanılır (Şekil 2. 9).



Şekil 2. 9 Porfirinlerin isimlendirilmesi

Porfirin moleküllerinin elektronik ve yapısal özelliklerini anlamak fotosentez veya oksijen taşınması gibi biyolojik süreçlerin daha iyi anlaşılmasını sağlaması açısından önemlidir. Ftalosiyanin veya porfirinler optik elektronik araçlar için uygun uygulamalarının yapılmasına ayrıca çalışılmaktadır [31, 32].

^1H NMR spektroskopisi açıkça bu halka siteminin anizotropik (izotropik olmayan) olduğunu gösterir ve içindeki NH protonları oldukça yüksek alanda ($\delta = 0 \sim -5$ ppm) ortaya çıkar.

Aza-porfirinlerin (H_2AP) iki pirol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve dianyonlar oluşturur [33]. Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyaninler zayıf organik bazlar ile proton transfer kompleksleri oluşturabilir.

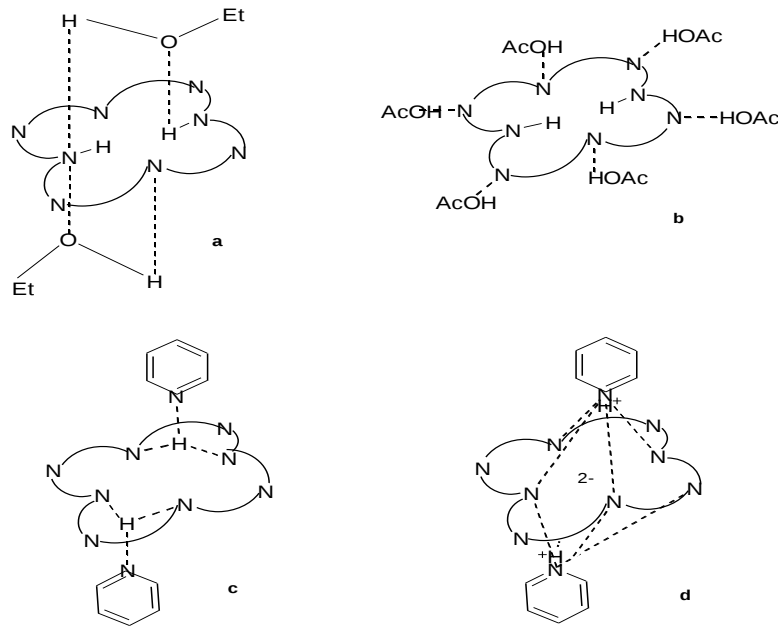
Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinler de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek olarak rastlanmaktadır [34]. Pirol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyaninlerden daha azdır.

2.3 Tetrapiröl Türevlerine Çözücü Etkisi

H_2TAP 'ın metal asetatlarla olan reaksiyonları piridin, etanol ve MeOH içinde incelenmiş ve reaksiyonun en hızlı piridinde en yavaş olarak da asetonitril, asetik asit ve metanolde gerçekleştiği görülmüştür [35-37]. H_2TAP 'lerde reaksiyon merkezinin solvasyonu, yapıyı belirler. Hidrojen bağı yapabilen çözücüler (alkoller) ve özellikle protonu olan çözücüler (asetik asit) aza-türündeki iç azot atomlarıyla hidrojen bağı yaparlar. Böylelikle N-H bağının kovalentliği artar, molekül serbest porfirazin yönünde

kararlılık kazanır (Şekil 2. 10a, 2. 10b). Bu tür çözücüler içindeki protonların kopmasını engeller ve metal bağlanmasını zorlaştırır. Bu noktada aza süstitüsyonunun iç azotlardaki elektron yoğunluğunu azalttığı ve sonuçta serbest porfirazin ağırlıklı H_2TAP 'lerin reaktivitelerinin porfirinlere göre daha az olduğu sonucuna varılır. H_2TAP 'in etanoldeki reaksiyonu H_2P 'e göre 4 kat daha yavaştır. Etanol ile kıyaslandığında klorofilik asit içinde daha hızlı, DMF'te 4 kat, piridinde ise 5 kat hızlı olduğu görülmüştür [38].

Şekil 2. 10'de H_2TAP reaksiyon merkezinin a) etanolde b) asetik asitte c) piridinde d) piridinyum tuzu halindeki solvasyonu gösterilmektedir.



Şekil 2. 10 H_2TAP 'in çeşitli çözücülerdeki solvasyonu

2.4 Tetrapirel Türevleri Kullanım Alanları

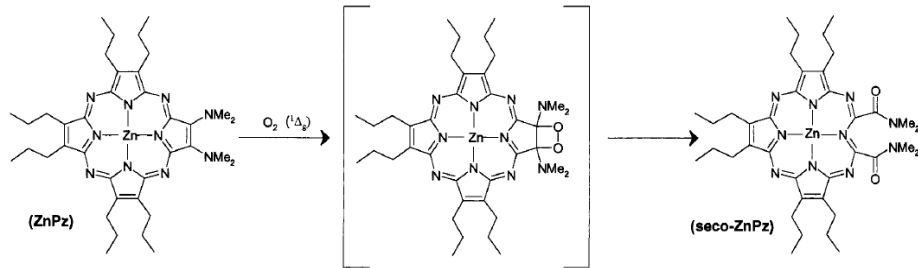
Makrohalkalı yapının indirgenme-yükseltgenme veya uyarılmış haldeki fotokimyasal özellikleri, halka boşluğuna yerleşmiş olan metale bağlı olarak değişiklik gösterebileceği gibi, halka sistemine farklı süstitüentlerin (periferel veya periferel olmayan pozisyonlardan) bağlanmasıyla da ftalosiyanın ve porfirazinlerin özellikleri değişebilir. Makrohalkalı bileşiklerin zengin koordinasyon kimyası bu tür bileşiklerin son yıllarda malzeme biliminde geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamıştır [39].

Periferel konumlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özelliklere sahip tetrapirel türevi ftalosiyanınların yüzlerce farklı uygulama alanı vardır. İlk yıllarda olduğu gibi

günümüzde de mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyanınlar matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmasının yanında, kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları var olması ftalosiyanın bileşimini oldukça ilgi çekici yapmaktadır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınların artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografı, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır [40]. Diğer yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanınlar teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Metalli-ftalosiyanınlarda (MPc) katalitik aktivite merkezi-metal iyonuna bağlıdır. MPc lerden CoPc ve FePc lerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Porfirazinlerin diğer tetrapirel türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Modifiye karbon elektrodarda, nitritin katalitik redüksiyonu Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir [41]. Periferel pozisyonlarında bis(dimetilamino) bağlı ZnPz yapısına göre seco-ZnPz nin floresans özellik gösterdiği ve singlet oksijenin oluşturulması için oldukça iyi bir yapı olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyonun oto-katalitik olduğunu ve reaktifin haracanma hızının ürün oluşma hızına eşit olduğu belirlenmiştir. Tek ikidişli şelat grubuyla süstitüe olmuş porfirazinin fotofiziksel özellikleri sadece seco-porfirazin oluşumuyla değil periferel metallendirilmesi ile de mümkündür. Moleküler fotonik aletlerin etkili bir tasarım ve sentezinde kullanılabilecek güçlü bir yöntem göstermiştir

[42, 43] (Şekil 2. 11).



Şekil 2. 11 Işığa duyarlı seko-porfirazin

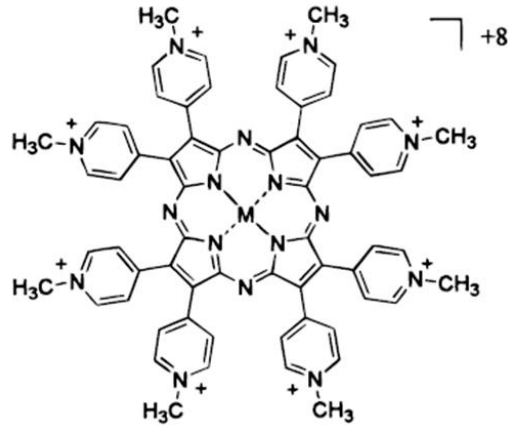
Şimdiye kadar fotodinamik tedavide, foto-algılayıcı (ışığa duyarlı) bir madde olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar vardır. Mitzel grubu 2003' te asetilen süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazini, dialkinil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino-4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir reaksiyon sonucu sentezlendiler. Elde edilen bu yapı yakın IR bölgesinde absorpsiyon göstermiş, fotooksidasyon özelliğine sahip ve ileride fotodinamik terapide foto-algılayıcı olarak kullanmasının mümkün olduğu düşünülmüştür [44].

Superoksit oluşumunu katalize eden enzim reaksiyonlarının taklit edilmesinde Mn(II) ve Cu(II) kompleksleri önemli bir potansiyele sahiptir. DNA' ya suda çözünür tetrapireol halkaların katılması incelenmeye devam etmektedir [45]. Fotodinamik kanser tedavisinde dokuya absorpsiyon maksimasında batokromik kaymaya neden olmalarından dolayı yüksek uyarılmış ışığın dokuya nüfuz etmesi, bu makrohalkaları kanser tedavisi için önemli yapmaktadır. Bu moleküllerin nano teknolojisiyle birleştirilmesi ise tedavilerde alınacak cevapların verimini artırabilir. Bununla beraber singlet oksijen oluşturabilme yetenekleride uygulamada kullanılmaktadır.

Boron-neutron capture terapisi; suda çözünür boron içeren porfirinin dokuya nüfuz edilmesi ve metastaz yapan dokunun parçalanması esasına dayanır. Doğal ve sentetik suda çözünür tetrapireoller insanın bağışıklık sistemini çökerten virüslere karşı çalışır. Deli dana hastalığına karşı mücadele edebilmektedirler. Zn(protoporfirin IX) bir damla kana damlatılması ile ortamdaki kurşunun varlığı çok hızlı bir şekilde ortaya çıkar. Bu nedenle kurşun zehirlenmeleri için çok önemlidir. Fe(0), Co(0) porfirinler tıpkı fotosentez modelleri gibi CO₂' yi CO'e ve diğer organik moleküllere indirger. Suda çözünür makrohalkaların analitik alanda da oldukça faydalı kullanım alanları vardır. Biyolojik sistemlerde O₂ seviyelerinin tayini, deniz sularında Lityum tayini, insan serumun porfirinlerle kompleks oluşturması, çözeltilerdeki -NO tespiti [46].

Katyonik porfirinik makrohalkalar biyoloji, tıp ve katalizör olarak kullanım alanına sahip büyük ve genişleyen bir bileşikler sınıfıdır. *meso*-Tetrakis(*N*-metilpiridinyumil)porfirin (TMPyP) suda çözünen bir porfirin olarak geniş pH aralıklarında çalışılmış ilk dikkati çeken klasik katyonik porfirindir. Sonra, TMPyP hem dışarı hemde ortaya eklenerek DNA ile etkileşimi keşfedilmiştir. Daha sonra, katyonik porfirinler DNA-bağlayıcı ve ayırıcı reaktifler, fotodinamik terapi de foto-algılayıcılar, antisens oligonükleotidler için nükleaz dirençli taşıma ajanları ve nükleik asit yapısı ve

peptid elektron transferi için problemler olarak araştırılmıştır. Katalizör olarak, süperoksit dizmutazı ve peroksinitrit parçalanmasında mangan türevleri etkilidir ve fotosentetik reaksiyon merkezinin modelleri olarak kullanımı için sandviç kompleksleri sentezlenmiştir. Katyonik porfirinik makrohalkaların filmleri dioksijenin elektrokatalitik indirgenmesinde kullanılabilirler ve metal iyonu ve şeker algılama malzeme uygulamaları incelenmiştir. Supramoleküler yapıları oluşturulmuştur ve bu materyallerin nonlinear optik davranışları ve hafızayı içeren özellikleri araştırılmıştır. Örneğin, oktakis(4-piridil)porfirazinin metilasyonu sonucunda suda klor tuzları olarak serbestçe çözünebilir oktakatyonik oktakis(*N*-metil-4-piridinyumil)porfirazin elde edilmiştir $[MPz(Me-pyr)_8]^{+8}$ (Şekil 2. 12) [47]. Bir başka çalışmada porfirazinin DNA üzerine etkisi incelenmiştir. $ZnPz^{8+}$ nin pH=7 de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorbanlarının değişiminin incelenmesi sonucunda DNA ya bağlandığı gözlenmiştir [48].

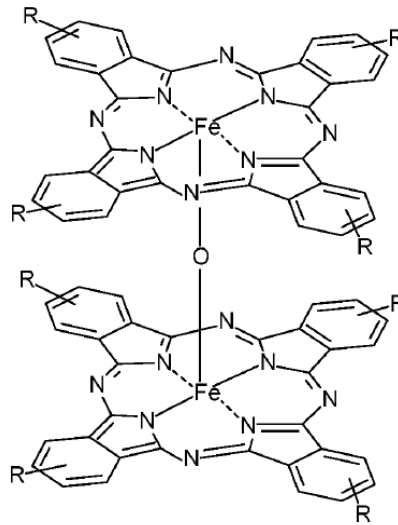


Şekil 2. 12 Oktakatyonik oktakis(*N*-metil-4-piridinyumil)porfirazin

Nonlinear optik (NLO), ışığın elektromanyetik alandaki nonlinear (doğrusal olmayan) özellik gösteren maddenin polarizasyonu ile davranışının incelenmesidir. NLO özellik maddenin cinsine bağlı olduğu gibi aynı zamanda moleküllerin yapısına (moleküllerin geometrisi, simetrisi ve moleküller dinamiği) da bağlıdır. NLO fotonik ve optoelektronik alanında önemli bir konudur. Bu iş için araştırılan ftalosiyanın, porfirin ve hemiporfirazin absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, yapısal modifikasyonlar ile NLO özelliklerinin değiştirilebilmesi, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır. Aşırı delokalize iki boyutlu π - elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü mertebeden

nonlineer optiklik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir. Trans-dihidroksi-1,6,11,16-tetra(tert-butil)porfirazin germanyum ince filmleri oluşturularak üçüncü mertebeden nonlineer optik süseptibilitesi literatürlerde ölçülmüştür [49]. Metalli ftalosiyeninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır. İkinci mertebeden nonlineer optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlara süstitüsüyonu gereklidir. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci mertebeden nonlineer optik özelliğinin bu tür sistemlerde belirli bir şekilde arttığı görülmüştür [50-52].

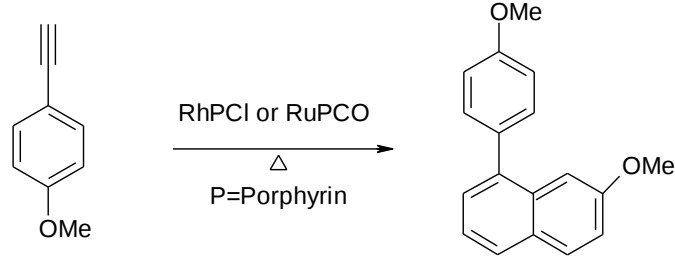
Yapılan ölçümlerin en iyi değeri sandviç ftalosiyenlerde ortaya çıkmıştır. Örnek olarak μ -oxo dimerik demir(III)ftalosiyenin yayınlanmıştır (Şekil 2. 13) [53]. μ -oxo dimeri ve sandviç komplekslerinin deneylerdeki yüksek γ değerlerinin nedeni, moleküldeki üst üste yığılmadan kaynaklandığına inanılmaktadır. Gerçekte, teorik analizlerinin ortaya çıkardığı γ değerlerindeki artışın nedeni monomerden dimere veya trimere devam eden iki mekanizmadır. Ayrıca periferik konumdaki süstitüentler de NLO özelliği etkilemektedir [54].



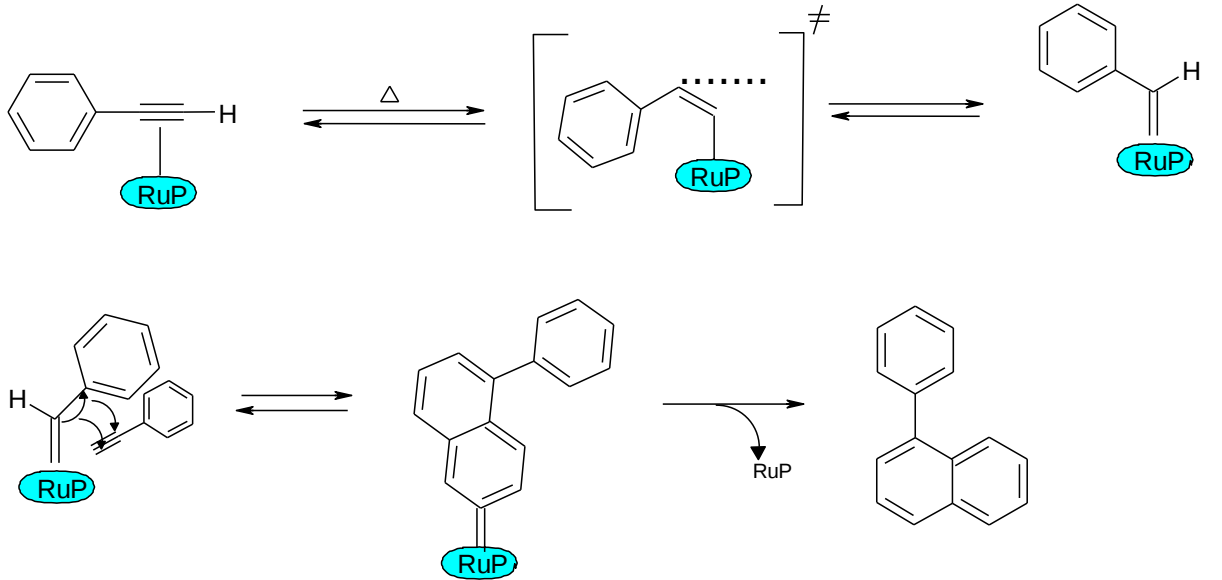
Şekil 2. 13 μ -oxo dimerik demir(III) ftalosiyenin

Nitro, siyano, halojen içeren süstitüentler, Pd, Ru, Rh ve Co metalleri içeren tetrapiroller katalizör olarak organik reaksiyonlarında; aromatik bileşiklerin hidroksitlenmesinde, olefin epoksidasyonunda, organik substratların oksidasyonu, olefinlerin siklopropanasyonu, S-H bağına carben eklenmesi, çift bağların aminlenmesi,

aldehitlerin olefinlenmesi, moleküler oksijenin isobutane ile reaksiyonunu katalizlemesiyle isobutane oluşumu, moleküler oksijen oluşturarak alkanların seçici reaksiyon mekanizmaları gibi daha pek çok reaksiyon sisteminde rahatlıkla kullanılabilmektedirler [55].



Şekil 2. 14 1-etinil-4-metoksibenzen' nin siklotetramerizasyon reaksiyon şeması.



Şekil 2. 15 Feniasetilen'in rutenyum-porfirin katalizörlüğünde siklotetramerizasyon reaksiyon şeması.

Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinde substitüe tetrapirrol halkaları kullanılabilmektedir. Optik gaz sensörlerin silikon plastik filmlere sabitlenmesiyle gaz fazında optik O_2 ölçümü test edilmiştir. Tetrapirrol halkaları, hidrojen bağlarının etkileşimiyle mandelik asitin kiralitisine duyarlı hale gelebilir ve bu bilgiyi hafızaya alabilir. Sert bir boşluğa ve uzun alkil zincirlerine sahip tetrapirrol yapılar likit kristal özellik gösterebilirler [56].

Şalter, kablo, transistör, kapı dizaynlarını sadece bir molekül üzerinden yapmak, fotosentetik bir reaksiyon merkezine sahip molekülleri gerek fiziksel gerek kimyasal

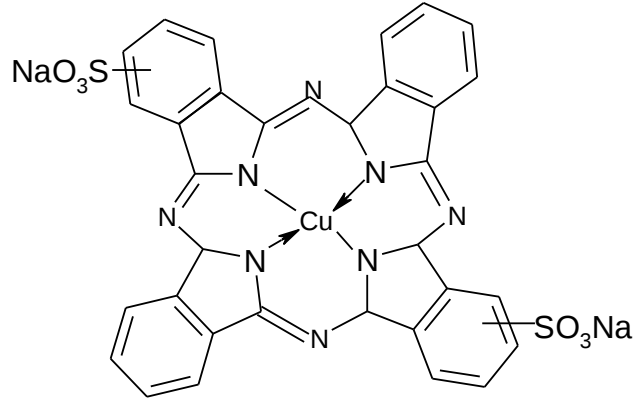
özelliklerinde dolayı tetrapireol halkaların kullanımını gündeme getirmiştir. Prensipde, porfirin molekülünün bir iletken bağlanması bu molekülü fotoelektronik bir ağıta dönüştürebilir. Pratikte ise, bu moleküller henüz elektronik şalter ve moleküler kablo teknolojisinde kullanılmaktadır. Wasielewski, iki porfirin donörünün kuvvetlice bağlandığı iki elektronlu akseptör NN^1 -difenil-3,4,9,10-perilenebis(dikarboksiimid) sahip bir molekül hazırlayarak, kısa süreli ışığa maruz bırakıldığında, molekül pikosaniye elektron şalteri gibi davranmaktadır.

Zeolitler; Alumina-Silica kristal yapılı, anyonik, sert gözenekli ve kanallıdır. Porfirinlerin Zeolitlerle bağ yapması “biyomimetik oksidasyon katali” sistemlerinin keşfedilmesine vesile olmuştur. Bu elektrokatalitik yüzey materyalinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Daha sonra Zeolit-porfirin modifiye edilmiş bu elektrot sudan hidrojen üretilmesi için kullanılmıştır [57].

Porfirinler blok-yapı iletken polimerlerin hazırlanması için oldukça kullanışlıdır. Büyük π sisteme sahip porfirinler ve metalloporfirinler HOMO-LUMO arasındaki 2 eV luk bir aralığa sahiptirler. Bu aralık polimerizasyon veya ilave konjugasyonla kısılabılır, bu da bize ilginç iletken materyaller oluşumunu sağlar.

Heme molekülüne NO, CO₂, O₂ gibi gazların bağlanabilmesi bize tetrapireol türevlerinin gaz sensör olarak kullanılabileceği hakkında fikir vermiştir. 1990’da porfirinin amonyak, oksijen ve klor gazlarını tespit edebilmesiyle ilgili pekçok çalışma yapılmıştır. Daha sonra amin, tiyol ve fosfin gibi organik kokular aynı metodla tespit edilmiştir.

Metalli porfirazin komplekslerini çevreleyen Sülfür grupları Ag⁺, Pd²⁺ gibi yumuşak metal iyonlarına karşı hassasiyet göstermektedir. Bu nedenle farklı iyon büyüklüklerine sahip metallerle karşı voltametrik ve UV-görünür spektroskopik titreşim ölçümleri yapılarak porfirazinlerin metal sensör olarak kullanılabileceği bulunmuştur [58]. Metallerle reaksiyon verebildiklerinden dolayı boyar madde teknolojisinde de kullanılmaktadırlar (Şekil 2. 16).

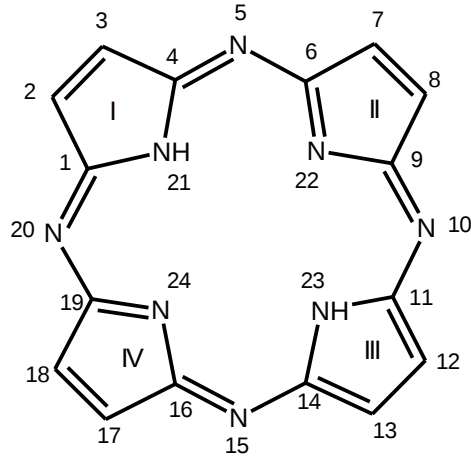


Şekil 2. 16 Kozmetik, ilaç ve gıda sanayii de kullanılan boya katkısı (CI 74180).

2.5 Porfirazin

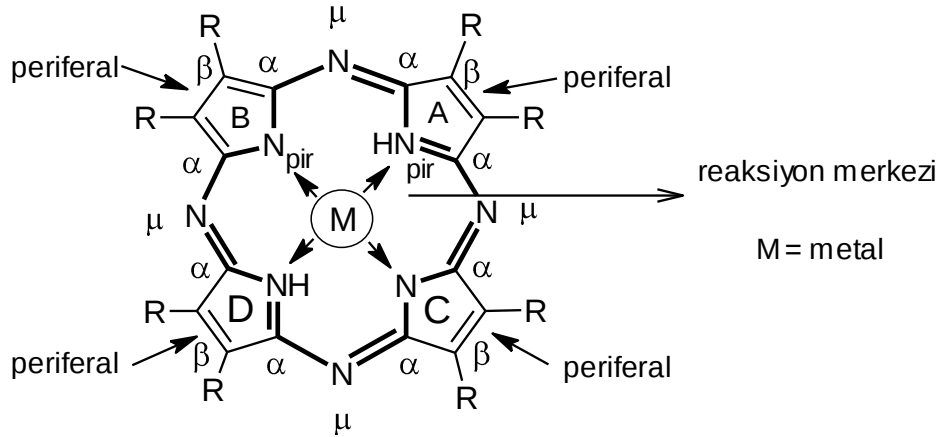
Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı kimyada üzerinde önemle durulan konulardan birini, tetrapiröl türevleri olarak gruplayabileceğimiz porfirazinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler oluşturmaktadır. Porfirazin olarak da adlandırılan tetraazaporfirinler (TAP) ise 1952 den sonra, kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. TAP bileşikleri, organik solventlerde ftalosiyeninlerden çok daha fazla çözünürler.

Metalsiz porfirazinlerin IUPAC adlandırılması 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasilko [16,2,1,1^{3,6},1^{8,11},1^{23,26}] tetrakozaundekan şeklindedir. Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir (M=metal, A ve B pirol periferel süstitüentleri göstermektedir). H_2Pz molekülü 18 π -elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir. Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler ($M[Pz(A_4)]$) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler (Şekil 2. 17).



Şekil 2. 17 Metalsiz porfirazin genel yapısı

Porfirazinler ve porfirinler arasındaki benzerlikler onların benzer kimyasal yapılarından ileri gelmektedir. Aralarındaki tek fark, merkezdeki halkada porfirinlerde 4 metin (-CH=) grubunun bulunduğu yerde, porfirazinlerde 4 aza (-N=) fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Metalsiz porfirazin H_2Pz moleküler olarak karşılıklı simetrik bir yapıda olup 18 π -elektron sisteminde (8 ikili bağ ve azot atomunda iç 2 p elektronu) düzlemsel yapıdaki D_{2h} simetrisine sahiptir. Porfirazin molekülünde C_α - C_β aralıkları, porfirin molekülündeki C_α - C_β ile aynıdır (1,30-1,31 Å). C_α -N- C_β açısı, protonlu azotta 106,9 Å, protonlu azotta yaklaşık 111,7 Å dir. H_2Pz de C_α -N_{pir} bağı uzunluğu 1,31 Å iken H_2P de bu bağ 1,38 Å uzunluğundadır [59], (Şekil 2. 18).



Şekil 2. 18 Porfirazin reaksiyon merkezi ve yapısı

Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını

araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi 5,10,15,20 pozisyonunda dört tane mezo-azotuna (μ -N) sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Pz halkasındaki dört tane μ -N atomu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Bu nedenle Pz halkası amfoter özelliğine sahiptir. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir.

Tetrapirollerin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırarak, canlı organizmadaki biyolojik malzemeler (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz vb) ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilir [60].

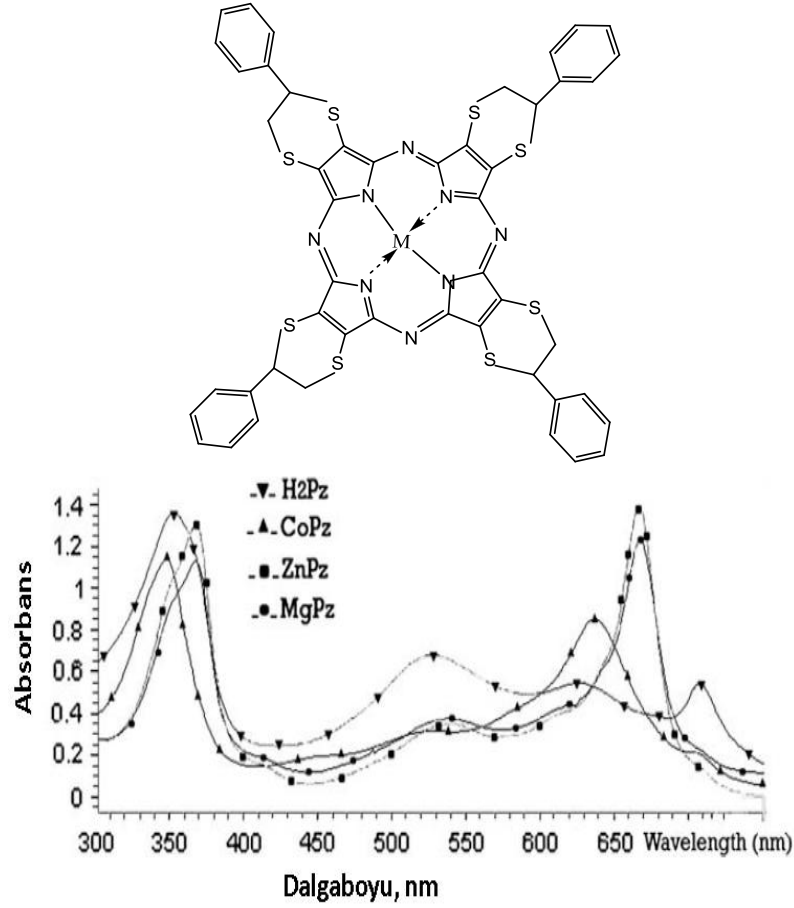
2.5.1 Kimyasal Yapısı

Dört adet elektron çeken mezo-azot atomlarından dolayı porfirazinler porfirinlerden daha kuvvetli asidik özelliklere sahiptirler. DMSO da H_2Pz için $pK_{a1}=12,36$ ve H_2P için $pK_{a1}=22,35$ olarak elde edilmiştir. Bunun sonucunda piridin gibi bazik çözücülerde yüksek kompleksleşme aktifliğine sahiptirler [35, 59]. Mezo-azot atomları tek başlarına zayıf bazik özellik gösterirler. H_2Pz için $pKBH^+ = -0,15$ olarak bulunmuştur. Kuvvetli protik asitlerle tamamen nötralleşme reaksiyonlarına katılırlar veya Lewis asitleriyle donör-akseptör kompleksleri oluşturabilirler. Porfirazinlerin iç halkasındaki azot atomlarının mezo-azotlarından daha yüksek net negatif yüke sahip olmalarına rağmen, porfirinlerin yaptığı gibi simetrik H_4Pz^{+2} katyonu oluşturması olası değildir. Bunun nedeni mezoaza-süstitüe porfirazinlerin sterik faktörler nedeniyle iç boşluklarının porfirinlere göre daha küçük olmasıdır. Süstitüe olmayan porfirazinlerde ise içteki pirolük azotların protonlanması ve H_2Pz^{+2} katyonunun oluşması (% 40-% 60 H_2SO_4 çözeltisi ile) makrohalkanın aromatik yapısının kaybolmasına ve hızlı parçalanmasına neden olur. [61]. Mezo-azotların protonlanması ile oluşan asitler H_2PzH^+ ve $H_2PzH_2^{+2}$ daha dayanıklıdır. Porfirazin makrohalkası H_2SO_4 ve $CH_3COOH/DMSO$ çözeltilerinde solvoprolitik bozunmaya uğrar. Diğer yandan % 100 H_2SO_4 , HSO_3Cl ve oleum çözeltilerinde uzun süre kararlıdır. Özellikle 3d metalleriyle kompleksleşmesi porfirazinlerin dayanıklılığını artırır. Metalli porfirazinler ($M= Cu, Co, Ni, Zn$) sadece sıcak konsantre H_2SO_4 de yavaşça metalini bırakırlar [61].

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında, B bandı ise 300-400 nm aralığında görülmektedir. Metalsiz porfirazinler (D_{2h} simetrisinde) 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli porfirazinler (D_{4h} simetrisinde) aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Q bandı metalli ve metalsiz porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü metalsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda dönüşür yani molekülün simetrisi yükselir ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$). Porfirazinde ftalosiyanindeki gibi B bandı geniştir. Altta serbest moleküler orbital e_g molekülün hepsini kavramaktadır. İç molekülde 16 atomdan oluşan bir halkaya sahiptir [62].

Şekil 2.19 de, tetrakis-(5-fenil-5,6-dihidro-[1,4]ditiino)- porfirazinin metalsiz ve Co(II), Zn(II) ve Mg(II) metalleriyle elde edilen komplekslerinin kloroform ve THF içerisinde alınan UV-vis spektrumları gösterilmiştir ($M = \text{Mg}, 2\text{H}^+, \text{Co}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$) [63].

Porfirazinlerin UV-vis absorpsiyon bandlarındaki meso-tetraaza sübsitüsyonun etkileri bugüne kadar çok iyi incelenmiştir. Örneğin porfirazin kompleksleri önemli bir kırmızıya kayma, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin sebep olduğu, en düşük enerjili Q bandı ve azametin (-CH) grupları tarafından, $\pi \rightarrow \pi^*$ Soret (veya B) bandı, alanı gösterirler. Ayrıca bu iki ana absorpsiyon bandına ilaveten yaklaşık 470 nm de S atomundan kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ bandı gösterirler.

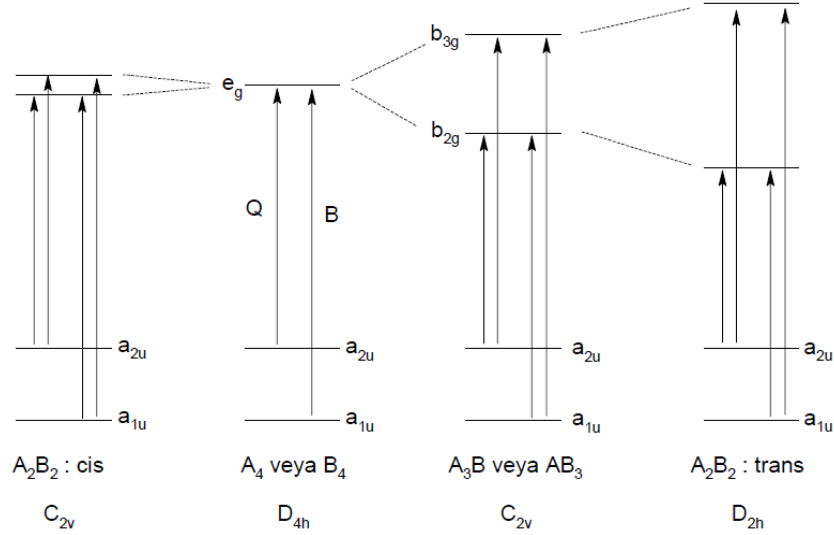


Şekil 2. 19 Tetrakis-porfirazin yapısı ve UV-vis spektrumları

Porfirin ve porfirazin halkasının farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile tamamının spektral özelliklerin yanında, geçiş metalleri komplekslerinde gözlenen metal→ligand yük transferi (MLCT) ve ligand→metal yük transferi (LMCT) geçişlerinde kendini gösterir.

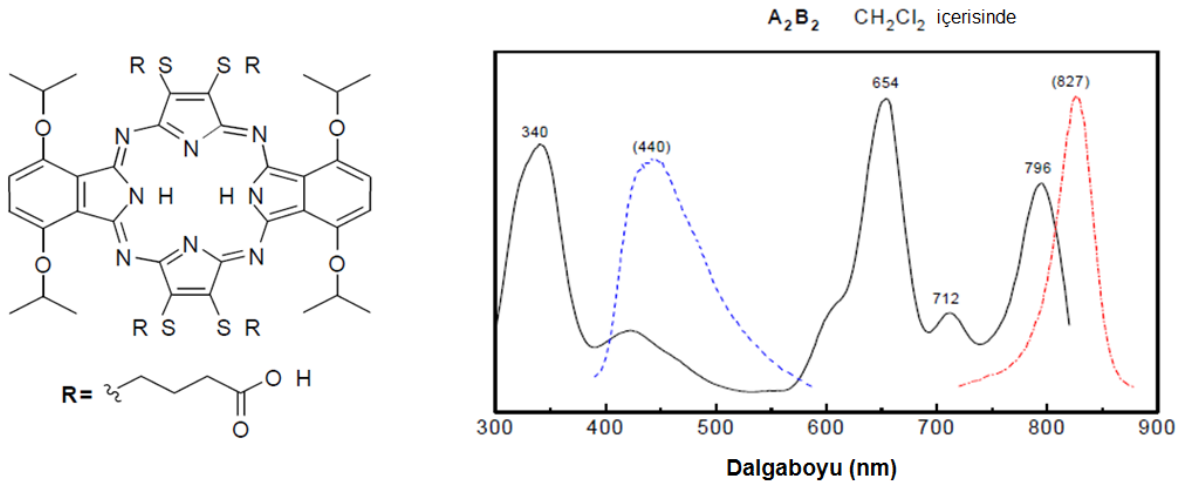
Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Şekil 2. 20 de görüldüğü gibi Gouterman'ın dört-orbital modelini kullanarak açıklanabilir. Ftalosiyaninlerde ve porfirazinlerde, HOMO enerji seviyeleri elektronegatif meso azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Bu kompleksler 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 bandıda süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında, süstitüe olmamış porfirazinlerde ise 100 nm maviye kaymıştır. 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.



Şekil 2. 20 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Asimetrik *trans*-H₂[pz(A₂:B₂)] tip porfirazinin CH₂Cl₂ içindeki absorbans/floresans spektrumları Şekil 2. 21 de gösterilmektedir (A=(S-R)₂, *trans* durumda; B=4,7-diizopropiloksibenzo) [64, 65].



Şekil 2. 21 Asimetrik *trans*-porfirazinin CH₂Cl₂ içindeki absorbans/floresans spektrumları

Porfirazinde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme

yapılabilir. Porfirazinler sahip olduğu 18 π -elektron sistemi nedeniyle porfirin ve ftalosiyanınlarde de olduğu gibi tetrapireol halkanın ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

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

Periferal konumlarda hetero-atımlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünenler. Örneğın oktakis(dimetilamino) Pz heksandan metanola kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino) Pz bileşigi elektron bakımından oldukça zengindir. Dönüşümlü voltametri (CV) bu boyanın kolayca yükseltgendiğini göstermiştir.

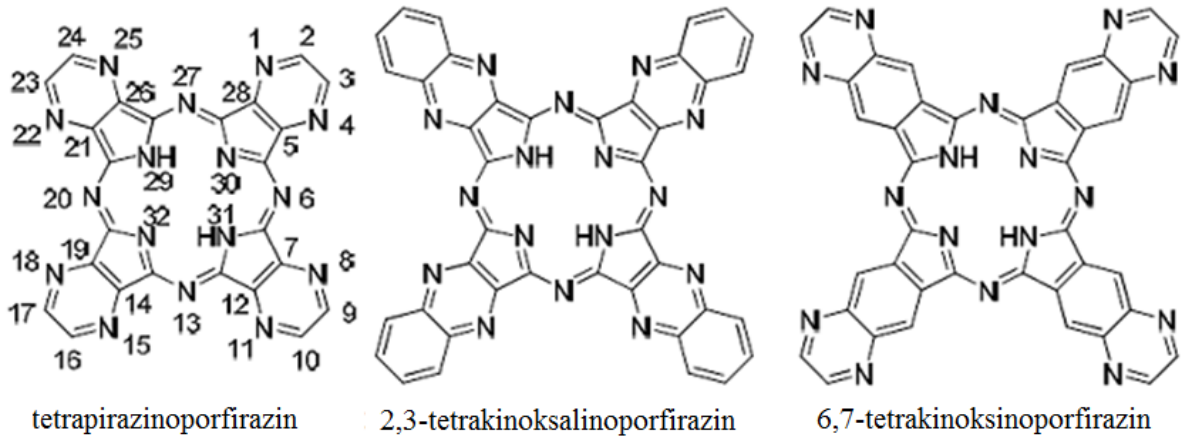
2.5.2 Porfirazin Türevleri

Porfirazinlerin ilk sentezinden (1937) bu yana, son yıllarda kimyacıların ilgisini çekmesiyle beraber, sentezlenen Pz türevlerinde artış göstermiştir. Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağılı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil (metil), tert-butil, tert-butilpferiltiyo, uzun alkil, tetraalkoksi (veya fenoksi), tetraalkil-(veya fenil)tiyo, tetraalkilamino, tetrafenil, ve bu bileşigin, nitro, karboksi türevleri, okta(dimetilamin), siklik veya kümeleşmiş alkil, oktaalkiltiyo, oktaariltiyo, oktaalkilamino, oktaalkoksi, oktafenil ve karışık süstitüentli türevleri olarak sayılabilir), hemi-porfirazin, azaporfirazin, seco-porfirazin, gemini, ağ örgülü, çok çekirdekli Pz, benzo, alkiltiyo (etiltiyo, heksiltiyo), N-donör süstitüe, taç eterli, fosfonyum içeren, oktakasyonik (kuarternize), yıldız (star) şekilli vd. gibi birçok örnekleri bulunmaktadır [62, 66].

2.5.2.1 Azaporfirazinler

Ftalosiyanınler (Pc) birçok yıldır araştırmacıların ilgisini çekmeye devam eden iyi bilinen organik boyarmaddelerdir [67]. Azaftalosiyanınler (AzaPc) makrohalkadaki bazı karbon atomlarının azotlarla yerdeğıştirmiş Pc analoglarıdır. Azot atomunun sayı ve

yerine göre tetrapiridino porfirazin, tetrapiridazino porfirazin, tetrapiyrazino porfirazin (TPyzPA) vs. tipleri meydana gelebilir (Şekil 2. 22).

