

168306

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-NAFTALENKARBOKSİ ESTERLERİNİ İÇEREN
PORFİRAZİNLERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Onur ATAĞ

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Naciye COŞKUN



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

Yrd. Doç. Dr. Naciye Coşkun



Prof. Dr. Naciye Coşkun

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Tetrapireol Makrosiklik Bileşikler	3
2.2 Porfirinler	4
2.3 Ftalosiyanin	7
2.3.1 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	9
2.3.3 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	10
2.4 Porfirazinler	11
2.4.1 Porfirazinlerin Tarihçesi	13
2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması	13
2.4.3 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	15
2.4.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri	19
2.4.5 Porfirazinlerin Elektrokimyası	21
2.4.6 Porfirazin Sentezlerindeki Gelişmeler.....	22
2.4.7 Periferik Konumlarda Metalli Porfirazinler.....	25
2.4.8 Porfirazin Analogları	28
2.4.8.1 Hemiporfirazinler	28
2.4.8.2 Üç-Çeyrek-Azaporfirinler	29
2.4.8.3 Genişletilmiş Azaporfirinler	30
2.4.8.4 Seco-porfirazinler	30
2.4.8.5 Korrolazinler.....	31
2.4.8.6 β , β -indirgenmiş porfirazinler (Hidroporfirazinler).....	32
2.4.8.7 Subporfirazinler (ikincil porfirazinler)	33
2.4.9 Porfirazin Topluluk ve Kümeleri.....	33
2.4.10 Periferik Konumlarda Tiyoetil Ester Grupları İçeren Porfirazinler.....	36
2.4.10.1 Ferrosen Süstitüe Porfirazinler	36
2.4.10.2 Taç Eter Süstitüe Porfirazinler	37
2.4.10.3 N-Donör Süstitüe Porfirazinler.....	38
2.4.10.4 Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler	40
2.4.11 Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	42

2.4.12	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	47
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1	Kimyasal Maddeler	48
3.2	Kimyasal Cihazlar	48
3.3	Solventlerin Kurutulması.....	49
3.4	Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	49
3.4.1	Sodyumsiyanoditiyoformiyat (P1) sentezi	49
3.4.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzunun (P2) sentezi.....	50
3.4.3	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3) sentezi	50
3.4.4	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyum (P4) sentezi.....	51
3.4.5	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } magnezyum(II) Sentezi (P5)	52
3.4.6	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } (P6) Sentezi	53
3.4.7	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }kobalt(II) Sentezi CoPz (P7)	54
3.4.8	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }nikel (II) Sentezi NiPz (P8).....	54
3.4.9	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 ¹ -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }çinko (II) Sentezi ZnPz (P9).....	55
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	56
	KAYNAKLAR.....	79
	ÖZGEÇMİŞ.....	84

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
CoPz	Kobalt porfirazin
CuPc	Bakır ftalosiyanin
CF ₃ COOH	Trifloroasetikasit
CV	Siklik voltametre
DCCI	Disikloheksilkarbodiimid
DCU	Disikloheksilüre
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleikasit
E.N.	Erime Noktası
ESR	Elektron spin rezonans
FePc	Demir ftalosiyanin
FT-IR	Fourier Transform Infrared
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Metal atomu
MPc	Metalli ftalosiyanin
MPz	Metalli porfirazin
MgPz	Magnezyum porfirazin
NiPz	Nikel porfirazin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NLO	Nonlineer optik
Pc	Ftalosiyanin
PDT	Fotodinamik terapi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
THF	Tetrahidrofuran
TPP	Tetrafenilporfirin
UV-vis	Ultraviyole-visible (morötesi-görünür)
ZnPz	Çinko porfirazin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın	3
Şekil 2.2	Porfirin sentez yöntemi	6
Şekil 2.3	Porfirin Analogları	6
Şekil 2.4	Ftalosiyanın sentez yöntemleri	9
Şekil 2.5	Süstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması	11
Şekil 2.6	Süstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi.....	11
Şekil 2.7	Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi.....	12
Şekil 2.8	Porfirazinlerde siklik yapının olası mekanizması	14
Şekil 2.9	Gouterman'ın dört-orbital modeli	16
Şekil 2.10	Ftalosiyaninlerde kullanılan uyarılmış absorpsiyon modelinden türetilen beş-enerji düzeyi sistemi	18
Şekil 2.11	Diklorometan içindeki $M[Pz(A_2B_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($A=(S-R)_2$, trans durumda, $B= 4,7$ -diisopropiloksibenzo)	18
Şekil 2.12	Protonlanmış metalloporfirazinler için HOMO ve LUMO enerji düzeyi diyagramı	19
Şekil 2.13	$(HSO_4)IrOPTAP$ molekülünün asit-baz etkileşimleri sırasında elektron absorpsiyon spektrumundaki değişimler.	20
Şekil 2.14	Porfirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı	21
Şekil 2.15	Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi	22
Şekil 2.16	Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması.....	23
Şekil 2.17	Alkenil(sulfanil) porfirazin ($M= Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$)	24
Şekil 2.18	Oktakis(benziltiyo) tetraazaporfirinin sterokimyasal yapısı	24
Şekil 2.19	Okta S-benzil porfirazinler ve periferik konumlarda metal bileşikler	25
Şekil 2.20	Tetrakis(difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksleri	26
Şekil 2.21	Taç eter süstitüe porfirazinlerin hazırlanması	26
Şekil 2.22	Polinükleer soliter-porfirazin-tiyolatlar	27
Şekil 2.23	Sülfür bağlı cis-gemini ve trans-gemini porfirazinlerin sentezi.....	28
Şekil 2.24	Hemiporfirazinlerin sentezi.....	29
Şekil 2.25	Üç-çeyrek-azaporfirinler	29
Şekil 2.26	Genişletilmiş azaporfirinler.....	30
Şekil 2.27	Seco-porfirazinlerin sentezi	30
Şekil 2.28	Diseco-porfirazinlerin sentezi	31
Şekil 2.29	Korrolazinlerin genel sentezi	31
Şekil 2.30	Porfirazinlerin hidrojenlenme reaksiyonu.....	32
Şekil 2.31	Kararlı yapıli hidroporfirazinlerin sentezi.....	32
Şekil 2.32	Subporfirazinler (ikincilporfirazinler).....	33
Şekil 2.33	Merdiven tip porfirazinler	33
Şekil 2.34	Metal bağlı porfirazin kümeleri	34
Şekil 2.35	Lutesyum sandviç komplekslerinin hazırlanması	35
Şekil 2.36	Zirkonyum sandviç kompleksleri.....	35
Şekil 2.37	Seryum sandviç kompleksler	35
Şekil 2.38	$CoPz$ 'nin $MeCN$ 'de alınan CV' si.	36
Şekil 2.39	Oktakis(ferrosen)-süstitüe porfirazin türevleri.....	37
Şekil 2.40	Oktakis(krown-eter)süstitüe porfirazin türevleri.....	38
Şekil 2.41	$MgPyPz$ molekülü.....	39
Şekil 2.42	Oktakasyonik porfirazin ($QMgPyPz$).....	39
Şekil 2.43	Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinatomagnezyum .	40
Şekil 2.44	a) $VO(acac)_2$ ve b) supramoleküle ait X-band EPR spektrumları.....	40
Şekil 2.45	{Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-	