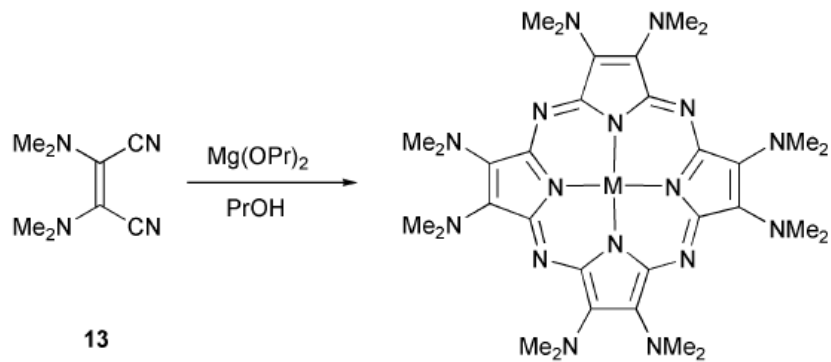


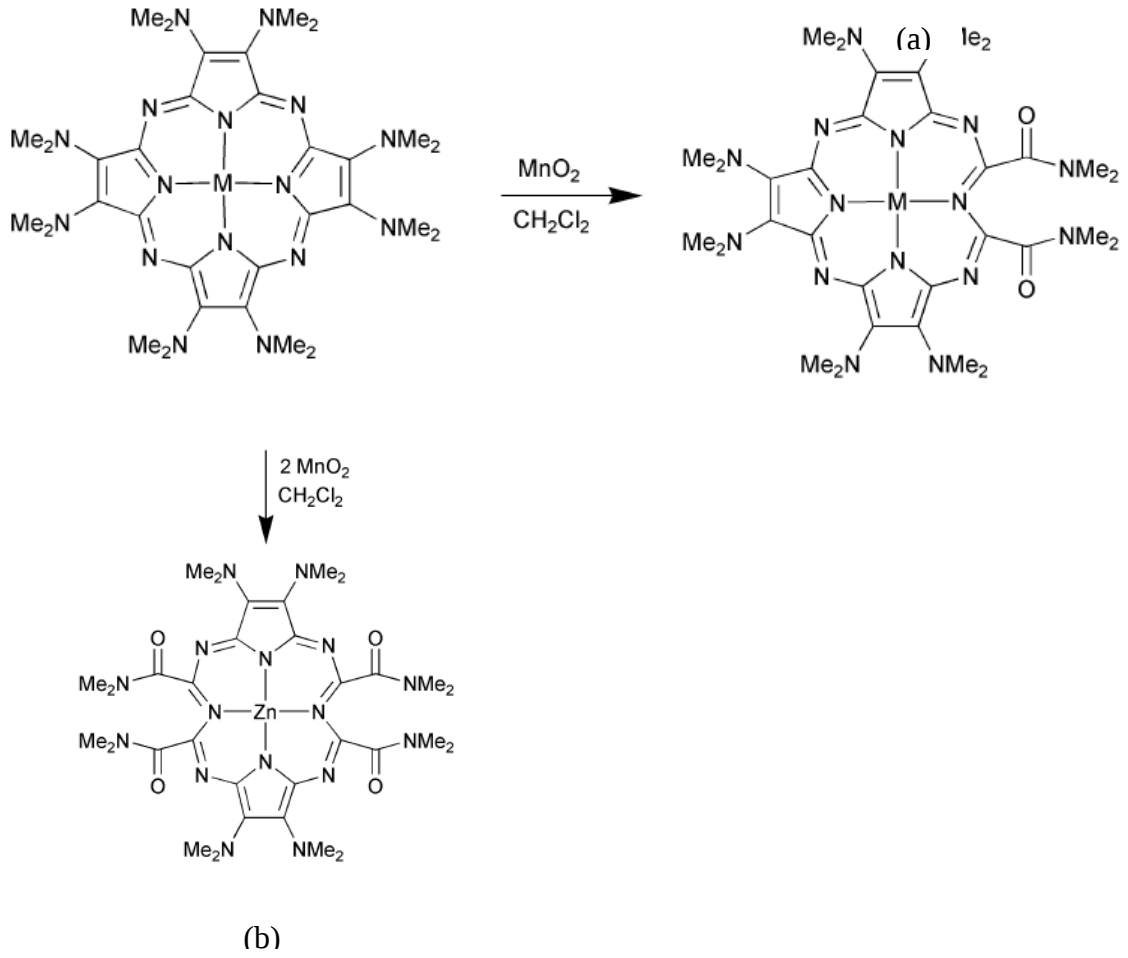
Şekil 2. 22 Porfirin veya porfirazin çekirdeğine sahip aza-makro halkalı bazı yapılar

2.5.2.2 Seco ve Diseco Porfirazinler

Bu tür porfirazinlerde iki pirol halkası yerine benzen veya aromatik heterosiklik yapılar bulunur. İlk örneği Elvidge ve Linstead tarafından 1,3-diiminoisoindol ve 2,6-diamino piridinin kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin genel özelliği termal stabilitesi vardır ve schiff bazı karakteri taşırlar.

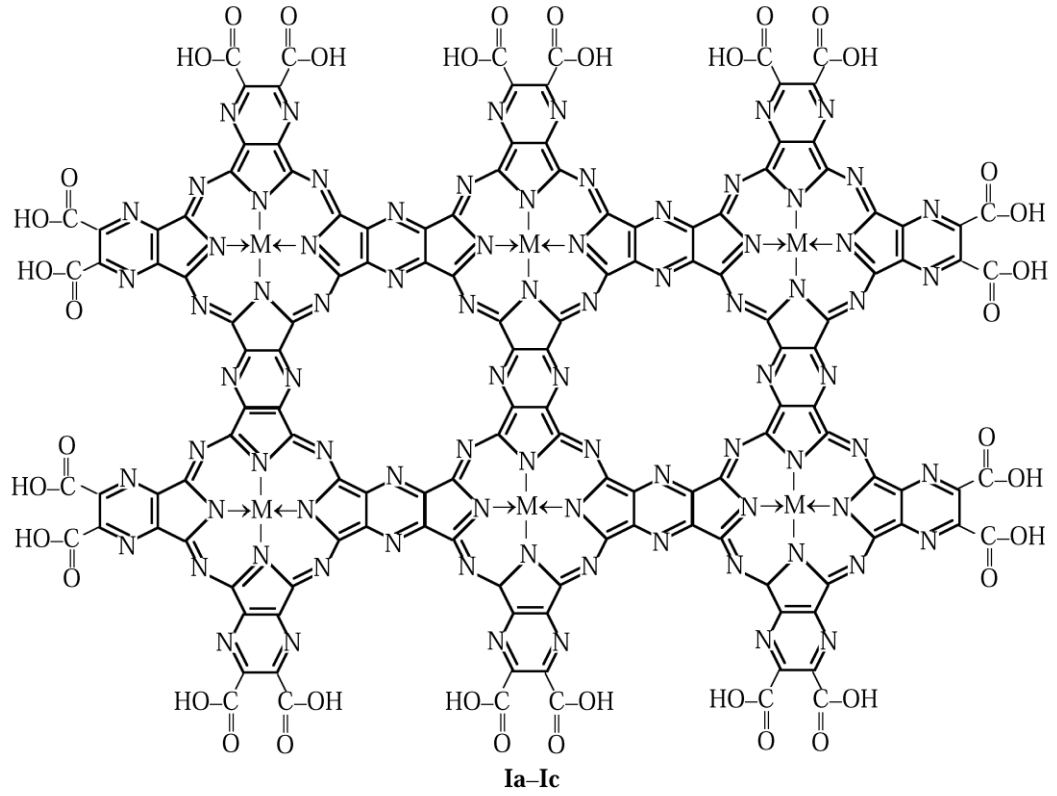
Süstitüe olmamış hemiporfirazinler inorganik asitlerde, CF_3COOH gibi organik asitlerde veya kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek organik solventlerde kısmen çözünür. Periferik süstitüsyon ile çözünen ürünler elde edilir Bu bileşiklerin 610 nm civarında Q bandı vermesi aromatik porfirazinik karakterinin önemli bir kanıtıdır. Montalban ve grubu seco-porfirazin ve diseco-porfirazin türevlerini incelemiştir [68] (Şekil 2. 23).





Şekil 2. 23 Oktakis(dimethylamino)porfirazin (üst), seco-porfirazin (a) ve diseco-porfirazin (b) sentezi

Hekzamerik ağ tetrapirazinoporfirazin metal kompleksleri ile sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının koordinasyonunu Korzhenevskii ve arkadaşları araştırmıştır [69, 70]. Bu bileşikler kompleks yapıcı absorblayan maddelerdir; denge koordinasyon kapasiteleri porfirazin halkasındaki metalin kapladığı koordinasyon boşluğu ve dış faktörler: bağlı olan tuzun cinsi, çözeltinin asitliği vs. ye bağlıdır.

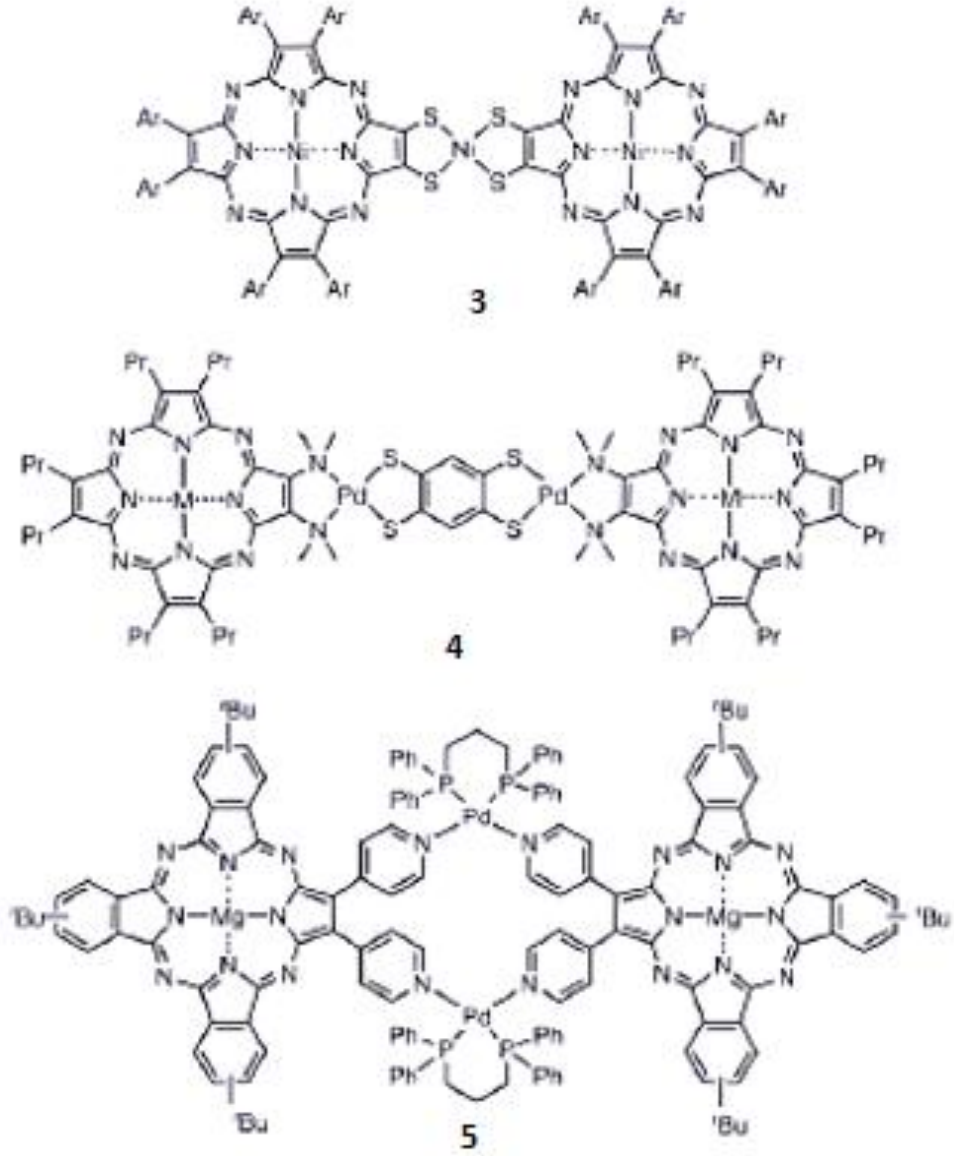


(PzcM)₆ (**I**), M = Cu (**a**), Cu (**b**), Fe (**c**).

Şekil 2. 24 Hekzamerik ağ terapyrazinoporfirazinlerin metal kompleksleri

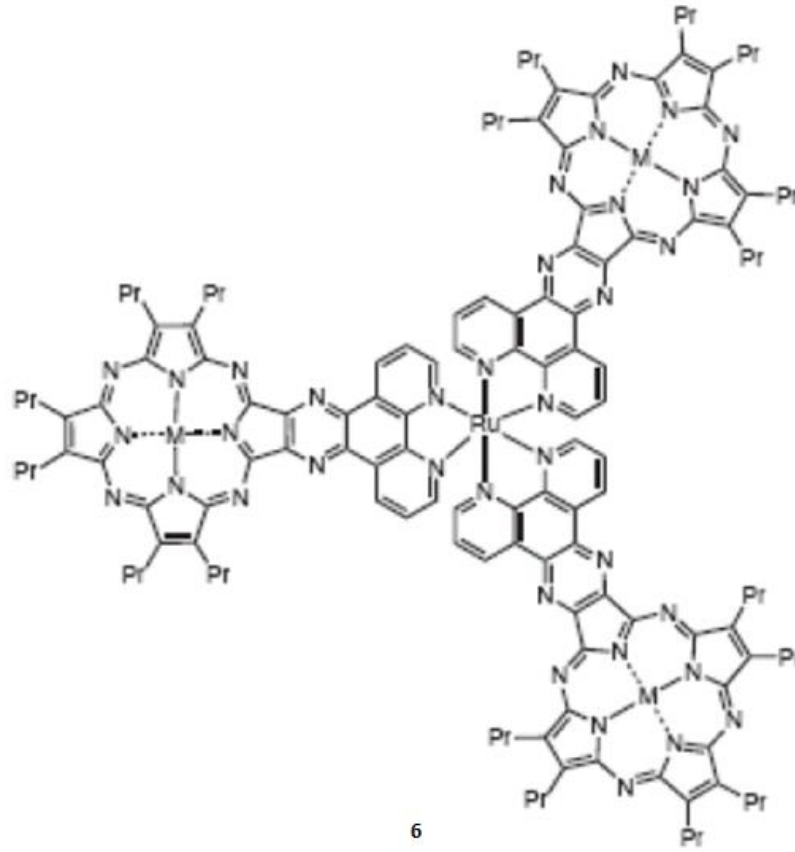
2.5.2.3 Çok Çekirdekli Birleşik Porfirazinler

Moleküler maddelerin fotofiziksel özelliklerini artırmak amacıyla bazı oligomerik porfirazinler sentezlenerek birçok değişik moleküller tasarlanmıştır. Bunlar arasında "merdiven polimerlerin" yüksek farklı elektriksel ve optik özellikleri ile termal ve mekanik stabiliteyi birleştireceği beklenmektedir.



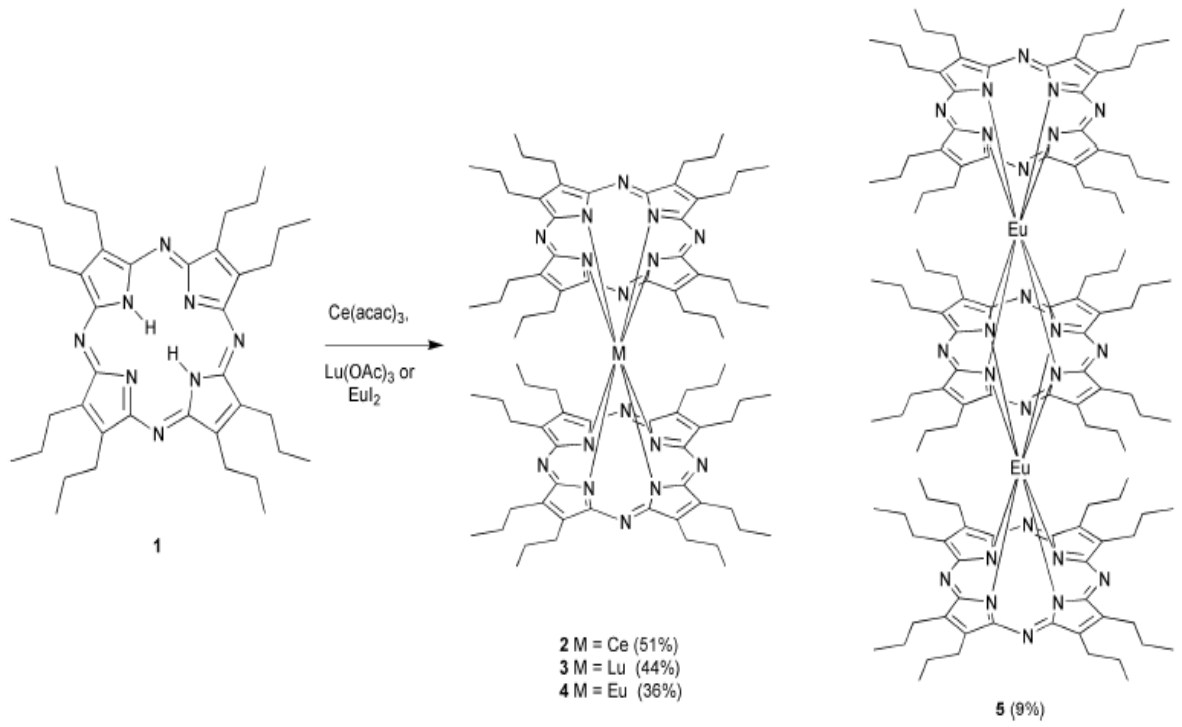
Şekil 2. 25 Merdiven tip porfirazinler

İki porfirazinin birleşmesi ile oluşan dimerik yapının optik spektrumu kırmızıya kaymış Q bandına neden olur. Ayrıca fenantrolin eklenen porfirazin periferall ligand bağlanma yoluyla Ru(II) ye bağlanarak dörtçekerdekli trimere **6** dönüşür (Şekil 2. 26) [71].



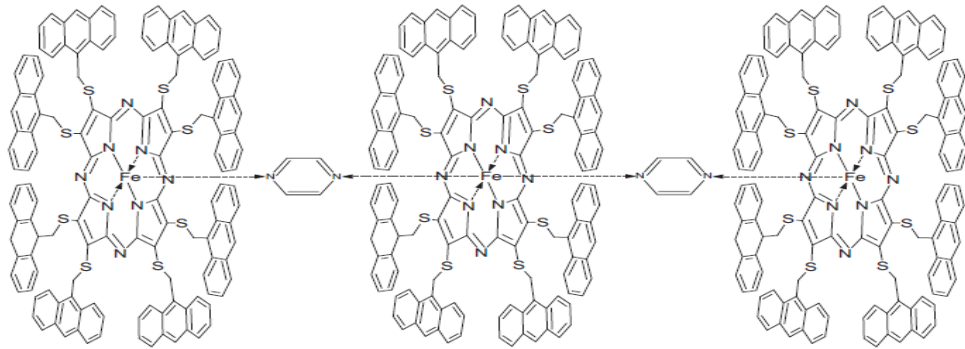
Şekil 2. 26 Dörtçekerdekli porfirazin trimeri

Makrohalkalı tetrapirolik sandviç-tip metal kompleksleri ilk olarak Linstead ve ekibinin kalay(IV)bis(ftalosiyenin) senteziyle 1936 dan beri bilinmekte ve benzersiz elektrokimyasal, spektroskopik ve fiziksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir [71]. Bu karakteristik özellik metal iyonu üzerinden iki makrohalkanın birarada tutulmasıyla yaklaşması sonucunda güçlü π - π etkileşimleri neticesinde ortaya çıkar, metal iki porfirazin halkası arasında yerleşir. Ce(IV) bis(porfirinato) Buchler tarafından 1983 de ilk defa sentezlenmiş, aynı porfirinato ligantında geçiş metalleri, lantanid ve aktinid [72] metal iyonları ile yapılan sandviç kompleksleri kapsamlıca ve yapıca aydınlatılmıştır (Şekil 2. 27)



Şekil 2. 27 Ce(IV), Lu(III), Eu(III) ve Eu₂(III) sandviç porfirazinleri

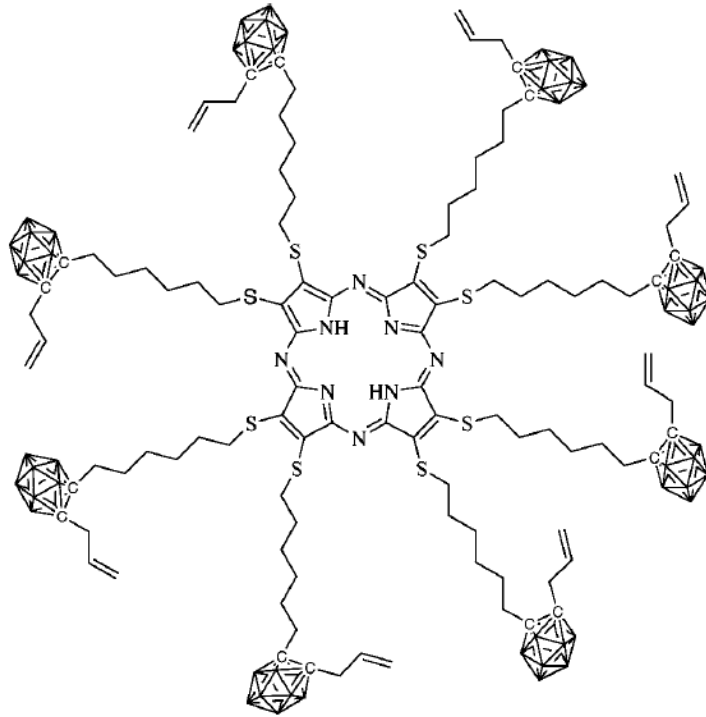
Metalliporfirazinlerin "şiş-kebab" polimerleri, dihidroksi komplekslerin, çift fonksiyonlu alkollerle veya bisfenillerle reaksiyona girmesi ile elde edildiği bilinmektedir [73]. Yapılan çalışmada kloro-oktakis(9-antrasenilmetiltiyo)porfirazinato demir(III), ([FePzCl]), metalsiz porfirazin demir(II) asetat ve daha sonra HCl ile tepkimesinden hazırlanmıştır. Monomerik bisaksial kompleks [FePz(py)₂] ve özellikle köprülü μ -pirazin[oktakis(9-antrasenilmetiltiyo)porfirazinato]demir(II) [FePz(pyz)]_n, [FePzCl] nin sırasıyla piridin veya pirazin ile tepkimesi sonucunda kararlı bir kompleks oluşmuştur (Şekil 2. 28).



Şekil 2. 28 Bisaksial köprülü porfirazin

2.5.2.4 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin

Porfirinler ve ilgili makrohalkalar fotodinamik terapi (PDT) gibi antikanser tedavilerinde etkili ışığa duyarlı maddelerdir. Son zamanlarda, bu moleküllerin boron nötron terapisinde (BNCT) kullanılması mümkün olan fonksiyonlu boron içeren türevleri elde edilmiştir. Tüm bu terapiler ışık veya nötronlar ve güçlü bir nötron veya ışık absorbalayıcı türünden aktif bileşikler, tercihen zarar verici hücrelerin içine yerleşen bir baş grubuna ihtiyaç duyarlar. Ristori grubu yeni bir poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin, ($H_2HECASPz$, Şekil 2.29), bu konuya katkıda bulunabilmek amacıyla sentezlemişlerdir [74]. $H_2HECASPz$ nin seçilmesi birkaç faktörle belirlenmiştir. Yakın-IR lüminesans da şiddetli absorbans veya ışığın yolaçtığı $S_1(Q)$ halinin hızlı ışımsız bozunması ve elektronca zengin sekiz kükürt atomlarının varlığıyla azaporfirin çekirdeğinin periferel karboranil süstitüsüyonu konjugasyonuna uğraması gibi özellikler antikanser tedavisinde kullanılmalarını sağlamış, bu maddelerin özelliklerinin ayrıntılı olarak çalışılmasına neden olmuştur.

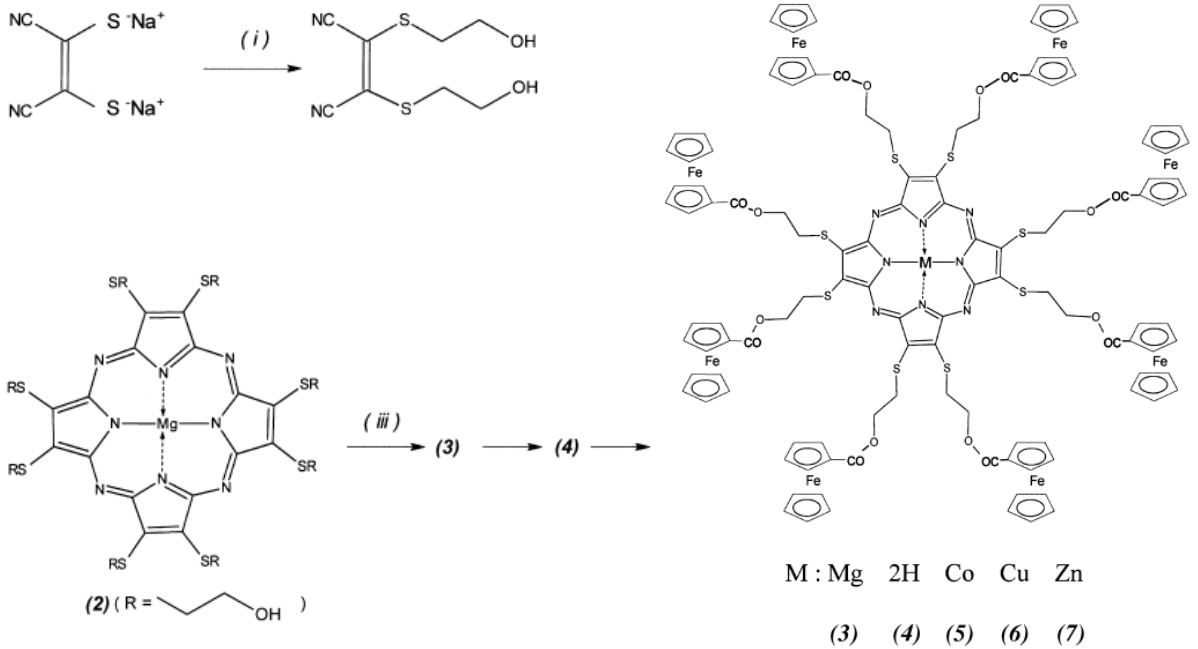


Şekil 2. 29 Poli(karboranilalkiltiyo)porfirazin molekül yapısı

2.5.2.5 Ferrosen İçeren Porfirazinler

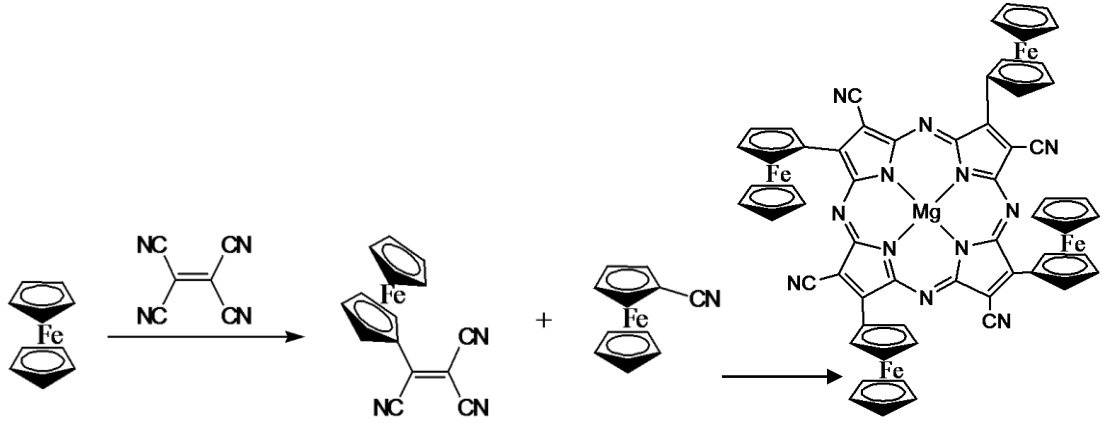
Elektrokimyasal açıdan gösterdiği karakteristik özellikleri nedeniyle ferrosen kendi başına standart olarak değerlendirilmiştir. Ferrosen gruplarının standart davranışlarına göre tetrapirel kısmının yükseltgenme-indirgenme potansiyalleri belirlenmiştir. Literatürde porfirazin-ferrosen analogları oldukça azdır.

İlk kez porfirazine sekiz adet ferrosen grubunun süstitüsü sonucu elde edilen ürünün yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir [4]. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği magnezyum propanolat varlığında n-propanol içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen hidroksiporfirazin, ferrosenin karboksilik türevi ile disiklokarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asit varlığında reaksiyona girerek sekiz adet hidroksil grubunun tamamı esterleştirilmiştir. Sonuçta oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin elde edilmiştir. Son ürün trifloroasetik asitle muamele edilerek metallsiz porfirazin elde edilmiştir. Metallsiz porfirazin Zn(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile reaksiyona sokularak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.30) [75]. Tetraasiyanoferoseniltetraazaporfirin bileşiğini sentezlemişlerdir.



Şekil 2. 30 Oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin sentezi

Ferrosen ve tetraasiyanoetilen arasındaki uygun şartlardaki tepkime sonucunda trisiyanovinil ferrosen **1** elde edilmiş, sonra bu maddeden başlayarak yeni tip ferrosen-içeren tetraaza-porfirin (TAP) kompleksleri sentezlenmiştir. Tepkimelerin tek-elektron-transfer radikalik mekanizması ile ilerlediği kabul edilmiştir (Şekil 2.31)



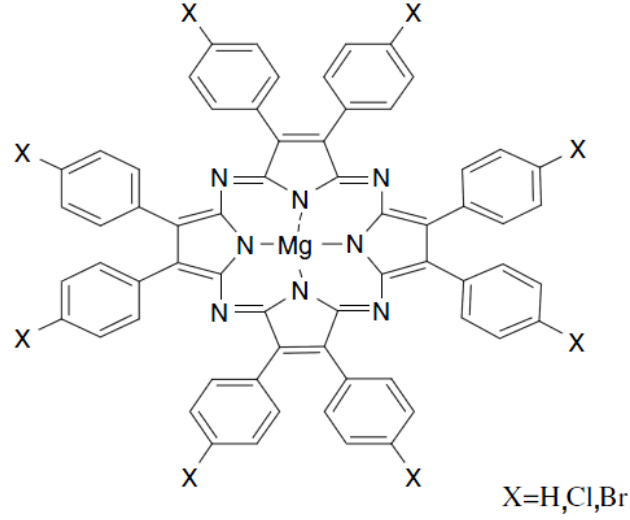
Şekil 2. 31 Ferrosen-içeren tetraazaporfirin kompleks sentezi

2.5.3 Kullanım Alanları

Nonlineer optik malzeme olarak, sıvı kristal olarak, elektrofotografi, optik veri depolamada, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, elektrokromik madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) foto-algılayıcı madde (ışığa duyarlı madde) olarak kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır [65]. Bu özelliklerinden dolayı porfirazinler ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Metalli-porfirazinler manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltaiik materyaller, optik ışık düğmelerinde kullanılmaktadır. Porfirazinler, foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır.

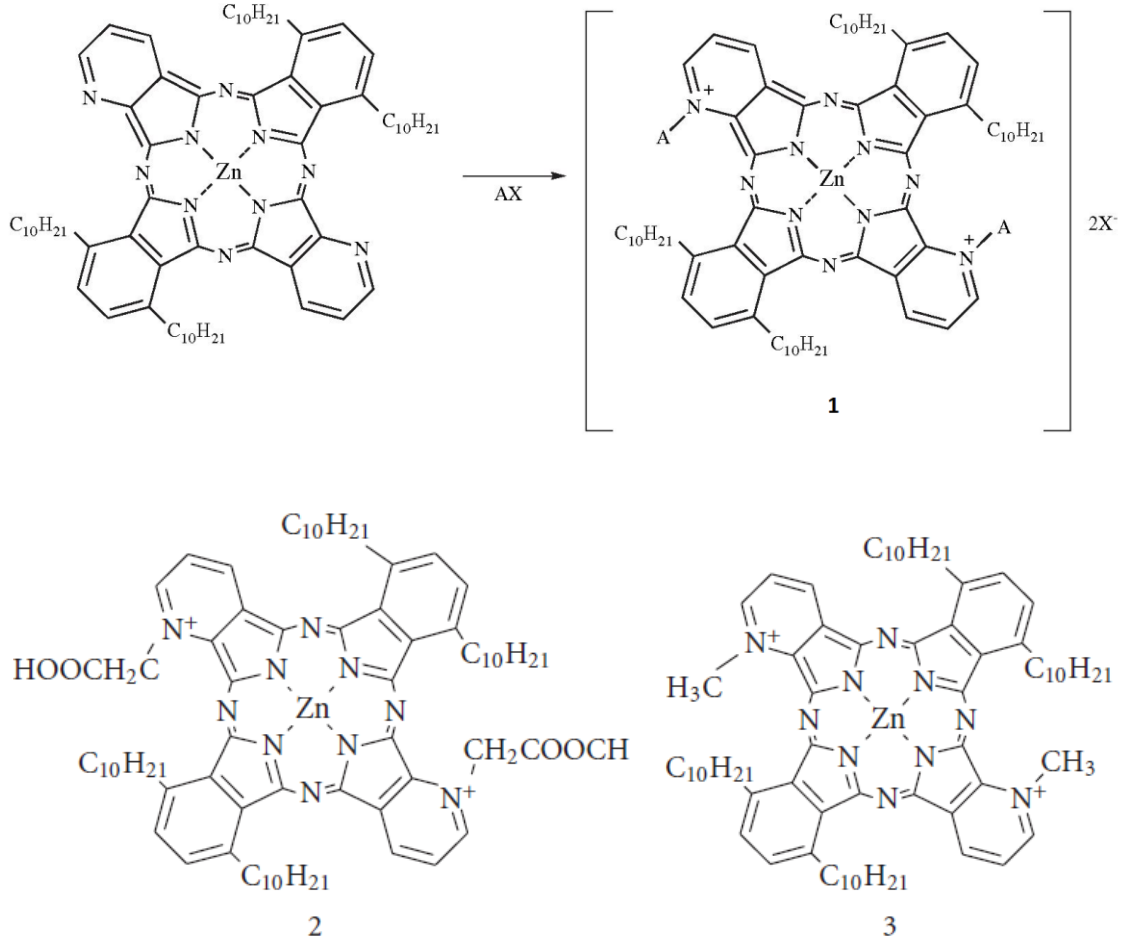
Porfirazinlerin bir diğer uygulama alanı ise DNA ya bağlanabilme ve singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici malzemeler olarak kullanılmalarıdır. Fotodinamik terapide kullanılan foto-algılayıcı maddelerin yüksek foto-kararlılığa, tümörlere karşı yüksek seçiciliğe, dokulara iyi nüfuz eden 600-800 nm arasındaki bölgede kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimlere sahip olması gerekir. [76]. Okta(4-X-süstitüe-fenil)-porfirazinato-magnezyum(II)

sentezlenmiş ve kararlı hal ve zamana bağlı absorpsiyonu emisyon spektroskopisi kullanılarak fotofiziksel parametreleri bulunmuştur (Şekil 2. 32; X: H, Cl, Br) [77].



Şekil 2. 32 Okta(4-X-süstitüe-fenil)-porfirazin-magnezyum

Nyokong gurubu ftalosiyanın analogları, tetra-2,3-piridoporfirazin ve kuarternize bileşiklerinin çinko ftalosiyanın-tipi foto-algılayıcılar ile kıyaslandığında çok daha mükemmel özelliklere sahip olduklarını yayınlamıştır [78]. Amfifilik (bir ucu hidrofilik, öbür ucu hidrofobik moleküllere amfifilik veya amfipatik denir) ftalosiyanın türevleri PDT için yeni tip en iyi foto-algılayıcı bileşikler olarak bulunmuştur [76]. Farklı bileşikler ile periferol olmayan (nonperiferol) çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazin sentezlenmiştir. Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido) porfirazinin ve onun kuarternize olmuş porfirazin türevleri çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(3,4-pirido)porfirazinden daha güçlü absorpsiyon yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle, çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazinin ve onun kuarternize porfirazin türevlerinin PDT için çok iyi birer foto-algılayıcı olmaları beklenir. Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pirido)porfirazinin dimetil sülfat (DMS) ve monokloroasetik asit (MCAA) gibi kuarternizeleştirme ajanlarıyla, DMF çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. MCAA ve DMS kullanıldığında, N-CH₂COOH ve N-CH₃ grupları varlığı ile kuarternize türevler oluşmuştur 2 ve 3 (Şekil 2. 33; (üst) AX: dimetil sülfat (DMS), monokloroasetik asit (MCAA); (alt) oluşan farklı kuarternize türevleri) [76].



MCAA ile tepkimden sonra

DMS ile tepkimden sonra

Şekil 2. 33 Çinko bis(1,4-didesilbenzo)-bis(2,3-pyridyl)porfirazinin sentezi kuarternizasyonu (üst) ve oluşan ürünler (alt)

Özellikle porfirin bileşiklerinde mezo konumunda bulunana donör gruplar üzerinden olan koordinasyonlar moleküllere ilginç fotokimyasal özellikler katmaktadır. Bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli biyolojik uygulamalara imkan tanımaktadır [79].

Porfirazinler ise sahip oldukları periferik konumdaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre; yeni optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyecek potansiyele sahiptirler. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu gibi özellikler sebebiyle optik veri toplanması, elektrografi, gaz sensörleri, sıvı kristal, boyar madde ve tek boyutlu metaller gibi çok geniş bir uygulama alanı açmıştır.

Günümüzde dünyanın çok yerinde kimyacılar porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar.

Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır [80]. Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu π -elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece nonlinear optik özellik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

İkinci derece nonlinear optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlarda bulunmasını gerektirir [51]. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece nonlinear optik özelliğinin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir. Porphirazinler nonlinear optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlinear optik süseptibilitesi ölçülmüştür [81].

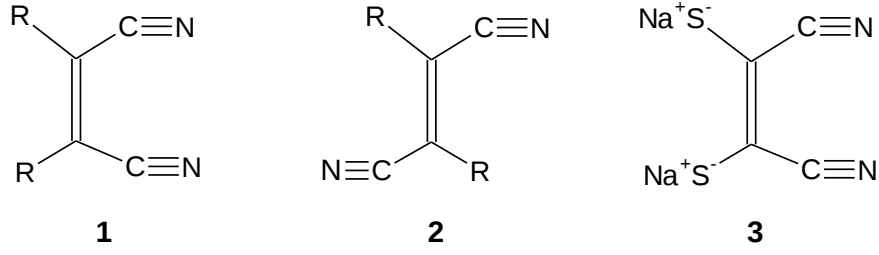
2.5.4 Sentez Metodları

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ile Mg tozunun 275 °C ta 10 dakika süren bir reaksiyonuyla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir [82]. Günümüzde ise sentez yöntemleri değişiklik göstermekte olup en yaygın kullanılan periferik konumda S- içeren porfirazinlerin maleonitrilden sentezidir. Bunun dışında aşağıda bu yöntemleri daha kapsamlı olarak işleyeceğiz. Günümüze kadar birçok farklı porfirazin türevleri, hetero atom içerenler vd. sentezlenmiştir [66, 63, 83].

2.5.4.1 Ditiyomaleonitrilden Periferik Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazin Sentezi

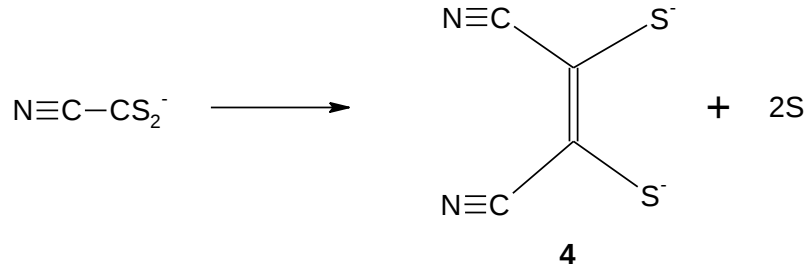
Porfirazin sentezlerinde ftalosiyeninlerde olduğu gibi dinitril bileşiklerini kullanılmaktadır. Fakat Pz de kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak bilinir. Bunun trans izomeri olan fumaronitril bileşiği reaksiyona girmemektedir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesi büyük bir engel olduğundan sentezlerde daha çok

R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir (Şekil 2. 34).



Şekil 2. 34 Maleonitril (1), fumaronitril (2) ve ditiyomaleonitril disodyum tuzu (3)

1955 yılında Bahr ve Scheleitzer, DMF içerisindeki alkali siyanürlerle karbon sülfürün reak-siyonu sonucu siyano ditiyoformik asidin (NCCS₂H) kararlı tuzlarını oluşturmuşlardır. Daha önceden sentezi yapılmamış olan bu tuzlar, belirli şartlar altında dimerleşerek, elementel sülfür kaybıyla kendiliğinden ditiyomaleonitrilin dianyonunu **4** oluşturmaktadırlar. (Şekil 2.35) Bu dianyonun katyonu sodyum, potasyum veya tetraalkil amonyumdan herhangi biri olabilir [84].



Şekil 2. 35 Ditiyomaleonitrilin dianyonu

Ditiyomaleonitrilin dianyonunun metillendirilmesiyle meydana gelen ürünlerin yüksek dipol moment değerine sahip olmaları cis- konfigürasyonunda olduklarını ispatlamaktadır.

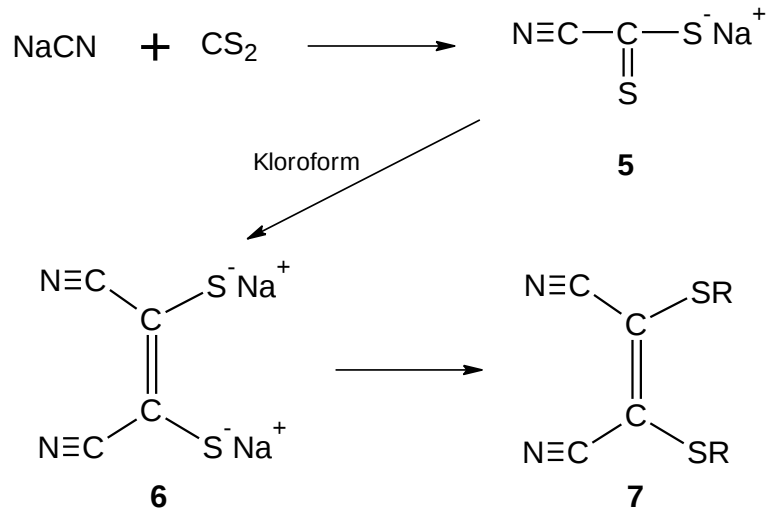
Bahr ve Scheleitzer aynı bileşiklerin düşük dipol momente sahip olan trans izomerlerinin sentezini de gerçekleştirmiştir. Seçici metilleme çalışmaları sonucu, her izomerden farklı dimetil türevlerinin yüksek verimle elde edilmesi sağlanmış, bu türevler IR ile UV-vis spektrumları ile karakterize edilmişlerdir. Fakat bu ürünlerin oluştuğuna dair en büyük kanıt sahip oldukları dipol momentleridir. Cis- yapısındaki

bis(metilmerkpto)maleonitrilin $\mu=5,08$ D olan dipol moment değeri trans- türevi olan bis(metilmerkpto)fumaronitrilde $\mu=1,57$ D e kadar düşmektedir.

Cis- izomerlerinin metil türevleri ile sodyum potasyum ve tetrametil amonyum tuzları beklenmedik şekilde kararlıdır bu kararlılığın kükürtler arasındaki bağlanma sonucu halkada artan elektron delokalizasyonundan kaynaklandığı termodinamik çalışmalarla ispat-lanmıştır.

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

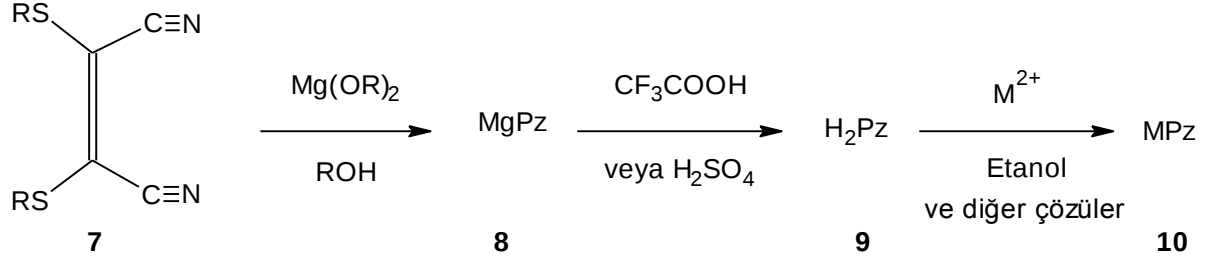
Başlangıç maddesi olan maleonitrilin 6 sentezi oldukça basittir, karbon sülfür ve sodyum siyanür arasındaki reaksiyondan medana gelen ditiyoformat bileşiğinin 5 yükseltgenmesiyle dimerleşmesi sağlanmakta ve izobutanol ve kloroform varlığında istenen bileşiğe ulaşılmaktadır. Hedeflenen R grubu bağlanarak elde edilen ligand 7 porfirazin halkasının periferel pozisyonlarındaki sübstitüenti göstermektedir. Şekil 2. 36 de maleonitril 6 ve ligand sentezi 7 gösterilmiştir.