	propil)fosfonyum]ilporfirazinatomagnezyum}-oktabromür	41
Şekil 2.46	{Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]ilporfirazinatomagnezyum}-oktaperklorat.....	42
Şekil 2.47	Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı).....	44
Şekil 2.48	Süstitüe tetra[6,7]kinoksalino (photosensitizer (ışığa duyarlı)).....	44
Şekil 2.49	Fotokromik proses.....	46
Şekil 2.50	Porfirazin yapılar ve Au yüzeye tek tabaka halinde yönlenmesi	46
Şekil 3.1	Sodyumsiyanoititiyoformiyat (P1).....	49
Şekil 3.2	Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (P2)	50
Şekil 3.3	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3).....	51
Şekil 3.4	Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum (P4).....	51
Şekil 3.5	2-Naftoik asit süstitüe porfirazin (P5).....	52
Şekil 3.6	Metalsiz porfirazin (P6)	53
Şekil 3.7	Metal porfirazin türevleri (P7), (P8) ve (P9).....	55
Şekil 4.1	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin IRspektrumu.....	61
Şekil 4.2	1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin ¹ H NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.3	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyumun IR spektrumu.....	63
Şekil 4.4	[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2-hidroksietiltiyo)-porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] magnezyumun UV-görünür bölge spektrumu.....	64
Şekil 4.5	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo]porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyumun IR spektrumu.....	65
Şekil 4.6	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyumun UV-Görünür Bölge spektrumu.....	66
Şekil 4.7	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }magnezyumun ¹ H NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.8	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazinin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ IR spektrumu.....	68
Şekil 4.9	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }UV-Görünür spektrumu.....	69
Şekil 4.10	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } ¹ H NMR spektrum.....	70
Şekil 4.11	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H ²¹ H ²³ porfirazinin N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ } ¹³ C NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.12	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }kobalt(II)nin IRspektrumu	72
Şekil 4.13	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }kobalt(II)`nin UV-Görünür Bölges pektrumu.....	73
Şekil 4.14	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }nikel(II)`nin IR spektrum.....	74
Şekil 4.15	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }nikel(II)`nin UV-Görünür Bölge spektrumu.....	75
Şekil 4.16	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }çinko(II)`nin IR spektrumu.....	76
Şekil 4.17	{2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴ }çinko(II)`nun UV-Görünür Bölge spektrumu.....	77
Şekil 4.18	Farklı konsantrasyonlardaki ZnPz (P9)'un emisyon spektrumları.....	78

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Değişik porfirazin ve benzerlerinin Uv. Vis. spektrumları.....	15
--	----



ÖNSÖZ

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

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

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

Her zaman ve her konuda bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabiha Manav Yalçın'a;

Laboratuvar çalışmalarına katkıda bulunan tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

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

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirrol türevleri olarak adlandırılırlar. Bu yapılar elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, tümörlerin fotodinamik terapisi pigment ve boya gibi pek çok alanda uygulama alanı vardır. Porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel yapı ve elektron delokalizasyonu nedeniyle, kimyacılar ve spektroskopistler için çalışma konusu olmuştur.

Bu çalışmanın amacı, periferal konumlarda sekiz adet naftalenkarboksi grubu taşıyan yeni bir porfirazin türevi hazırlanmasıdır. Periferal konumlarda sübstitüe gruplar bulunan porfirazinler ilginç optik, manyetik ve elektronik özellikler sergileme potansiyaline sahiptir.

1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-brometanol ile mutlak alkol (etanol) içerisinde 3 gün süren reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Magnezyum, *n*-propanol ve bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile magnezyum porfirazin (P4) sentez elde edildi. Porfirazin üzerindeki OH gruplarının karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonuna sokulmasıyla naftalenkarboksi sübstitüe porfirazinler elde edilmiştir. Naftalen sübstitüe magnezyum porfirazin, (P5) trifloroasetik asit ile muamele edilerek metalsiz porfirazine (P6) elde edilmiştir. Bu ürünün bir sonraki reaksiyonunda, çeşitli metal tuzları (kobalt(II) asetat, nikel(II) asetat ve çinko(II) asetat) ile reaksiyona sokulması ile (M=Co (P7), Ni (P8) ve Zn (P9)) metalli (MPz) porfirazinler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin UV, IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları incelenmiş ve karakterize edilmiştir..

Anahtar Kelimeler: porfirazin, tetraazaporfirin, 2-naftoik asit

ABSTRACT

Tetrapyrrolic macrocyclic ring systems are porphyrins, tetraazaporphyrins, phthalocyanines and porphyrazines. These compounds have been used electrophotography, optical data, photodynamic therapy of tumors, liquid crystals, pigments and dyes. Porphyrazines have been of considerable interest to spectroscopists and theoreticians for their high symmetrical, planar structure and electron delocalisation.

In the present work our aim has been prepared to different peripheral porphyrazines which include eight naphthalenecarboxy groups. Peripherally-functionalized porphyrazines have the potential to exhibit novel optical, magnetic and electronic properties.

1,2-bis(hydroxyethylthio)maleonitrile has been obtained from the reaction of disodium salt, 2-bromoethanol and ethanol at three days. MgPz (P4) has been synthesized through the cyclotetramerization reaction of magnesium and n-propanol with bis(2-hydroxyethylthio)maleonitrile. Naphthalenecarboxy substituted porphyrazines (P5) have been obtained from the esterification reaction of 2-naphthoic acid and OH groups on the porphyrazine molecule. The metal free porphyrazine (P6) derivative was obtained by its treatment with trifluoroacetic acid and further reaction of this product with cobalt(II) acetate, nickel(II) acetate and zinc(II) acetate led to the metal porphyrazine (MPz, M=Co (P7), Ni (P8) ve Zn (P9)). These new compounds have been investigated and characterized by UV, FT-IR, ^1H NMR, ve ^{13}C NMR analysis methods.

Keyword : porphyrazine, tetraazaporphyrin, 2-naphthoic acid

1. GİRİŞ

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

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

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

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

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

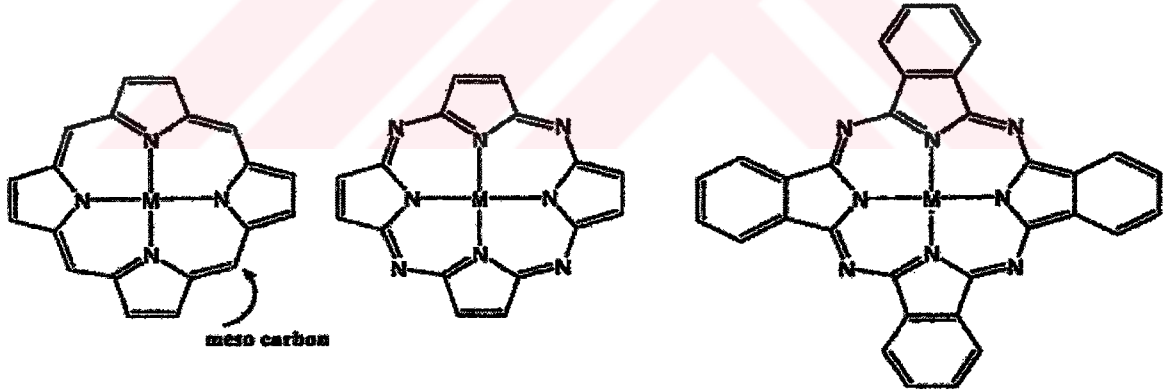


2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapiol Makrosiklik Bileşikler

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

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



Şekil 2.1 Substitüe olmamış Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanin

Yukarıda şekilde görülen tetrapiol türevlerinin ortak özelliği konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek dört pirol biriminin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanması sonucu meydana gelir. Koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapiol türevleri pratik ve teorik olarak yoğun bir şekilde üzerinde çalışılan bileşiklerdir (Lezoff ve Lever 1993). Porfirin

ligandının reaksiyon merkezi (N_4H_2), pirol halkasının dört azot atomu ve iki imino hidrojen atomunun katkısıyla oluşmuştur (Stuzhin ve Khelevina 1996). Metalloporfirin oluşumundaki kinetik özellikleri üzerinde, reaksiyon merkezinin yapısı ve porfirin molekülünün elektronik ve geometrik yapısının önemli etkileri vardır (Berezin 1981). Ligand ve metal arasındaki sterik uygunluğun derecesini belirlemede koordinasyon halkasının ortasındaki boşluğun boyutları önemli bir yer tutar.

Tetrapiol ligandlarının bir diğer önemli özelliğide metal iyonlarını kendine koordine edebilme yeteneğidir (Stuzhin ve Khelevina 1996). Porfirin ligandlarına metal iyonu sokulmasının reaksiyon mekanizması ve kinetiği üzerine yapılan bir çok çalışma ve elde edilen sonuçlar bir çok eserde anlatılmıştır (Hambricht, 1971; Chen ve Tulinsky, 1972; Scheider, 1975; Berezin, 1981). Tetrapiol türevi makrosiklik bileşikler, kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalizör olarak kullanılmaya yakın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu önemli özellikleri arasındadır. Porfirinler ve ftalosiyanimler, diğer tetrapiol türevi bileşikleri olan tetrabenzoporfirin ve porfirazinlere göre daha fazla çalışılmıştır.

2.2 Porfirinler

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

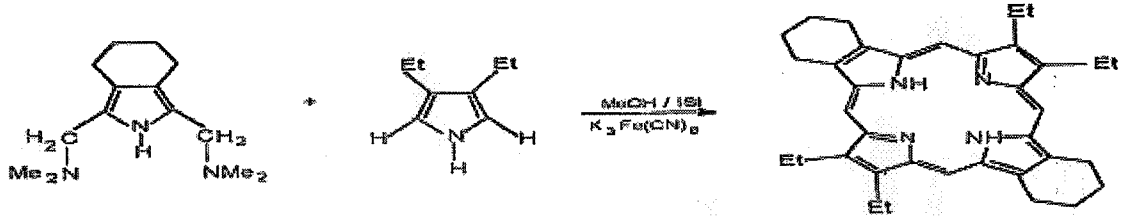
Porfirinlerin karakteristik bir özelliği, pirol halkalarının azot atomlarına metal iyonlarının bağlanarak kompleks oluşturmalarıdır. Metalloporfirinlerin canlı hayatındaki bir çok mekanizmada önemli görevleri bulunur. Hemoglobin molekülündeki demirli porfirin olan hem grubu, bitkilerde fotosentezden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

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

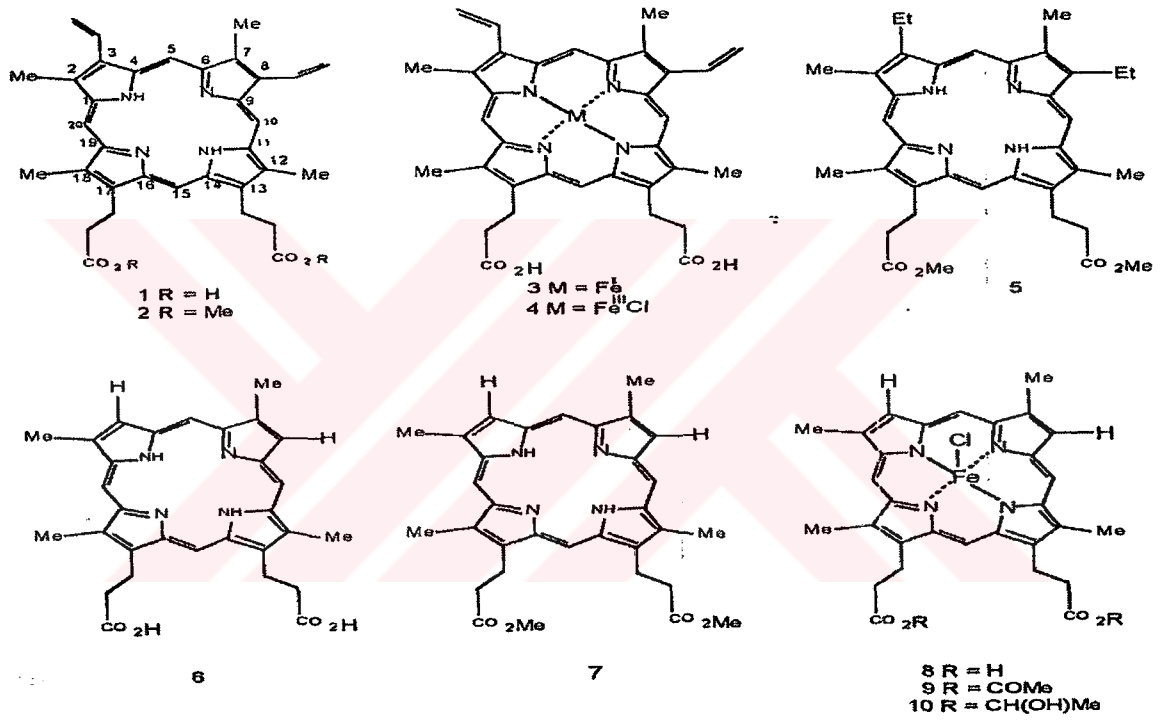
Fotosentetik hücrelerde güneşten gelen görünür ve UV bölgedeki ışınların absorplanabilmesi için çeşitli pigmentler bulunur. Klorofil yüksek bitki türlerinde en çok bulunan pigmenttir. Klorofilin a ve b olmak üzere iki tipi vardır. Klorofilden başka karotenoid ve fikobilin gibi pigmentler de bulunur.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

Sitokromlar demir porfirin sistemi içerir ve sadece aerobik hücrelerde bulunurlar. Hücredeki miktarı solunum aktivitesine bağlıdır. Örneğin, kalp kaslarında bol miktarda, karaciğer, böbrek ve beyinde daha az miktarda sitokrom vardır. Mitokondri iç zarında sitokrom a, b ve c olmak üzere üç çeşit sitokrom bulunur. Bunların bazıları tekrar alt gruplara ayrılırlar. Bütün sitokromların ortak özelliği merkezinde demir atomu içeren porfirin halkası içermeleridir. Porfirin halkasına bağlı süstitüentler farklılık gösterir. Sitokromlar, elektron taşımakla görevli olan proteinlerdir (Pamuk, 2000).

Porfirinlerin genel sentez yöntemleri, genellikle, aldehitlerin, pirollar ile asit katalizli kondensasyonlarını içerir. Bir dimetil esteri olan (2) numaralı ve doğal porfirin molekülü olarak seçilen protoporfirin (9) (Şekil 2.3) pek çok çalışmada kullanılmıştır. Heme (3) (Şekil 2.3), Fe ²⁺(1)'in kompleksidir ve hemoglobin, miyoglobin ve heme proteinlerin içinde yer alır. Porfirinler, hemden, monopirollerin tetramerizasyonundan yada dipirolmetan kullanımıyla da sentezlenir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Porfirin sentez yöntemi



Şekil 2.3 Porfirin Analogları

Hem (4)'in Fe^{3+} kökenli olup, porfirin analogu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Protoporfirin hem'in davranışlıdır. Ancak tek başına asidik ortamda metal ayırma işlemi gerçekleştiremez. Protoporfirini ayırmanın en iyi yolu demir sülfat içinde hidroklorik asit ile muamele etmektir (Berezin, 1978).

Tetrapirel türevi olan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla birlikte, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile dikkat çekmektedir

2.3 Ftalosiyenin

Ftalosiyeninler (Pc) uzun zamandır bilinen, renkli maddelerdir. İlk ftalosiyenin 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). 1927 yılında Diesbach ve Van der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürde, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir (Diesbach, 1927). Ftalosiyenin molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda belirlenmiştir (Linstead, 1934).

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

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

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

2.3.1 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

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

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolindeki hidrojen atomlarının metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirmesiyle metallo ftalosiyaninler sentezlenebilir. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri merkezde bulunan metal atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Dolayısıyla metalsiz ftalosiyaninlerin eldesindeki ürünün verimi, metal içeren ftalosiyaninlere göre oldukça düşüktür (Gürek, 1996).

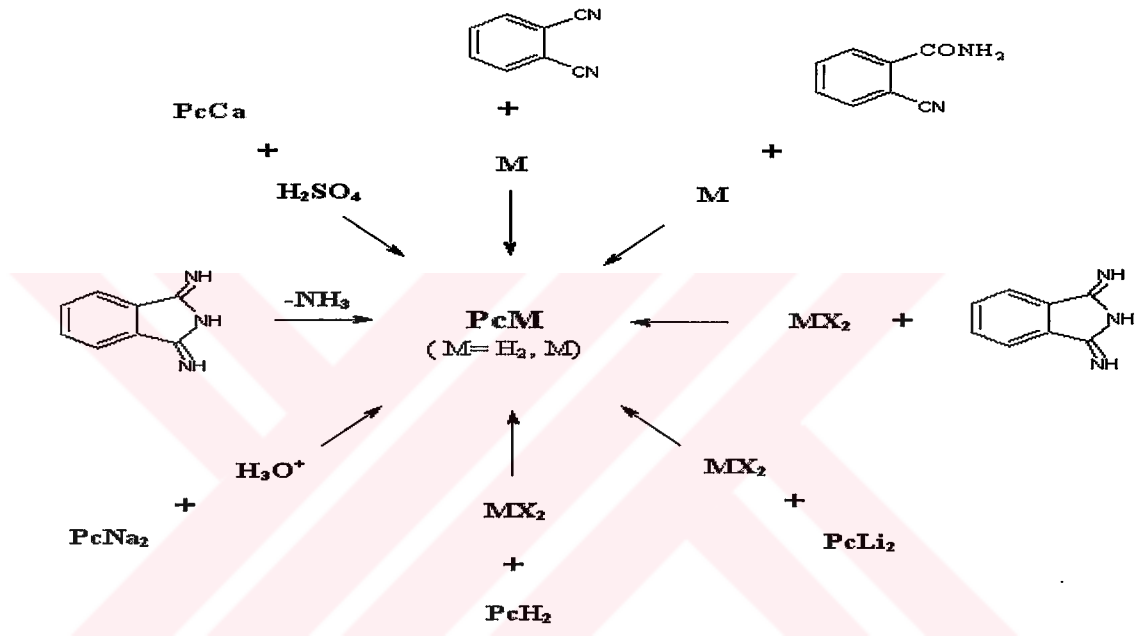
Metallo ftalosiyaninleri genel olarak iki gruba ayırabiliriz. Elektrokovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz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

Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 °A'dır. Metallerin oyuk çapı bu değerden önemli derecede büyük ve küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir.