Şekil 2. 36 Ditiyomaleonitril sentezi

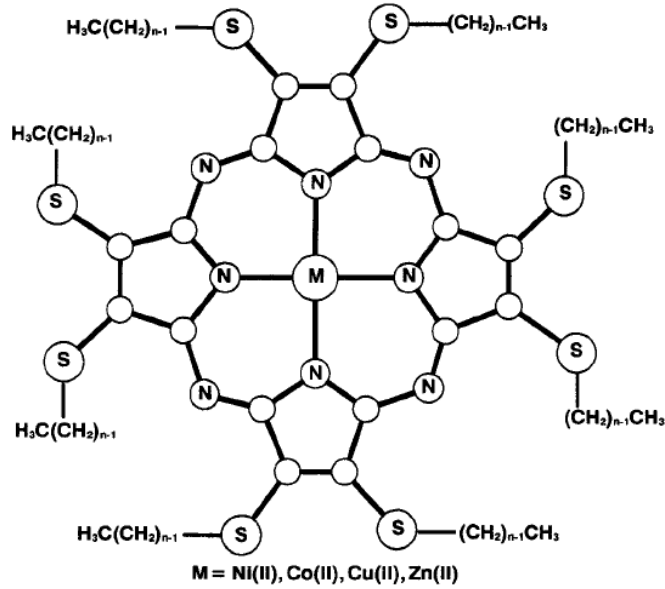
Porfirazin sentezinin ftalosiyenin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak

çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır. Yine de, elde edilen magnezyum porfirazin **8** kompleksinin (MgPz) trifloroasetik asit veya 6 M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler varlığında metal giderme işlemi (demetalasyon) sonrasında metalsiz porfirazin **9** (H₂Pz) üzerinden değişik metalli porfirazin **10** (MPz) türevlerine gitmek mümkün olmaktadır (Şekil 2. 37).



Şekil 2. 37 Metalli ve metalsiz porfirazinlerin sentezi

Periferal konumlarda kükürt içeren bileşiklerin ilkini, sodyum *cis*-1,2-disiyano-1,2-etilenditiolat, [84] de ve son zamanlarda Schramm ve Hoffman 1980 yılında sentezlemiştir [84, 85]. Elde edilen oktakis(S-R) porfirazin Mg[Pz(SC_nH_{2n+1})] bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.38) [86].

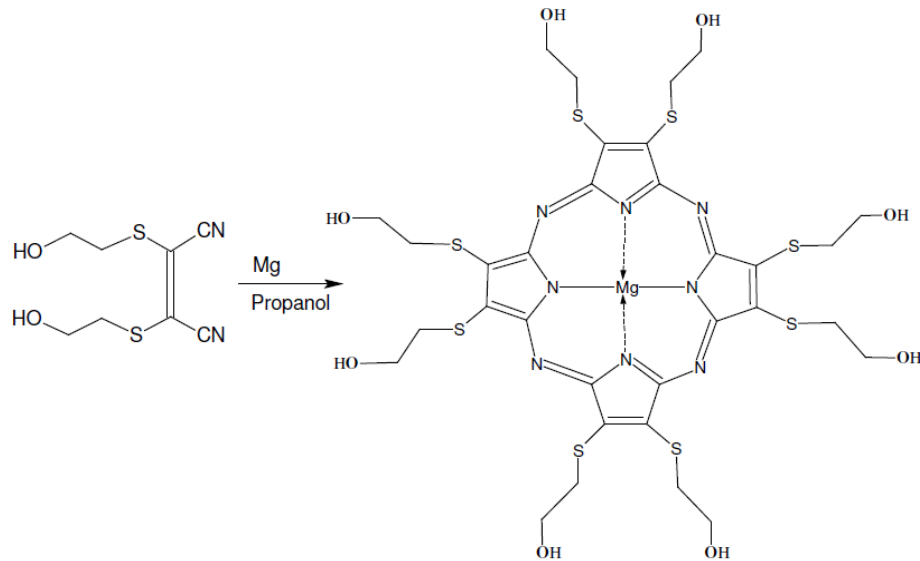


Şekil 2. 38 Oktakis(alkil-tiyo)-tetraazapofirin yapısı

2.5.4.2 Periferal Konumlarda Esterleşme ile Porfirazin Sentezi

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

1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ligandı, ditiyomaleonitril disodyum tuzu halindeki bileşiğin 2-bromoetanol ile mutlak alkol içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık üç gün reaksiyonundan elde edilmiştir. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin magnezyum propanolat varlığında reaksiyonu çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda çözelti kısa bir sürede koyu mavi bir renk alır ve oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (MgOHPz) bileşiği elde edilir. 9-antrasen karboksilik asit sübstitüe porfirazine geçmek için için porfirazin çekirdeğinin periferal konumlarında bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının 9-antrasen karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil ($-SCH_2CH_2OH$) gruplarının tamamının esterleştirilebilmesi için, çok etkin bir su çekici bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılır [87]. Disikloheksilkarbodiimid (DCCI) nın ortamdan su çekerek disikloheksil üre (DCU) ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtulmak için elde edilen ürün etanol/sikloheksan karışımı ile defalarca yıkanır ve selit (“celit”) den süzülür. Ürün kolon kromatografik yöntem ile saflaştırılarak mavi-yeşil renkli MgOHPz elde edilir (Şekil 2. 39) [83].

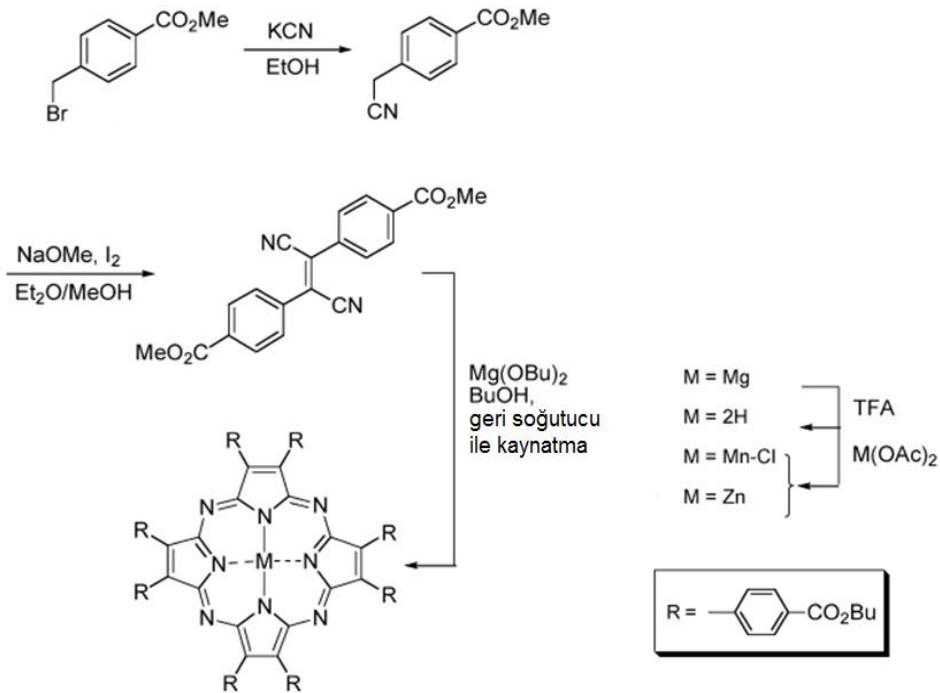


Şekil 2. 39 Oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum sentezi

2.5.4.3 Maleonitril-Fumaronitril Kullanılarak Porfirazin Sentezi

Başka bir yöntem maleonitril-fumaronitril kullanılarak sentezlenmesidir. Benzene bağlı $\text{Ar-CH}_2\text{-CN}$ gurubu varlığında tepkime metanolik dietil eter içerisinde iyotla etkileşimi ile dimerleşme sonucunda gerçekleşir. Tepkime yöntemi fumaronitrillerin hazırlanmasında da kullanılabilir.

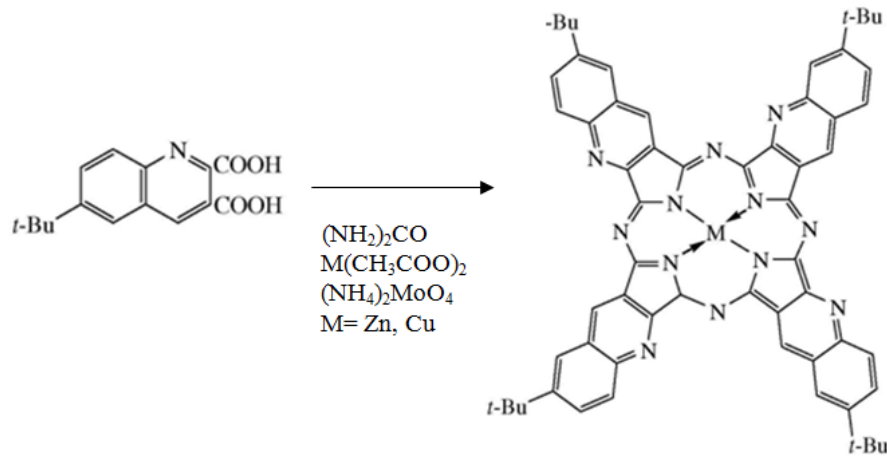
Linstead makrosiklizasyonu [88] ile Mg-alkolat yardımıyla Mg-porfirazin elde edilir. 4-(bromometil)benzoat bileşiğindeki brom önce KCN/etanol içerisinde reaksiyonundan 4-(siyanometil)benzoat **13** elde edilerek buradan sonra enolatın yükseltgenerek dimerleşmesi ve metanolik dietil eter içerisinde iyotla etkileşimi sonucunda 2,3-di-(4-(metoksikarbonil)fenil)maleonitril **14** bileşiği sentezlenmiştir (% 64). Mg tozunun butanol içerisinde karışımından oluşan $\text{Mg}(\text{BuO})_2$ ile az miktarda iyot eşliğinde okta-(4 (butiloksikarbonil)fenil)porfirazin elde edilmiştir. Daha sonra trifloroasetik asit (TFA) kullanılarak metalsiz serbest H_2Pz elde edilmiştir. Metalsiz serbest H_2Pz nin $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ tuzları geri soğutucu altında kaynatılmış ve makrohalkadaki oyuğa $\text{Mn}(\text{III})\text{-Cl}$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ bağlanması ile pz komplekslerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Eksik koordinasyonu tamamlamak $\text{Mn}(\text{III})$ değerlikli olup bir Cl iyonu için bağlanmıştır (Şekil 2. 40) [89].



Şekil 2. 40 Arenkarboksilat ester süstitüe edilmiş porfirazin sentezi

2.5.4.4 Aromatik-dikarboksilik Asitlerden Tek Basamak Metalli-Porfirazin Sentezi

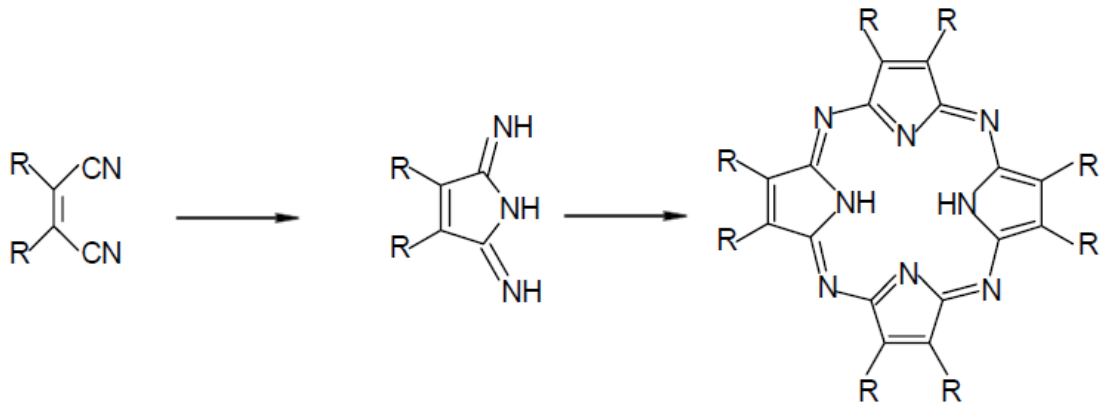
Koifman ve arkadaşları tarafından aromatik-dikarboksilik asit bileşiklerinin template tetramerizasyonu ile tek basamakta MgPz elde edilmiştir. Karbamid sentezi yöntemi şeklinde isimlendirilebilir. Hidrofobik çözücülerde çözünen tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino) porfirazinin Cu, Co, Zn ve Ni kompleksleri ilk defa iki değerli metal iyonları varlığında karbamid sentezi yöntemiyle karşılık gelen asitinden 6-*tert*-butilkinolin-2,3-dikarboksilik asit türevinin template tetramerizasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 2. 41) [90].



Şekil 2. 41 Tetra(6-*tert*-butil-2,3-kinolino) porfirazin sentezi

2.5.4.5 Fumaronitril-Diimin Geçişiyle Porfirazin Sentezi

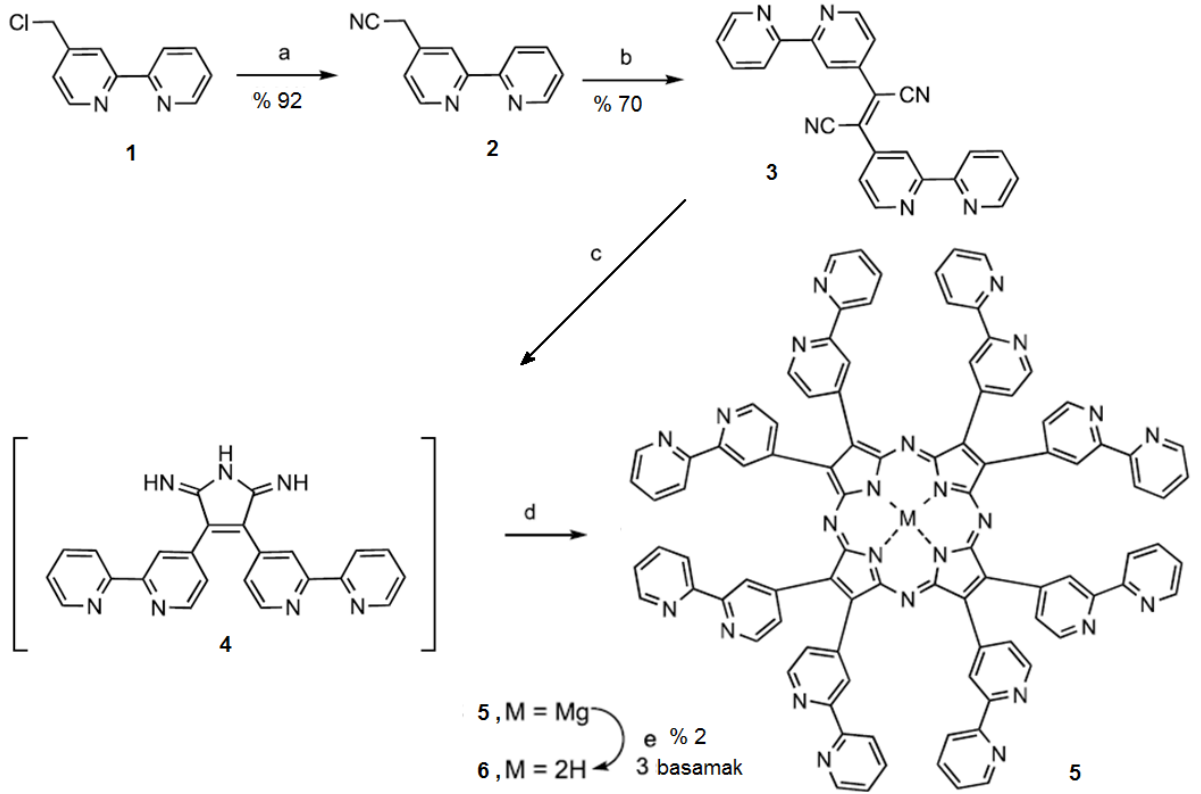
Bazen maleonitril ve fumaronitrilden porfirazin tetramerizasyonu gerçekleştirmede zorluk çıkabilir. Son zamanlarda yapılan birçok çalışmada bu durumlarda dimin üzerinden tetramerizasyonun gerçekleşmesinde başarı sağlanmıştır (Şekil 2. 42). Diimin veya ftalosiyaninlerde kullanılan iminoisoidolin bileşiği ile subftalosiyaninler, her ikisi farklı olması durumunda, organik çözücülerde çok iyi çözünen asimetric ftalosiyaninler veya hibrid porfirazinler elde edilmiştir [91, 92, 64, 65].



Şekil 2. 42 Diimin üzerinden porfirazin sentezi

Fuchter grubu çeşitli süstitüentli diaminomaleonitrillerin değişik azot süstitüentleriyle sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen diaminomaleonitrillerin Linstead makrosiklomerizasyonu geniş bir aralıkta fonksiyonlara sahip porfirazin-oktaaminleri ve hekzaaminleri ve norftalosiyandiaminleri vermelerini sağladı. Bu makrohalkaların metalli türevlerine dönüşümü ve elektronik absorbsiyonları çalışmaları, çözünürlük ve elektrokimyası açıklanmıştır [93].

Asite karşı duyarlı klörürün (4-klorometil-2,2'-bipiridin) **1** siyanürle yerdeğiştirmesi sonucunda sonradan oksidasyonla dimerleşen yüksek verimli (2 basamakta % 64) nitril (2,2'-bipiridil-4-asetonitril) **2** meydana geldi. Dinitril (2,3-di-(4-(2,20-bipiridil))fumaronitrile **3** trans geometrik yapısı X-ray kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Maalesef, denenen Linstead makrosiklotetramerizasyonu temel parçaların bozulmasına neden olmuştur. Bu dinitrilin **3** yavaş termal izomerizasyonuna ve temel parçanın genel hassas doğasına bağlıdır. Yerine, dinitril **3** ilk olarak diiminopirrolin (3,4-di-(4-(2,20-bipiridil))pirrolin-2,5-diimin) **4** çevrildikten sonra sodyum 2-hidroksietoksit ile etilen glükol içerisinde amonyak gazı geçirilerek geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürünün **4** hemen tetramerizasyonu ile **5** porfirazini elde edildikten sonra, trifloroasetik asit ile makrohalka (oktakis((2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin) **6** az verimle de olsa elde edilmiştir (yaklaşık % 2) (Şekil 2. 43).

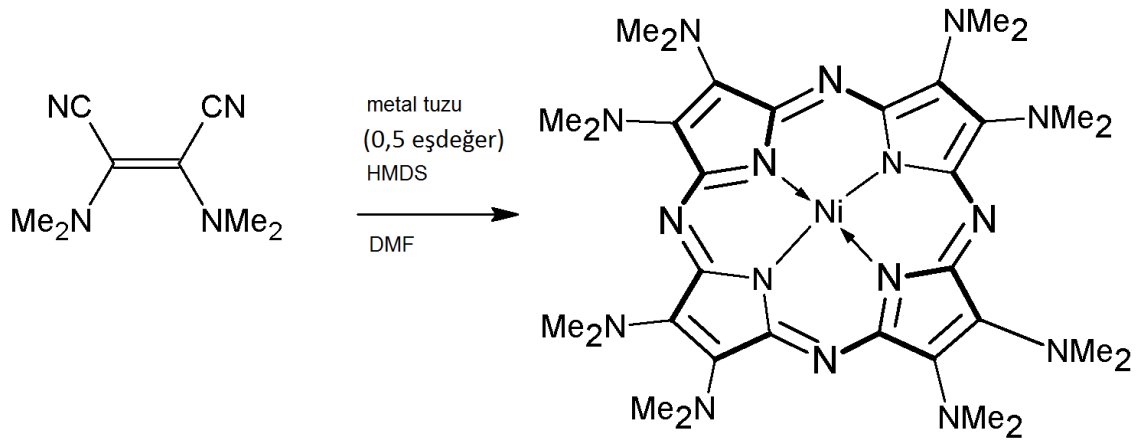


Şekil 2. 43 Oktakis(2-(2-piridil)-4-piridil)porfirazin sentezi

Tepkime şartları: (a) KCN, 18-crown-6, MeCN. (b) I₂, NaOMe, MeOH, Δ. (c) NH₃, kat. Na, HOCH₂CH₂OH, Δ. (d) Mg(ᵀBuO)₂, ᵀBuOH, Δ, 24 s. (e) TFA.)

2.5.4.6 Tek Basamakta Maleonitrilden Farklı Metal Kullanılarak Porfirazin Sentezi

Giribabu grubu tarafından maleonitrilden metalli-porfirazinler (MPz) ve sebest porfirazinlerin metal tuzları, heksametildisilazan (HMDS) ve *p*-toluen sülfonik asitin (PTSA) DMF içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda yeni bir tek basamaklı yöntemle ilk defa hazırlanışı çalışması yakın zamanda yayınlanmıştır [94]. Bu tepkime süstitüe olmuş maleonitriller ve metalli birçok çeşide sahip porfirazinlerin doğrudan sentezi için hafif şartlarda yeni bir sentez motodunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 2. 44).



Şekil 2. 44 Metalli-porfirazinın HMDS metoduyla sentezi

Toru ve arkadaşları hafif koşullarda hekzametildisilazan (HMDS) metodu ile metalliporfirazinlerin sentezinde basit bir motodu yakın zamanda yayınladılar [96-98]. Giribabu vd. metalliporfirazinler için HMDS metodunu dahada geliştirdi. Metal tuzları ve HMDS ile hafif şartlarda maleonitrilllerin tepkimesiyle porfirazinlerin sentezine yönelik kullanışlı bir metodu ilk defa yayınladılar. Bu yöntem uygulanarak metalliporfirazinler doğrudan sentezlenebilir. Bazı maleonitril türevleri porfirazinler hazırlanırken metal tuzlarıyla halkalaşma tepkimesi vermezler. Aynı maleonitril reaktifleri CuCl_2 , CoCl_2 , $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ gibi farklı metal tuzlarıyla tepkimeye girmişlerdir [94].

Mikrodalga-destekli tepkimeler uygulamada kolaylık ve hafif tepkime şartları, daha hızlı gerçekleşmesi nedeniyle dikkat çeker. Toru vd. nin mikrodalgada HMDS metoduyla sentezledikleri saf porfirazin oluşumunu geliştirmişlerdir. Porfirazinlerin daha verimli, kısa tepkime süresinde ve yüksek verimle bir laboratuvar mikrodalga fırını kullanarak mikrodalga teknolojisini geliştirmişlerdir. Porfirazin sentezi için aynı reaktiflerden HDMS ile mikrodalga-destekli tepkimeler yağ banyosu yöntemiyle karşılaştırıldığı zaman, mikrodalga-destekli tepkimeler yağ banyosu tepkimelerine göre daha kısa tepkime süreli ve yüksek verimli olması avantajlarına sahiptir. Yağ banyosunda tepkime saatler sürerken mikrodalga-destekli tepkimeler 10-15 dakika sürmektedir. Verim mikrodalga-desteklide % 40-53, yağ banyosu tepkimeleri için % 28-43 dür [95].

BÖLÜM 3

MATERYAL

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma	Katalog No
Sodyum siyanür	Fluka	71430
Dimetilformamide	Fluka	40243
Karbondisülfür	Fluka	84710
izobütanol	Merck	100984
n-bütanol	Merck	04367
n-propanol	Merck	822300
Dietileter	Merck	100926
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
Kloroform	Merck	822265
Trifloroasetikasit	Merck	808260
Magnezyum	Fluka	63034
Tetrabütilamonyumtetrafloroborat	Fluka	86896
n-Hekzan	Merck	822280
Amonyak	Merck	105432
THF	Merck	108114

Diklormetan	Merck	822271
Mutlak etanol	Merck	818761
Aseton	Merck	802912
Kobalt(II)asetat	Merck	102530
Çinko(II)asetat	Merck	102711
Etilasetat	Merck	100864
Ferrosen	Merck	803978
Silikajel Tabakalar	Merck	105554

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

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

¹H-NMR Spektrofotometre: Bruker-Spectrospin 250 MHz (Çözücü olarak CDCl₃) (Torvergata Üniversitesi / Roma-İtalya)

¹H-NMR Spektrofotometre: VARIAN 400 MHz (Çözücü olarak CDCl₃) (Boğaziçi Üniversitesi)

Elementel Analiz: Slashea 1112 Serie Thermo (YTÜ)

Ultraviole-visible spektrofotometresi : ATI-Unicam UV/Vis Spectrometer UV-2, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)

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

Destile Su Cihazı : Maxima Ultra-Pure Water

Analitik Terazı : Agust Sauter D- 7470

Gamry Reference 600 potentiostat / galvanostat (Marmara Üniversitesi)

OceanOptic QE65000 diode Spectrophotometer (Marmara Üniversitesi)

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat Sentezi:

4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 30 ml DMF içerisinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak içerisine 12 ml CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobutanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ~1,5 saat geri soğutucuda altında ısıtılır. Soğutucuda bir gece bırakıldığında uzun iğne halinde ürün koyu sarı-kahverengi kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve kurutulur. Verim 30,0 g (%89). Kristaller üç DMF molekülü de içermektedir (Şekil 4. 1) [96-98].

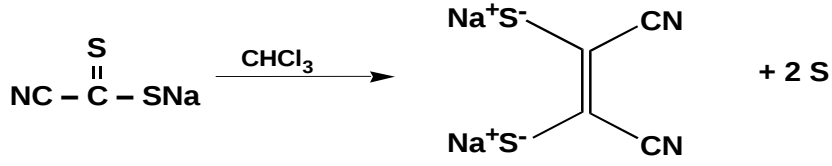


Şekil 4. 1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat sentezi

4.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi:

Sodyumsiyanoditiyoformiyat CHCl₃ da çözülüp süzülduğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti ağzı kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Metanolde çözülür, çökelti süzülerek ayrılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Ürün süzülüp, eterin uzaklaştırılması sonucunda limon sarısı kristaller oluşur ve kurutulur. Metanolde iyi çözünür, CHCl₃ de çözünmediği için soğutucuda CHCl₃

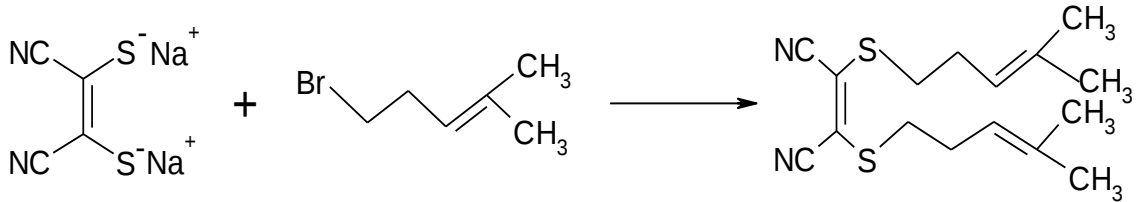
içerisinde bekletilerek uzun süre muhafaza edilebilir. Verim 6.78 g (%97) (Şekil 4. 2) [96-98].



Şekil 4. 2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu sentezi

4.3 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril sentezi (1):

0,286 g (1,54 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun 0,50 g (3,070 mmol) 5-bromo-2-metil-2-penten ile 5 ml mutlak etanol içerisinde reaksiyon karışımı 50 °C de 24 saat boyunca geri soğutucu altında Ar gazı varlığında kaynatılması sonucunda 1,2-bis(2-metil-2-penten)maleonitril elde edilmiştir. Reaksiyonun çözücüsü evaporatörle uzaklaştırılarak yağlı katı madde oluşur ve bir gece soğutucuda kloroformda bekletilerek, reaksiyona girmeyen maleonitril tuzlarının çökmesi sağlanır ve süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Oluşan ligand kloroform, aseton, metanol, etanol gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Elementel Analiz; C₁₆H₂₂N₂S₂, Teorik: C, 62.74; H, 7.19; N, 9.14; S, 20.93. Bulunan: C, 62.70; H, 7.15; N, 9.10; S, 20.89 %. MA_{hesaplanan}: 306 g/mol. Verim 0,30 g (% 60) (Şekil 4. 3).

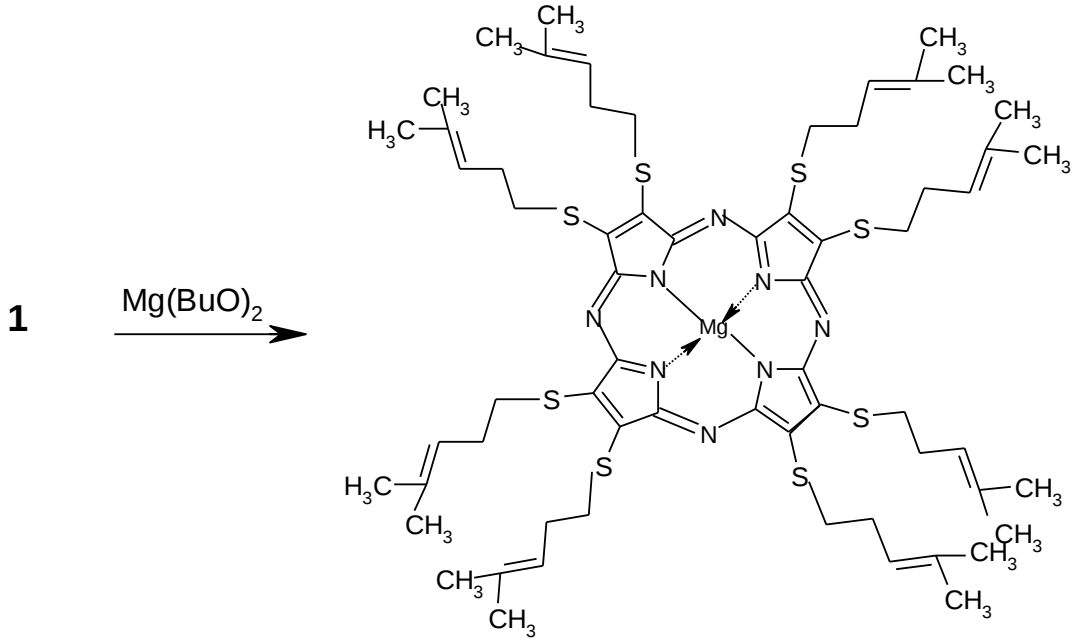


Şekil 4. 3 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril sentezi

4.3.1 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi (2):

0,30 g (1,342 mmol) 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril **1** bileşiğinin 0,033 g (1,342 mmol) magnezyum tozu ile 10 ml n-butanol içerisindeki siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin sentezlenmiştir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve çözeltinin rengi kısa sürede laciverte döner. Reaksiyonun tamamlanması için karışım 10 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de kaynatılır. Elde edilen MgPz **2** koyu mavi renkte olup, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran içerisinde iyi çözünmektedir.

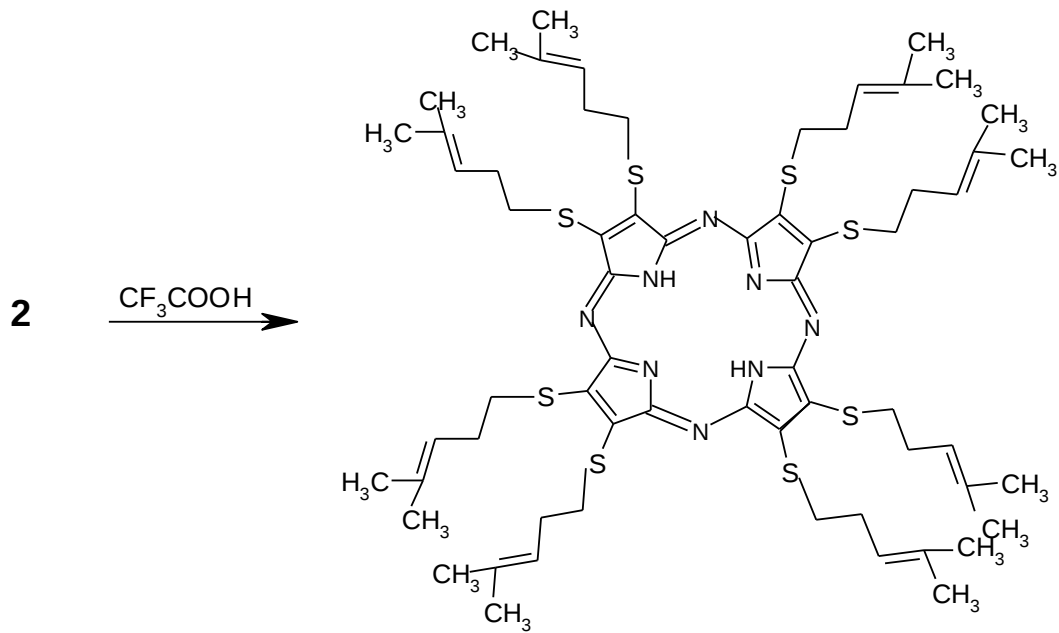
Oluşan madde Etil Asetat/n-Hekzan (1:3) ile kolon kromatografisi yöntemiyle temizlendi. Elementel Analiz; $C_{64}H_{88}N_8S_8$ Mg, Teorik: C, 61,51; H, 7,04; N, 8,96; S, 20,52. Bulunan: C, 61,48; H, 7,01; N, 8,93; S, 21,49 %. $MA_{\text{hesaplanan}}$: 1249,3 g / mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) ($CHCl_3$): 677 (4.43), 376 (4.37). Verim 0,21 g (% 70). Maddenin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranış özellikleri incelenmiştir (Şekil 4. 4).



Şekil 4. 4 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi

4.3.2 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin sentezi (3):

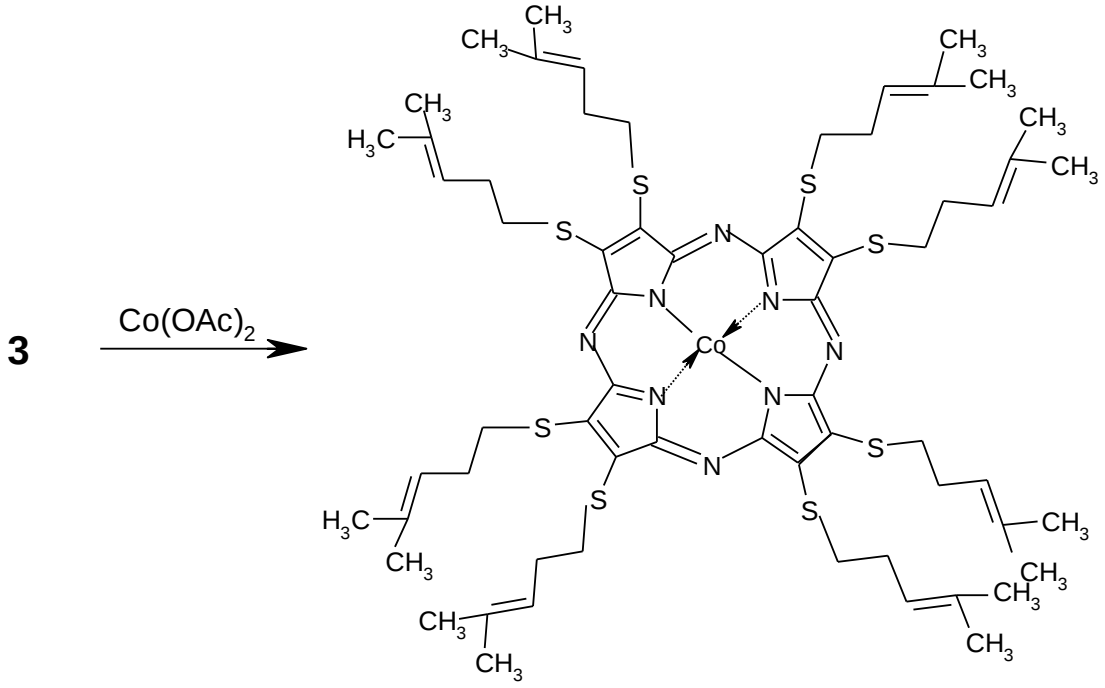
0,20 g (0,160 mmol) 2 bileşiği 4 ml CF_3COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında 2 saat bekletilir. Sonra buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. % 25'lik NH_3 çözeltisi ile nötralize edildikten sonra süzülür ve $CHCl_3$ fazına alınır. Solvent uçulur. Kalan yağimsı koyu mor renkli madde, Etil Asetat / n-Hekzan (1:3) ile kolon kromatografisi yöntemiyle temizlenir ve vakum altında kurutulur. Elementel Analiz $C_{64}H_{90}N_8S_8$, Teorik: C, 62.63; H, 7.33; N, 9.12; S, 20.90. Bulunan: C, 62.59; H, 7.30; N, 9.11; S, 20.91 %. $MA_{\text{hesaplanan}}$: 1227,0 g/ mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) in $CHCl_3$: 712 (4.53), 638 (4.30), 355 (2.47). Verim 0.150 g (% 75). Maddenin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranış özellikleri incelenmiştir (Şekil 4. 5).



Şekil 4. 5 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin sentezi

4.3.3 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi (4):

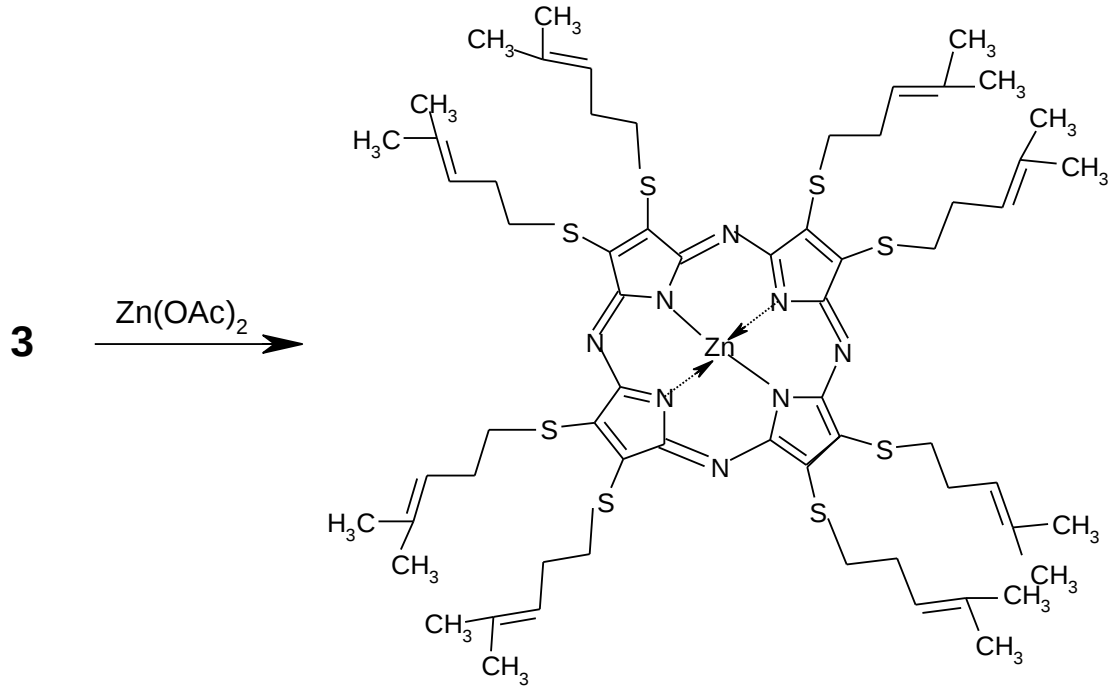
0,352 g (1,98 mmol) susuz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,177 g (0,144 mmol) metalsiz porfirazin **3**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120°C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen kobalt asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır. Daha sonra Etilasetat n-hekzan (1:3) karışımıyla kolon koromotografisi yöntemi ile temizlenir. Mavi renkli metalli porfirazin (CoPz) elde edilir. Kloroform ve diklormetanda iyi çözünmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{S}_8\text{Co}$, Teorik: C, 59.86; H, 6.85; N, 8.72; S, 19.97. Bulunan: C, 59.84; H, 6.82; N, 8.69; S, 19.95 %. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 1283,93 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) in CHCl_3 : 647 (4.23), 341 (4.25). Verim 0.080 g (% 56). Maddenin Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranış özellikleri incelenmiştir (Şekil 4. 6).



Şekil 4. 6 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi

4.3.4 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko(II) sentezi (5):

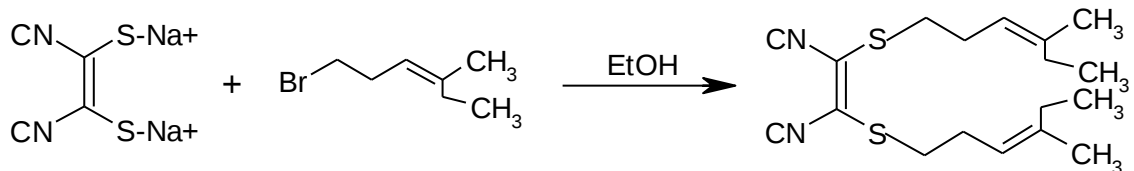
0,40 g (2,18 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,177 g (0,144 mmol) metalsiz porfirazin **3**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120°C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen çinko asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır. Daha sonra Etilasetat n-hekzan (1:3) karışımıyla kolon koromotografisi yöntemi ile temizlenir. Mavi renkli metalli porfirazin (ZnPz) elde edilir. Kloroform ve diklormetanda iyi çözünmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$, Teorik: C, 59.51; H, 6.82; N, 8.68; S, 19.84. Bulunan: C, 59.8; H, 6.10; N, 8.51; S, 19.76 %. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 1290,39 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) in CHCl_3 : 676 (4.61), 362 (4.48). Verim 0.10 g (% 56,50) (Şekil 4. 7).



Şekil 4. 7 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko(II) sentezi

4.4 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril sentezi (6):

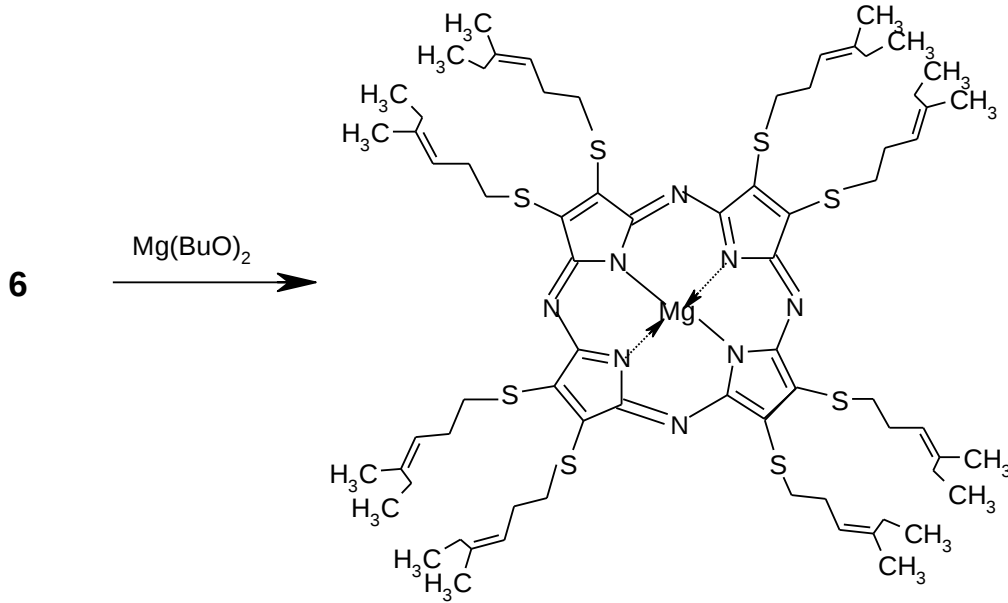
0,260 g (1,41 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun 0,50 g (2,830 mmol) 1-bromo-4-metil-3-hekzen ile 5 ml mutlak etanol içerisinde reaksiyon karışımı 50 °C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile Ar gazı varlığında kaynatılması sonucunda 1,2-bis(4-metil-3-hekzen)maleonitril elde edilmiştir. Reaksiyonun çözücüsü evaporatörle uzaklaştırılır, geriye kalan yağlı katı madde bir gece soğutucuda kloroformda bekletilerek, reaksiyona girmeyen maleonitril tuzlarının çökmesi sağlanır ve süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Oluşan ligand kloroform, aseton, metanol, etanol gibi organik çözücülerde çok iyi çözünebilmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{S}_8\text{Co}$, Teorik: C, 64.67; H, 7.78; N, 8.38; S, 19.16. Bulunan: C, 63.50; H, 7.82; N, 8.00; S, 19.10 %. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 334,0 g/mol. Verim 0,431 g (% 86,2) (Şekil 4. 8).