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

2.3.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların aralarındaki reaksiyonlardan elde edilir. Bir başka yol ise elektrokovalent metallo ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin elde edilmesinde en uygun yöntemdir (Leznoff ve Lever, 1989). Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Ftalosiyaninlerinin sentez yöntemleri

Metal içeren ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri şöyle sıralanabilir;

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

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

2.3.3 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

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

Halen çalışılmakta olan ve ileride ftalosiyaninlerin kullanılabileceği alanlar şöyle sıralanabilir;

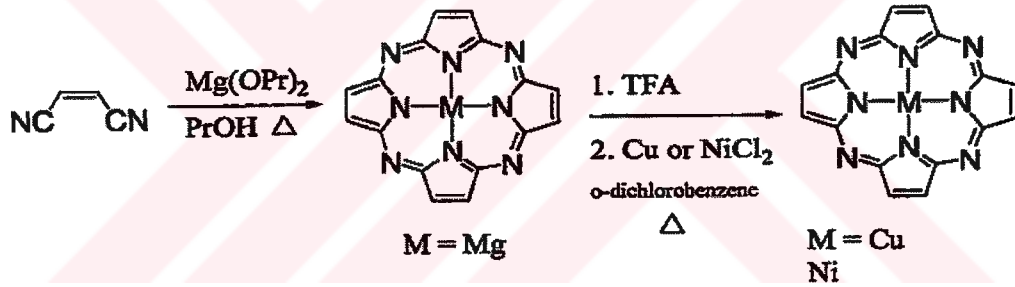
- 1) Yakıt pillerinde elektro katalizör olarak,
- 2) Kimyasal sensörlerde duyarlı element olarak,
- 3) Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında,
- 4) Sülfür elementlerinin kontrolü için katalizör olarak,
- 5) Kanseri tedavi ve diğer tıbbi uygulamalar için foto dinamik tedavi amaçlı,
- 6) Lazer aletlerinde,
- 7) Enerji jeneratörleri için fotovoltajik pil elementleri olarak,
- 8) Optik kompüterlerde okuma/yazma disklerinin uygulamalarında ve bilgi depolama sistemlerinde,
- 9) Elektrokromik display aletlerinde (Leznoff ve Lever, 1989; Lever ve Leznoff, 1993).

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

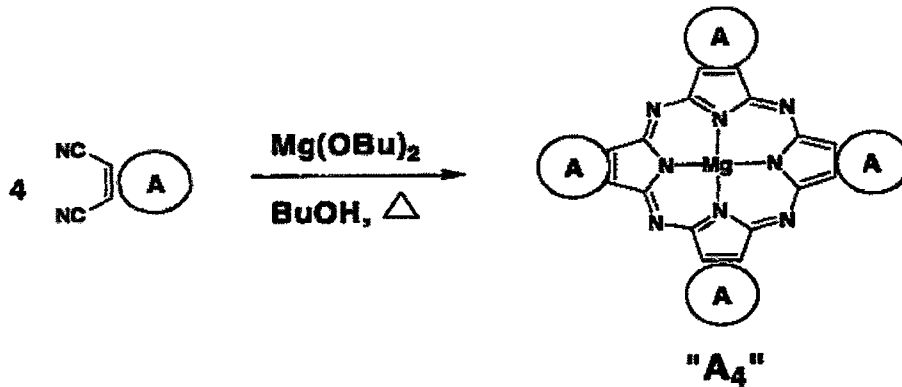
Son yıllarda elektiriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyanin çekirdeğine periferik substituentlerin eklenmesi, değişik kullanım alanları ve yeni malzeme üretimi için büyük kolaylık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

2.4 Porfirazinler

Porfirazinler, porfirin halkasındaki dört meso metin köprüsünün mezo aza köprüleriyle yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu farklılık aslında porfirazinlerin porfirinlerden ayrı fizikokimyasal özellikler göstermesine yol açar. Porfirazinler, maleonitril türevlerinin template siklizasyonu ile porfirinlerden tamamen farklı sentezlenir. Özellikle, makrosiklik yapıya periferik konumlarda S, N, O gibi heteroatom içeren porfirazinlerin sentezi ile zenginleştirilmiştir (Schramm ve Hoffman, 1980). Porfirinlerin periferik konumlarına heteroatom bağlanması zordur (Velasquez vd., 1990; Guo vd., 1996;). Porfirazinlerde dinitrilin siklizasyonu ile süstitüe olmamış porfirazinlerin (Şekil 2.5) ve süstitüe olmuş simetrik yapıların sentezi (Şekil 2.6) yapılabilir. Bu reaksiyonlarda template olarak kullanılan metal butoksit veya propoksit olarak Mg^{2+} dır.