Şekil 4. 8 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril sentezi

4.4.1 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi (7):

0,40 g (1,246 mmol) 1,2-bis(4-metil-3-hekzen)maleonitril **6** bileşiğinin 0,030 g (1,246 mmol) magnezyum tozu ile 10 ml n-butanol içerisindeki siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin sentezlenmiştir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve çözeltinin rengi kısa sürede laciverte döner. Reaksiyonun tamamlanması için karışım 10 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de kaynatılır. Elde edilen MgPz **6** koyu mavi renkte olup, kloroform, diklorometan, THF de iyi çözünmektedir. Oluşan madde metanol ile preparatif kromatografisi yöntemiyle temizlendi. Elementel Analiz $C_{72}H_{104}N_8S_8Mg$, Teorik: C, 63.53; H, 7.64; N, 8.23; S, 18.82. Bulunan: C, 63.50; H, 7.49; N, 8.00; S, 18.63 %. $MA_{hesaplanan}$: 1360 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) ($CHCl_3$): $\lambda_1=369$ nm ve $\lambda_2=677$ nm (4,23, 4,31). Verim 0,320 g (% 80) (Şekil 4. 9).

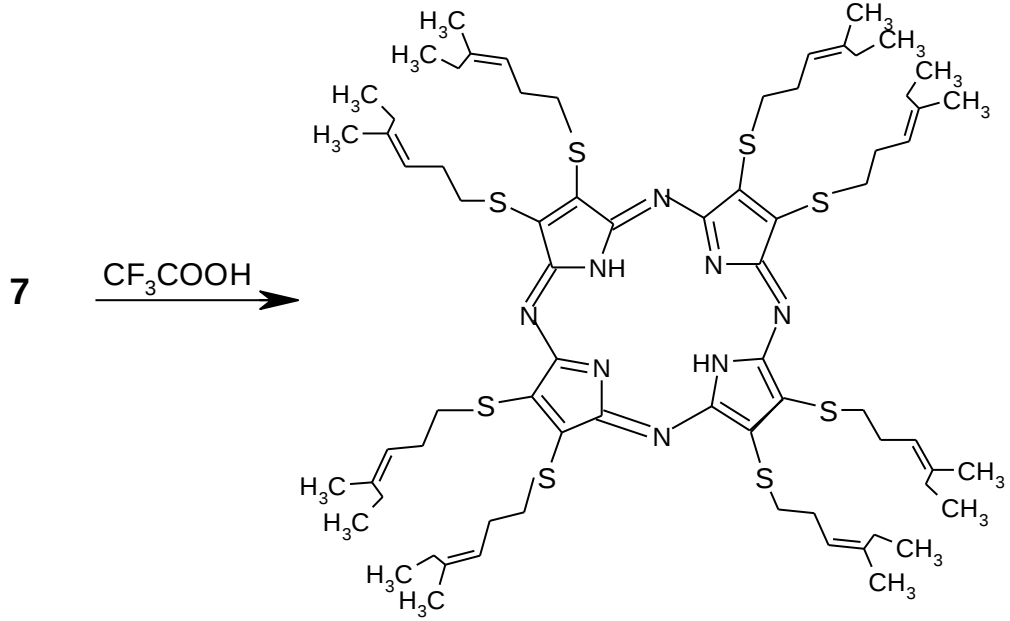


Şekil 4. 9 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) sentezi

4.4.2 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin sentezi (8):

0,30 g (0,224 mmol) **7** bileşiği 4 ml CF_3COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında 2 saat bekletilir. Sonra buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. % 25'lik NH_3 çözeltisi ile nötrale edildikten sonra süzülür ve $CHCl_3$ fazına alınır. Solvent uçulur. Kalan yağimsı koyu mor renkli madde, metanol ile preparatif kromatografisi yöntemiyle temizlenir ve vakum altında kurutulur. Elementel Analiz $C_{72}H_{106}N_8S_8$, Teorik: C, 64.57; H, 7.92; N, 8.37; S, 19.13. Bulunan: C, 63.50; H, 7.49; N, 8.00; S, 18.63 %.

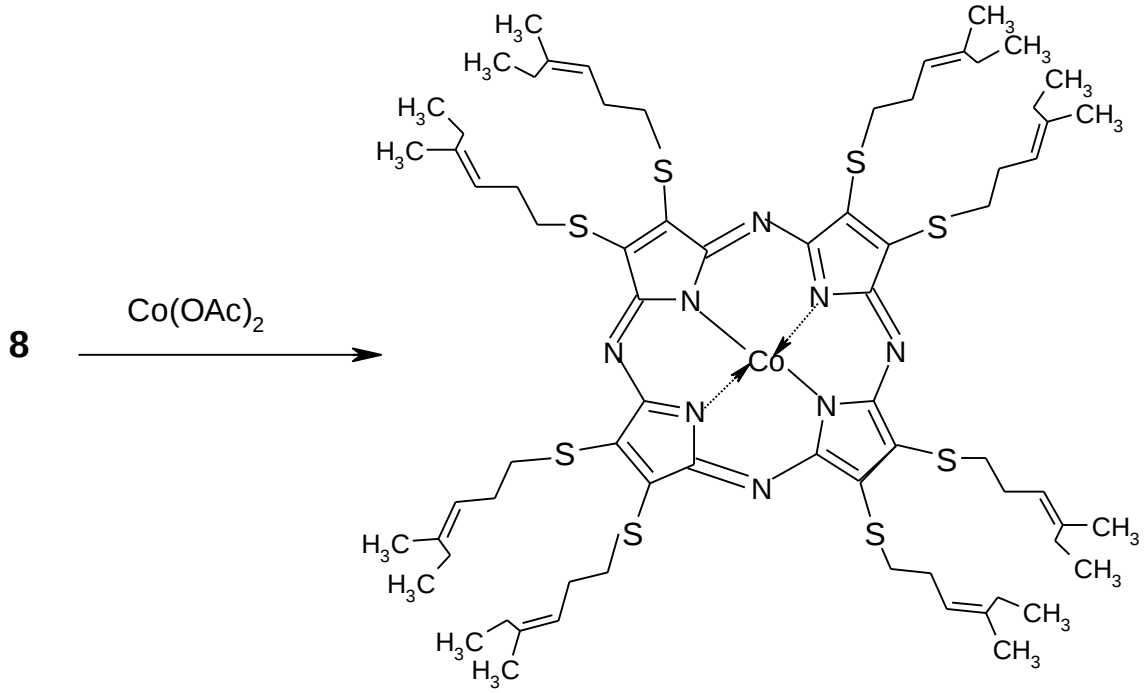
$MA_{\text{hesaplanan}}$: 1338,0 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) (CHCl_3): $\lambda_1=351$ nm, $\lambda_2=642$ nm ve $\lambda_3=714$ nm (4,48, 4,73, 4,61). Verim 0,250 g (% 83,3) (Şekil 4. 10).



Şekil 4. 10 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin sentezi

4.4.3 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi (9):

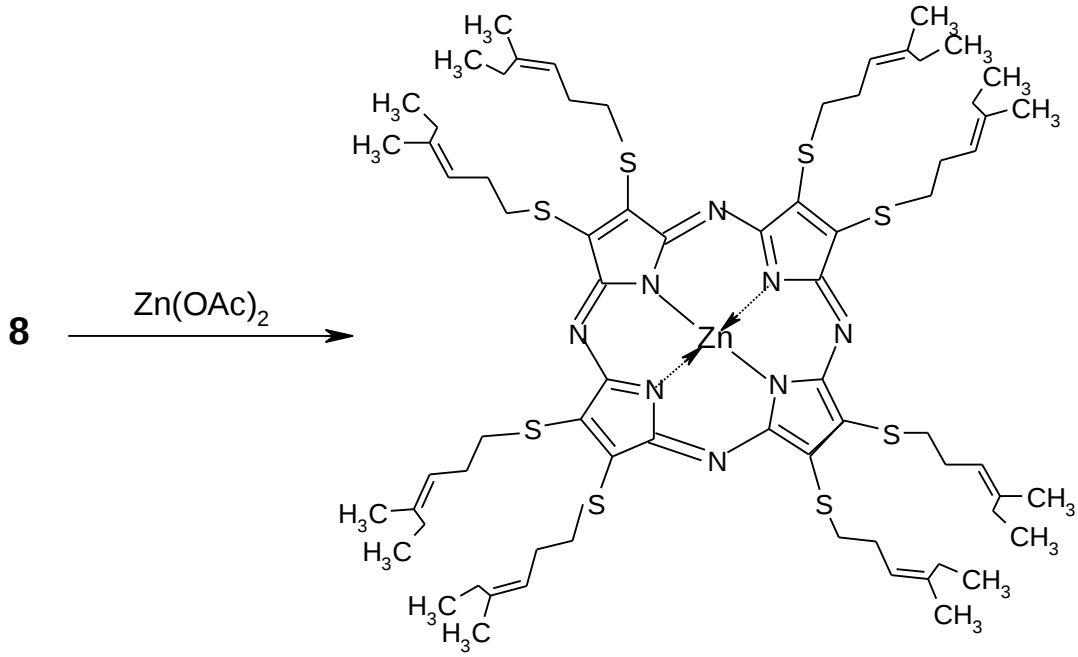
0,37 g (1,50 mmol) susuz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,20 g (0,150 mmol) metallsiz porfirazin **8**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120°C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen kobalt asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır. Daha sonra Etilasetat n-hekzan (1:3) karışımıyla kolon koromotografisi yöntemi ile temizlenir. Mavi renkli metalli porfirazin (CoPz) elde edilir. Kloroform ve diklorometanda iyi çözünmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{S}_8\text{Co}$, Teorik: C, 61,93; H, 7,45; N, 8,02; S, 18,35. Bulunan: C, 61,00; H, 7,49; N, 8,00; S, 18,18 %. $MA_{\text{hesaplanan}}$: 1395,1 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) (CHCl_3): $\lambda_1=341$ nm ve $\lambda_2=653$ nm (4,58, 4,59). Verim 0.075 g (% 37,5) (Şekil 4. 11).



Şekil 4. 11 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt(II) sentezi

4.4.4 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko(II) sentezi (10):

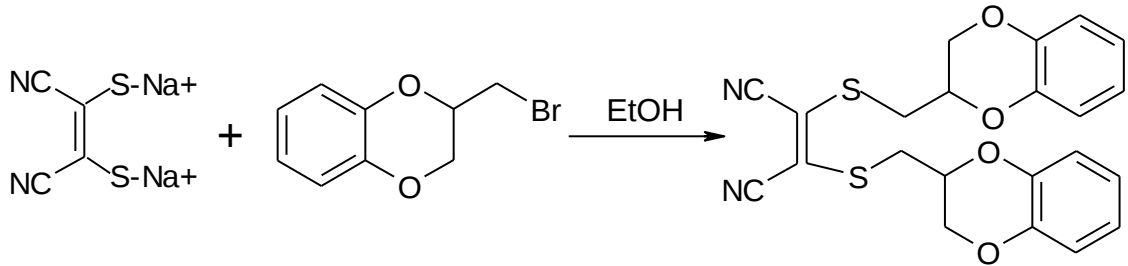
0,37 g (2,01 mmol) susuz $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,20 g (0,150 mmol) metalsiz porfirazin **8**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120°C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen çinko asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır. Daha sonra etilasetat n-hekzan (1:3) karışımıyla kolon koromotografisi yöntemi ile temizlenir. Mavi renkli metalli porfirazin (ZnPz) elde edilir. Kloroform ve diklorometanda iyi çözünmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$, Teorik: C, 61.65; H, 7.42; N, 7.99; S, 18.26. Bulunan: C, 61.41; H, 7.99; N, 8.00; S, 18.11 %. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 1401,46 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) (CHCl_3): $\lambda_1=376$ nm ve $\lambda_2=676$ nm (4.41, 4.45). Verim 0.075 g (% 37,5) (Şekil 4. 12).



Şekil 4. 12 Oktakis (4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko(II) sentezi

4.5 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril sentezi (11):

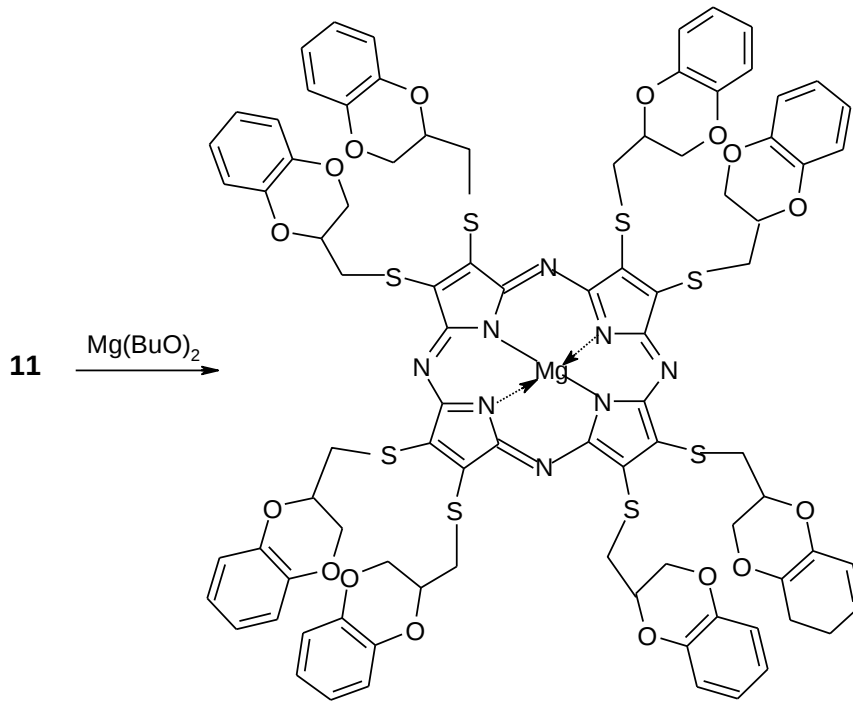
0,811 g (4,37 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun 2,0 g (8,74 mmol) 2-bromoetil-1,4-benzodioksan 20 ml mutlak etanol içerisinde reaksiyon karışımı 70 °C de 24 saat boyunca geri soğutucu altında ile argon ortamında kaynatılması sonucunda 1,2-bis(2-bromoetil-1,4-benzodioksan)maleonitril elde edilmiştir. Reaksiyonun çözücüsü evaporatörle uzaklaştırılarak yağlı katı madde oluşur ve bir gece soğutucuda kloroformda bekletilerek, reaksiyona girmeyen maleonitril tuzlarının çökmesi sağlanır ve süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Ligand **11** kloroform, aseton, metanol, etanol gibi organik çözücülerde çok iyi çözünebilmektedir. Elementel Analiz $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Teorik: C, 35.61; H, 2.05; N, 6.39; S, 14.61. Bulunan: C, 34.51; H, 1.89; N, 6.41; S, 14.00 %. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 438,2 g/mol. Verim 1,744 g (% 87,2) (Şekil 4. 13).



Şekil 4. 13 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril sentezi

4.5.1 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum sentezi (12):

1,0 g (2,283 mmol) **11** bileşiğinin, 0,020 g (0,57 mmol) magnezyum tozu ile 5 ml n-butanol içerisindeki siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de, argon gazı ortamında kaynatılır. Elde edilen MgPz 10 koyu mavi renkte olup, kloroform, diklorometan, THF de iyi çözünmektedir. Oluşan madde kloroform ile preparatif kromatografisi yöntemiyle temizlendi. Elementel Analiz $C_{88}H_{72}N_8S_8O_{16}Mg$, Teorik: C, 59.45; H, 4.05; N, 6.30; S, 14.41. Bulunan: C, 58.00; H, 3.77; N, 5.96; S, 14.16 %. $MA_{hesaplanan}$: 1776,3 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) ($CHCl_3$): $\lambda_1=372$ nm ve $\lambda_2=672$ nm (4,52, 4,65). Verim 0,45 g (% 45) (Şekil 4. 14).

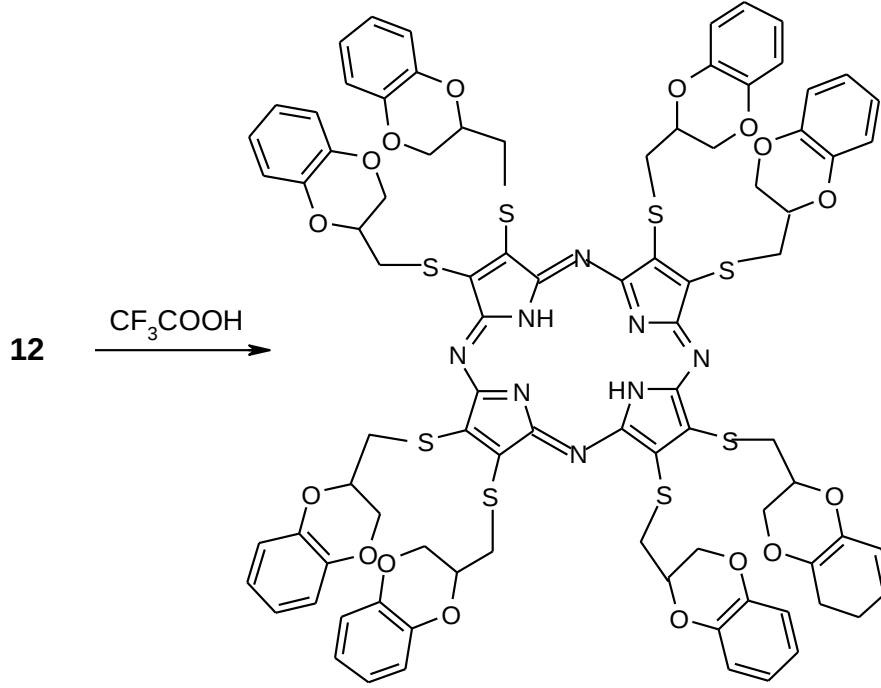


Şekil 4. 14 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum sentezi

4.5.2 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin sentezi (13):

0,0453 g (0,255 mmol) **12** bileşiği 4 ml CF_3COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında 2 saat bekletilir. Sonra buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. % 25'lik NH_3 çözeltisi ile nötrale edildikten sonra süzülür ve $CHCl_3$ fazına alınır. Solventi buharlaştırılır. Kalan yağımsı koyu mor renkli madde, metanol ile preparatif kromatografisi yöntemiyle temizlenir ve vakum altında kurutulur. Elementel Analiz

$C_{88}H_{74}N_8S_8O_{16}$, Teorik: C, 60.20; H, 4.22; N, 6.38; S, 14.59. Bulunan: C, 59.97; H, 4.09; N, 6.25; S, 14.08 %. $MA_{\text{hesaplanan}}$: 1754,2 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) ($CHCl_3$): $\lambda_1=348$ nm, $\lambda_2=642$ nm ve $\lambda_3=708$ nm (4,19, 4,49, 4,40). Verim 0.025 g (% 55) (Şekil 4. 15).

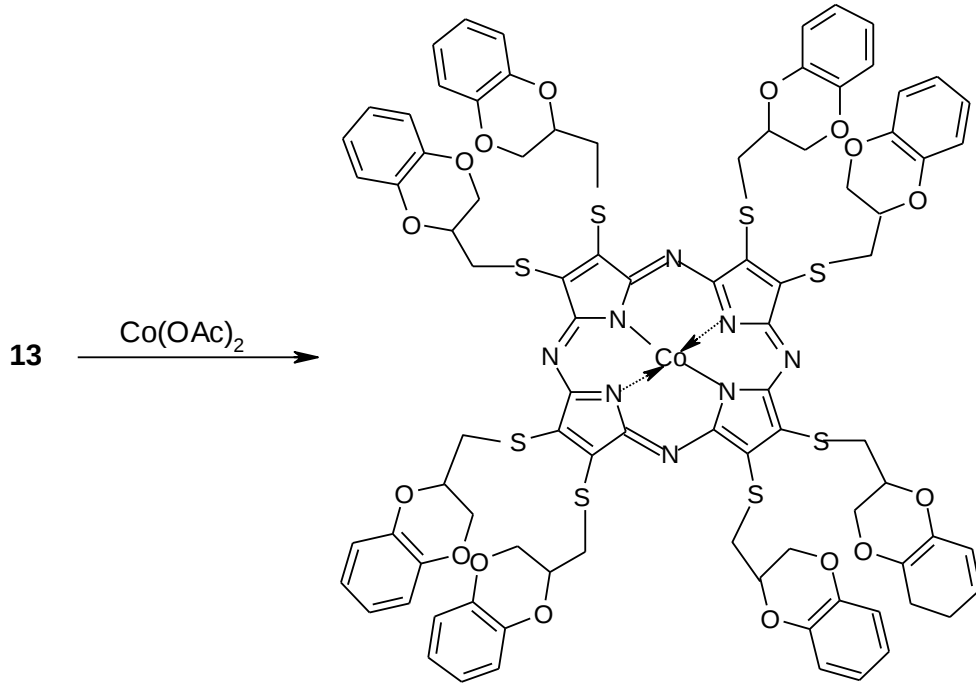


Şekil 4. 15 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin sentezi

4.5.3 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt(II) sentezi (14):

0,21 g (0,85 mmol) susuz $Co(CH_3COO)_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,035 g (0,02 mmol) metallsiz porfirazin **13**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında $120^\circ C$ de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen kobalt asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır Mavi renkli metalli porfirazin (CoPz) elde edilir. Kloroform ve diklorometanda iyi çözünmektedir. Elementel Analiz $C_{88}H_{72}N_8S_8Co$, Teorik: C, 58.31; H, 3.97; N, 6,1; S, 14.13. Bulunan: C, 57.00; H, 3.02; N, 5.95; S, 14.01 %. $MA_{\text{hesaplanan}}$: 1810,93 g/mol.

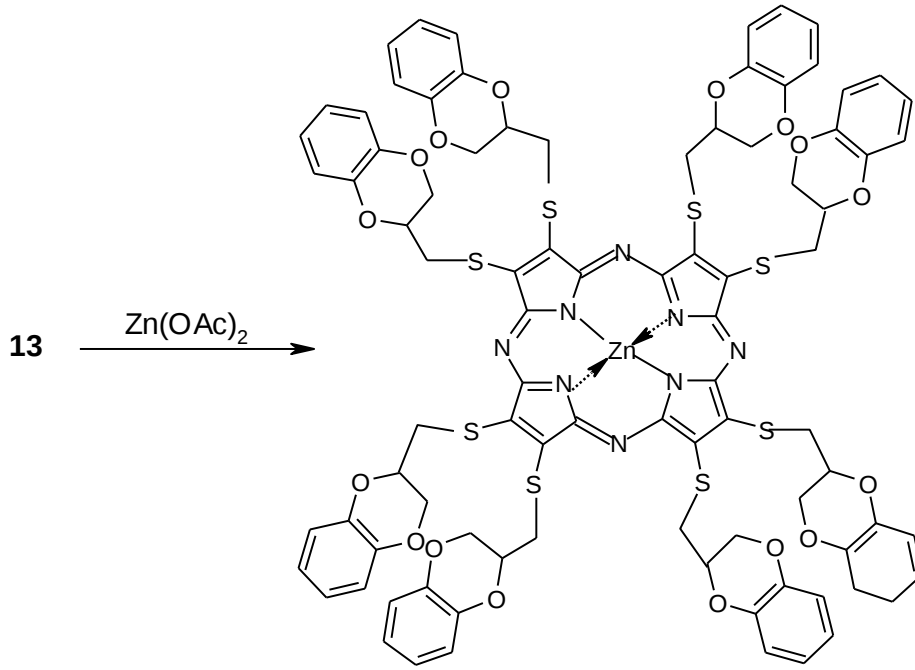
UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (CHCl_3): $\lambda_1=344$ nm ve $\lambda_2=639$ nm (4,52, 4,61). Verim 0.018 g (% 51) (Şekil 4. 16).



Şekil 4. 16 Oktakis (2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt(II) sentezi

4.5.4 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko(II) sentezi (15):

0,25 g (1,35 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 ml etanol ilave edilerek çözünene kadar kaynatılır. 0,045 g (0,026 mmol) metallsiz porfirazin **13**, 5 ml THF de çözülüp Ar gazı altında ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında, Ar gazı varlığında 120°C de kaynatılır. Ürün süzülerek çözünmeyen çinko asetat çökeltisinden ayrılır ve üstte kalan porfirazin bir miktar sıcak su ile yıkanır. Sonra sıcak THF ile süzülür, birleştirilen süzüntülerden çözücü evaporatörde uçurulur. Elde edilen ürün sıcak suyla tekrar yıkanır Mavi renkli metalli porfirazin (ZnPz) elde edilir. Kloroform ve diklorometanda iyi çözünmektedir. $\text{MA}_{\text{hesaplanan}}$: 1817,39 g/mol. UV-vis λ_{max} (nm) (log ϵ) (CHCl_3): $\lambda_1=352$ nm ve $\lambda_2=656$ nm (4,55, 4,66). Verim 0.025 g (% 55) (Şekil 4. 17).



Şekil 4. 17 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioxan)porfirazinato çinko(II) sentezi

4.6 Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) (2), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin (3), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato kobalt (II) (4) bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Çalışmalar:

Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal ölçümler Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat ile 25 °C’ de üç elektrot sistemi oluşturulmuştur. Dönüşümlü voltametri ve squarewave voltametrisinde çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,071 cm² olan Pt disk kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun yüzeyi her bir ölçümden önce elmas süspansiyonu ile parlatılmıştır. Pt tel karşıt elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Destek elektroliti olarak diklorometan içerisinde TBAP (Tetrabutylamonyum perklorat) (0,10 mol/dm³ konsantrasyonunda) kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki N₂ gazı ile ortamdaki çözünmüş O₂ nin bertaraf edilmesi için en az 15 dakika her bir ölçümden önce geçirilerek boş (blank) değerleri alınmıştır.

UV-görünür absorpsiyon spektrumları ve renklilik (chromaticity) diyagramları OceanOptic QE65000 diode Spectrophotometer ile alınmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler, 25 °C de ince tabaka bir hücrede üç-elektrot düzeni ile yapılmıştır. Çalışma

elektrodu Pt tül, Pt tel karşıt elektrot, doymuş kalomel elektrotta referans elektrot olarak ve bir çift köprü solüsyonuyla birbirlerinden ayrılmışlardır.

Elektrokolorimetrik ölçümler ise, ince tabaka quartz spektrokimyasal hücre ile birlikte kullanılan üç elektrot konfigürasyonu ile renk ölçümleri çalışılmıştır. Standart aydınlatıcı; sabit sıcaklıkta dış ışık kaynağından isole edilmiş bir ışık kabinidir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Sentezlenen bileşiklerin FTIR, ¹H NMR, UV-vis sonuçları ve teorik değerlerle uyumu:

Süstitüe porfirazin türevlerinin sentezinde kullanılan genel yöntemlere uygun şekilde öncelikle söz konusu süstitüentleri içeren 1,2-bis(2-metil-2-penten)maleonitril, 1,2-bis(4-metil-3-hekzen)maleonitril ve 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioksan)maleonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Bu dinitril grupların magnezyum butanolat varlığında siklotetramerizasyonu sonucu Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) ve Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazinato magnezyum(II) türevleri hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin kuvvetli bir organik asitle (örn: trifloroasetikasit, derişik sülfürik asit) oda sıcaklığında karıştırılmasıyla metalsiz Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin, Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazin ve Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin türevleri hazırlanmıştır. Metalsiz türevlerden metalli türevlere geçiş bu makrohalkaların metallendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Metalsiz türevlerin kobalt (II) ve çinko (II) asetat tuzunun etanol ve tetrahidrofuran gibi çözücü karışımlarıyla geri soğutucu altında kaynatılmasıyla metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir.

1,2-bis(2-metil-2-penten)maleonitril (**1**) FTIR spektrumuna baktığımızda 2970, 2928, 2855 cm⁻¹ de -CH, -CH₂, -CH₃ gibi alifatik gerilme titreşimleri, 2209 cm⁻¹ de keskin -C≡N piki, 1672 cm⁻¹ de -C=C- bağ oluşumu ve 800 cm⁻¹ civarlarında ise S-CH₂ piki ortaya çıkmıştır. (Şekil 5. 9). ¹H NMR spektrumunda ise 1,63 (s, 6H, -CH₃), 1,71 (s, 6H, -CH₃), 2,40 (q, J=7,42 Hz, 4H, -CH₂), 3,10 (t, J=7,42 Hz, 4H, -SCH₂-), 5,12 (m, 2H, =CH) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 8).

Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II)'un (2) Mg butanolat varlığında siklotetramerizasyonu sonucu oluşan mavi renkli yapının FTIR spektrumunda, ligandın FTIR spektrumunda gördüğümüz, 2209 cm^{-1} deki keskin $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması porfirazin türevinin oluşumunu desteklemektedir. Bununla birlikte 2963, 2912, 2850 cm^{-1} civarlarında görülen alifatik gerilme titreşimleri ve $\text{S}-\text{CH}_2$ için 759 cm^{-1} de görülen gerilme titreşimi hedef yapının fonksiyonel gruplarını doğrulamaktadır (Şekil 5. 10). ^1H NMR spektrumunda ise 1,61 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1,71 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 2,45 (br s, 16H, $-\text{CH}_2-$), 4,16 (br s, 16H, $-\text{SCH}_2-$), 5,27(m, 8H, $=\text{CH}$) ppm' lerdeki pikler hedef yapının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir (Şekil 5. 11).

Bir tetrapirel sistemin oluştuğunun gösteren en iyi veri UV-vis spektrumlarıdır. Metalli porfirazinler D_{4h} simetrisine sahiptirler. π_1^* ve π_2^* orbitalleri dejeneredir. Dolayısıyla π_1 ve π_2 den $\pi_{1,2}^*$ ye geçiş olur ve UV spektrumunda Q bandı tek pik şeklinde görülür. Buna göre Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II)' un Q bandı 677 nm de görülmektedir (Şekil 5. 12).

Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) tetrapirel türevinin kuvvetli bir organik asit olan trifloroasetik asit ile muamelesi sonucu, Oktakis(2-metil-2-penten) porfirazin (3), metalsiz-porfirazin bileşiği oluşmuştur. Magnezyum ve metalsiz türevleri arasındaki en belirgin fark koyu maviden morumsu maviye geçiş ve çözünürlükteki azalmadır. Bu yapının FTIR spektrumuna baktığımızda, magnezyum porfirazinden farklı olarak iç çekirdeğindeki serbest NH protonları 3279 cm^{-1} civarında yeni bir yarılmaya sebep olmaktadır (Şekil 5. 13). ^1H NMR spektrumunda ise 1,59 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1,65 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 2,54 (br s, 16H, $-\text{CH}_2-$), 4,19 (br s, 16H, $-\text{SCH}_2-$), 5,14 (m, 8H, $=\text{CH}$) ppm' lerdeki pikler hedef yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 14) .

Metallilerin aksine metalsiz porfirazinler D_{2h} simetrisine sahiptir. Buradaki $\pi_2 \rightarrow \pi_{1,2}^*$ ($a_u \rightarrow b_{2g}, b_{3g}$) ve $\pi_2 \rightarrow \pi_{1,2}^*$ ($b_{1u} \rightarrow b_{2g}, b_{3g}$) elektronik geçişleri sırasıyla Q ve B bantlarına karşılık gelir. Buna göre, Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin yapısının 712 ve 638 nm arasında Q bandı ikiye yarılarak iki omuz vermiştir (Şekil 5. 15).

Metalsiz porfirazinin kobalt ve çinko (II) asetat tuzunun THF + EtOH çözücü karışımı içerisinde argon gazı altında kaynatılmasıyla metalli porfirazin türevi Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato kobalt (II) ve çinko (II) (4, 5) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin FTIR spektrumunda metalsiz porfirazinin iç çekirdeğindeki NH protonlarının 3279 cm^{-1}

civarında sebep olduğu gerilme titreşimleri kaybolmuştur (Şekil 5. 16, 5. 18). UV-vis spekturumunda ise metalsiz porfirazinin Q bandındaki yarılma kaybolup tek pikli Q bandı halini almıştır (Şekil 5. 17, 5. 20). Metalsiz porfirazinden metalli türevine geçerken morumsu mavi renk tekrar koyu mavi rengine geri dönmüştür. Bileşik 5 ^1H NMR spekturumunda ise 1,65 (br $-\text{CH}_3$), 1,75 (br $-\text{CH}_3$), 2,50 (br s, 16H, $-\text{CH}_2-$), 4,20 (br s, 16H, $-\text{SCH}_2-$), 5,35 (m, 8H, $=\text{CH}$) ppm' lerdeki pikler hedef yapının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir (Şekil 5. 19) .

1,2-bis(4-metil-3-hekzen)maleonitril (6) ligandının FTIR spekturumunda 2965, 2933 ve 2875 cm^{-1} $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ gibi alifatik gerilme titreşimleri, 2209 cm^{-1} de keskin $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1667 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{C}-$ bağ oluşumu ve 845 cm^{-1} civarlarında ise S- CH_2 piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 21). ^1H NMR spekturumunda ise 1,00 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,65 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2,35 (q, 4H, $-\text{CH}_2$), 2,43 (d, 4H, $-\text{CH}_2$), 3,13 (t, 4H, $-\text{SCH}_2-$), 5,13 (m, 2H, $=\text{CH}$) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 22).

Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazinato magnezyum(II) (7) için FTIR spekturumuna baktığımızda, yine 2209 cm^{-1} deki keskin $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması porfirazin türevinin oluşumunu desteklemektedir. Bununla birlikte 2959, 2933, 2875 cm^{-1} civarlarında görülen alifatik gerilme titreşimleri ve S- CH_2 için 845 cm^{-1} de görülen gerilme titreşimi hedef yapının fonksiyonel gruplarını doğrulamaktadır (Şekil 5. 23) . ^1H NMR spekturumu ise 1,00 (t, 24H, $-\text{CH}_3$), 1,65 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 2,20 (q, 16H, $-\text{CH}_2$), 2,43 (d, 16H, $-\text{CH}_2$), 3,13 (t, 16H, $-\text{SCH}_2-$), 5,13 (m, 8H, $=\text{CH}$) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 24).

Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazinato magnezyum(II)' nin UV-vis spekturumuna baktığımızda 677 nm deki Q bandı oluşumu yapının varlığını desteklemektedir (Şekil 5. 25).

Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazin (8) türevinin ^1H NMR spekturumu ise 1,1 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1,55 (br s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1,85 (br s, 16H, $-\text{CH}_2$), 2,20 (d, 16H, $-\text{CH}_2$), 3,98 (br s, 16H, $-\text{SCH}_2-$), 5,20 (m, 8H, $=\text{CH}$) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır. Metalsiz porfirazinin iç çekirdeğindeki $-\text{NH}$ protonlarına ait proton pikleri ise -1,20 ppm de kendini göstermiştir (Şekil 5. 27). Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazin türevinin UV-vis spekturumunun Q bandı 722 ve 669 nm iki omuz vermiştir

(Şekil 5. 28). Bu bileşiğin FTIR spektrogramunda 3250 cm^{-1} yine iç protonlara ait yarıma piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 26).

Oktakis(4-metil-3-hekzen)porfirazinato kobalt (II)ve çinko (II) 'ın (**9**, **10**) FTIR spektrogramuna baktığımızda, metalsiz porfirazinlerin NH protonlarına ait 3300 cm^{-1} civarındaki gerilme titreşimleri tamamen kaybolmuştur (Şekil 5. 29 - 5. 31). UV-vis spektrogramunda ise 653 ve 676 nm deki Q bandı oluşumunu açık bir şekilde görmekteyiz (Şekil 5. 30 - 5. 33). Bileşik 10' un ^1H NMR spektrogramı ise 1,00 (-CH₃), 1,65 (-CH₃), 2,20 (-CH₂), 2,43 (-CH₂), 3,20 (-SCH₂-), 5,13 (=CH) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 32).

1,2-bis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)maleonitril (**11**) ligandının FTIR spektrogramunda 2950 ve 2800 cm^{-1} arası -CH, -CH₂, -CH₃ gibi alifatik gerilme titreşimleri, 2211 cm^{-1} de -C≡N piki, 1600 cm^{-1} civarı -C=C- bağ oluşumu ve 1490 cm^{-1} civarı halka -C=C- bağ oluşumu 1000- 1250 cm^{-1} -C-O-C-bağ oluşumu, 700 cm^{-1} civarlarında ise S-CH₂ piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 34). ^1H NMR spektrogramunda ise 6,88 ve 6,90 (aromatiklik), 4,45 ve 4,20 (-CH₂), 4,19 (-CH), 3,40-3,60 civarı (-SCH₂) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 35).

Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato magnezyum(II)'nin (**12**) FTIR spektrogramuna baktığımızda 2950 ve 2800 cm^{-1} arası -CH, -CH₂, -CH₃ gibi alifatik gerilme titreşimleri gözlenmekte olup 2211 cm^{-1} de -C≡N piki gözden kaybolmuştur. 1600 cm^{-1} civarı -C=C- bağ oluşumu ve 1490 cm^{-1} civarı halka -C=C- bağ oluşumu 1000- 1250 cm^{-1} -C-O-C-bağ oluşumu, 700 cm^{-1} civarlarında ise S-CH₂ piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 36). ^1H NMR spektrogramunda ise 6,88 ve 6,90 (aromatiklik), 4,45 ve 4,20 (-CH₂), 4,19 (-CH), 3,40-3,60 civarı (-SCH₂) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 37). Bu bileşiğin UV-vis spektrogramuna baktığımızda ise 373 ve 672 de ise B ve Q bandı oluşumları gözlenmiştir (Şekil 5. 38).

Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazin (**13**) FTIR spektrogramuna baktığımızda 3280 cm^{-1} de iç protonlara ait yarıma piki, 2950 ve 2800 cm^{-1} arası -CH, -CH₂, -CH₃ gibi alifatik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 1600 cm^{-1} civarı -C=C- bağ oluşumu ve 1490 cm^{-1} civarı halka -C=C- bağ oluşumu 1000- 1250 cm^{-1} -C-O-C-bağ oluşumu, 700 cm^{-1} civarlarında ise S-CH₂ piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 39). ^1H NMR spektrogramunda ise 6,88 ve 6,90 (aromatiklik), 4,45 ve 4,20 (-CH₂), 4,19 (-CH), 3,40-3,60 civarı (-

SCH₂) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 40). Bu bileşiğin UV-vis spektrumuna baktığımızda ise 642 ve 708 de ise Q bandı ikiye yarıldığı gözlenmektedir (Şekil 5. 41).

Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt (II)'nin ve çinko (II) (**14**, **15**) FTIR spektrumuna baktığımızda 2950 ve 2800 cm⁻¹ arası -CH, -CH₂, -CH₃ gibi alifatik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 1600 cm⁻¹ civarı -C=C- bağ oluşumu ve 1490 cm⁻¹ civarı halka -C=C- bağ oluşumu 1000- 1250 cm⁻¹ -C-O-C-bağ oluşumu, 700 cm⁻¹ civarlarında ise S-CH₂ piki ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 42-5. 44). Bileşik 15 için ¹H NMR spektrumunda ise 6,88 ve 6,90 (aromatiklik), 4,45 ve 4,20 (-CH₂), 4,19 (-CH), 3,40-3,60 civarı (-SCH₂) ppm' lerde tüm pikler yapının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 5. 45). 14 ve 15 bileşiklerinin UV-vis spektrumlarına baktığımızda ise sırasıyla 344-639 ve 352-656 B ve Q bandı oluşumları gözlenmektedir (Şekil 5. 43-5. 46).

5.2 Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato magnezyum(II) (2), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazin (3), Oktakis(2-metil-2-penten)porfirazinato kobalt (II) (4) bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroeletrokimyasal Çalışmalar ve Sonuçları:

Çizelge 5.1 elektrokimyasal parametrelerin listesini, yarıdalga elektrot potansiyellerini (E_{1/2}), potansiyel yarıлма değerlerini (ΔE_p), akım oranları (I_{pa}/I_{pc}) ve ilk yükseltgenme ve indirgenme prosesleri arasındaki farkları göstermektedir.

E_{1/2}, ΔE_{1/2} değerleri literatürlerdeki metalloporfirazin komplekslerinin redoks proseslerinin verileriyle uyumludur [73, 99-109].

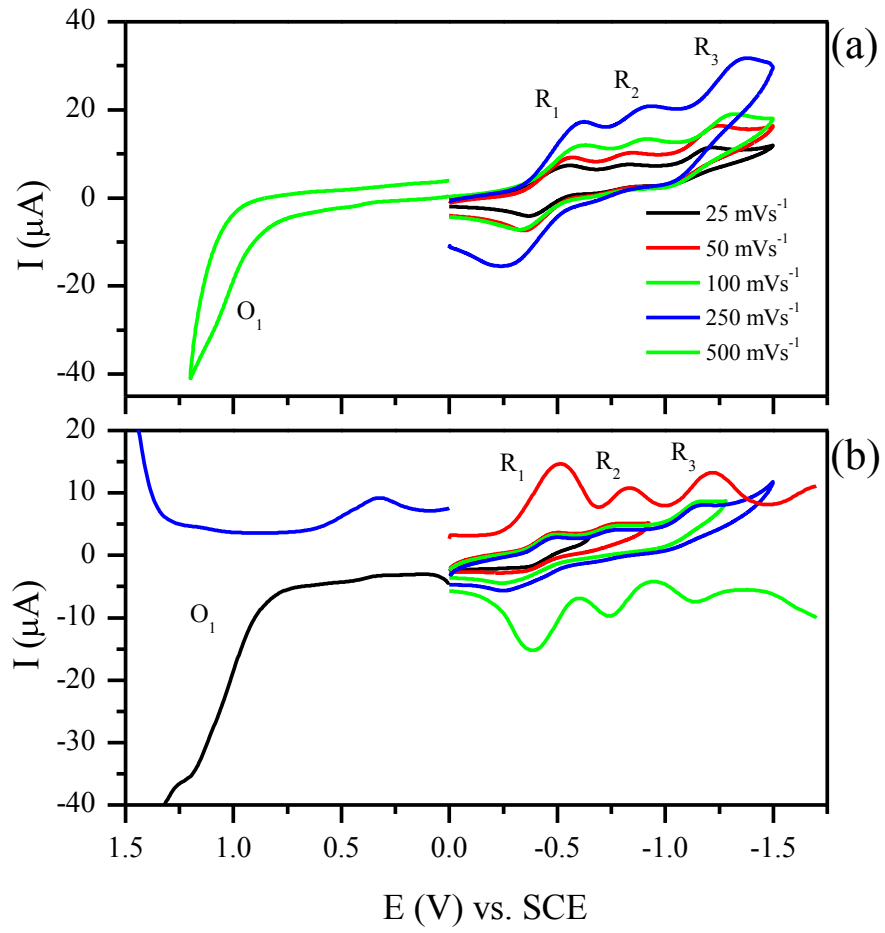
H₂Pz (**3**) ve MgPz (**2**) küçük potansiyel kayma farklarıyla aynı voltametrik cevapları vermişlerdir. Bu bileşikler CV ve SWD ölçümlerinde bir oksidasyon ve üç indirgenme çiftleri içermektedir. H₂Pz nin (**3**) CV ve SWD grafiklerinde H₂Pz (**3**) için tek elektron yükseltgenme potansiyeli 1,19 V ve üç tek-elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri sırasıyla -0,45, -0,76 ve -1,22 V olarak kendini göstermektedir (Şekil 5. 1). Şekil 5. 2 te MgPz (**2**) nin CV ve SWD grafikleri görülmektedir. MgPz (**2**) için tek-elektron yükseltgenme potansiyeli 0,95 V iken üç tek-elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,70, -1.07, -1.32 V'tur.