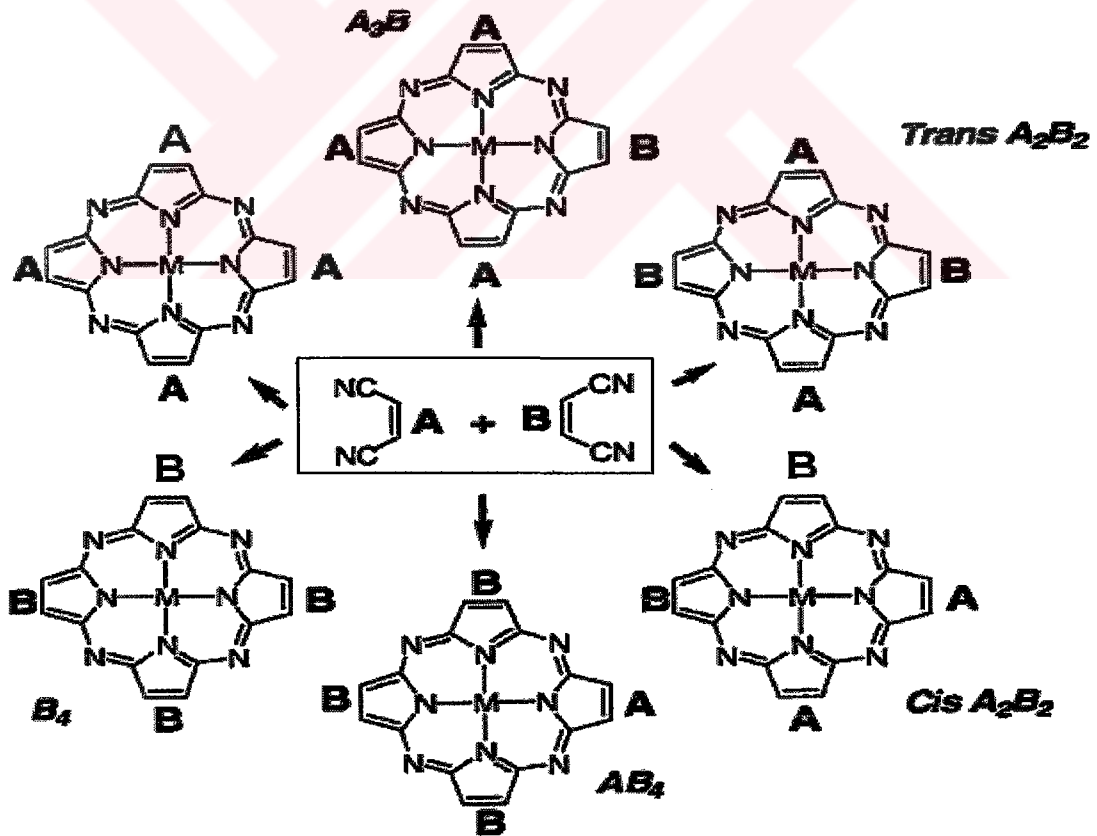


Şekil 2.5 Süstitüe olmamış porfirazinlerin hazırlanması



Şekil 2.6 Süstitüe olmuş simetrik porfirazinlerin sentezi

Sübtitüe olmuş iki farklı dinitrilin doğrudan siklizasyonu ile asimetrik yapıların sentezlenmesi ve saflaştırılması kolaylıkla yapılır. H_2Pz konjuge sistemde iç halka çevresinde 18π elektronu içerdiğinden (8 çifte bağ, içteki azot atomlarındaki $2p$ -elektronu) aromatik molekül gibi düşünülebilir. Porfirazin söylemlerinde iki farklı isimlendirme mümkündür. Örneğin, Bakır(II)okta-etil porfirazin; $Cu[Pz(Et)_8]$ olarak yazılabilir. Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M =metal, A ve B pirol periferel sübtitüentleri göstermektedir. AB_3 ve B_3A asimetrik porfirazinleri simgeler. A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir. Asimetrik porfirazin (Şekil 2.7) sentezlerinde; i) Dinitrillerden birinin baskın olmasıyla reaksiyon gerçekleşir, yani ana ürün A_4 veya A_3B olabilir. ii) Ürünlerin kromatografik ayrılmasına yardım için farklı polaritedeki dinitrillerin kullanılması gerekir. iii) Spesifik olarak trans- A_2B_2 porfirazinlerin sentezi için ve cis- türevlerinin veya A_3B ve B_4 porfirazinlerinin oluşumunu azaltmak için hacimli B gruplarının kullanımı gerekir (Michel vd., 2003; Sibert vd., 1996; Sakellariu vd., 2002).



Şekil 2.7 Asimetrik porfirazinlerin iki dinitrilden sentezi

2.4.1 Porfirazinlerin Tarihçesi

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

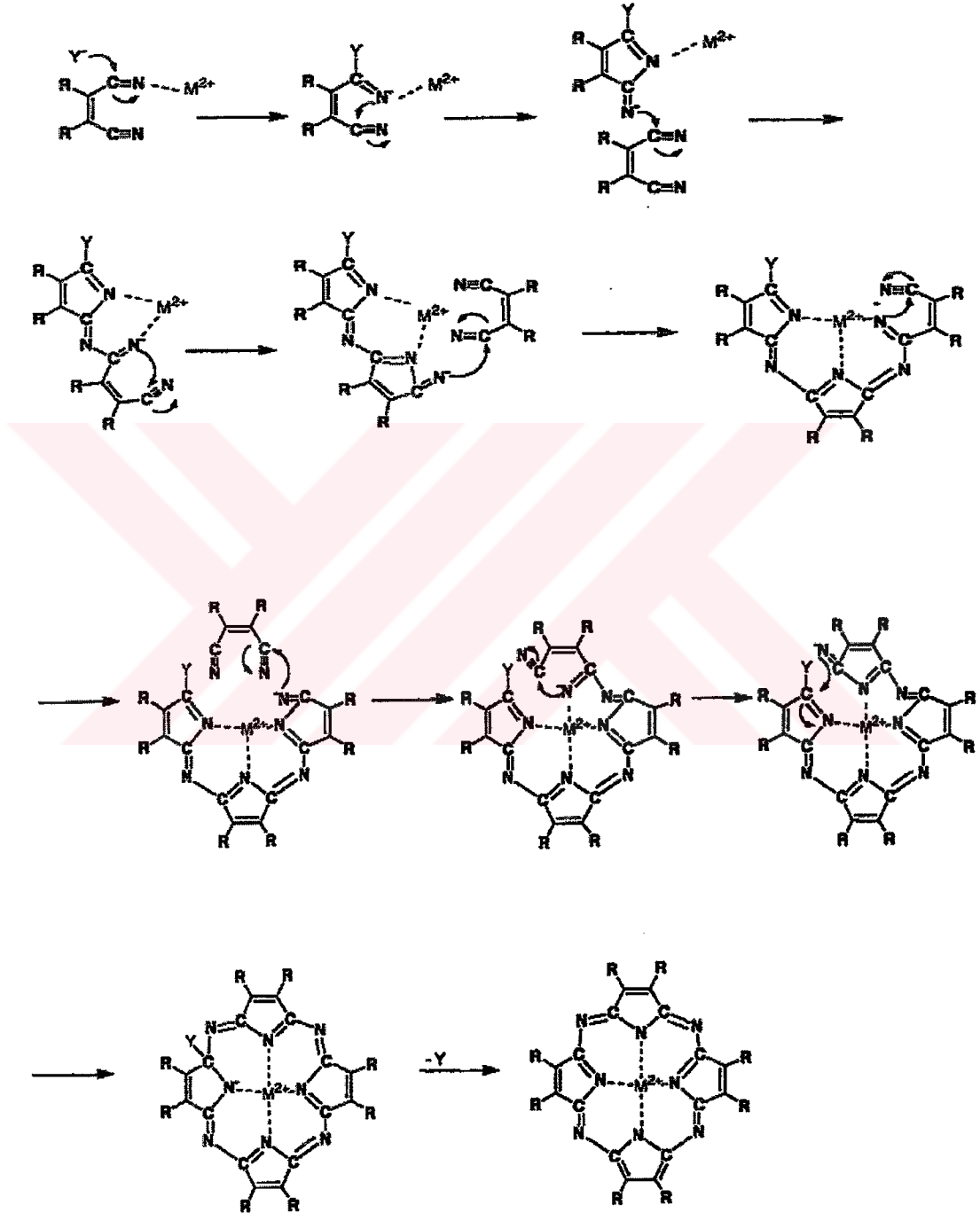
Fitzgerald ve arkadaşları dialkil dinitrili hazırlayarak 1991 yılında kolay bir sentez rapor etmişlerdir (Fitzgerald vd., 1991). Daha sonra, asimetrik porfirazinler sentezlemişlerdir.

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

2.4.2 Porfirazinlerin Mekanizması

Porfirazinlerin dinitrilden oluşum mekanizması üzerine çalışma olmadığı halde, ftalonitrillerden ftalosiyanınların hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir (Michel, 2000). Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi, bu mekanizmada nükleofilik "Y" grubunun nitril karbonuna nükleofilik saldırısıyla reaksiyon başlar. Bu nükleofil olarak rol oynaması ve diğer nitril karbonundaki molekül içi saldırı için nitril azotunu dengede tutarken, nitril karbondaki geometrinin lineerden trigonale değişmesine neden olur. "Y" genellikle alkoksittir, fakat aynı zamanda iki değerlikli metale koordinasyonu ile aktive olan

dinitril olduğu ileri sürülmektedir. Reaksiyon iki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla devam eder. Bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapıyı oluşturur ve Y grubu indirgenerek elimine olur .



Şekil 2.8 Porphrazinlerde siklik yapının olası mekanizması

2.4.3 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

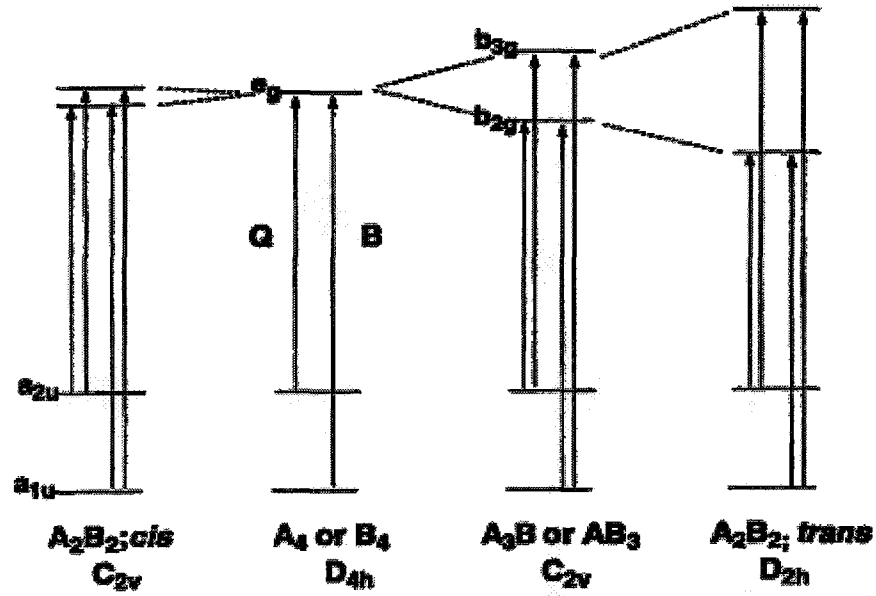
Çizelge 2.1’de karşılaştırmak amacıyla Linstead’in sübstitüe olmamış porfirazin ($M[Pz]$), oktaalkilporfirazin($M[Pz(Et)_8]$), oktatiyoalkilporfirazin $M[Pz(SMe)_8]$, ftalosiyanin ($M[Pc]$ ve tetrafenilporfirinin $M(TPP)$ spektroskopik verileri yer almaktadır. Parantez içindeki değerler molar absorptivite katsayılarıdır.