Şekil 5. 3 CoPz (4) nin farklı tarama hızlarında kaydedilmiş CV ve SWD ölçüm sonuçlarını göstermektedir. İki indirgenme ve yükseltgenme dalgası kaydedilmiştir. Komplekslerin yükseltgenme çifti 1,0 V civarında negatif potansiyele kaymıştır ve iki yükseltgenme prosesi 0,34 ve 0,77 V' ta gözlenmiştir. Bu sonuçlar, DMSO koordine olmuş $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pz}^{2-}$ yapının kompleksin katyonik formunu stabilize ettiğini ve kompleksin $\Delta E_{1/2}$ değerini düşürdüğünün göstermektedir. DMSO elektron verme yeteneğinden dolayı DCM'deki sonuçlara göre kompleksin indirgenme çifti negatif potansiyellere kaymıştır. Şekil 5. 4-5-6 da ise H_2Pz (3), MgPz (2) ve CoPz (4) bileşiklerinin yükseltgenme ve indirgenme prosesi esnasında oluşturdıkları anyon ve katyonların renklilik diyagramları görülmektedir. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda bu porfirazın türevlerinin elektrokatalizör olarak duyarlılıklarının varolduğu tespit edilmiştir.

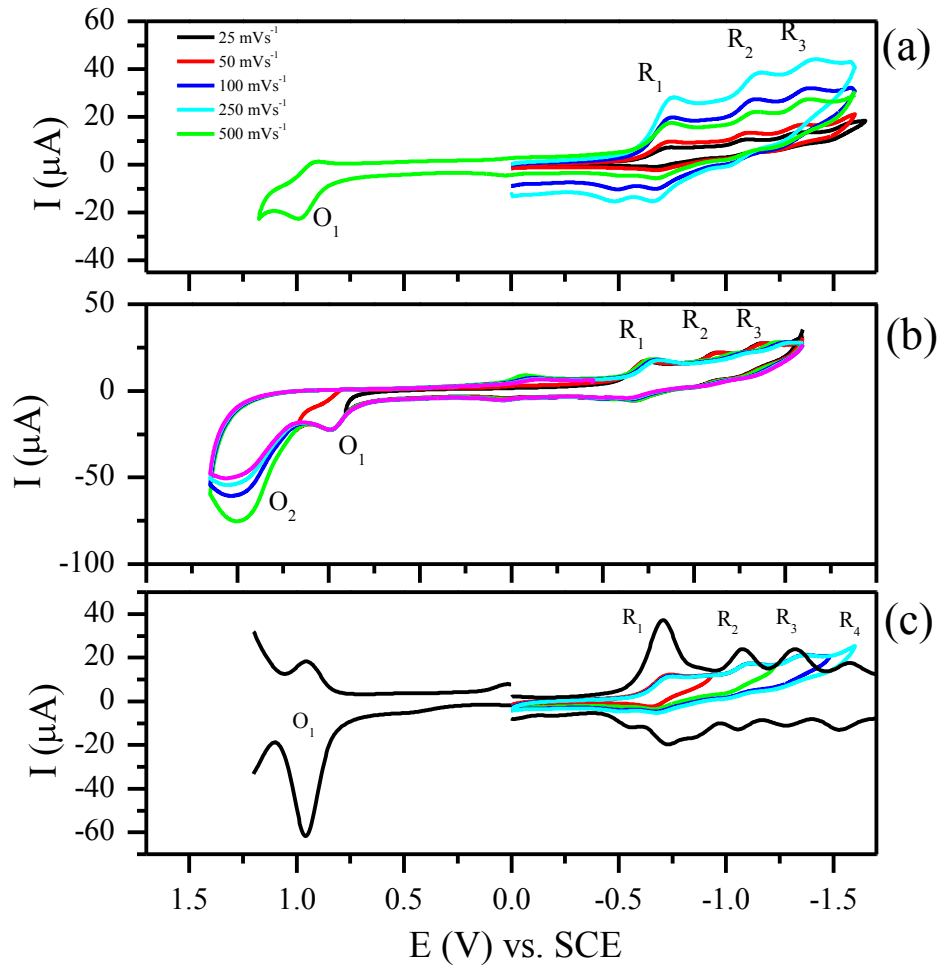
Çizelge 5. 1 İlgili metalloftalosiyeninlerle komplekslerin voltametrik sonuçlarının karşılaştırılması

Complex		Ring Oxidations	M^{III}	M^{II}	Ring Reductions	$\Delta E_{1/2}$	Ref
H_2Pz (3)	$^a E_{1/2}$ vs. SCE	-	1.19	-	-	-0.45 -0.76 -1.24	1.64
	$^b \Delta E_p$ (mV) vs.	-	-	-	-	150 100 117	$b\checkmark$; [111]
	$^c I_{pa}/I_{pc}$	-	-	-	-	0.92 0.45 0.60	
MgPz (2)	$^a E_{1/2}$ vs. SCE	1.4	0.95	-	-	-0.70 -1.07 -1.32	1.65
	$^b \Delta E_p$ (mV)	-	70	-	-	60 70 100	$b\checkmark$; [111]
	$^c I_{pa}/I_{pc}$	-	0.95	-	-	1.00 0.80 0.75	
CoPz (4) (DCM de)	$^a E_{1/2}$ vs. SCE	-	-	1.40 -0.20 -1.15	-	-	1.60
	$^b \Delta E_p$ (mV)	-	-	80 97	-	-	$b\checkmark$; [111]
	$^c I_{pa}/I_{pc}$	-	-	0.98 0.94	-	-	
CoPz (4) (DMSO de)	$^a E_{1/2}$ vs. SCE	-	0.77	0.34 -0.38 -1.20	-	-	1.11
	$^b \Delta E_p$ (mV)	-	120	100 85 62	-	-	$b\checkmark$; [111]
	$^c I_{pa}/I_{pc}$	-	0.47	0.35 1.00 0.95	-	-	
$^f \text{PbPz}$	$E_{1/2}$ (in DCM)	0.86			-0.83 -1.24		[104]
$^g \text{H}_2\text{Pz}$	$^f E_{1/2}$ (in	1.41			-0.28 -0.65 -1.56		[58]
$^g \text{MgPz}$	$E_{1/2}$ (in DCM)	1.15			-0.52 -0.87 -1.16		[58]
$^g \text{CoPz}$	$E_{1/2}$ (in DCM)		1.42	-0.28 -0.62 -1.60			[58]
$^h \text{H}_2\text{Pz}$	$E_{1/2}$ (in DCM) 1.0	0.90			-0.21 -0.50 -0.91		[105]
$^i \text{CoPyPz}$	$E_{1/2}$ (in DCM)	1.11	0.66	-0.24 -0.58 -0.97			[106]
$^i \text{ZnPyPz}$	$E_{1/2}$ (in DCM) 1.0	0.65			-0.73 -0.94 -1.23		[110]
$^j \text{H}_2\text{Pz}$	$E_{1/2}$ (in DCM)	0.90			-0.63 -0.99		[107]

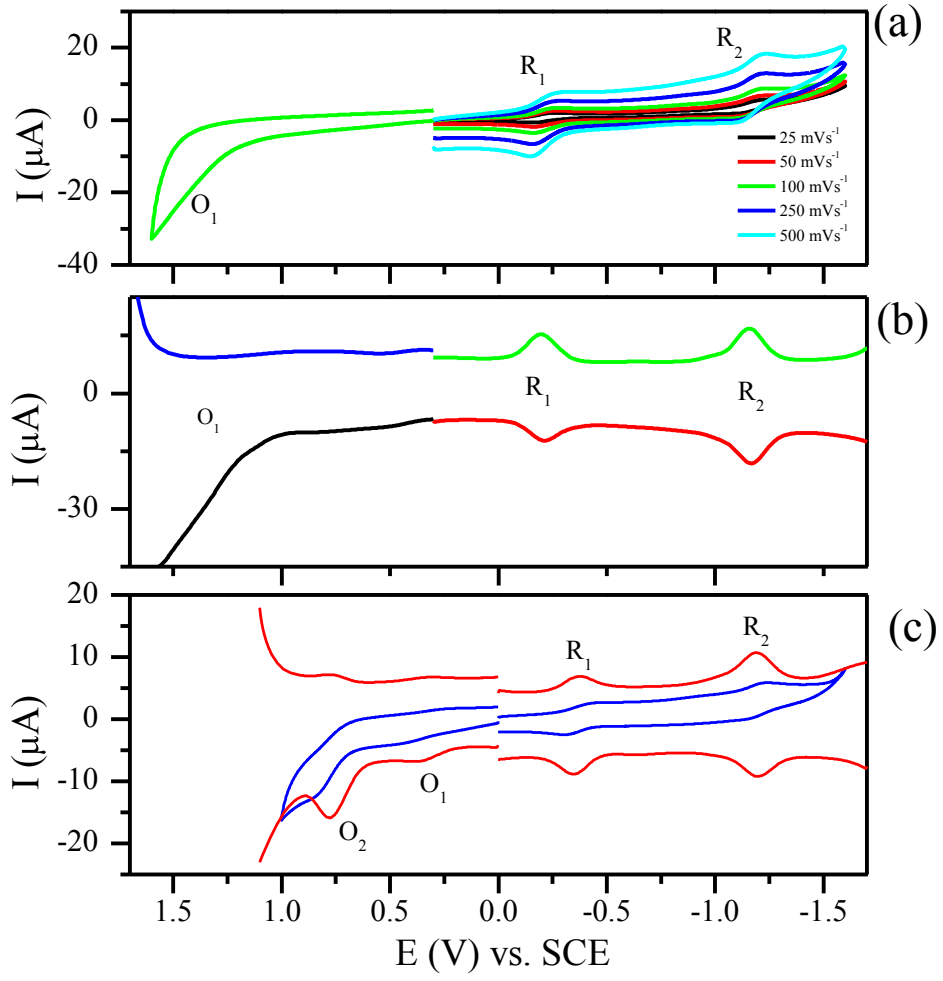
a : $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (0.100 Vs^{-1}); b : $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (0.100 Vs^{-1}); c : I_{pa}/I_{pc} indirgenme, I_{pc}/I_{pa} yükseltgenme prosesi (0.100 Vs^{-1}); d : $\Delta E_{1/2} = \Delta E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme) - $\Delta E_{1/2}$ (ilk indirgenme) = HOMO-LUMO boşluğu; e : SWV ile kaydedilen prosesi; f : Oktapropil fonksiyonel grubu içeren; g : oktakis(1-naftilmetiltilyo) fonksiyonel grubu içeren; h : oktakis taç eter fonksiyonel grubu içeren; i : tetrakis-2,3-(5,7-difenil-1,4-diazepino) fonksiyonel grubu içeren. j : dört $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ fonksiyonel grubu içeren. $b\checkmark$: bu çalışma.



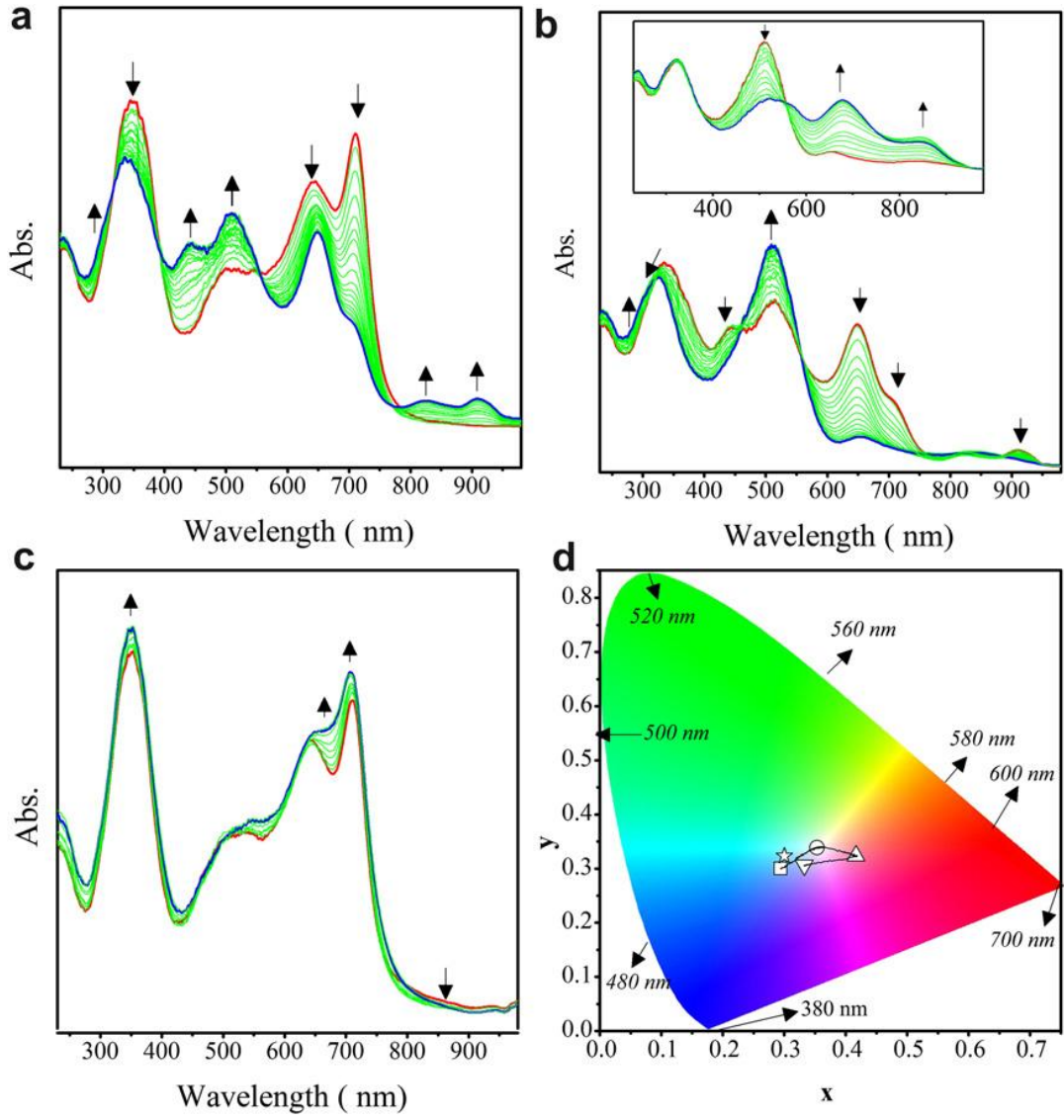
Şekil 5. 1 a) $\text{H}_2\text{Pz}'$ (3) nin dönüşümlü voltametrisi ($5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), b) $\text{H}_2\text{Pz}'$ (3) in SW voltametrisi.



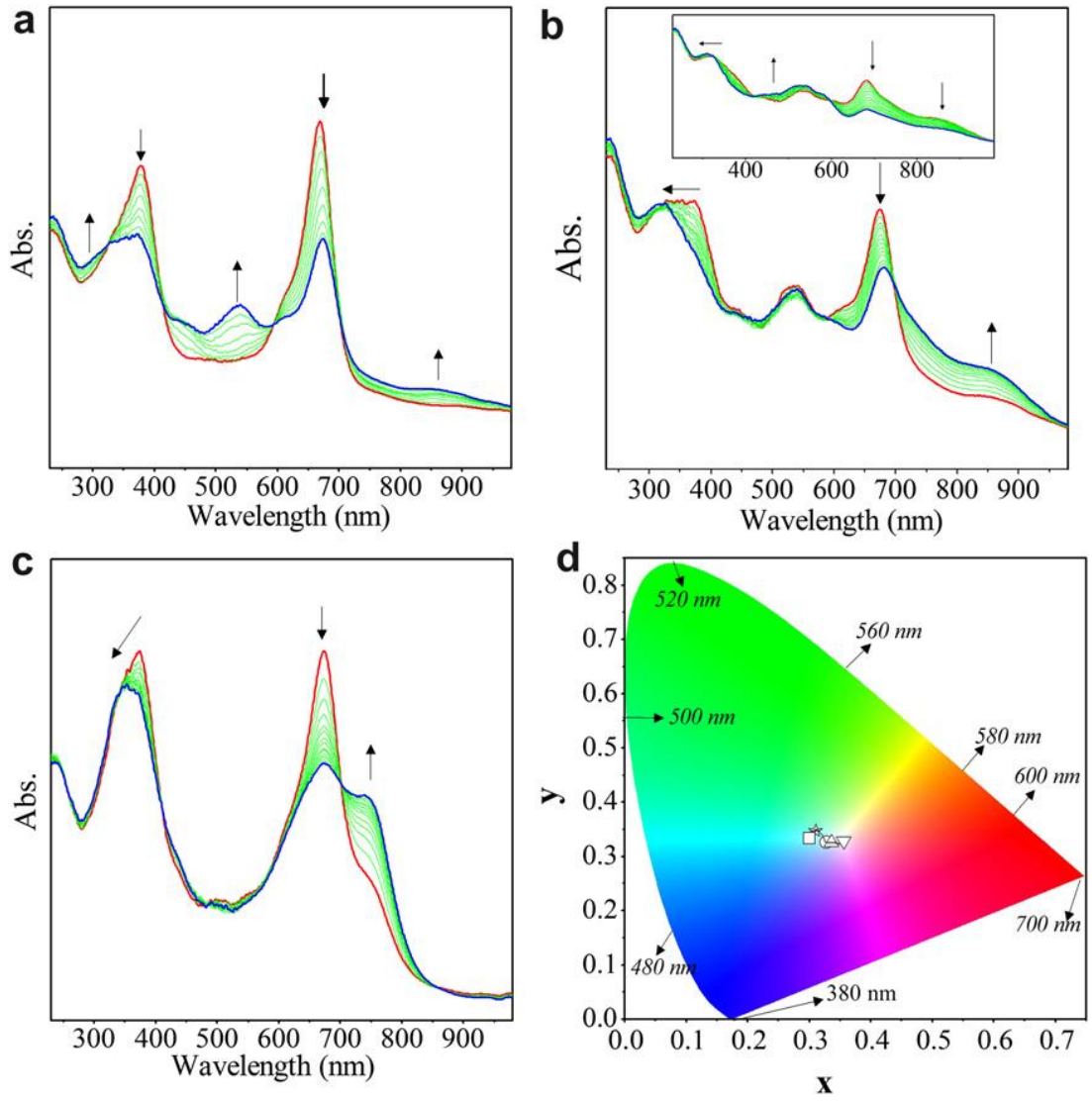
Şekil 5. 2 a) MgPz' (2) in dönüşümlü voltametrisi ($5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) çeşitli tarama hızların, b) 0.100 Vs^{-1} tarama hızında MgPz 'in (2) dönüşümlü voltametrisi. c) MgPz' (2) in SW voltametrisi.



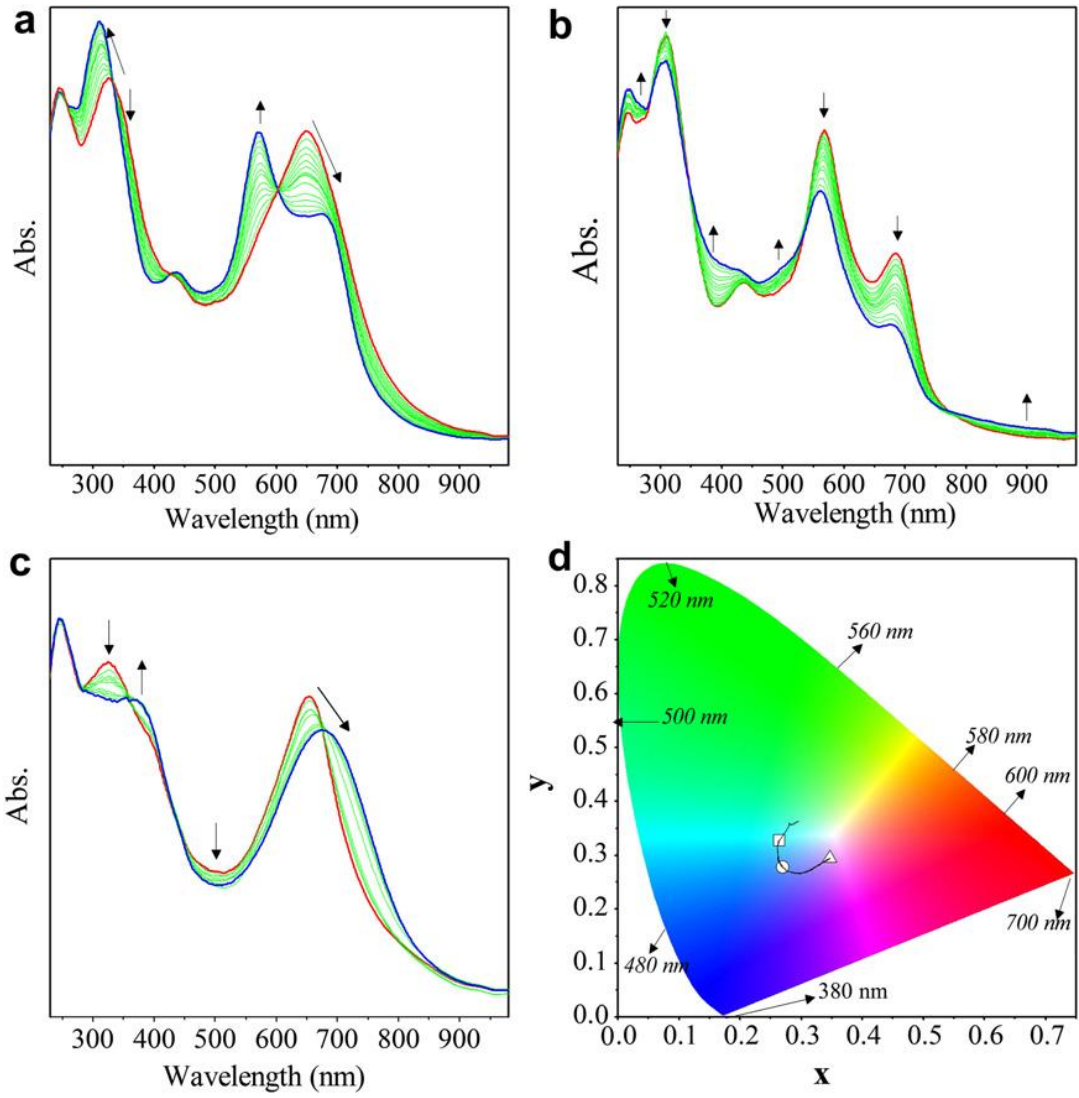
Şekil 5. 3 a) CoPz (4) in dönüşümlü voltametrisi ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) çeşitli tarama hızlarında, b) CoPz (4) in SW voltametrisi (DCM içerisinde) c) CoPz' (4) nin SW voltametrisi (DMSO içerisinde).



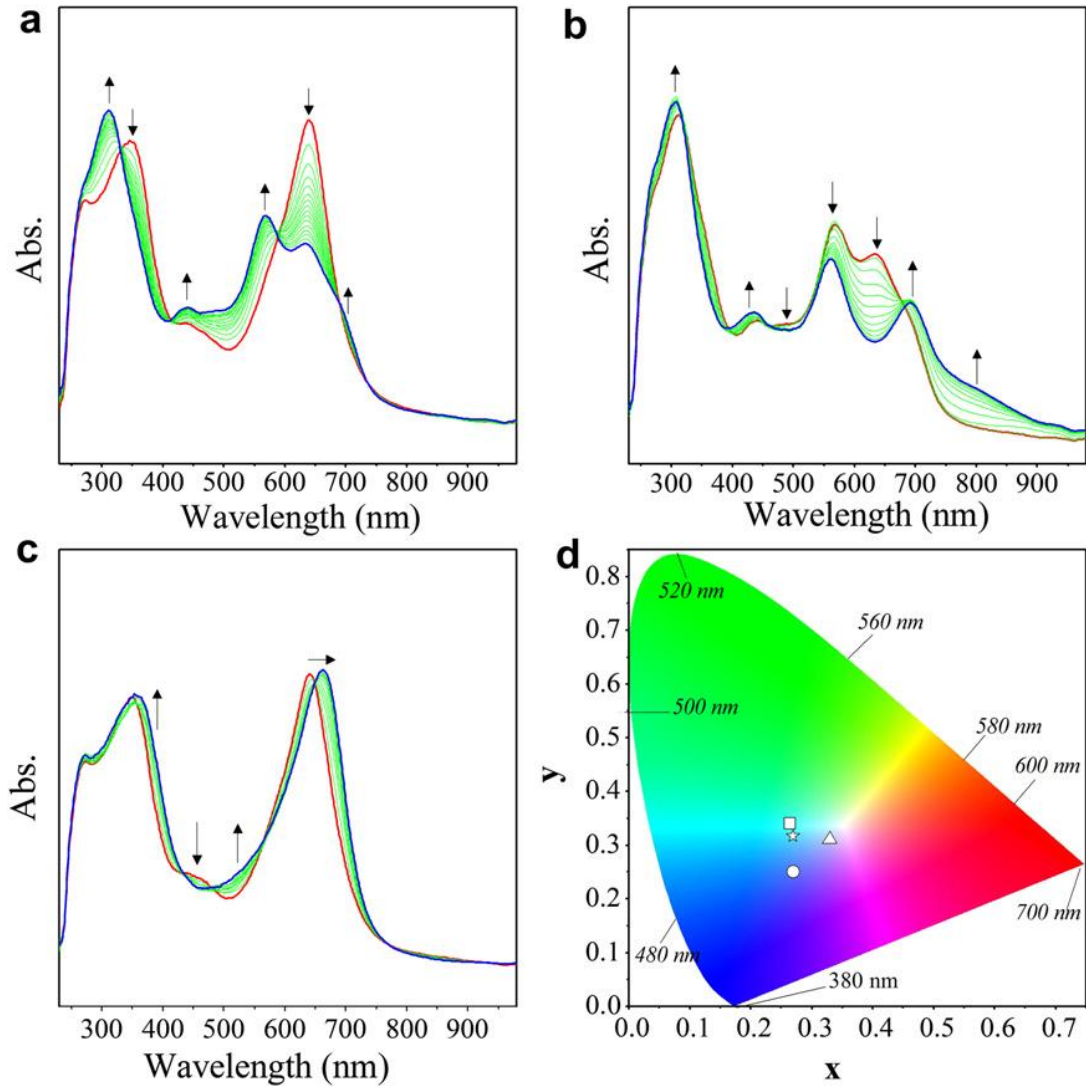
Şekil 5. 4 $\text{H}_2\text{Pz}'$ nin In-situ UV-vis spektral değişimleri. a) $E_{\text{app}} = -0.60$ V. b) $E_{\text{app}} = -1.00$ V. (inset: $E_{\text{app}} = -1.50$ V) c) $E_{\text{app}} = 1.50$ V. d) $\text{H}_2\text{Pz}'$ in Renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir). $\square$: $[\text{H}_2\text{Pz}^{-2}]$, $\circ$: $[\text{H}_2\text{Pz}^{-3}]^-$, $\triangle$: $[\text{H}_2\text{Pz}^{-4}]^{-2}$, ∇ : $[\text{H}_2\text{Pz}^{-5}]^{-3}$, $\star$: $[\text{H}_2\text{Pz}^{-1}]^{+1}$.



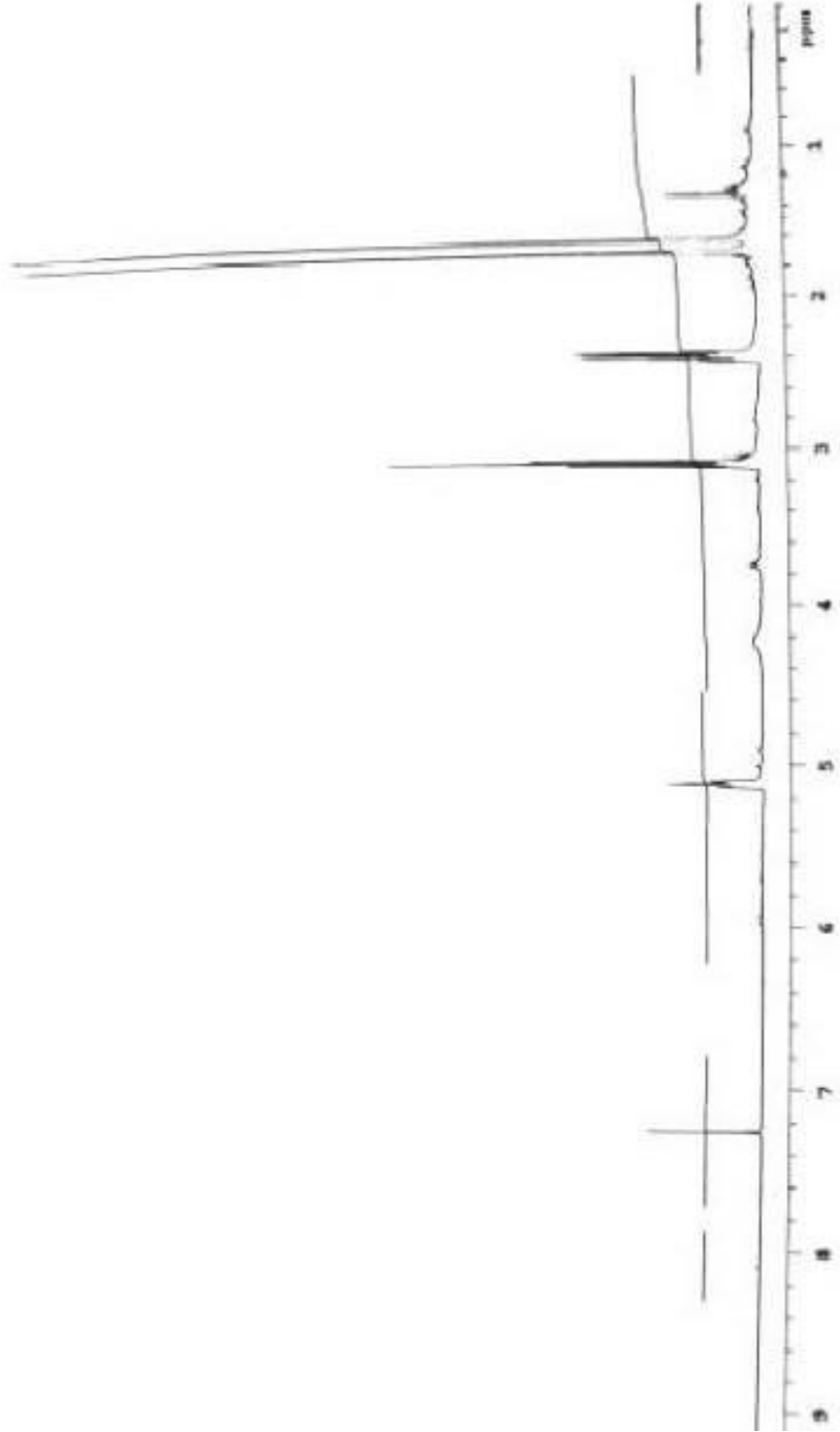
Şekil 5. 5 MgPz In-situ UV-vis spektral değişimleri a) $E_{app} = -0.60$ V. b) $E_{app} = -1.00$ V. (inset: $E_{app} = -1.50$ V) c) $E_{app} = 1.50$ V. d) MgPz' in Renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir). $\square$: $[\text{MgPz}^{-2}]$, $\circ$: $[\text{MgPz}^{-3}]^{-}$, $\triangle$: $[\text{MgPz}^{-4}]^{-2}$, ∇ : $[\text{MgPz}^{-5}]^{-3}$, $\star$: $[\text{MgPz}^{-1}]^{+1}$.



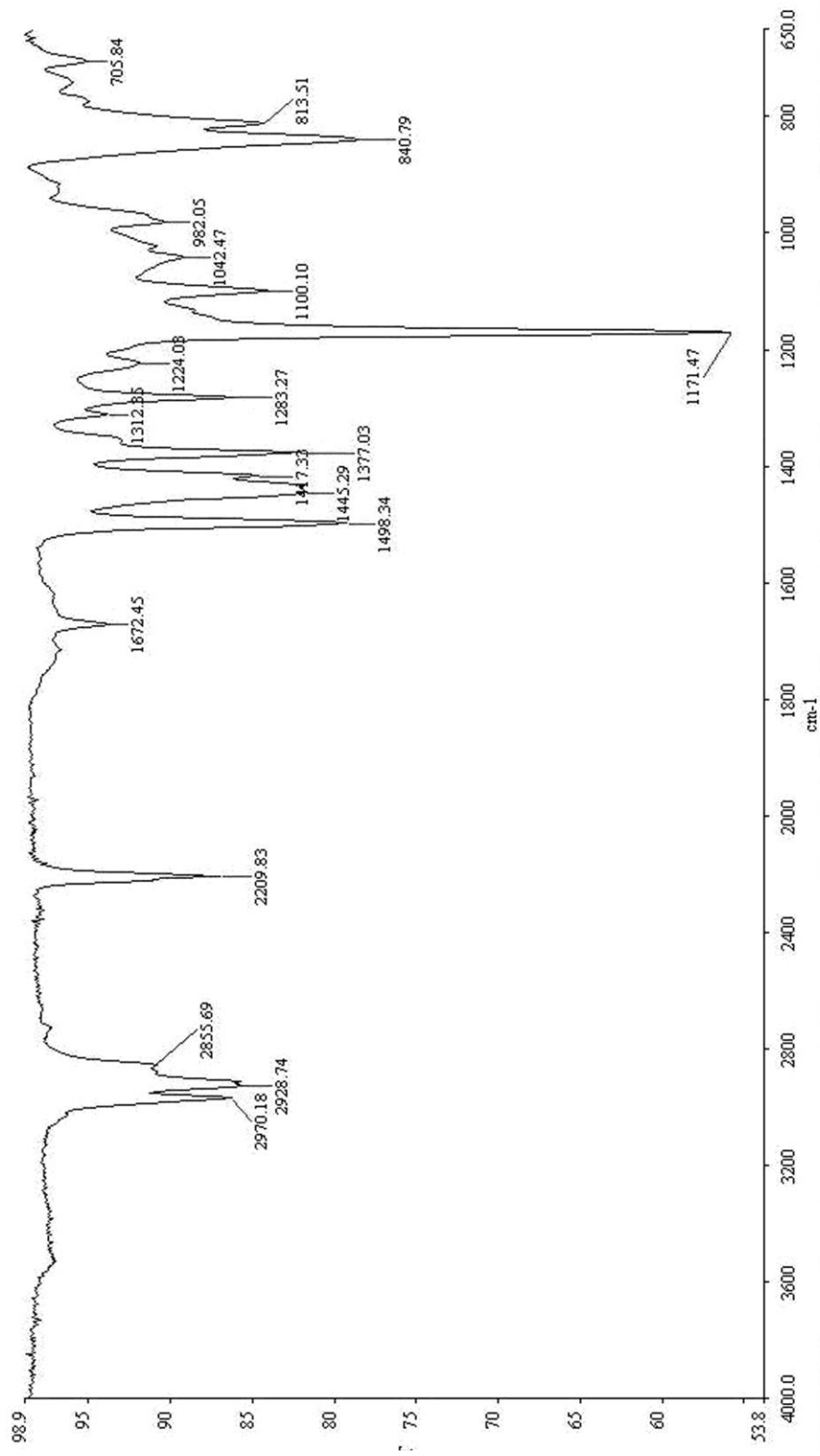
Şekil 5. 6 CoPz In-situ UV-gör spektral değişimleri (DCM içerisinde). a) $E_{app} = -0.60$ V. b) $E_{app} = -1.00$ V. (inset: $E_{app} = -1.50$ V) c) $E_{app} = 1.50$ V. d) CoPz' ın Renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir). □: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pz}^{-2}]$, ○: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pz}^{-2}]$, △: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pz}^{-3}]^{-2}$, ☆: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pz}^{-2}]^{+1}$.



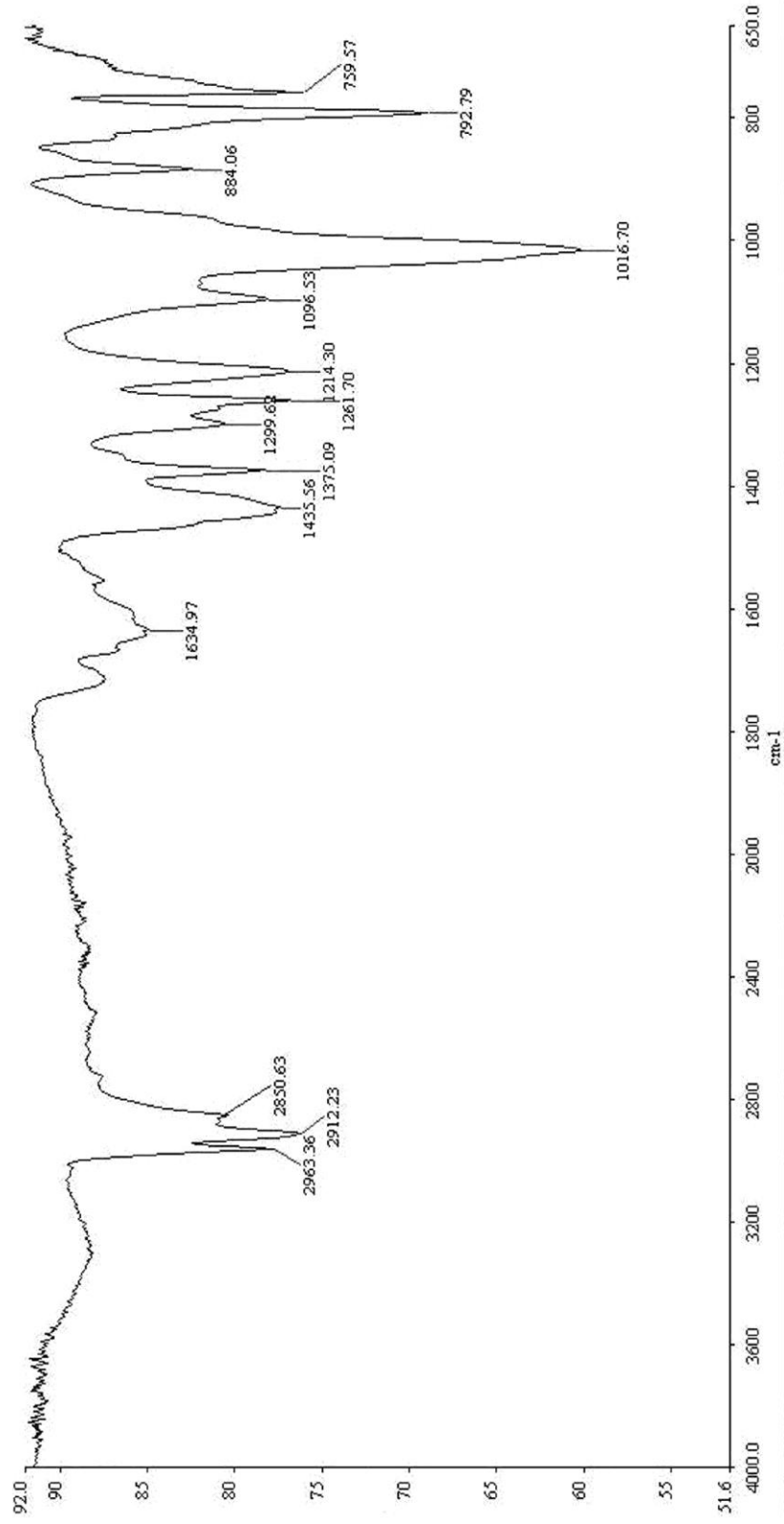
Şekil 5. 7 CoPz in DMSO içindeki In-situ UV-gör spektral değişimleri. a) $E_{app} = -0.60$ V. b) $E_{app} = -1.00$ V. (inset: $E_{app} = -1.50$ V) c) $E_{app} = 0.50$ V. d) CoPz' ın Renklilik diyagramı (her bir sembol her bir ürünün rengini temsil etmektedir). $\square$: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pz}^{-2}]$, $\circ$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pz}^{-2}]$, $\triangle$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pz}^{-3}]$, $\star$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pz}^{-2}]^{+1}$.



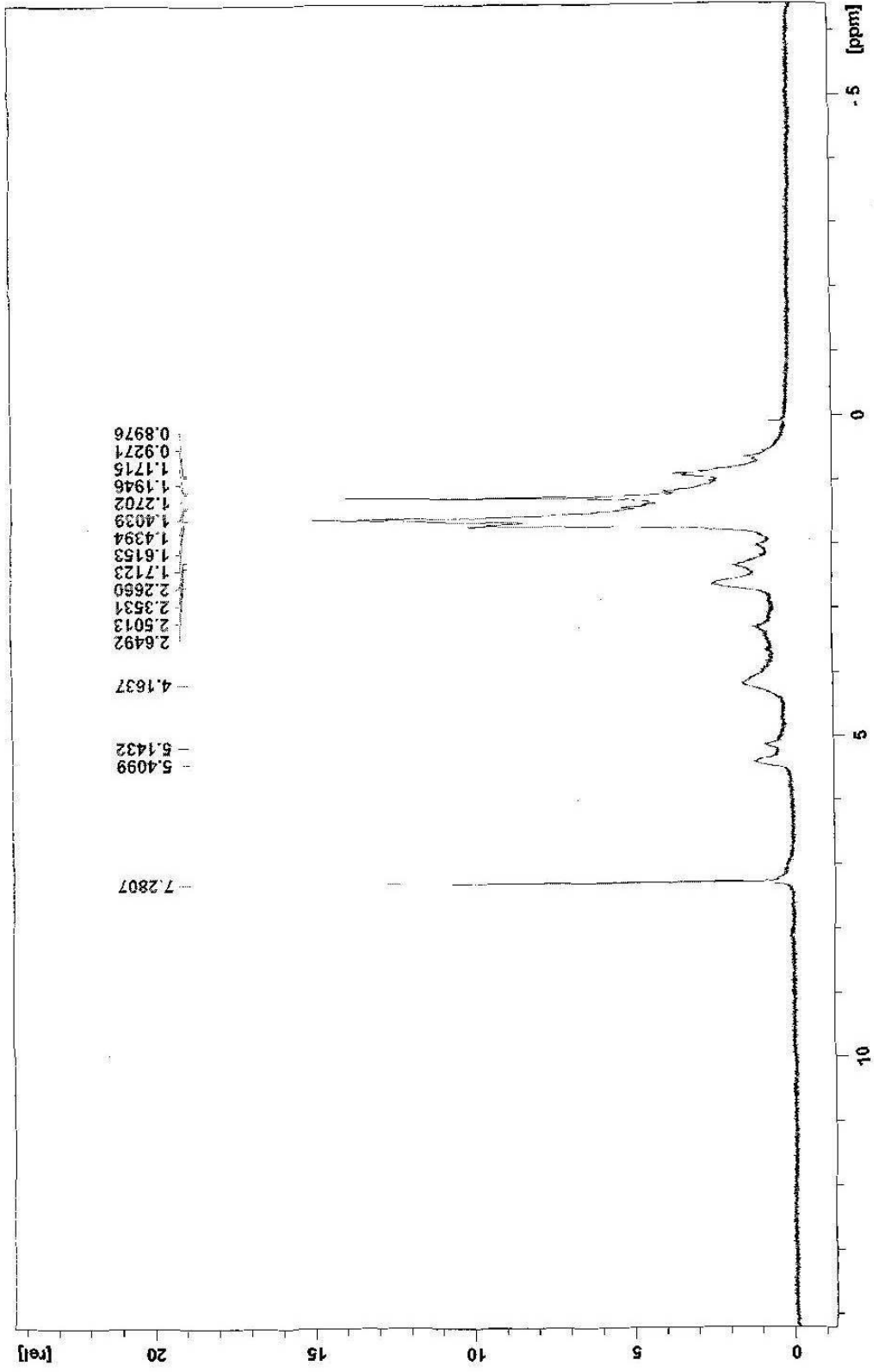
Şekil 5. 8 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril (1) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



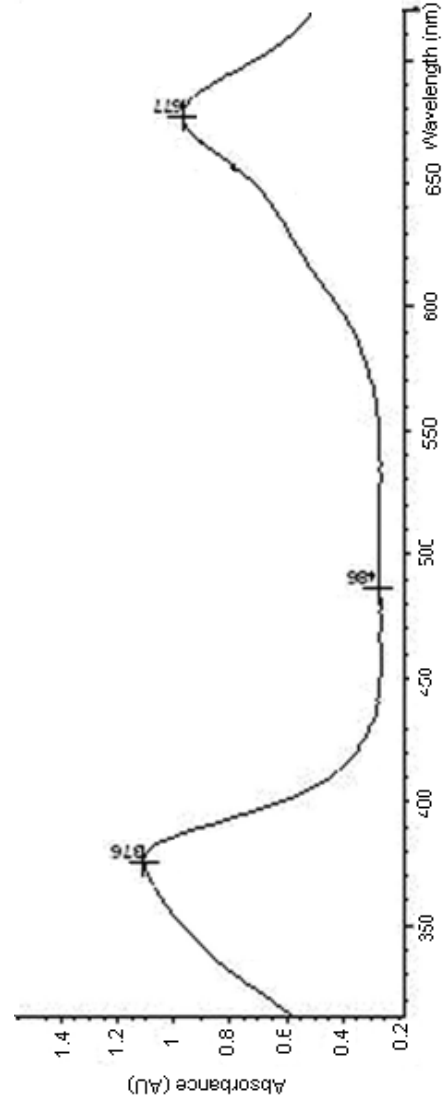
Şekil 5. 9 1,2-bis(2-metil-2-pentenil)maleonitril (1) FTIR spektrumu (ATR Tekniği)



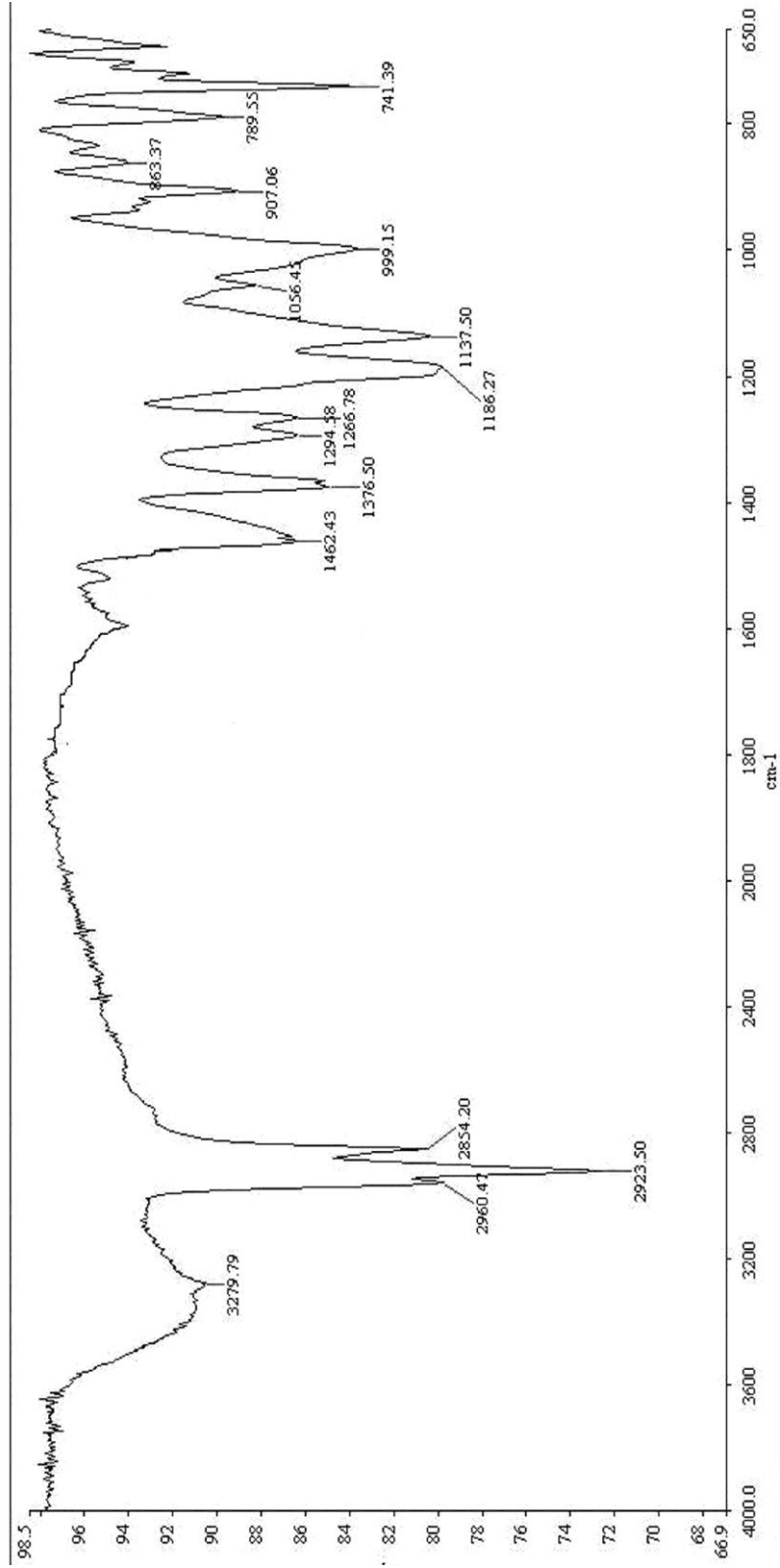
Şekil 5. 10 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) (2) FTIR spektrumu
(ATR Tekniği)



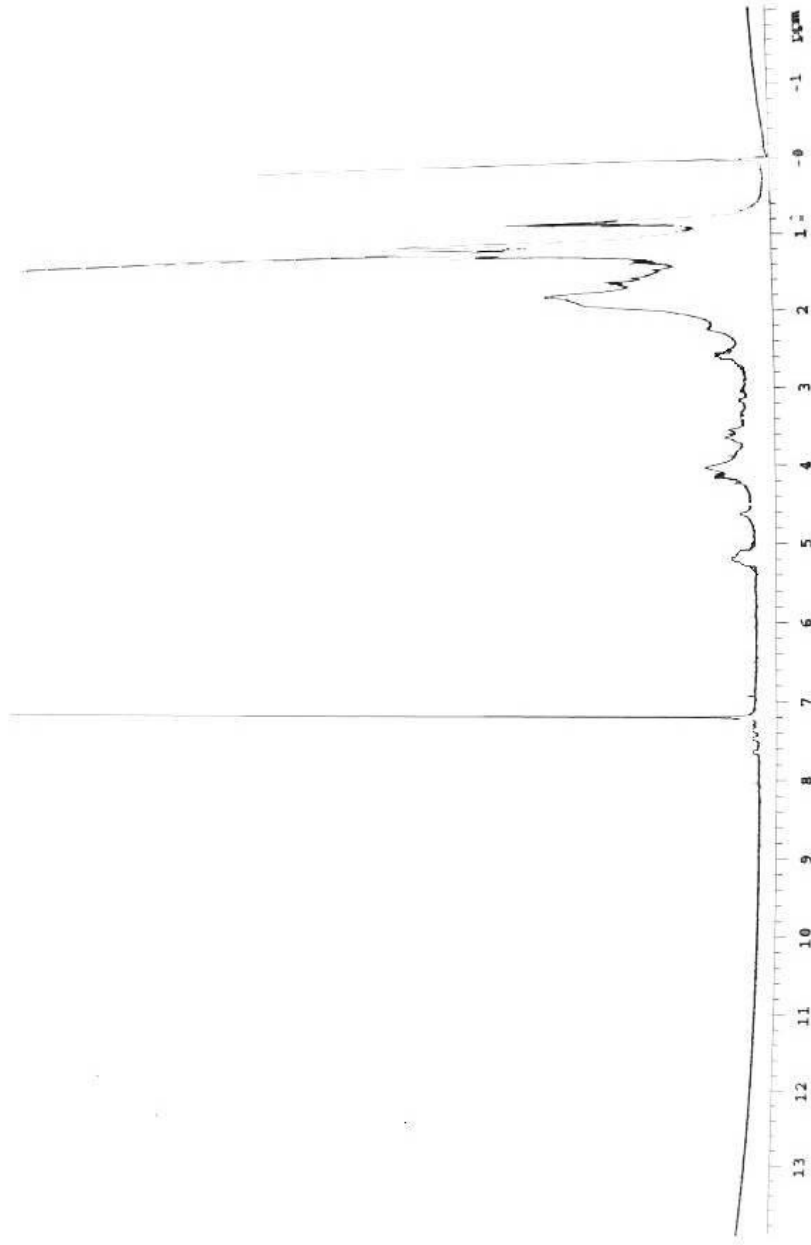
Şekil 5. 11 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) (2) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



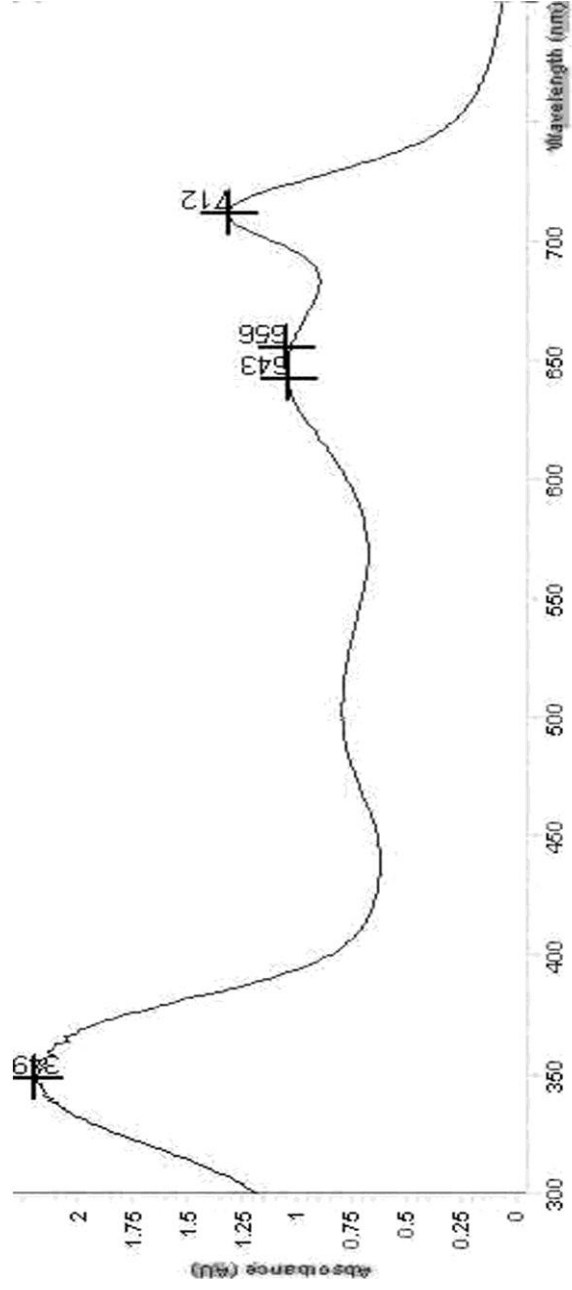
Şekil 5. 12 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirinato magnezyum(II) (2)
UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



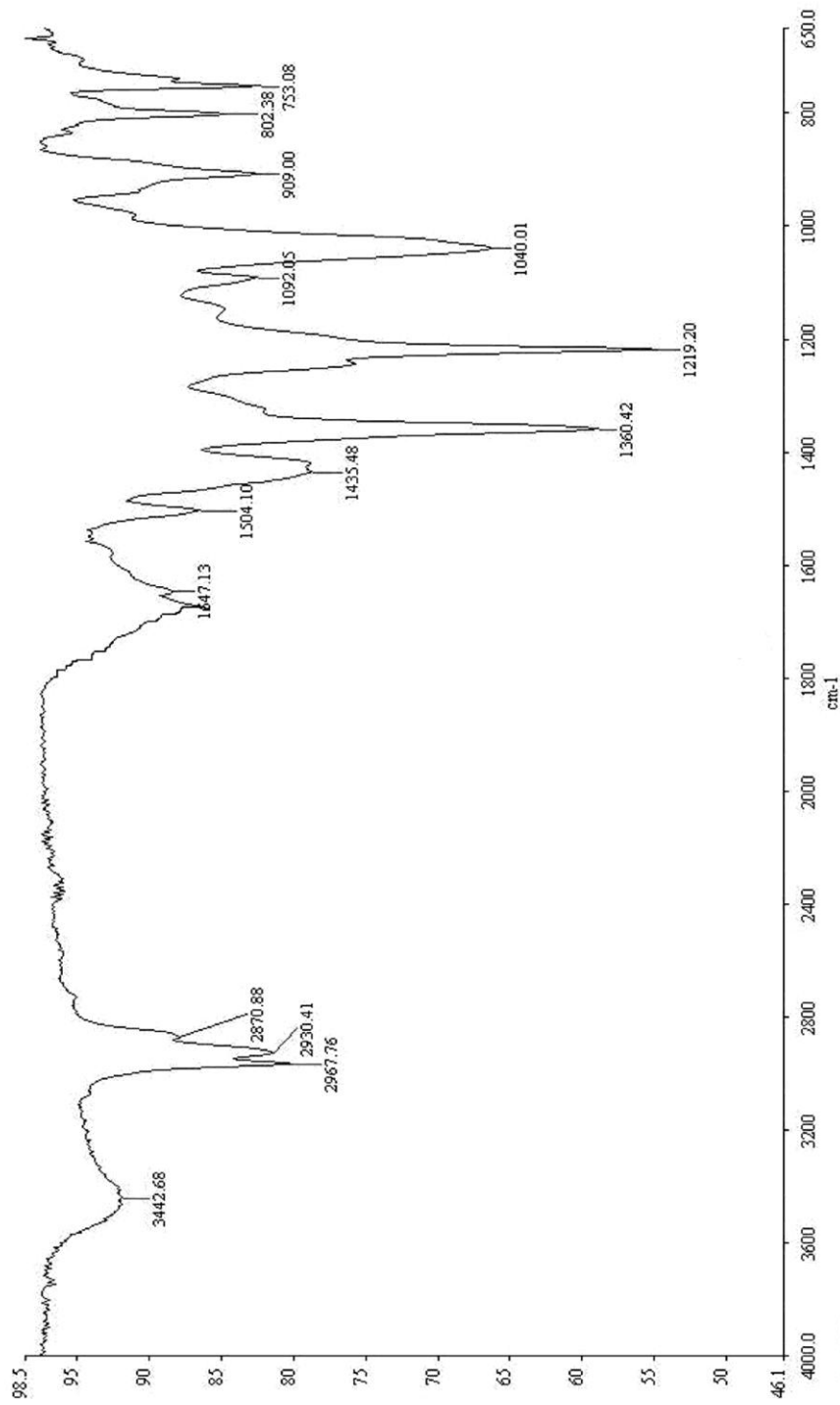
Şekil 5. 13 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) FTIR spektrumu (KBR tekniği ile)



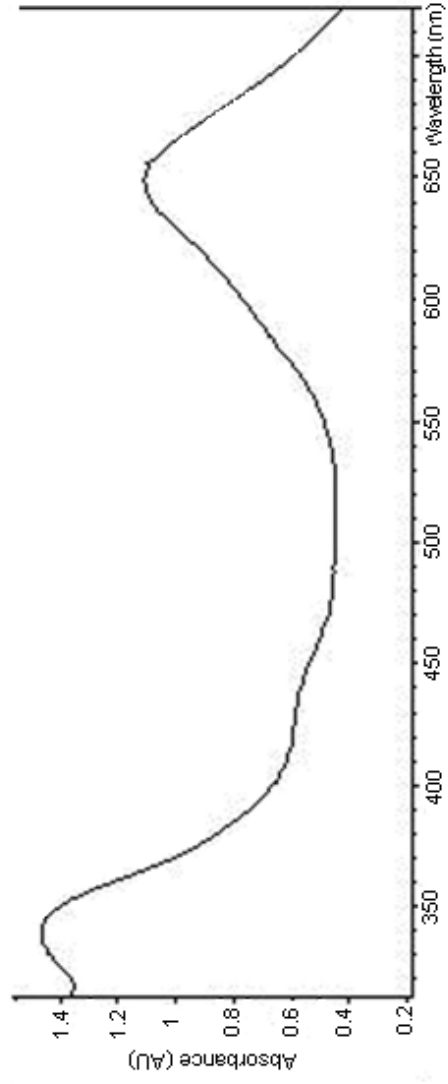
Şekil 5. 14 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



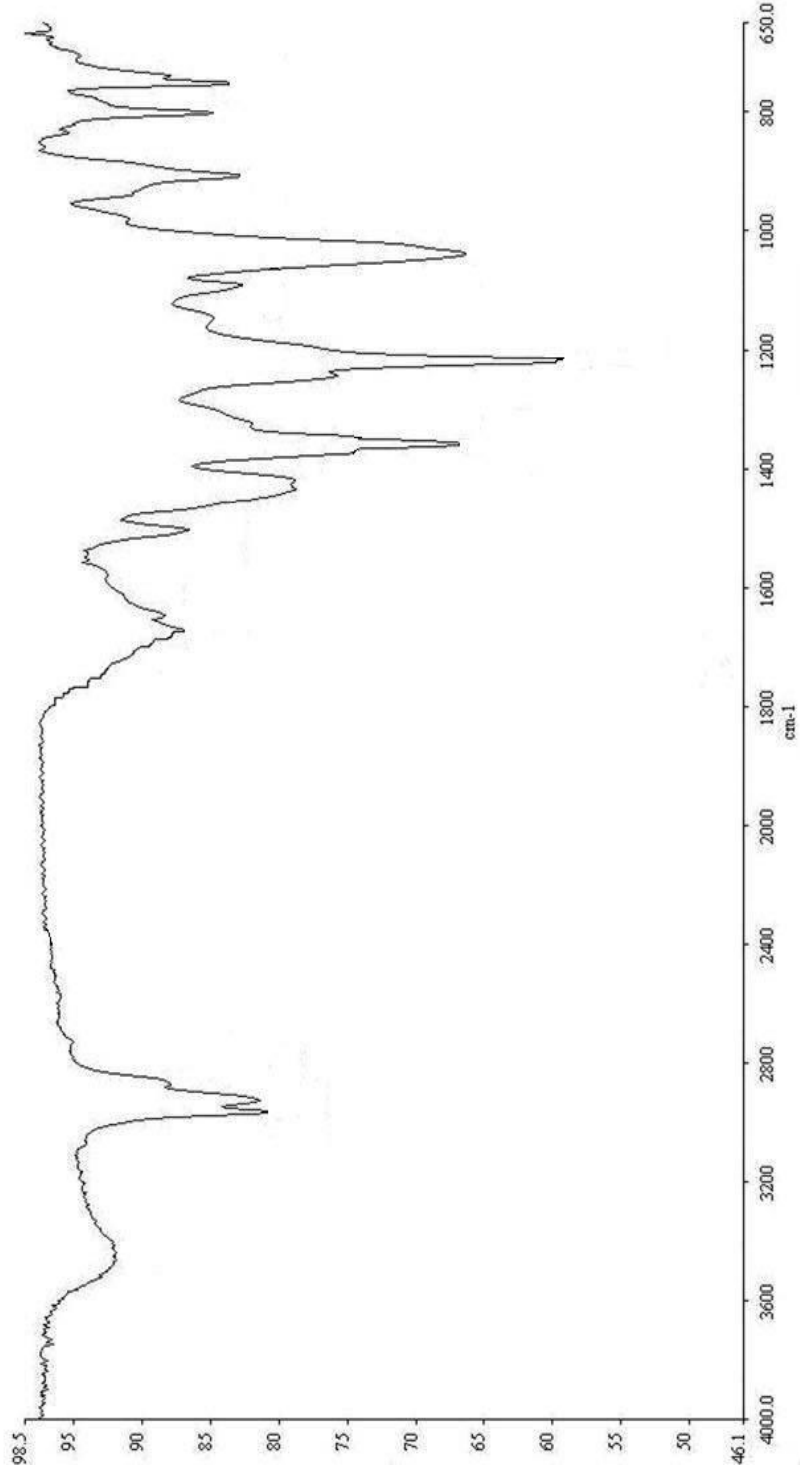
Şekil 5. 15 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazin (3) UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



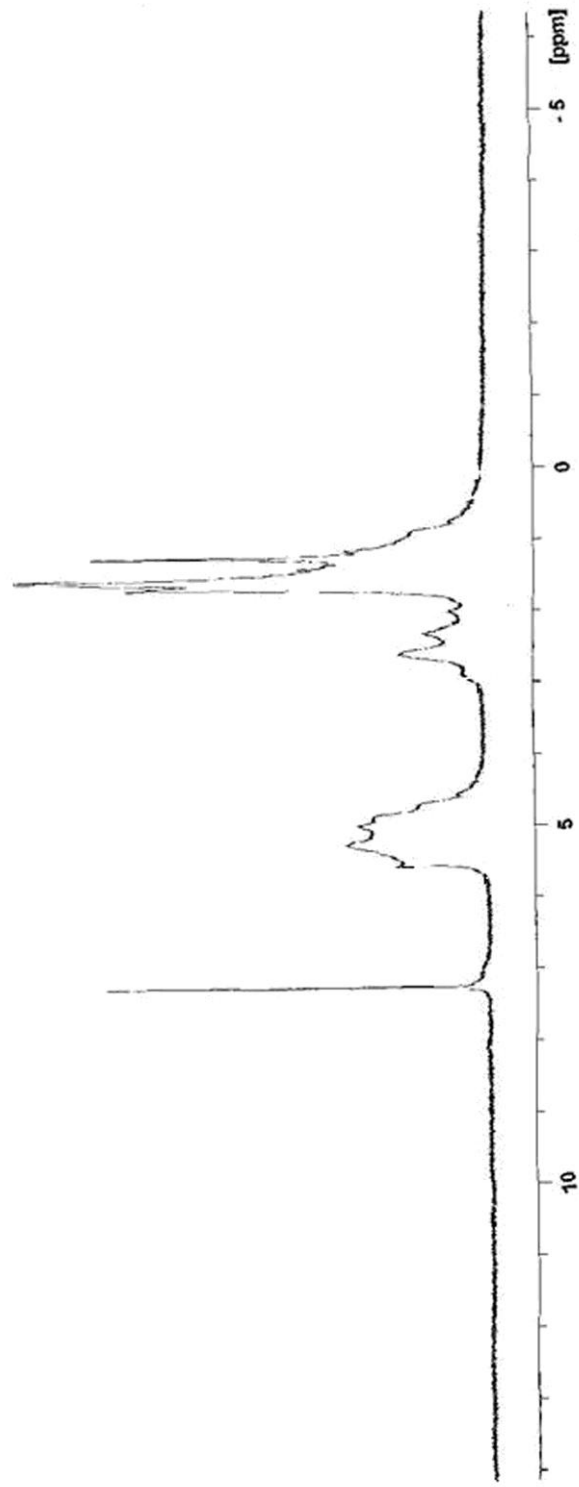
Şekil 5. 16 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt (II) (4) FTIR spektrumu



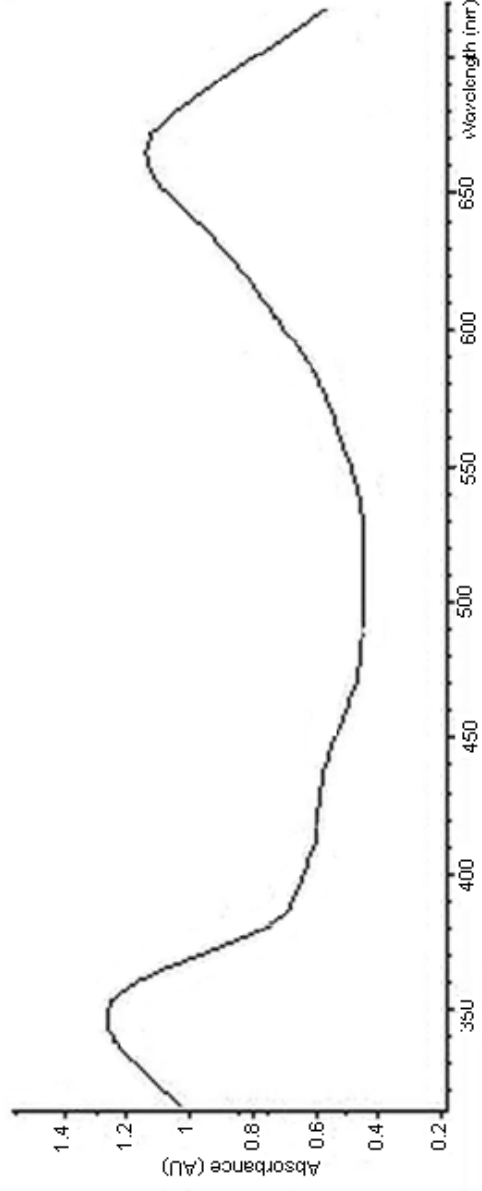
Şekil 5. 17 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato kobalt (II) (4)
UV-vis spektrumu (CHCl_3 içinde)



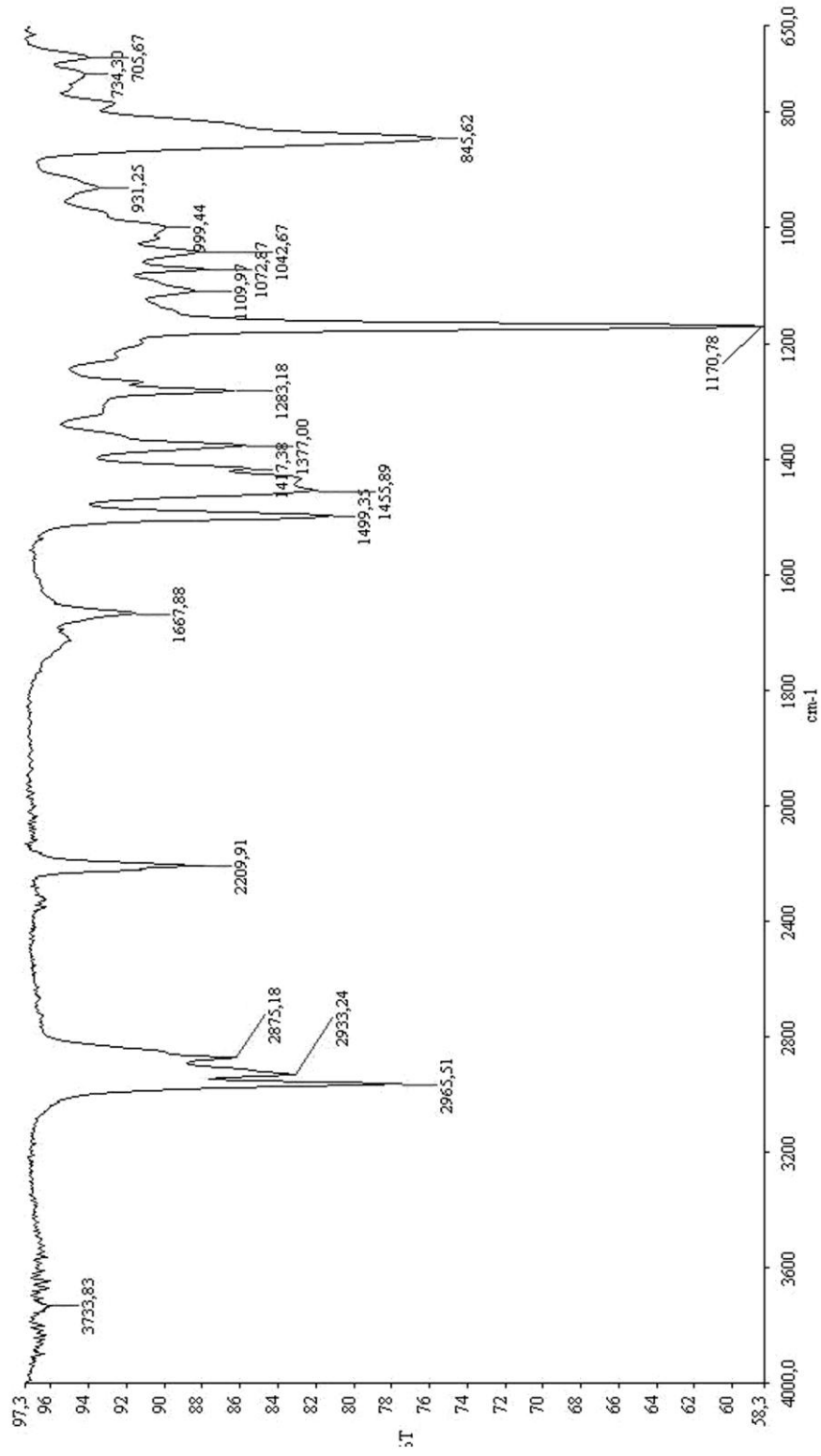
Şekil 5. 18 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfrazinato çinko (II) (5) FTIR spektrumu



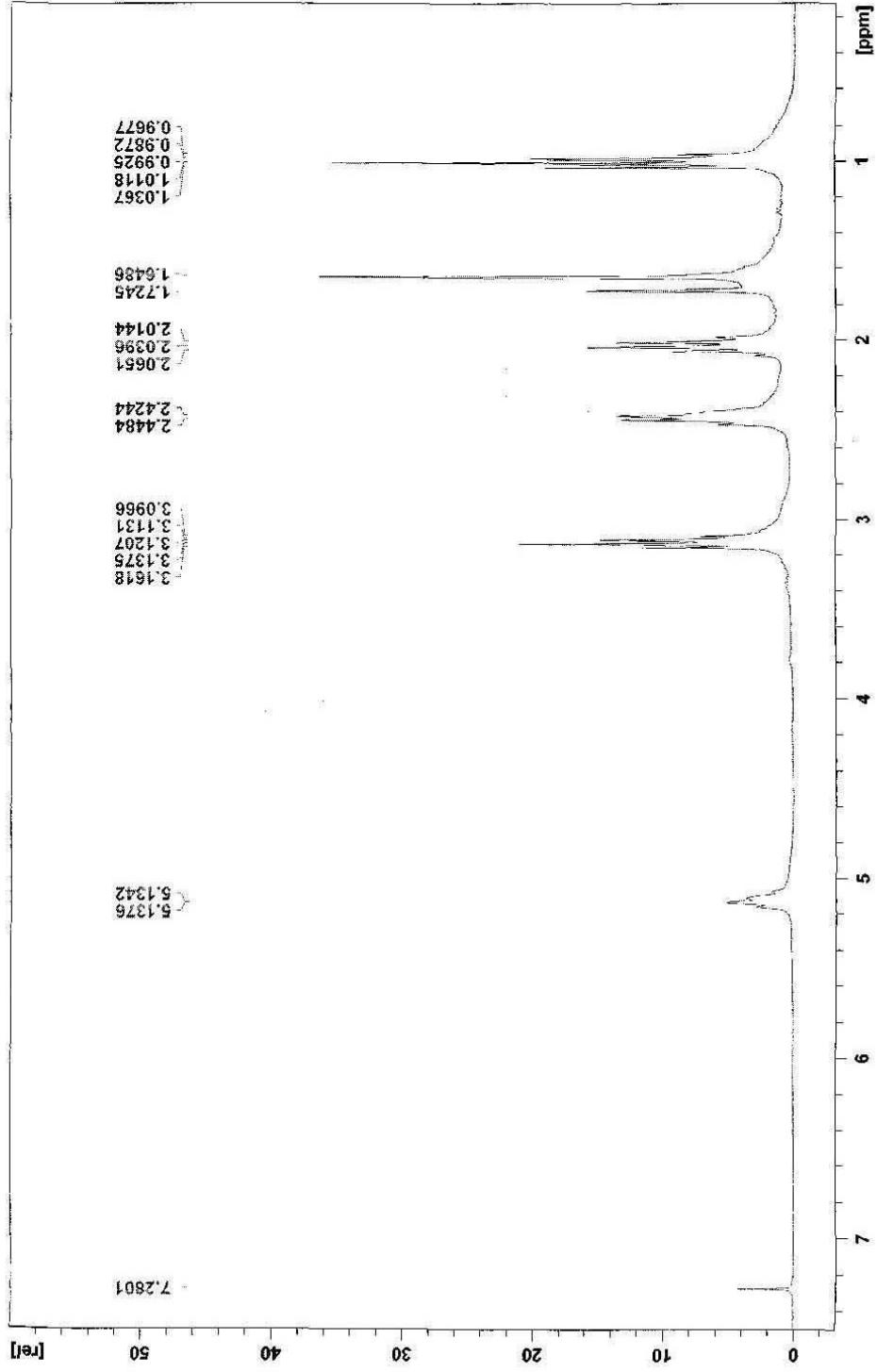
Şekil 5. 19 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato çinko (II) (^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



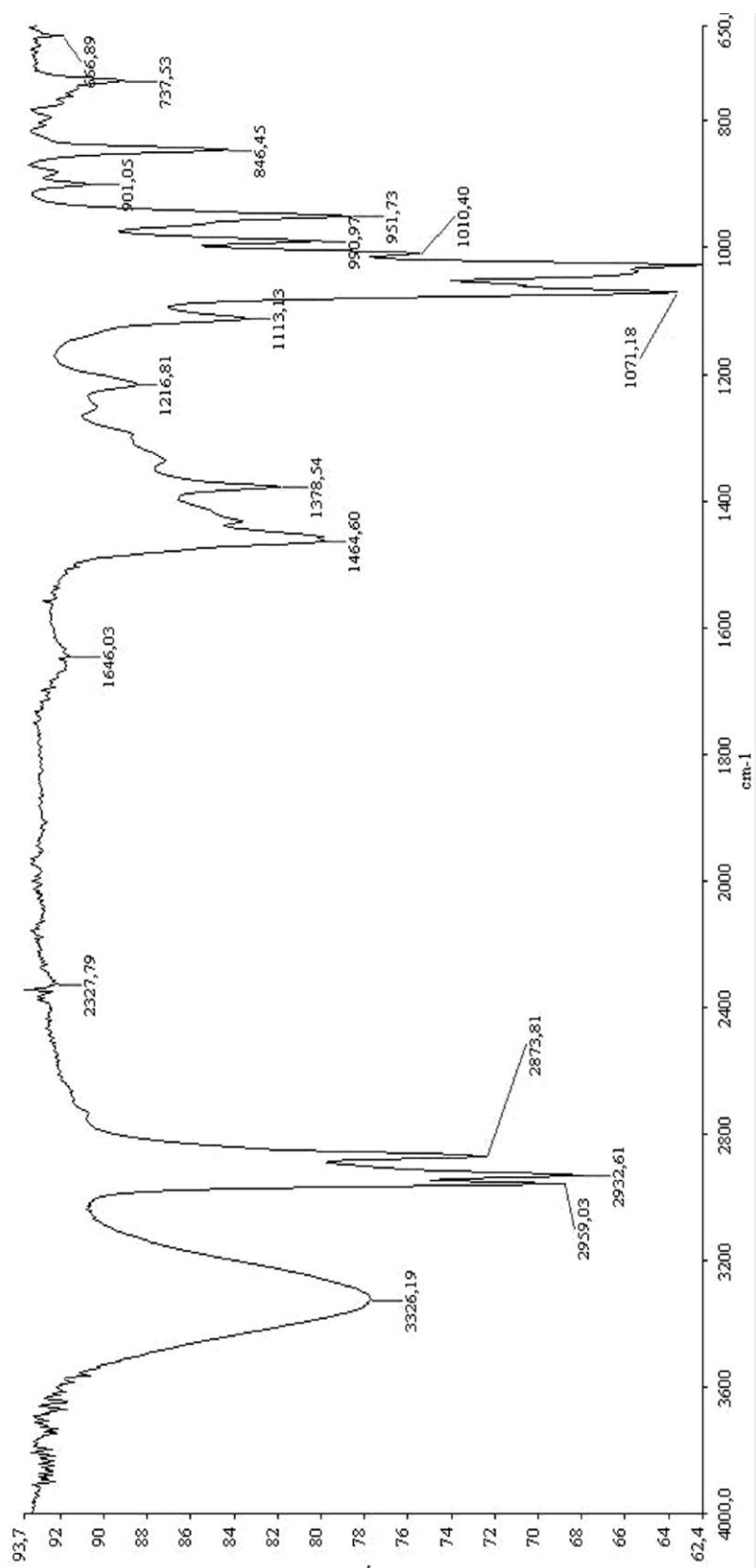
Şekil 5. 20 Oktakis(2-metil-2-pentenil)porfirazinato magnezyum(II) (7)
UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



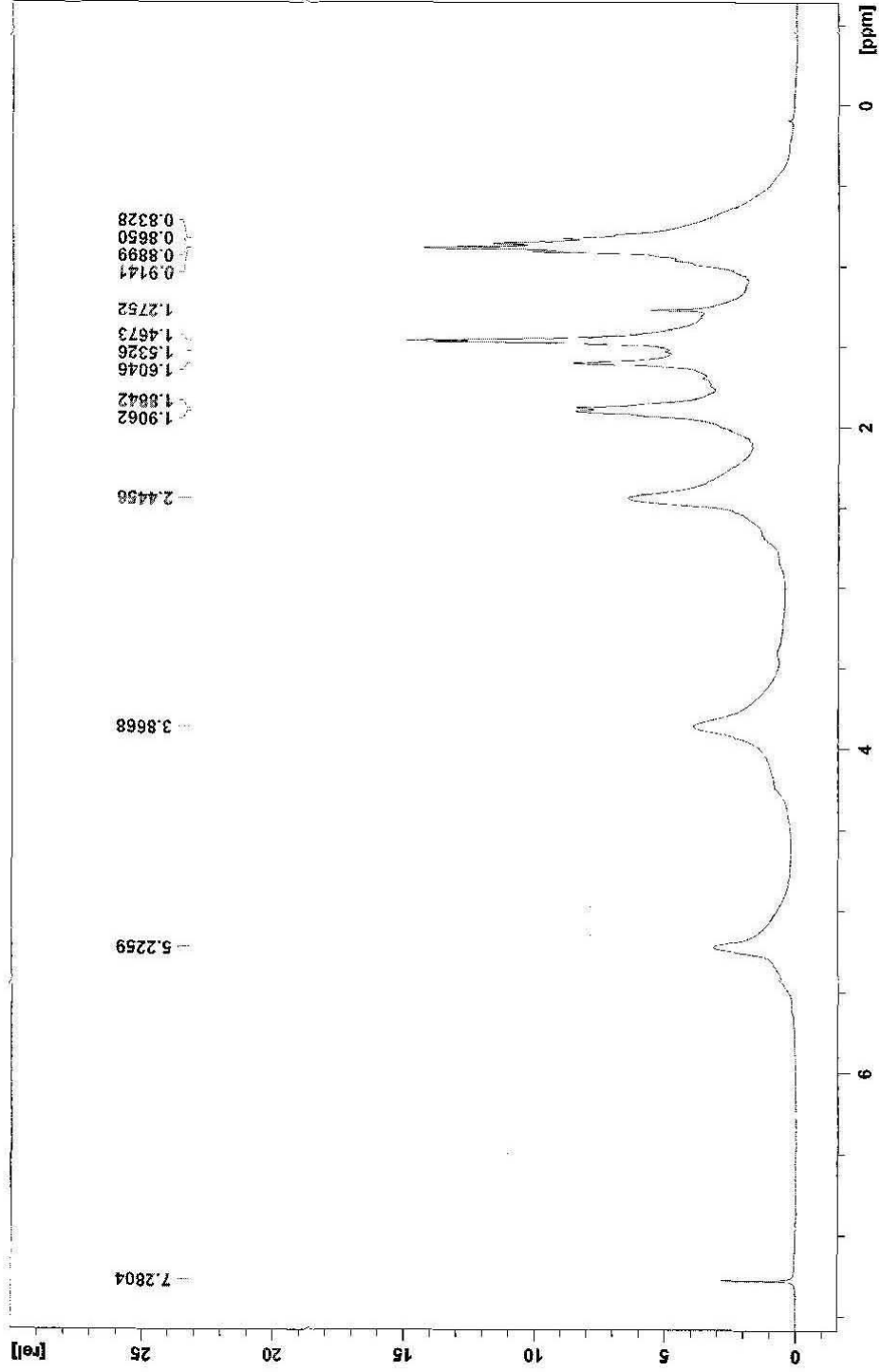
Şekil 5. 21 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril (6) FTIR spektrumu (ATR Tekniği)



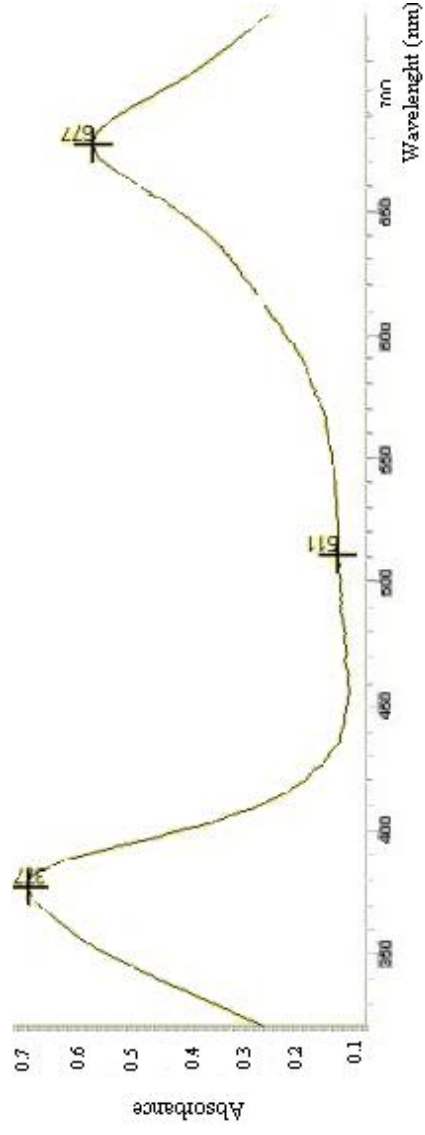
Şekil 5. 22 1,2-bis(4-metil-3-hekzenil)maleonitril (6) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



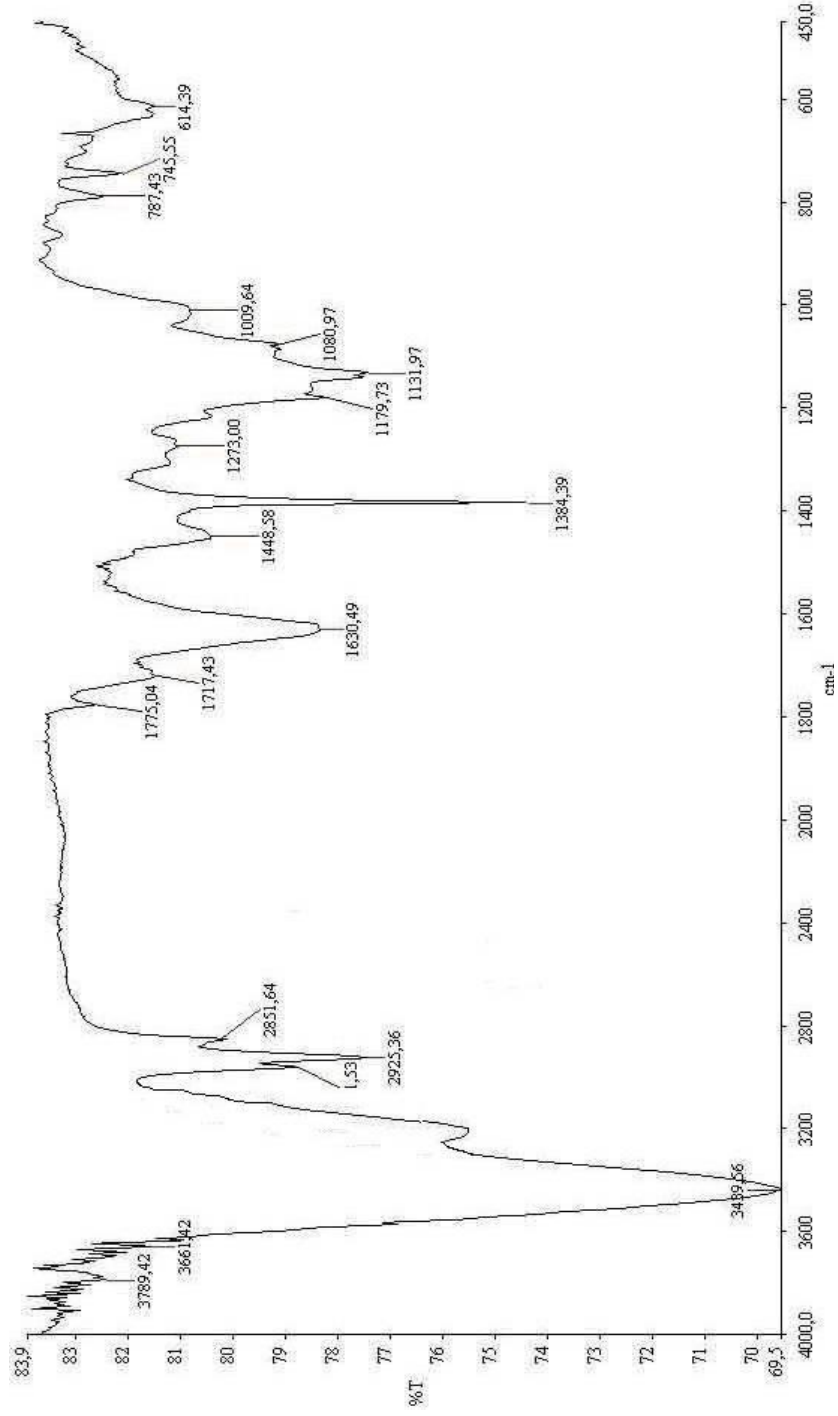
Şekil 5. 23 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) (7) FTIR spektrumu (KBr Tekniği)