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

	$[MPz]$	$[MPz(Et)_8]$	$[MPz(SMe)_8]$	$M[Pc]$	$M(TPP)$
M	<i>max, nm</i> <i>$10^3 \epsilon$</i>	<i>max, nm</i> <i>$10^3 \epsilon$</i>	<i>max, nm</i> <i>$10^3 \epsilon$</i>	<i>max, nm</i> <i>$10^3 \epsilon$</i>	<i>max, nm</i> <i>$10^3 \epsilon$</i>
Mg	584 (50.3) 536 (41.7) 326 (47.9)		672 (75.2) 620 (26.5) 500 (12.9) 375 (68.9)	674 (49.4) 647 (43.9) 610 (44.5) 347 (47.3)	603 (10) 562 (22) 521 (2.5) 427 (600)
H₂	617 (47.5) 545 (46.0) 333 (47.0)	340 (79.4) 515 (sh) 558 (39.8) 600 (7.94) 627 (63.1)	709 (35.0) 637 (25.5) 515 (20.0) 367 (42.3)	698 (52.1) 665 (51.8) 638 (46.2) 602 (44.3) 350 (47.4)	647 (3.4) 592 (5.3) 548 (8.1) 515 (18.7) 419 (478)
Ni	577 (47.7) 530 (41.4) 345 (45.0)		660 (42.2) 482 (18.6) 347 (39.9)	671 (51.0) 643 (44.7) 351 (45.74)	529 (17.1) 490 (3.5) 416 (233)
Cu	578 (49.8) 531 (41.3) 334 (45.7)		667 (48.4) 610 (19.9) 497 (14.8) 363 (36.2)	678 (53.4) 648 (45.1) 611 (45.6) 350 (47.4)	580 (2.19) 540 (20.4) 505 (3.65) 417 (447)

Ftalosiyanin ve porfirinlerdeki gibi, porfirazinlerin elektronik spektrumu, Şekil 2.9’da görüldüğü gibi Gouterman’ın dört-orbital modelini kullanarak açıklanabilir (Michel, 2000).

Bu makrosiklik bileşiklerde, merkezde bulunan metal iyonunun sarılarak simetrik yapıların oluşmasıyla ($M[Pz(A_4)]$) (veya B_4) meydana gelen yapıda D_{4h} simetrisi söz konusudur. Bu yapılarda bir çift dejenere LUMO(e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri mevcuttur.



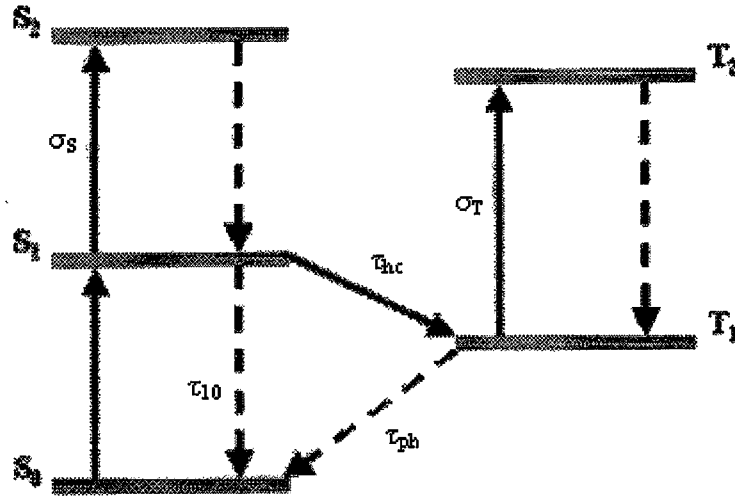
Şekil 2.9 Gouterman'ın dört-orbital modeli

Porfirinlerde, iki HOMO enerji seviyesi dejeneredir ve 400 nm civarında yoğun Soret veya B-bandına ve 550 nm civarında zayıf Q-bandına yol açar. Ftalosiyaninlerde ve porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif meso azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Bu kompleksler iki tür elektronik geçiş gösterir. Daha uzun dalga boylu olan ve $a_{2u} \rightarrow e_g$ 'ye uyan Q bandı veya daha kısa dalga boylu olan ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-band veya Soret bandıdır. Porfirazin ve ftalosiyaninlerde B-bandı 350 nm civarında, Q bandıda süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde 690 nm civarında, süstitüe olmamış porfirazinlerde ise 100 nm maviye kaymıştır. Porfirazinlerde Q bandının dalgaboyu alkil süstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla kayar. Çizelge 2.1'de bu kaymalar gösterilmektedir. Fakat $A=(S-R)_2$ olduğu zaman 580 nm'den 670 nm'ye kayar. Bu spektrum $M[Pc]$ 'ye benzer. Ek olarak heteroatomlu bileşiklerde heteroatomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı $n-\pi^*$ geçişleri de söz konusudur.

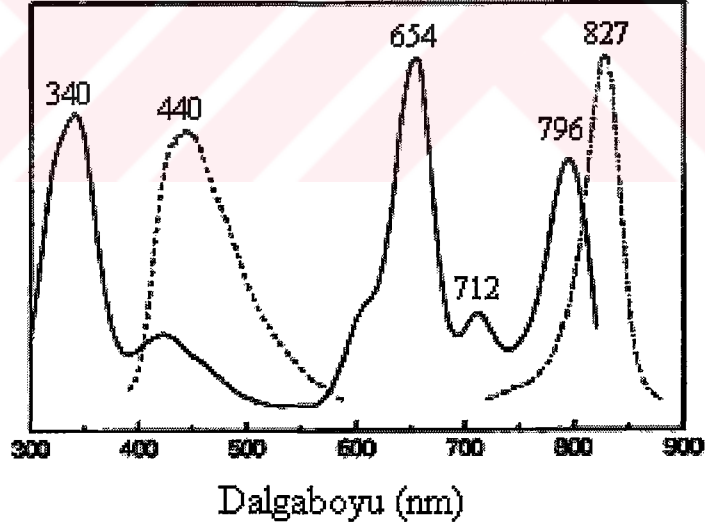
Makrosiklik simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olmak üzere ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmasıyla sonuçlanır. Soret bandının da ikiye yarılması beklenir. Yüksek enerjili $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{2u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalgaboyu farklılığı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

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal, bir singlet hal olarak adlandırılır ve bir manyetik alana konulduğunda elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma gözlenmez (Skoog, vd., 1998). Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet/triplet geçişinin, karşı gelen singlet/singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak, bir uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük bir olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucunda oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde, singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden birkaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bununla beraber, bazı moleküller, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet hale geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır. Porfirazinlerin floresans spektrumlarında birinci (S_1) ve ikinci (S_2) uyarılmış singlet durumlar söz konusudur. Ftalosiyenin için şekil 2.10'da görülen beş-enerji düzeyi diyagramında S_0 temel hal, S_1 birinci uyarılmış singlet hal, S_2 uyarılmış ikinci singlet halidir. S_2 'deki hal hızla S_1 'e döner. τ_{ph} , τ_{hc} , τ_{10} floresans ve fosforesans süreleridir. σ_s ve σ_T ise singlet ve triplet haller arasındaki geçişleri göstermektedir. n_1 , n_2 ve n_3 ; S_0 , S_1 ve T_1 'in popülasyonlarını gösterir.