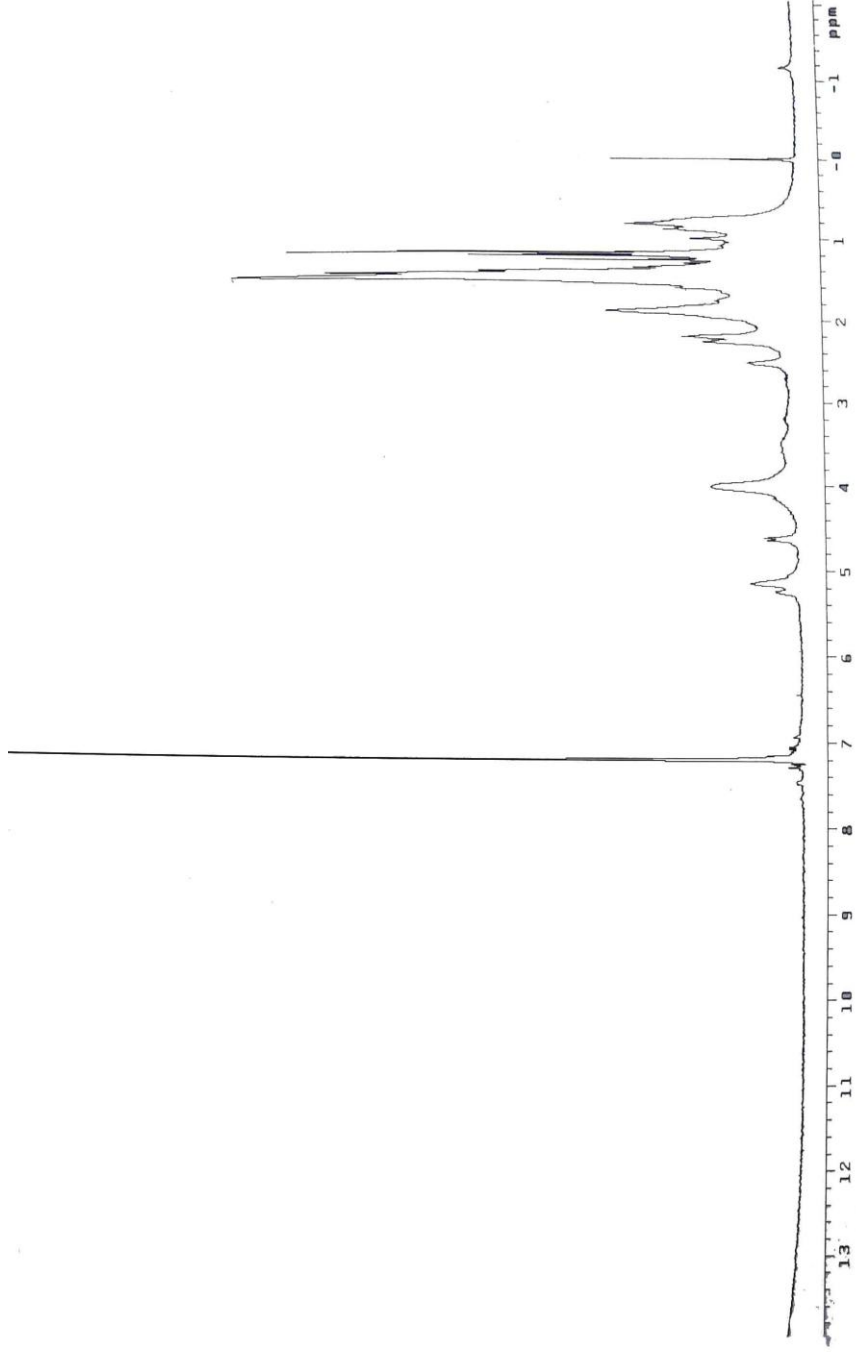
Şekil 5. 24 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) (7) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



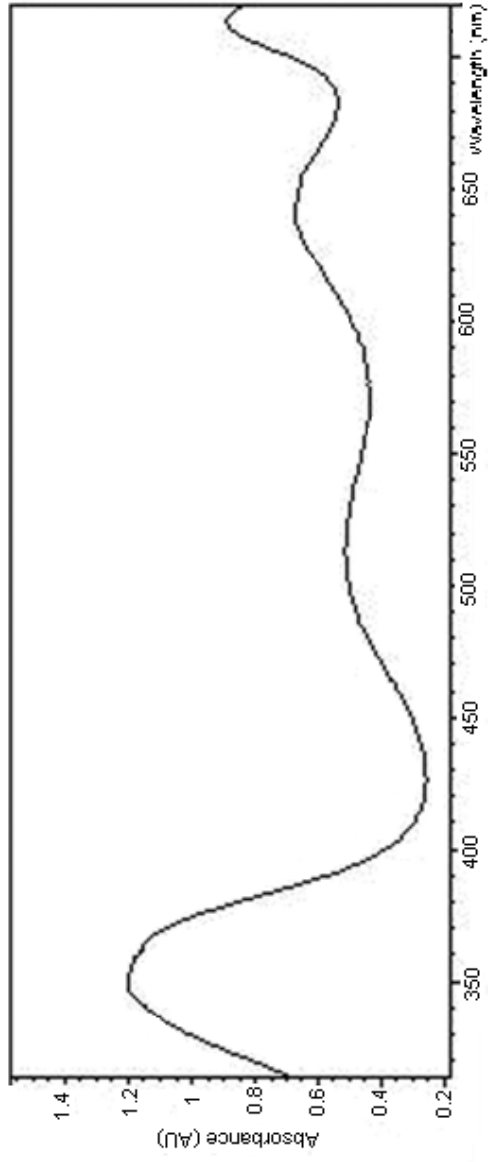
Şekil 5. 25 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato magnezyum(II) (7)
UV-vis spektrumu (CHCl_3 içinde)



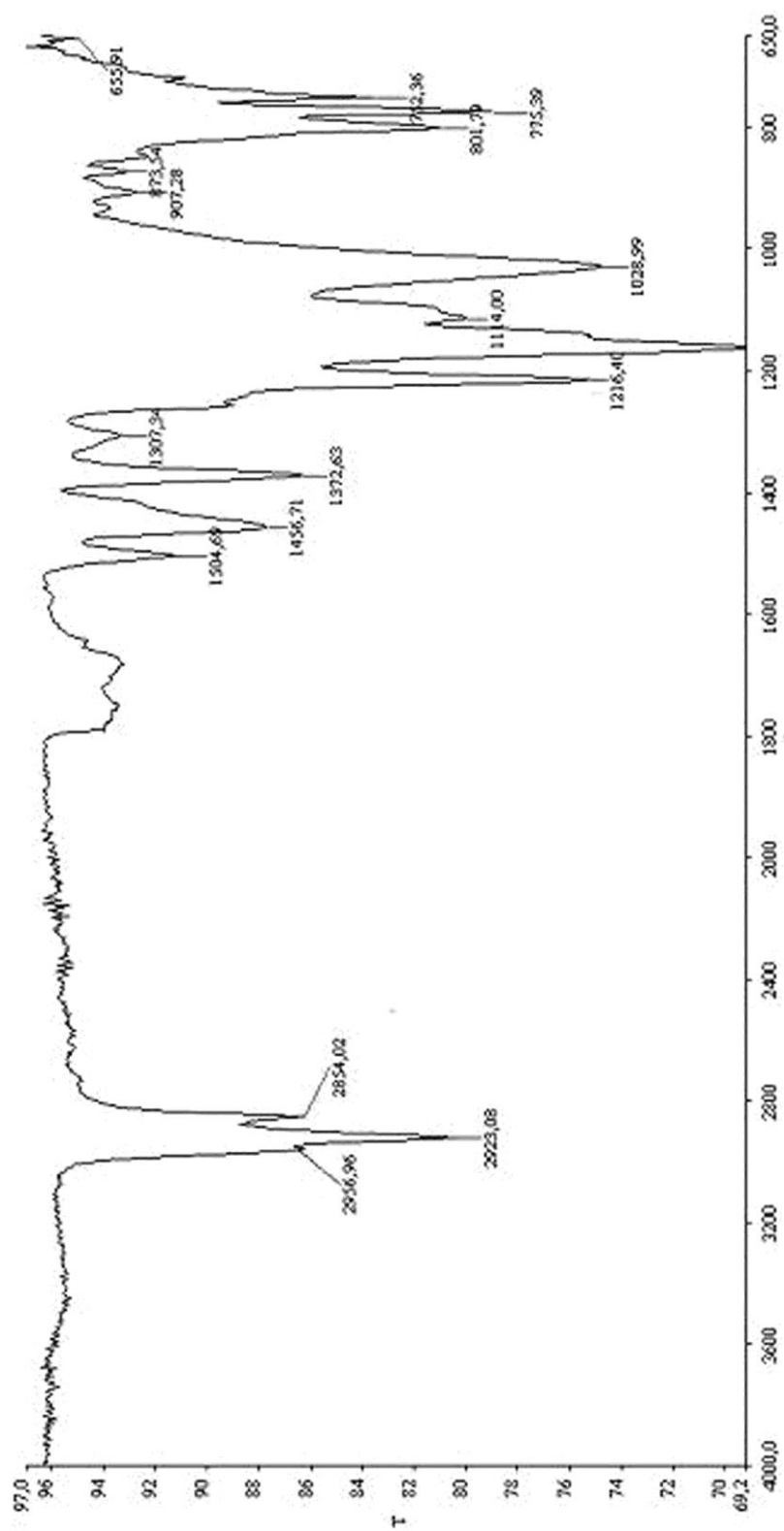
Şekil 5. 26 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin (8) FTIR Spektrumu (KBr tekniği)



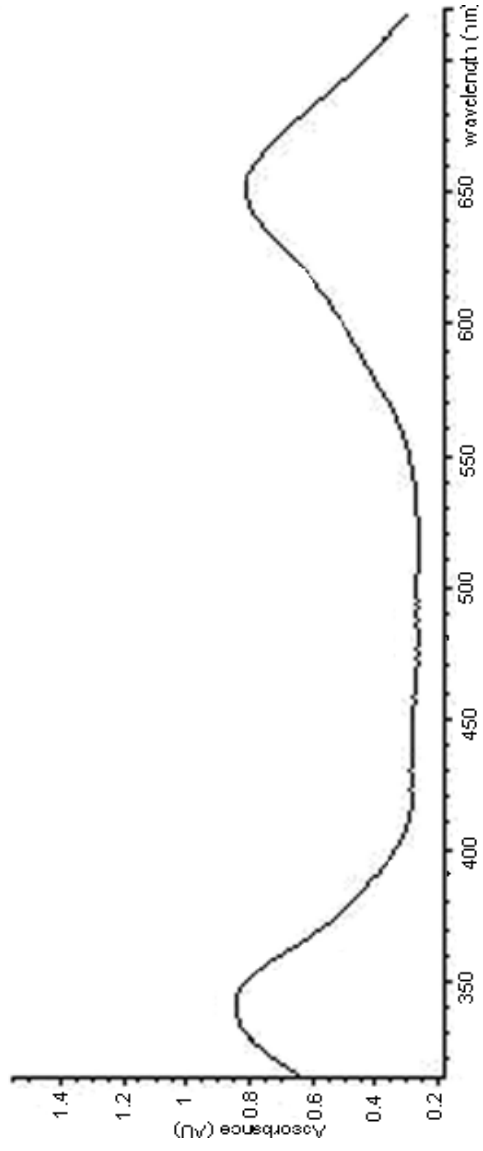
Şekil 5. 27 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazin (**8**) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



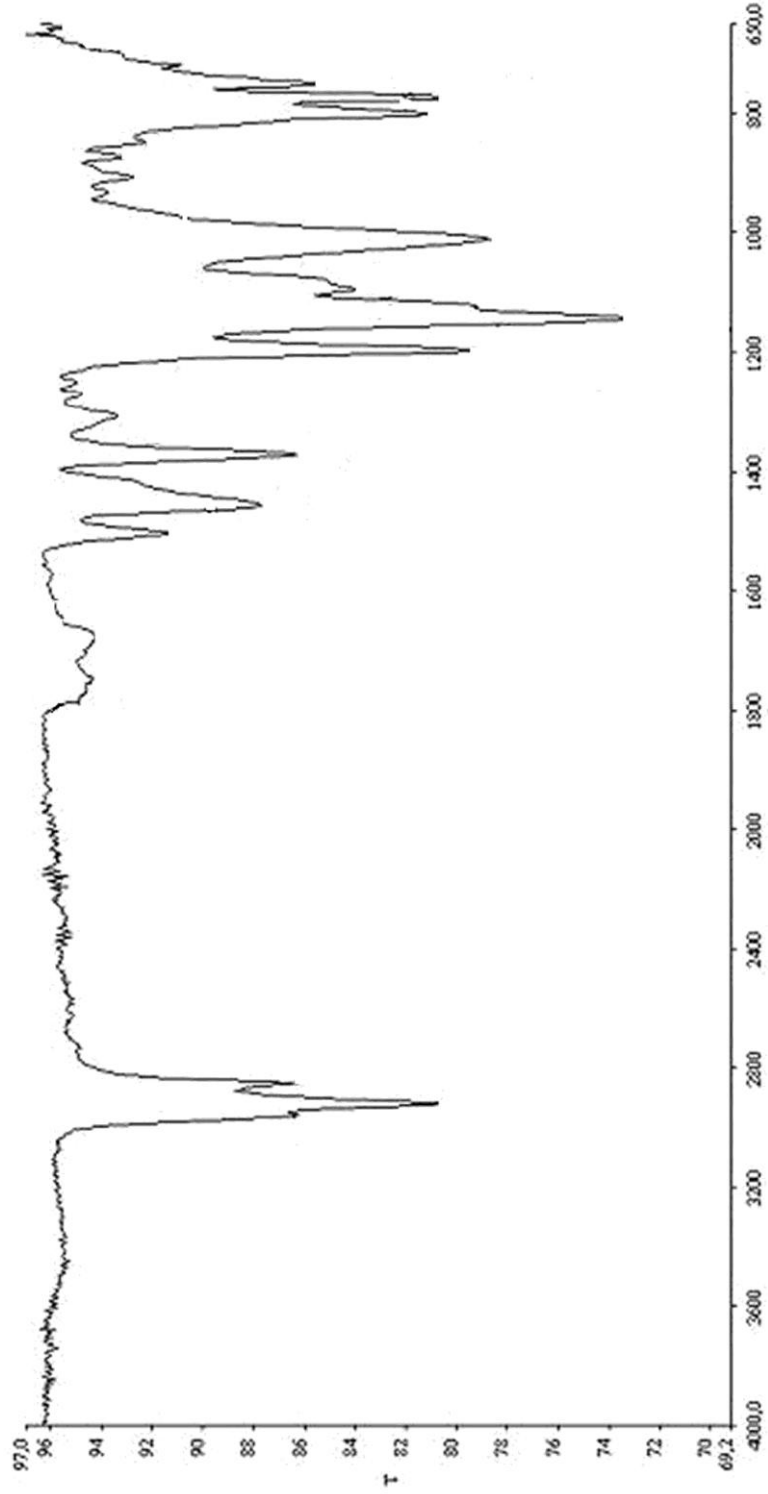
Şekil 5. 28 Oktakis (4-metil-3-hekzenil)porfirazin (8) UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



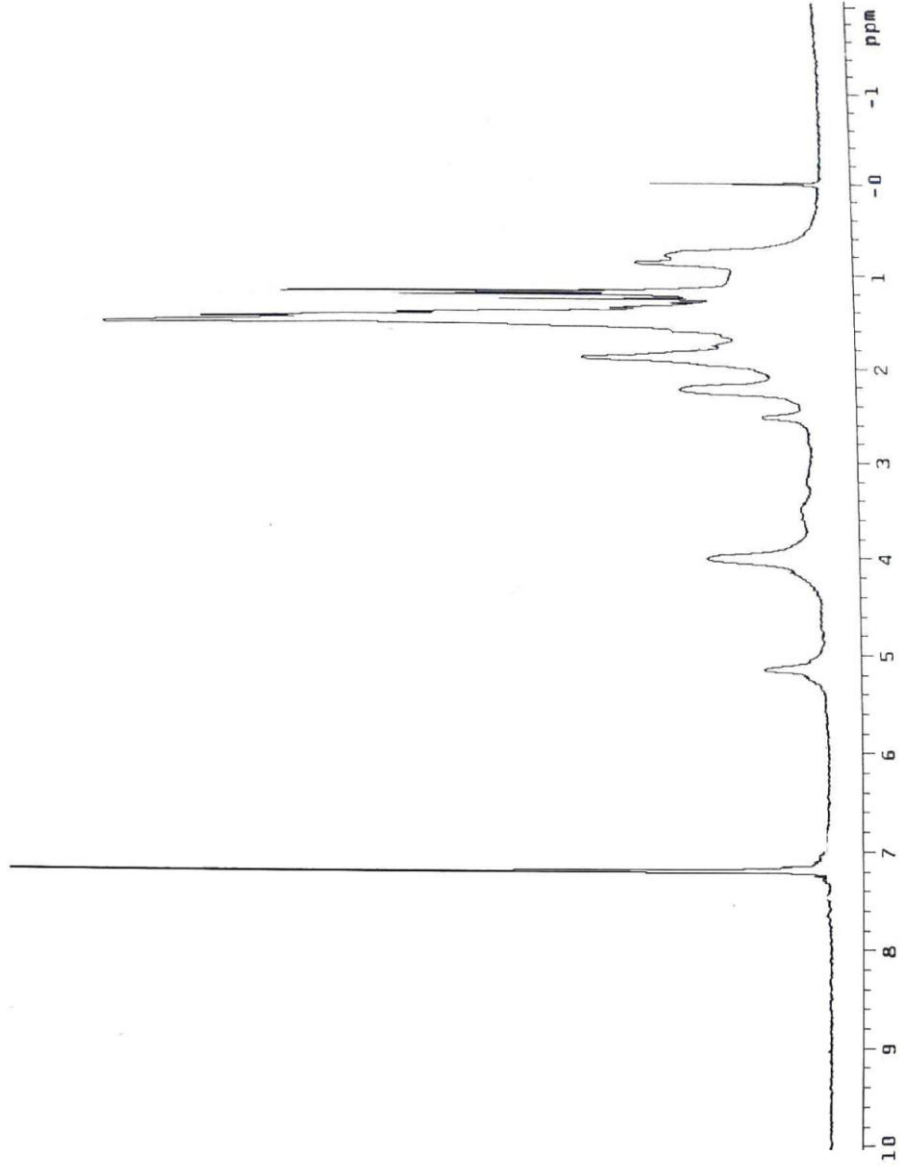
Şekil 5. 29 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt (II) (9) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



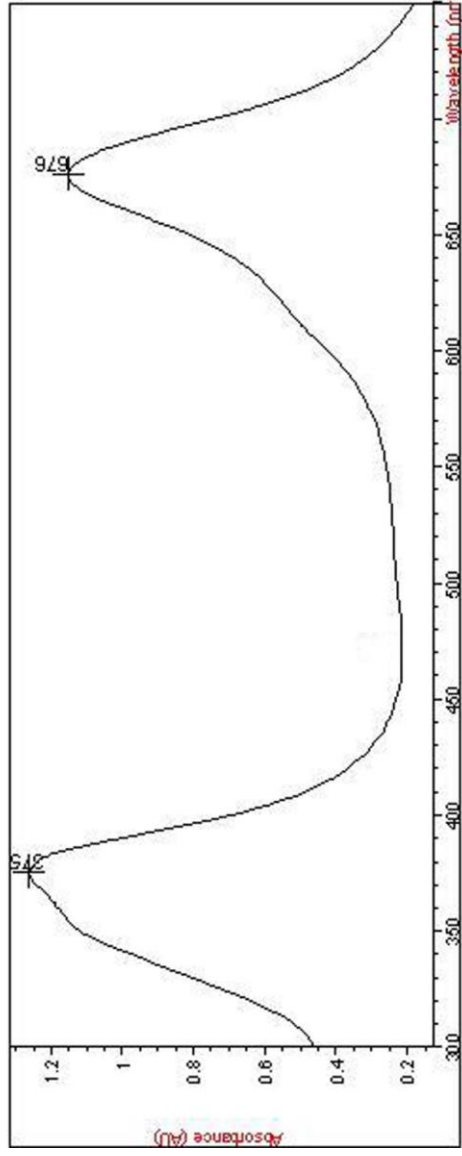
Şekil 5. 30 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfirazinato kobalt (II) (9) UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



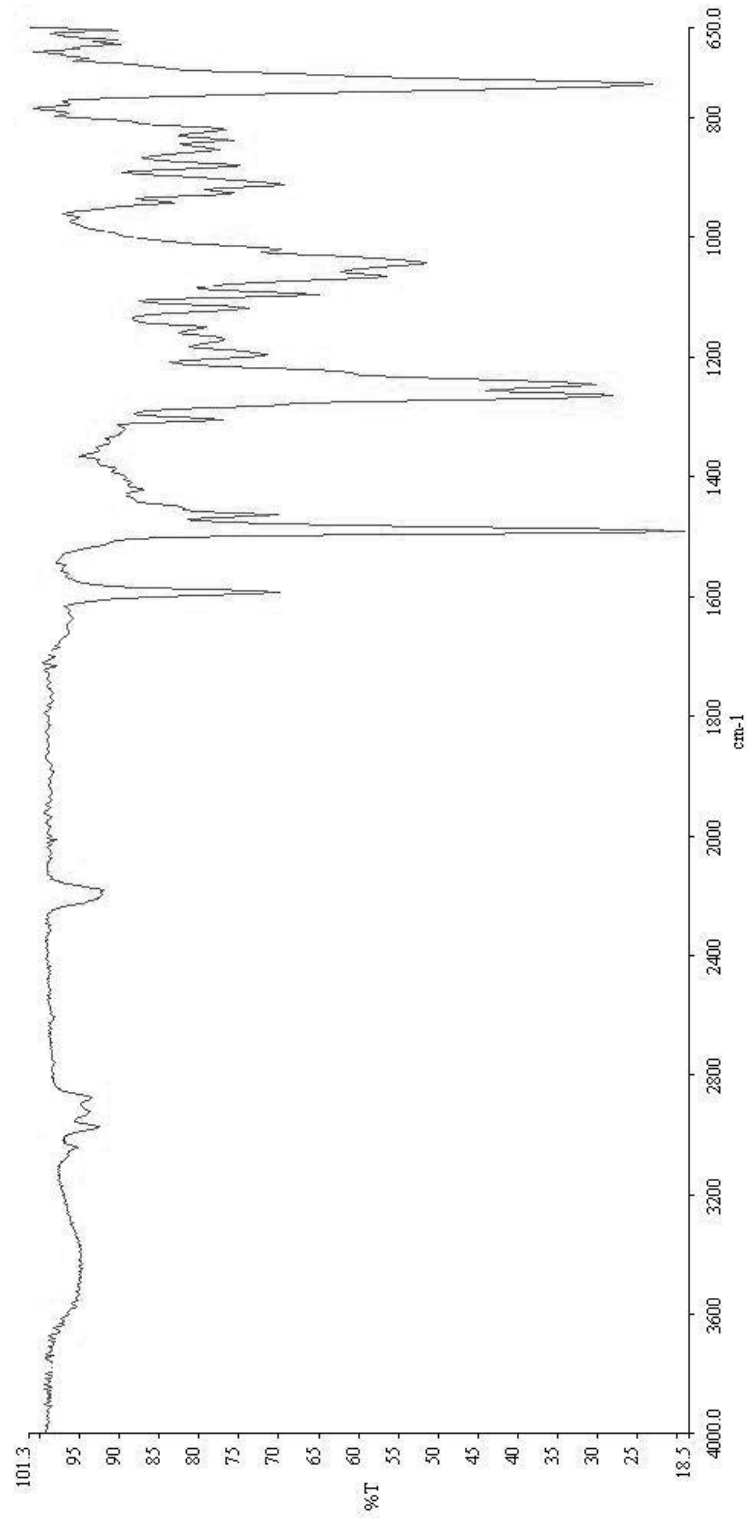
Şekil 5. 31 Oktakis(4-metil-3-hekzenil)porfrazinato çinko (II) (**10**) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



Şekil 5. 32 Oktakis (4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko (II) (**10**) ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



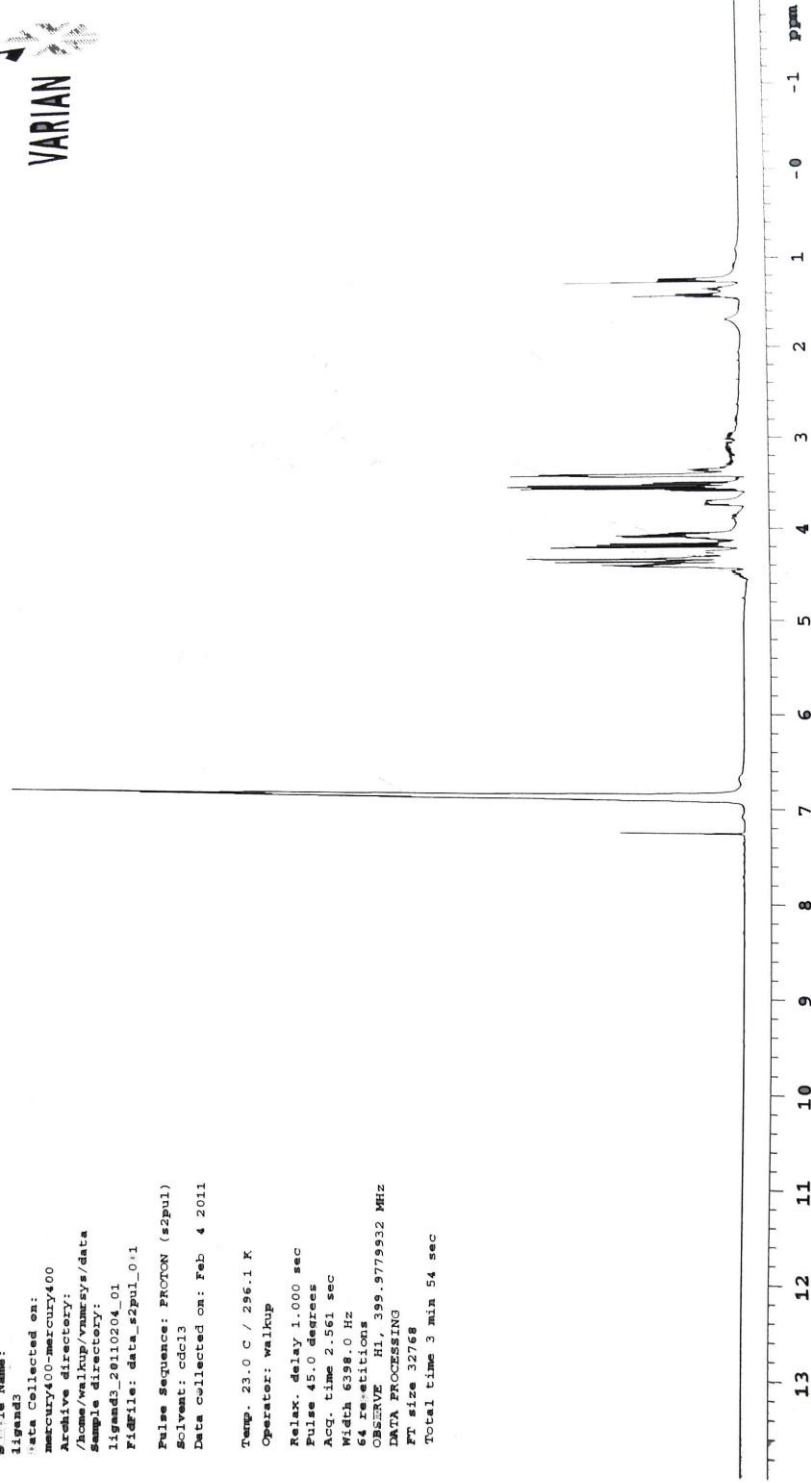
Şekil 5. 33 Oktakis (4-metil-3-hekzenil)porfirazinato çinko (II) (**10**) UV-vis spektrumu (CHCl₃ içinde)



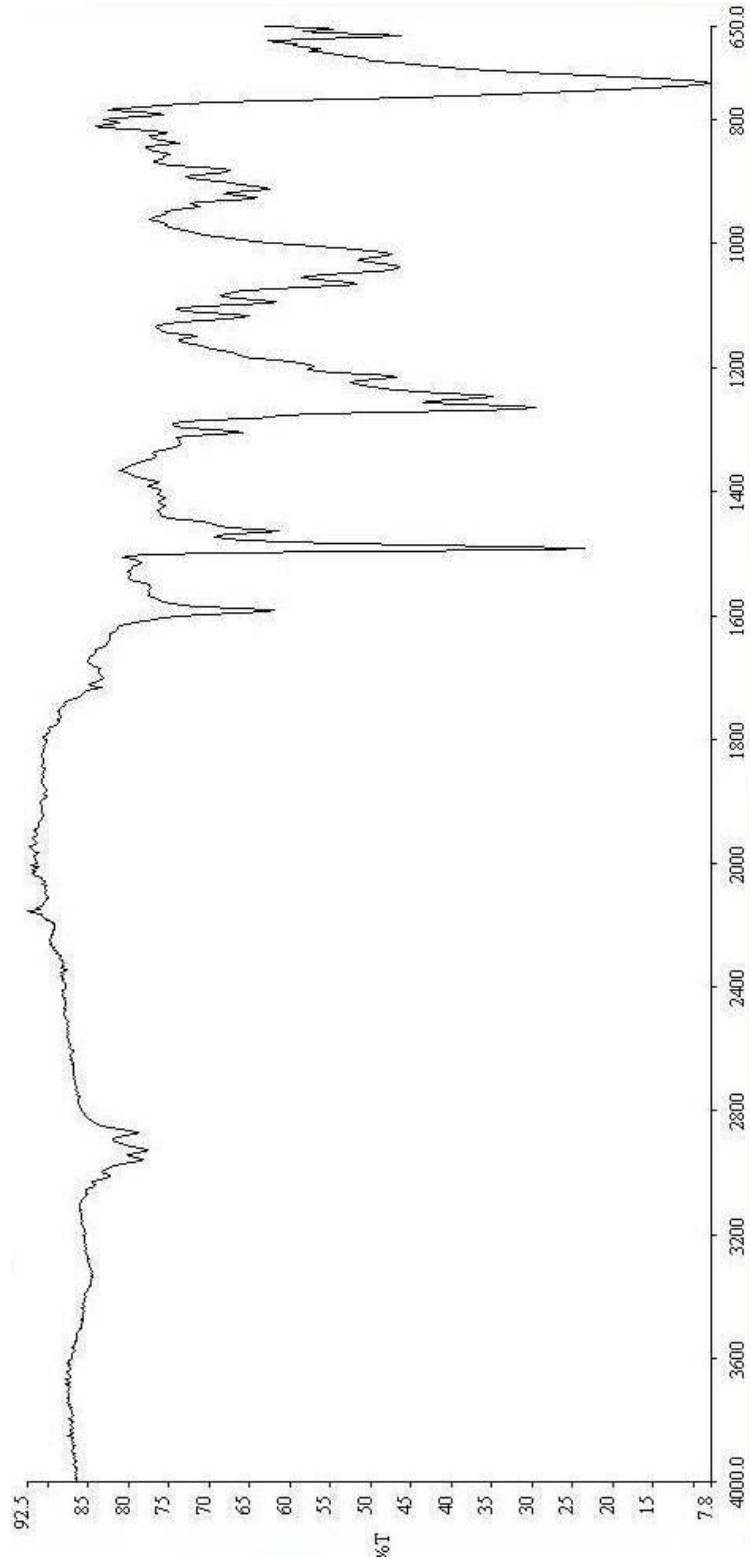
Şekil 5. 34 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioxan)maleonitril (11) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



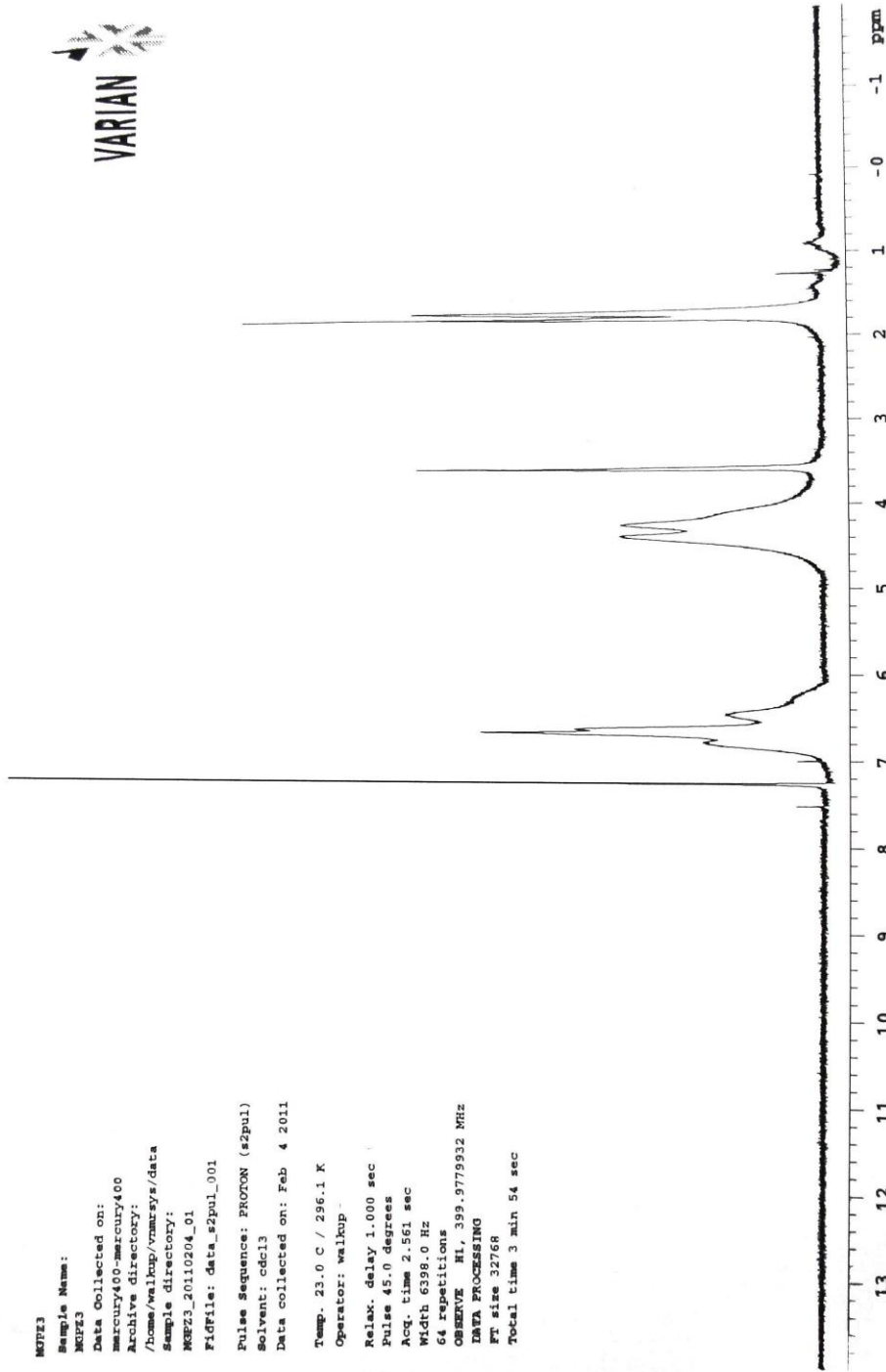
ligand3
Sample Name:
ligand3
Data Collected on:
mactury400-mercury400
Archive directory:
/home/walkup/vnmr/s/data
Sample directory:
ligand3_20110204_01
FidFile: data_s2pul_0.1
Pulse Sequence: PROTON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Feb 4 2011
Temp. 23.0 C / 296.1 K
Operator: walkup
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 2.561 sec
Width 6398.0 Hz
64 re-solutions
OBSERVE H1, 399.977932 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 3 min 54 sec



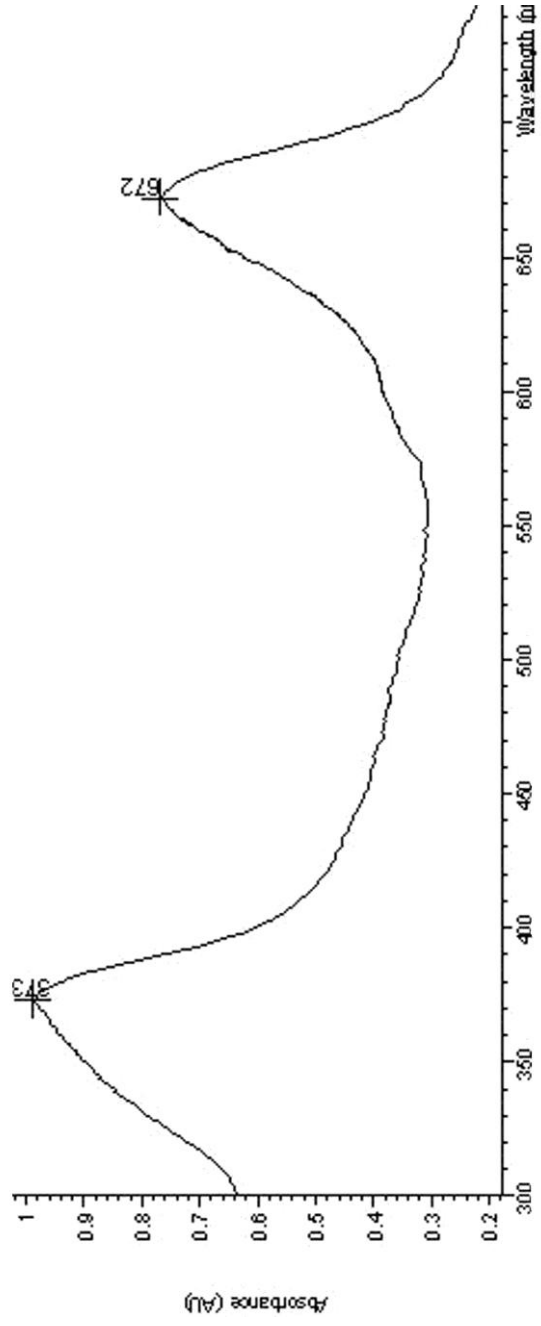
Şekil 5. 35 1,2-bis(2-etil-1,4-benzodioxan)maleonitril (11) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



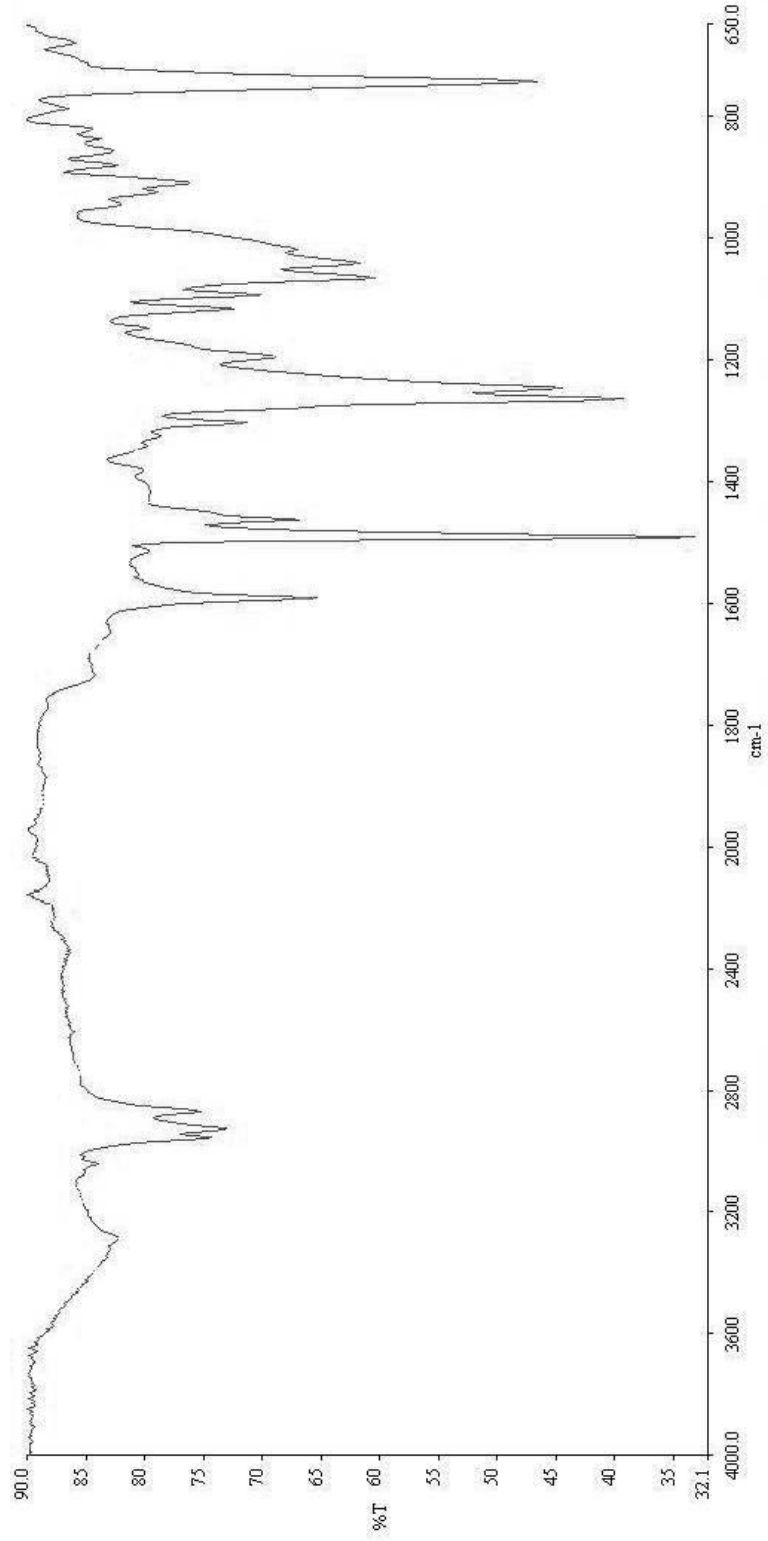
Şekil 5. 36 Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato magnezyum (II) (12) FTIR spektrumu
(ATR tekniği)