$A=(S-R)_2$ rans durumunda ve $B= 4,7$ -diisopropiloksibenzo olmak üzere $H_2[Pz(A_nB_{4-n})]$ bileşiğinde birinci(S_1) ve ikinci(S_2) singlet uyarılmış haller olmak üzere iki emisyon piki gözlenmelidir. Bu bileşiklerin 350 nm'de uyarılmasıyla 440 nm'de S_2 emisyonu, 745 nm'de zayıf S_1 emisyonu elde edilir (Şekil 2.11). Bileşikte 6 tane sülfür olduğunda 350 nm'de uyarıldığında, 440 nm'de S_2 emisyonu ve 780 nm'de S_1 emisyonu olur. En güçlü emisyon dört sülfür içeren trans- $H_2[Pz(A_2B_2)]$ bileşiklerinde olduğu ve 340 nm'de uyarıldığı zaman, S_2 emisyonu 424 nm'de, S_1 emisyonu 823 nm'de gözlenmiştir. Böylece sülfür atomlarının sayısı ve emisyon şiddeti arasında bir ilişki vardır. S_1 uyarılmış durumunda sülfür $n-\pi^*$ ve temel hale geçişlerine ışınsız dönüşümü nedeniyle hızla yok olur. S_1 emisyonu çok az olarak gözlenir.



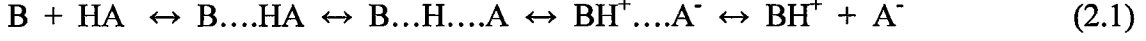
Şekil 2.10 Ftalosiyanimlerde kullanılan uyarılmış absorpsiyon modelinden türetilen beş-enerji düzeyi sistemi



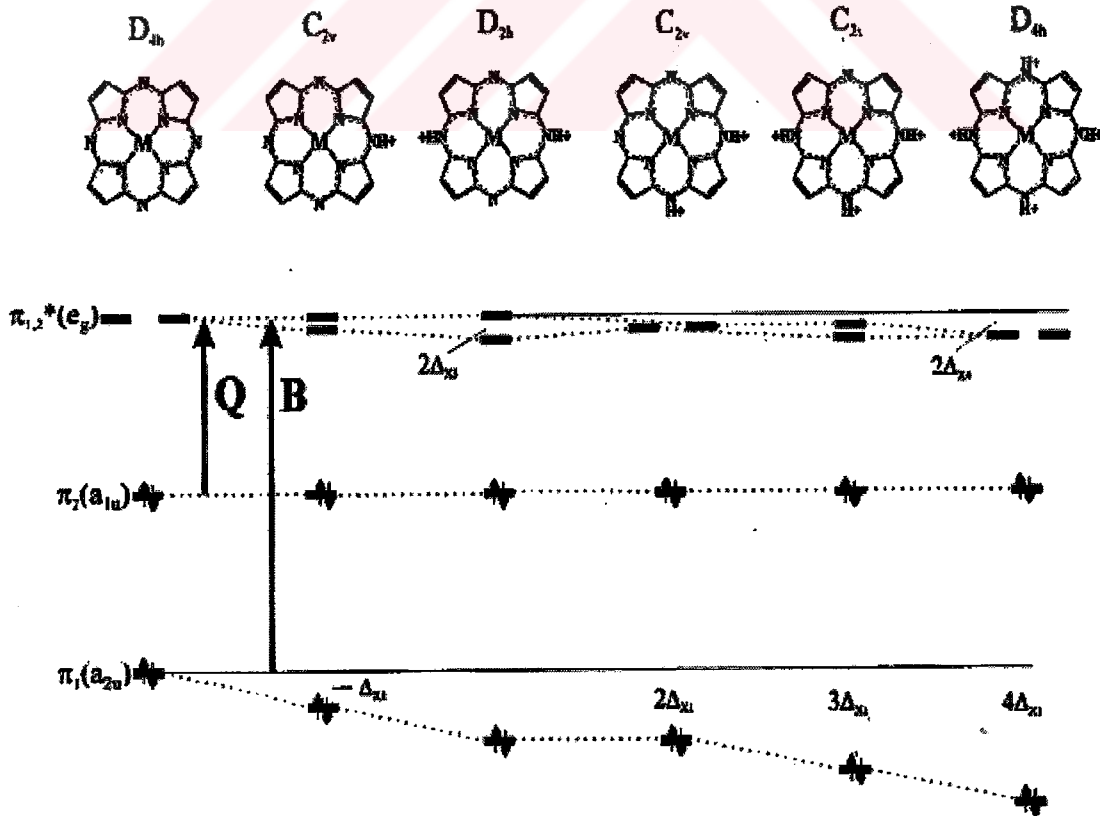
Şekil 2.11 Diklorometan içindeki $M[Pz(A_2B_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)₂, trans durumda, B= 4,7-diisopropiloksibenzo)

2.4.4 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

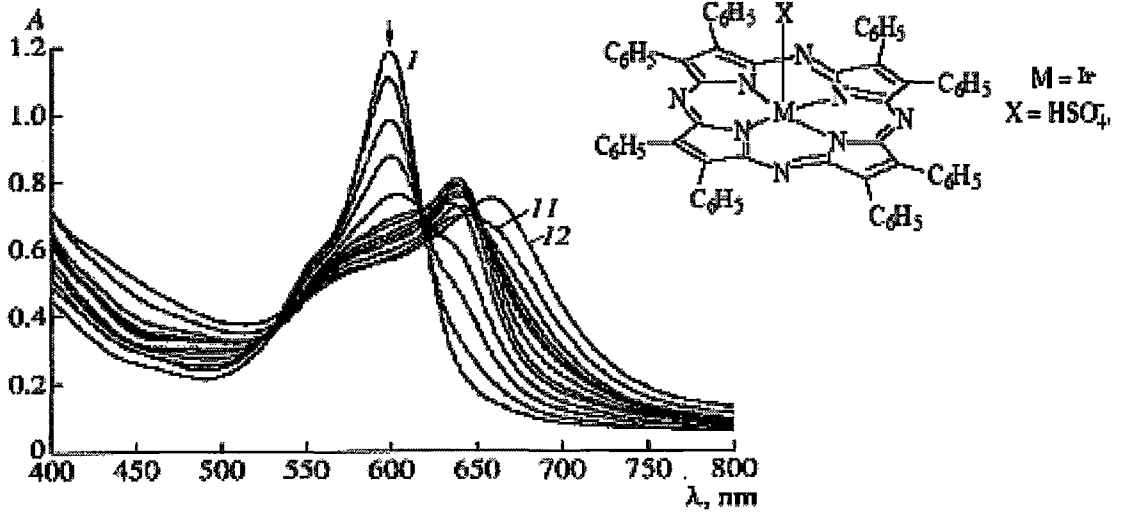
Tetraazaporfirin dört adet azot atomuna sahiptir ve zayıf konjuge bazlardır (Khelevina vd., 2003).



Burada B tetraazaporfirin, HA ise asittir. Asit halleri, asit molekülünden donör merkeze proton transferinin derecesi birbirinden farklıdır. Tetraazaporfirinlerde hem ekzosiklik (mezo) ve hem de endosiklik azot atomları asit-baz etkileşimlerini içerir. Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Metal porfirazinlere proton katılması, onların simetrilerini değiştirir ve dolayısıyla absorbans spektrumlarında değişiklikler gözlenir (Şekil 2.12). Ancak %100 sülfat asidinde metalsiz porfirazin oda sıcaklığında yeterince kararludur ve asit konsantrasyonunun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına neden olur. Bu da onun hidrolizlenme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Metalsiz porfirazinde sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlar.



Şekil 2.12 Protonlanmış metalloporfirazinler için HOMO ve LUMO enerji düzeyi diyagramı



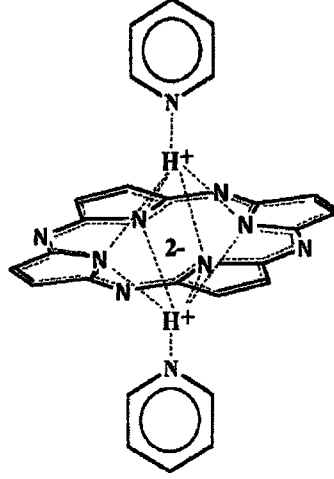
Şekil 2.13 (HSO₄)IrOPTAP molekülünün asit-baz etkileşimleri sırasında elektron absorpsiyon spektrumundaki değişimler.