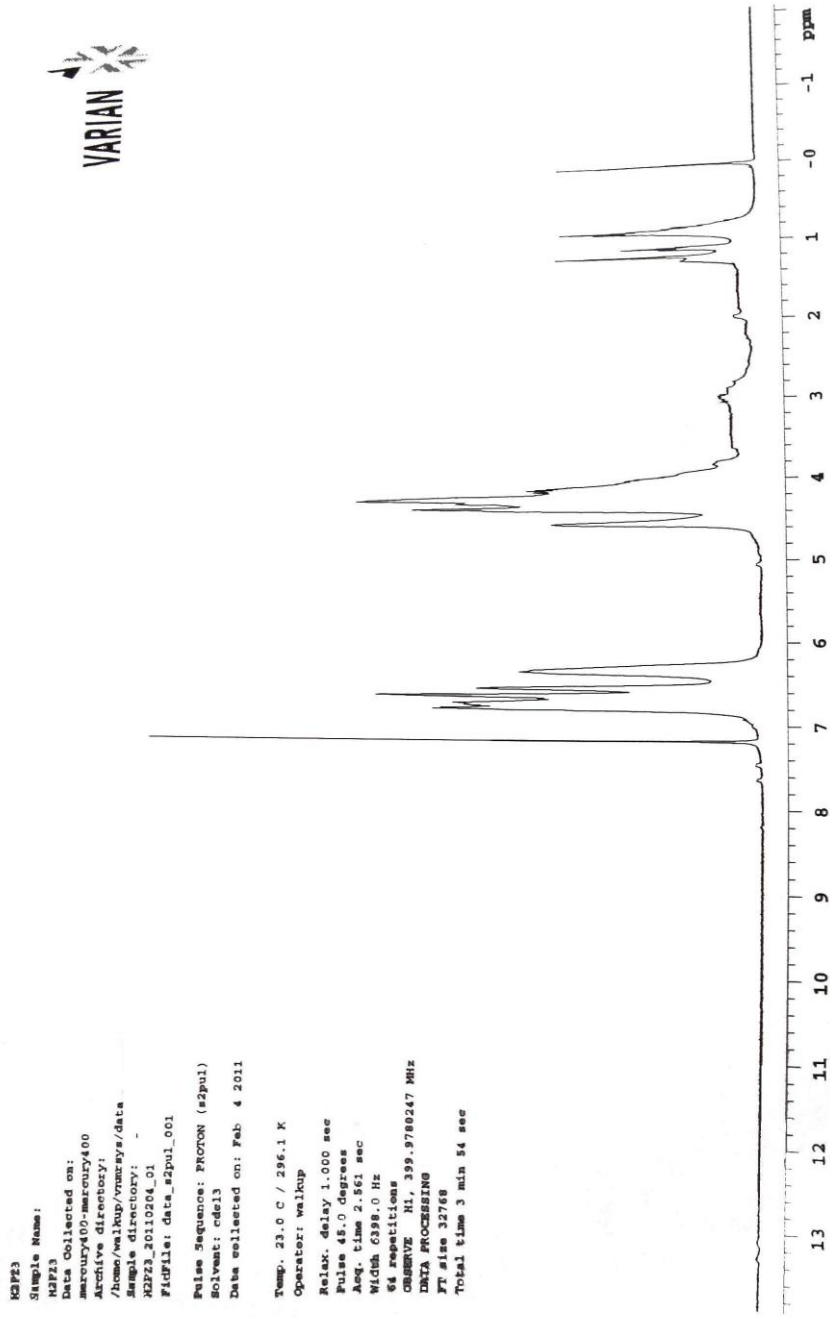
Şekil 5. 37 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato magnezyum (II) (12) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



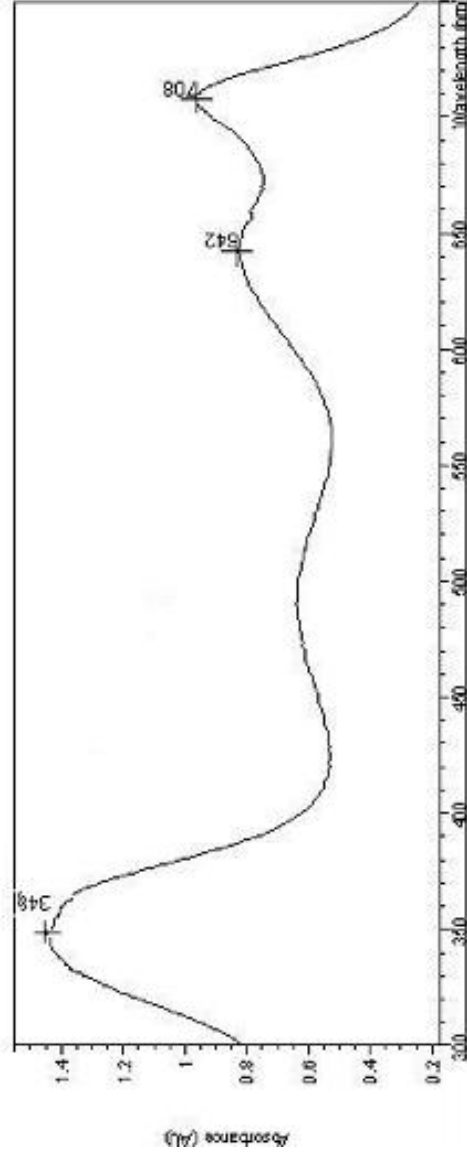
Şekil 5. 38 Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato magnezyum (II) (12) UV-vis spektrumu (CHCl_3 içinde)



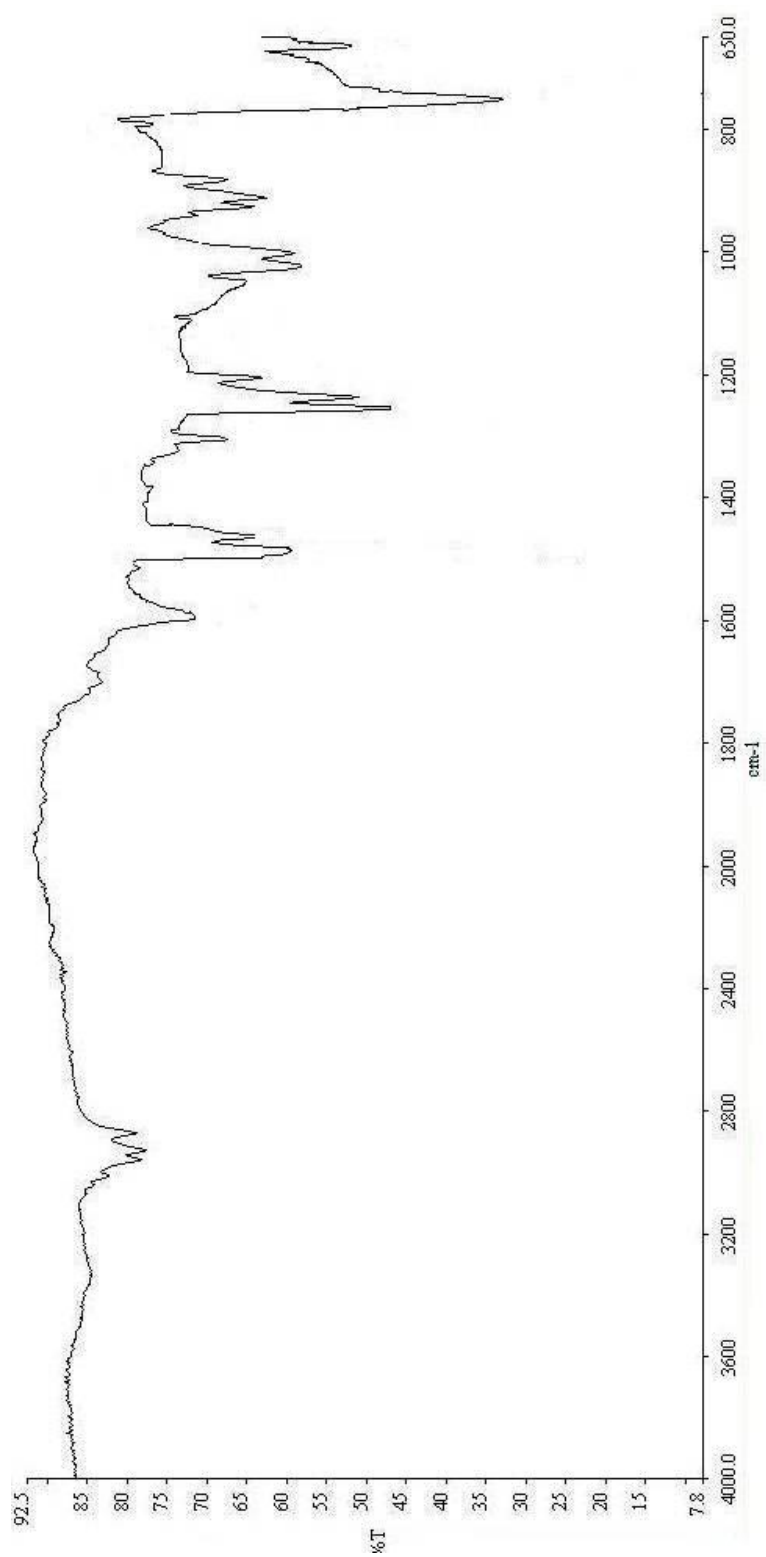
Şekil 5. 39 Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazin (13) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



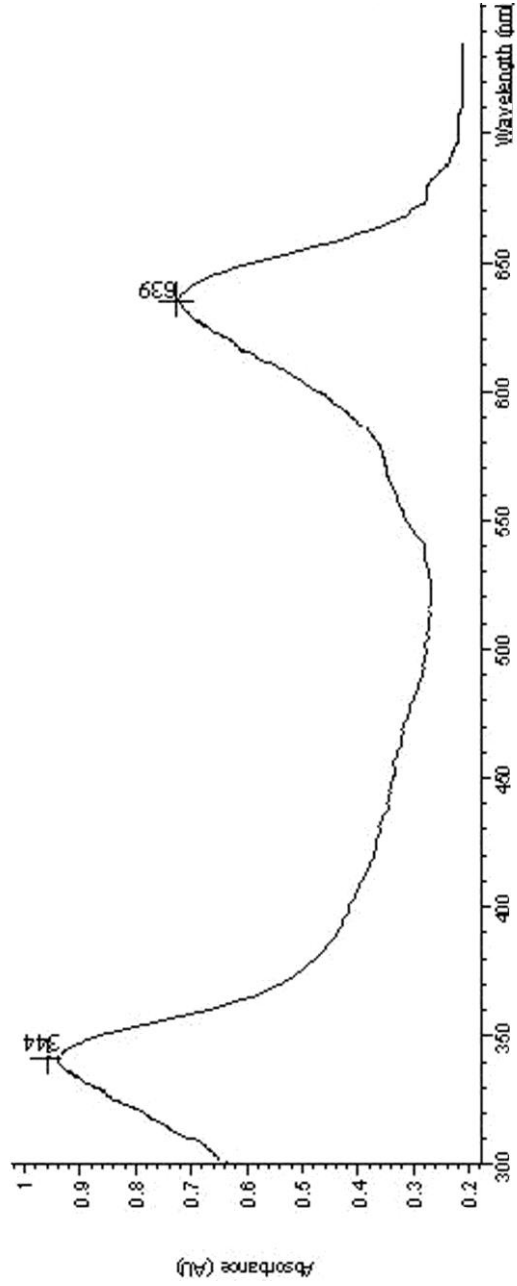
Şekil 5. 40 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin (13) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



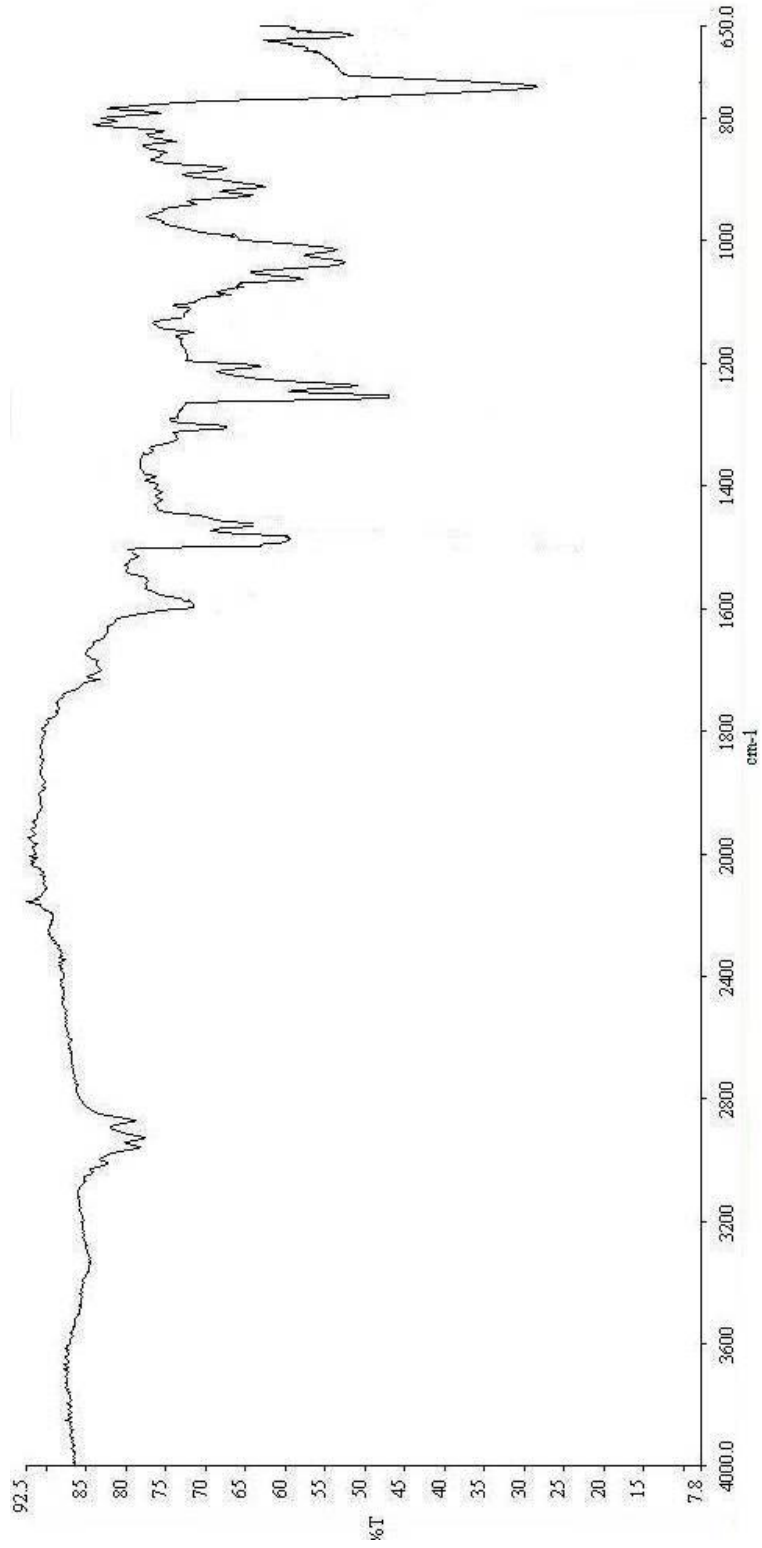
Şekil 5. 41 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazin (**13**) UV-vis spektrumu (CHCl_3 içinde)



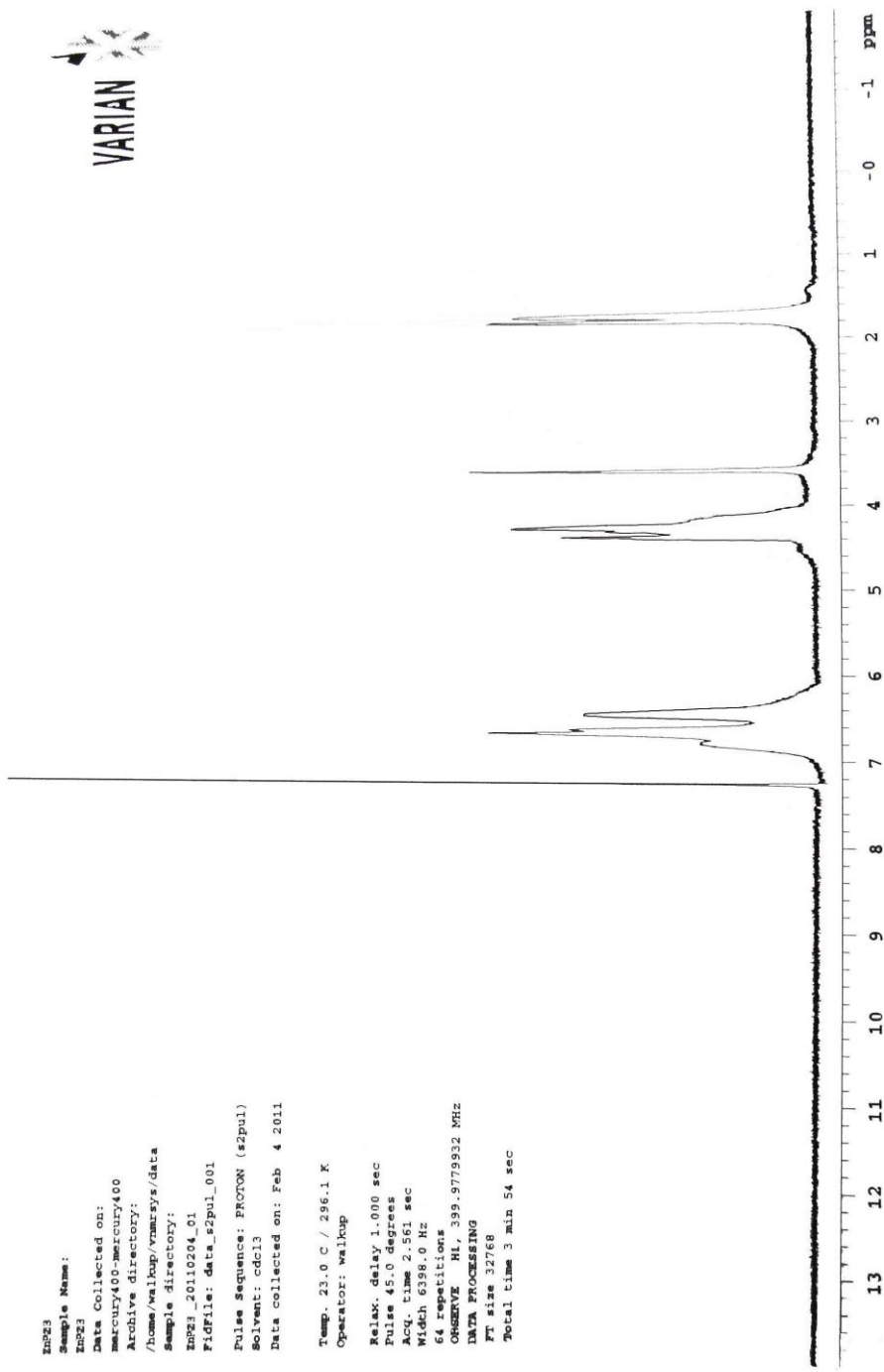
Şekil 5. 42 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato kobalt (II) (14) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



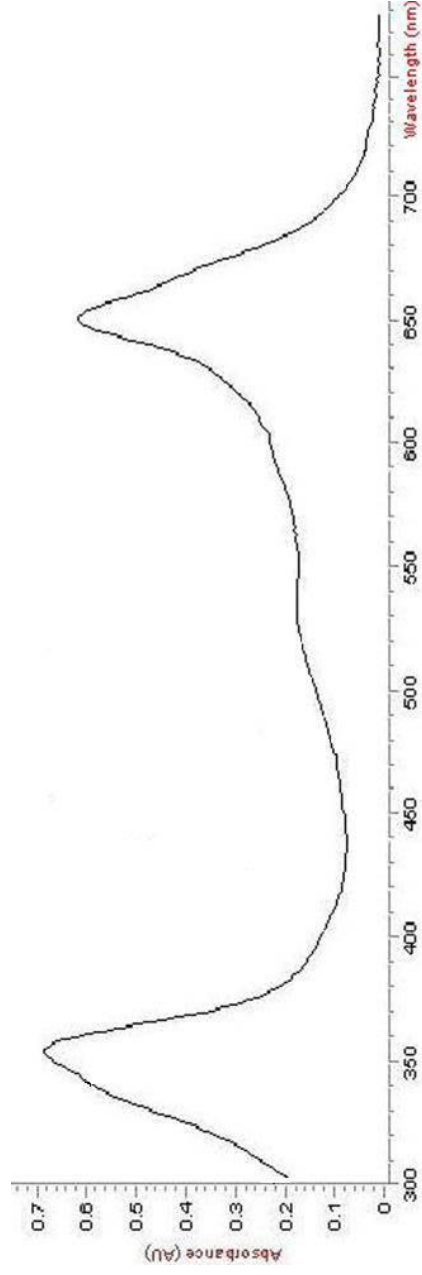
Şekil 5. 43 Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato kobalt (II) (**14**) UV-vis spektrumu (CHCl_3 içinde)



Şekil 5. 44 Oktakis(2-etil-1,4-benzodiyoksan)porfirazinato çinko (II) (15) FTIR spektrumu (ATR tekniği)



Şekil 5. 45 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioksan)porfirazinato çinko (II) (15) ¹ H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde)



Şekil 5. 46 Oktakis(2-etil-1,4-benzodioxan)porfirazinato çinko (II) (15) UV-visspektrumu (CHCl₃ içinde)

KAYNAKLAR

- [1] Luk'yanets, E.A., (1992). "Phthalocyanines and Their Analogues in New Fields Of Technology", Mol. Mat., 1: 209-216.
- [2] Nolte, R.J.M. ve Nostrum, C.F.V., (1996). "Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines", J. Chem. Commun., 21: 2385-2392.
- [3] Cook, A.H., ve Linstead, R.P., (1937). "A further note on the purification of Piperidine", J. Chem. Soc., 929.
- [4] Akkus, H. ve Gül, A., (2001). "Octakis(ferrocene) substituted Porphyrazines", Transition Metal Chemistry., 26: 689-694.
- [5] Bekaroğlu, Ö., (1976). "Koordinasyon Kimyası", İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [6] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 1, VCH, Weinheim.
- [7] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993a). "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 2, VCH, Weinheim.
- [8] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993b). "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 3, VCH, Weinheim.
- [9] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1996). "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 4, VCH, Weinheim.
- [10] Constable, E.C., (1990). "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Harwood, New York.
- [11] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907). "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 2709-2714.
- [12] Gündüz, T., (1994). "Koordinasyon Kimyası", Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [13] Montforts, F.-P., Gerlach, B. ve Höper, F., (1994). "Discovery and Synthesis of Less Common Natural Hydroporphyrins", Chem. Rev., 94: 327.
- [14] Scott, A.I., (1993). "How Nature Synthesizes Vitamin B₁₂ -A Survey of the Last Four Billion Years", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32: 1223-1243.

- [15] Eschenmoser, A., (1988). "Vitamin B₁₂: Experiments Concerning the Origin of Its Molecular Structure", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27(1): 5-39.
- [16] Sessler, J.L. ve Tomat, E., (2007). "Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins", *Acc Chem. Res.*, 40(5): 371-379.
- [17] Okura, I., (2001). "Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines", Taylor & Francis.
- [18] Ali, H. ve Van Lier, J.E., (1999). "Metal complexes as photo and radioisensitizers", *Chem. Rev.*, 9(99): 2379-2450.
- [19] Khelevina, O.G. ve Stuzhin, P.A., (1996). "Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147: 41-86.
- [20] Hirohashi, R., Ohno-Okumura, E. ve Sakamoto, K., (2004). "Phthalocyanines as functional dyes", ICP, Tokyo.
- [21] Okura, I., (2000). "Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines", Kodansya, Tokyo.
- [22] Jory, J., (1990). "Photosensitized processes in vivo: Proposed phototherapeutic applications", *Photochem. Photobiol.*, 52: 439-443.
- [23] Moan, J., (1990). "Properties for optimal PDT sensitizers", *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 5: 521-524.
- [24] Chambrier, I., Cook, M.J., Cracknell, S.J., Mayes, D.A. ve Russel, D.A., (1995). "Octa-alkyl-zinc phthalocyanines: potential photosensitizers for use in the photodynamic therapy of cancer", *Photochem. Photobiol.*, 62: 542-545.
- [25] Adar, F., (1978). "The porphyrins", Dolphin, D., Ed., 3: 1667-209.
- [26] Gouterman, M., (1978). "The Porphyrins", Dolphin, D., Ed., 3: 1-165.
- [27] McKeown, N.B., (1998). "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.
- [28] Lever, A.B.P., (2003). "Comprehensive Coordination Chemistry II From Biology to Biotechnology - Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure", vol.1, 510-513, Elsevier-Pergamon, Kanada.
- [29] Mbatha, B.G., (2006). Doktora Tezi, University of Johannesburg, Güney Afrika.
- [30] Crossley, M.J., Santic, P.J., Walton, R. ve Reimers, J.R., (2003). "Synthesis and physical properties of biquinoxalinylyl bridged bis porphyrins: models for aspects of Photosynthetic Reaction Centres", *Org. Biomol. Chem.*, 1: 2777-2787.
- [31] Mack, J., Stillman, M.J., Kobayashi, N., (2007). "Application of MCD spectroscopy to porphyrinoids", *Coordination Chem. Reviews*, 251: 429-453.
- [32] Infante, I. ve Lelj, F., (2003). "Role of methyl substitution on the spectroscopic properties of porphyrazines. A TDDFT study using pure and hybrid functionals on porphyrazine and its octamethyl derivative", *Chemical Physics Letters*, 367: 308-318.

- [33] Stuzhin, P.A., (1999). "Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphalites", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3: 500-513.
- [34] Kopranenkov, V.N., Goncharova, L.S., Marinina, L.E., ve Luk'yanets, E.A., (1982). "The most important publications of A.A. Akhrem on the Chemistry of Heterocyclic Compounds", *Chem. Heterocycl. Comp. (Eng. Transl.)*, 18(12): 1269-1271.
- [35] Berezin, B. D., Khelevina, O. G., ve Stuzhin, P. A., (1985). "Kinetics of the Formation of Metal Complexes of Tetraazaporphin in Pyridine", *Zh. Fiz. Khim.*, 59:2181-2187.
- [36] Stuzhin, P. A, Khelevina, O. G., Metel'kova, S. S. ve Berezin, B. D., (1986). "Kinetics of the Reaction of Tetraazaporphin with Manganese (2+), Copper (2+), Zinc and Cadmium Acetates in Ethanol", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol.*, 29(5):19-23.
- [37] Malkova, O. V., Andrianov, V. G., Berezin, B. D. Ve Trofimenko, G. M., (1993). "Complexing Properties of Porphyrins in Acetonitrile", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol.*, 36(4):116-120.
- [38] Boucher, L. J., (1979). "Metal complexes of phthalocyanines in coordination chemistry of macrocyclic compounds", Ed, Melson, G. A., Plenum Press, New York, chapter 7: 466-470.
- [39] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). "Phthalocyanines Properties and Applications", vol 1, VCH, Weinheim.
- [40] Haoyun, A.N., (1994). "Bis and oligo (benzocrownether)", *Chem. Rev.*, 94: 939-991.
- [41] Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999). "Cobalt(II) Porphyrazine Catalysed Reduction of Nitrite", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470: 126-135.
- [42] Montalban, A.G., Meunier, H.G., Ostler, R.B., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., ve Rumbles, G., (1999). "Photoperoxidation of a Diamino Zinc Porphyrazine to the seco-Zinc Porphyrazine: Suicide or Murder", *J. Phys. Chem. A*, 103: 4352-4358.
- [43] 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," *Inorganic Chemistry*, 41(8): 2182-2187.
- [44] Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003). "Acetylenic Quinoxalino-porphyrazines as Photosensitisers for Phtodynamic Therapy", *Chem. Eur. J.*, 9(5): 1233-1241.
- [45] Pratviel, G., Bernadou, J., Meunier, B., (1998). "DNA and RNA Cleavage by Metal Complexes", *Advances in Inorganic Chemistry*, 45:251-312.
- [46] Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., (2003). *The Porphyrin Handbook*, Academic, New York.
- [47] Hoffman, B.M., Anderson, M.E. ve Barrett, A.G.M., (1999). "Super-Charged

- Porphyrazines: Synthesis and Physical Properties of Octacationic Tetraazaporphyrins”, *Inorg. Chem.*, 38: 6143-6151.
- [48] Anderson, M.E., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2000). “Binding of Octaporphyrins to DNA”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 50: 257-260.
- [49] Nalwa, H.S., Engel, M.K., Hanack, M. ve Pawlowski, G., (1997). “Third-order nonlinear optical properties of trans-dihydroxy-1,6,11,16-tetra(tert-butyl)porphyrine germanium thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, 71: 2070.
- [50] Rojo, G., de la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux I., Torres, T., Zyss, J. ve Lopez-Agullo, F., (1999). “Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines for Second-Order Nonlinear Optics”, *Chemical Physics*, 245: 27-34.
- [51] Tsai, C.Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998). “Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives”, *Chemical Physics*, 240: 191-196.
- [52] Nalwa, H.S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M.K., (1999). “Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrine, 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.
- [53] Philip, R., Ravikanth, M. ve Kumar, G.R., (1999). “Studies of third order optical nonlinearity in iron(III) phthalocyanine μ -oxo dimers using picosecond four-wave mixing”, *Opt. Commun.*, 165: 91.
- [54] Manas, E.S., Spano, F.C. ve Chen, L.X., (1997). “Nonlinear optical response of cofacial phthalocyanine dimers and trimers”, *J. Chem. Phys.*, 107:707.
- [55] Elfituri Elakkari, Barbara Floris, Pierluca Galloni, Pietro Tagliatesta (2005). “The Formation of 1-Aryl-Substituted Naphthalenes by an Unusual Cyclization of Arylethynes Catalyzed by Ruthenium and Rhodium Porphyrins” *European Journal of Organic Chemistry*, 2005: 5, 889–894.
- [56] Kenneth, S., Rakow, N., Kosal, E.M., Chou, J.H., (2000). “The Materials Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4: 407-413.
- [57] Goldberg, I., Krupitsky, H., Stein, Z., Hsiou, Y., Strouse, C.E., (1995). *Supramol. Chem.*, 4, 203.
- [58] Koca, A., Gonca, E., Gül A., (2008). “Voltammetric and Spectroelectrochemical Characterization of Porphyrins: Electrochemical Metal Sensor”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612:231-240.
- [59] Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996). “Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation”, *Coord. Chemistry Reviews*, 147: 41-86.
- [60] Kadish K. M., Smith, K. M., Guillard, R., (2000). *The porphyrin hand book*, Academic Press; 8: 114.
- [61] Berezin, B.D., Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1986). “Acid-base interaction of tetraazaporphin in organic solvents”, *Chemistry of Heterocyclic*

Comp., 22(12): 1358-1362.

- [62] Keskin B., (2003). “Yeni tert-Butilbenzil Bromür Gruplar İçeren Polifonksiyonel Porfirazinlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Komplekslerinin Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [63] Tuncer, S., Koca, A., Gül, A. ve Avcıata, U., (2009). “1,4-Dithiaheterocycle-fused porphyrazines: Synthesis, characterization, voltammetric and spectroelectrochemical properties”, Dyes and Pigments, 81: 144-151.
- [64] Lee, S., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2001). “Synthesis of Near-IR Absorbing/Emitting Porphyrazine Derivatives with Tunable Solubility”, J. Org. Chem., 66: 461-465.
- [65] Forsyth, T.P., Williams, D.B.G., Montalban, A.G., Stern, C.L., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (1998). “A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrazine Derivatives”, J. Org. Chem., 63:331-336.
- [66] Nazlı, A., (2007). “Porfirazin esaslı supramoleküler yapılar”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] Zimcik, P., Novakova, V., Miletin, M. ve K. Kopecky, (2008). “Azaphthalocyanines Containing Pyrazine Rings with Focus on the Alkylheteroatom, Aryl and Heteroaryl Substitution and Properties Important in Photodynamic Therapy”, Macrocyclics 1(1): 21-29.
- [68] Montalban, A. G., Baum, S. M., Barrett A. G. M. ve Hoffman B. M., (2003). “Studies on *seco*-porphyrazines: a case study on serendipity”, Dalton Trans., 2093-2102.
- [69] Korzhenevskii, A.B., Markova, L.V., Efimova, S.V., Koifman O.I. ve Zelenov, A.A., (2005a). “Metal Complexes of a Hexameric Network Tetrapyrazinoporpyrazine: I. Synthesis and Identification”, Russian Journal of General Chemistry, 75(6): 988-985.
- [70] Korzhenevskii, A.B., Markova, L.V., Efimova, S.V., Koifman O.I. ve Zelenov, A.A., (2005b). “Metal Complexes of a Hexameric Network Tetrapyrazinoporpyrazine: II. Complexing Sorption Properties”, 75(6): 985-989.
- [71] Montalban, A.G., Michel S.L.J., Baum, S.M., Vesper B.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett A.G.M. ve Hoffman B.M., (2001). “Lanthanide porphyrazine sandwich complexes: synthetic, structural and spectroscopic investigations”, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3269-3273.
- [72] Girolami, G.S., Milam, S.N. ve Suslick, K.S., (1988). “Actinide bis(porphyrinate), pi-radical cations and dications, including the X-ray crystal structure of [(TPP)₂Th][SbCl₆]”, J. Am. Chem. Soc., 110: 2011-2012.
- [73] Gonca, E., (2008). “Octakis(9-anthracenylmethylthio) iron porphyrazine derivatives”, Journal of Chemical Research, August, 465–467.
- [74] Ristori, S., Salvati, A., Martini, G., Spalla, O., Pietrangeli, D., Rosa, A. ve Ricciardi, G., (2007). “Synthesis and Liposome Insertion of a New Poly(carboranylalkylthio)porphyrazine to Improve Potentiality in Multiple-

- Approach Cancer Therapy”, J. Am. Chem. Soc., 129: 2728-2729.
- [75] Nemykin, V.N., Maximov, A.Y. ve Kuposov, A.Y., (2007a). “Mercury-Free Preparation, Characterization, and Molecular Structure of Tricyanovinylferrocene Using an Unusual Reaction between Ferrocene and Tetracyanoethylene”, *Organometallics*, 26: 3138-3148.
- [76] Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Kato, T., Watanabe, M. ve Cook, M.J., (2008b). “Investigation of Zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(2,3-pyrido) Porphyrizine for Application as Photosensitizer in Photodynamic Therapy of Cancer”, *Met. Based Drugs*, 2008: 392090.
- [77] Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005). “Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrizine–Magnesium”, *Inorg. Chem. Comm.*, 8(3): 285-288.
- [78] Seotsanya-mokhosi, I., Kuznetsova, N. ve Nyokong, J.T., (2001). “Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrizines”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(3): 215–222.
- [79] Gül, A., Dinçer, H.A., Koçak M.B., (2004). “A Novel Route to 4-chloro–5-alkyl-phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It”, *Journal of Porphyrines and Phthalocyanines*, 8(10): 1204-1208.
- [80] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., (1988). “Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine”, *Inorganic Chemistry*, 27: 1287-1291.
- [81] Nalwa, H.S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M.K., (1999). “Third-order Nonlinear Optical Properties of Porphyrizine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating the Effect of π -conjugation Length on Third-order Optical Nonlinearity of Twodimensional Molecules”, *Chemical Physics.*, 245: 17-26.
- [82] Cook, A.H., ve Linstead, R.P., (1937). “A further note on the purification of Piperidine”, *J. Chem. Soc.*, 929.
- [83] Ödevci, Ö., (2005). Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [84] Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1957). “Die Kondenzierende Spontan-Entschwefelung von Salzen und Estern der Cyan-Dithioameisensäure”, *Chem.Ber.*, 90: 438-443.
- [85] Schramm, L.E.S. ve Hoffman, B.M., (1980). “Bis(alkylthio) Tetraazaporphyrins”, *Inorg. Chem.*, 19: 383-385.
- [86] Sirigu, A., (1992). “Discotic mesomorphism of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(alkyl-thio) 5,10,15,20 tetraaza porphyrin and its complexes with some divalent transition metal ions Synthesis and characterization”, *Liquid Crystals*, 12(6): 941-960.
- [87] Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996). “Synthesis and photochemical properties of octacinnamoylsubstituted tetraazaporphyrins”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 9:1801-1810.

- [88] Linstead, R.P. ve Whalley, M., (1952). "Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles - Part XXII", J. Chem Soc., 4839-4846.
- [89] Sakellariou, E.G., Montalban, A.G., Beall S.L., Henderson, D., Meunier, H.G., Phillips, D., Suhling, K., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2003), "Novel peripherally functionalized seco-porphyrazines: synthesis, characterization and spectroscopic evaluation", Tetrahedron 59(10): 9083-9090.
- [90] Efimova, S.V., Korzhenevskii, A.B. ve Koifman, O.I., (2008). "Metal Complexes of Tetra(6-tert-butyl-2,3-quinolino)porphyrazine: I. Synthesis", , Russian Journal of General Chemistry, 78(8): 1614–1621.
- [91] Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994). "Hexakis(alkylthio)- Substitued Unsymmetrical Phtahlosiyanines", Chem. Ber., 127: 2009-2012.
- [92] Kobayashi, N., Kondo, R. ve Osa, T., (1990). "New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines", J.Am.Chem.Soc., 112: 9640.
- [93] Fuchter, M.J., Beall, L.S., Baum, S.M., Montalban, A.G., Sakellariou, E.G., Mani, N.S., Miller, T., Vesper, B.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2005). "Synthesis of porphyrazine-octaamine, hexamine and diamine derivatives", Tetrahedron, 61(25): 6115-6130.
- [94] Giribabu, L., Chandrasekharam, M.S., Mohan, M., Rao, C., Kantam, S.M.L., Reddy, M.R., Reddy, P.Y. ve Toru, T., (2006). "Highly efficient one-pot synthesis of metalloporphyrazines under mild conditions", Synlett, 48(10): 1604-1606.
- [95] Chandrasekharam, M., Rao, C.S., Singh, S.P., Kantam, M.L., Reddy, M.R., Reddy, P.Y. ve Toru, T., (2007). "Microwave-assisted synthesis of metalloporphyrazines", Tetrahedron Letters, Vol. 48(14): 2627-2630.
- [96] Bahr, G. ve Schleitzer, G., (1967). "Die Kondenzierende Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Souere. Freie Cyan Dithioameisen-souere", Chem. Ber., 10: 8-26.
- [97] Davison, A. ve Holm, R.H., (1967). "Metal Complexes Derived From Cis-L,2-Dicyano-L,2-Ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-L,2-Dithiete", Inorg. Synthesis, 10: 8-26.
- [98] Simmons, H.E., Blomstrom, D.C. ve Vest, R.D., (1962). "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", J. Am. Chem. Soc., 84: 4756-4771.
- [99] Wang, C., Bryce, MR., Batsanov, AS., Howard, JAK., (1997). "Synthesis of pyrazinoporphyrazine derivatives functionalised with tetrathiafulvalene (TTF) units: X-ray crystal structures of two related ttf cyclophanes and two bis(1,3-dithiole-2-thione) intermediates", Chem. Eur. J., 10:1679-90.
- [100] Liao, MS., Scheiner, S., (2002). "Comparative study of metal-porphyrins, porphyrazines and -phthalocyanines", J. Comput. Chem., 23:1391-403.

- [101] Miwa, H., Ishii, K., Kobayashi, N., (2004). "Electronic structures of zinc and palladium tetraazaporphyrin derivatives controlled by fused benzo rings", *Chem. Eur. J.*, 10:44: 22-35.
- [102] Hou, R., Jin, L., Yin, B., (2009). "Synthesis and electron donating property of novel porphyrazines containing tetrathiacrown ether-linked tetrathiafulvalene moieties", *Inorg. Chem. Commun.*, 12:739-43.
- [103] Erdoğan, A., Koca, A., Avcıata, U., Gül, A., (2008). "Synthesis, characterization and electrochemistry of new soluble porphyrazine complexes bearing octakis 3-methylbutylthio substituents", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634(14):2649-54.
- [104] Yaraşır, MN., Koca, A., Kandaz, M., Salih, B., (2007). "Voltammetry and spectro-electrochemical behavior of a novel octapropylporphyrazinato lead(II) complex", *J. Phys. Chem.*, 111:16558-63.
- [105] Koca, A., Sağlam, Ö., Gül, A., (2003). "Electrochemical investigation on porphyrazines with peripheral", *Monats. Chem.*, 1:11-21.
- [106] Donzello, MP., Ou, Z., Dini, D., Meneghetti, M., Ercolani, C., Kadish, KM., (2004). "Tetra-2,3pyrazinoporphyrazines with externally appended pyridine rings, 2 Metal complexes of tetrakis-2,3-[5,6-di(2-pyridyl)pyrazino]porphyrazine: linear and nonlinear optical properties and electrochemical behavior", *Inorg. Chem.*, 43(26):8637-48.
- [107] Marcos, MT., Marcelo, F., Catalani, HL., Araki, K., Henrique, ET., (1998). "Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl) porphyrazine supermolecule containing four [Ru(bipy)2Cl] groups", *J. Photochem. Photobio. A Chem*, 118(1):11-17.
- [108] Kadish, K.M., Smith, K.M. ve Guilard, R., (2000). "The Porphyrin Handbook: Electron transfer", vol.8, Academic Press, USA.
- [109] Kandaz, M., Özkaya, A.R., Koca, A. ve Salih, B., (2007). "Water and alcohol-soluble octakis-metalloporphyrazines bearing sulfanyl polyetherol substituents: Synthesis, spectroscopy and electrochemistry", *Dyes and Pigments*, 74: 483-489.
- [110] Donzello, M.P., Dini, D., D'Arcangelo, G., Ercolani, C., Zhan, R., Ou, Z.,(2003). "Porphyrazines with annulated diazepine rings. 2. Alternative synthetic route to tetrakis-2,3-(5,7-diphenyl-1,4-diazepino)porphyrazines: new metal complexes, general physicochemical data, ultraviolet visible linear and optical limiting behavior, and electrochemical and spectroelectrochemical properties". *J. Am. Chem. Soc.*, 125:14190-204.
- [111] Tuncer, S., Koca, A., Gül, A., Avcıata, U., (2011). "Synthesis, characterization, electrochemistry and spectroelectrochemistry of novel soluble porphyrazines bearing unsaturated functional groups", *Dyes and Pigments*, 92:610-618.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Serap TUNCER
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.09.1978
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : seraptuncer79@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lisans	Kimya	Fatih Üniversitesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-	Erkul Kozmetik	Ar-Ge M. Yrd.
2009-2010	Tanalize Kozmetik	Ar-Ge Sorumlusu
2006-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi	TUBİTAK Proje Asistanı
2005-2006	Ukip Kozmetik	Kalite Kontrol Müdürü
2002-2004	Unilever –Y.T.Ü	Ar-Ge Analisti

YAYINLARI

Makale

1. Tuncer, S., Koca, A., Gül, A. ve Avcıata, U., (2009). “1,4-Dithiaheterocycle-fused porphyrazines: Synthesis, characterization, voltammetric and spectroelectrochemical properties”, Dyes and Pigments, 81: 144-151.
2. Tuncer, S., Koca, A., Gül, A. ve Avcıata, U., (2011). “Synthesis, characterization, electrochemistry and spectroelectrochemistry of novel soluble porphyrazines bearing unsaturated functional groups”, Dyes and Pigments, 92: (2012), 610-618.

Bildiri

1. Tuncer, S., Keskin, B., Erden, İ., Avcıata, U., Koca, A., Gül, A., (2009). “New no soluble porphyrazine synthesis including various functional groups, to investigate electrochemical properties”, 8th International Electrochemistry, Meeting, October 8-12, Antalya –TURKEY.

Proje

1. 106T392 No’ lu TÜBİTAK projesi kapsamında Yeni Tip Porfirazin Türevleri Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.