Şekil 2.13'te görülen iridyum porfirazin bileşiğinin asit etkisiyle ((1) CH₂Cl₂ (2-10) CF₃COOH- CH₂Cl₂ ($c_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15; 0,5; 1,95; 6,49$ ve $12,98$ mol/l, (11) CF₃COOH-H₂SO₄ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2$ mol/l) ve (12) %100 H₂SO₄ absorpsiyon değerlerindeki değişimi görülmektedir. H₂SO₄ konsantrasyonundaki artış batokromik kaymaya yol açar. H₂SO₄-CF₃COOH ve CF₃COOH-CH₂Cl₂ karışımında iridyum kompleksi, CF₃COOH konsantrasyonunun artması sonucu Q bandında kaymaya neden olur. CF₃COOH konsantrasyonu $12,98$ mol/l olduğunda Q bandı 663 nm'ye kayar (Stuzhin vd., 2003).

Azaporfirinlerin (H₂AP) iki pirol NH grubu güçlü bazlar altında mono- ve di-anyonlar oluşturur (Stuzhin, 1999).



Yüksek asitliklerinden dolayı, porfirazinler ve ftalosiyeninler zayıf organik bazlarla proton transfer kompleksleri oluşturabilir. Piridinle böyle yapıların oluşumu ilk kez Walley tarafından öne sürülmüştür (Şekil 2.14) ve DMSO, DMF gibi farklı aminlerle de bu yapıları oluşturdukları gözlenmiştir (Walley, 1961).



Şekil 2.14 Porfirazin molekülü ile etkileşen piridin için olası yapı

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



2.4.5 Porfrazinlerin Elektrokimyası

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

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

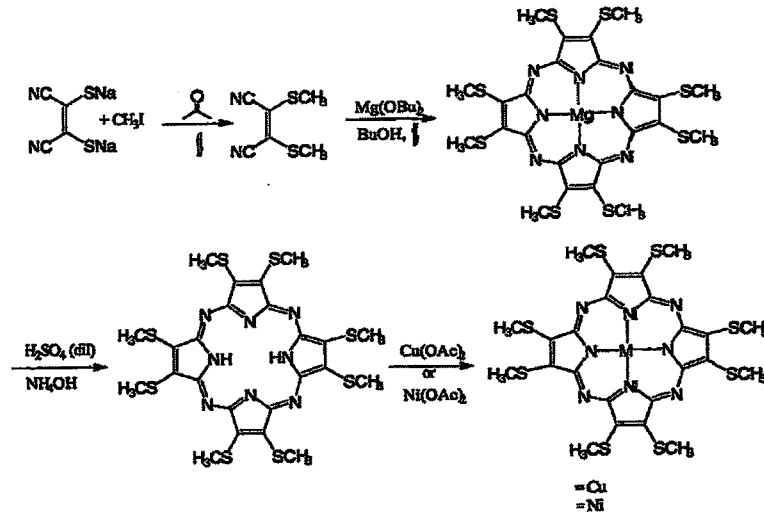
Porfirazin'nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırarak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz vb) ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilir.

Porfirazin'de yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H_2S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

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

2.4.6 Porfirazin Sentezlerindeki Gelişmeler

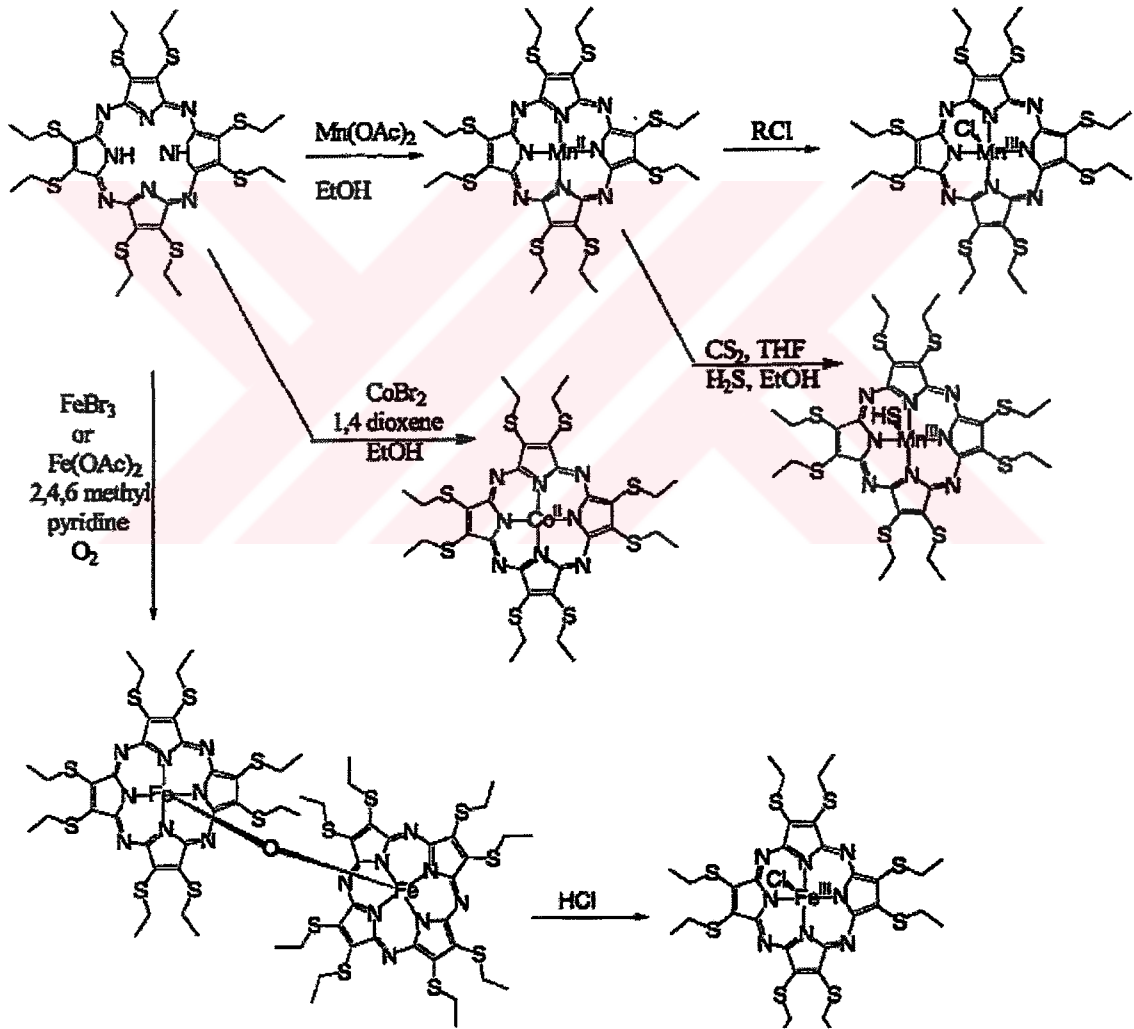
Periferal konumlarda sülfür içeren porfirazinlerden oktakis(S-R) porfirazin Schramm ve Hoffman tarafından 1980 yılında ilk kez sentezlenmiştir (Schramm, Hoffman, 1980). $Mg[Pz(S-Me)_8]$ bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle ile Şekil 2.15'de görüldüğü gibi sentezlenmiştir.



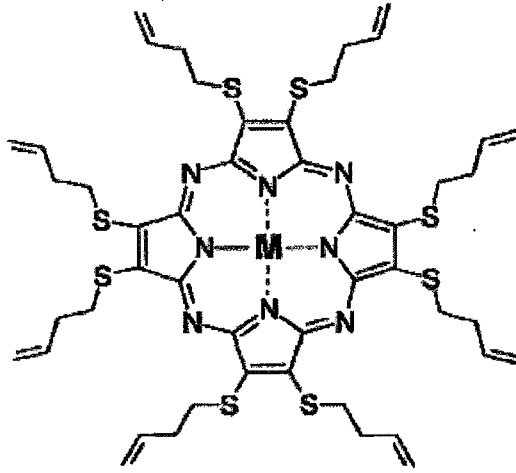
Şekil 2.15 Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi

S-etil porfirazinler de sentezlenmiş ve bunların $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, CoBr_2 , susuz $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ metali bileşikleri (Şekil 2.16) de hazırlanmıştır. S-etil porfirazinlerin Mn^{2+} komplekslerinin (Ricciardi vd., 2000) ve lantanit komplekslerinin (Ricciardi vd. , 1998) spektroskopik ve siklik voltametrik davranışları incelenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin Co^{2+} komplekslerinin de kristal yapıları incelenmiştir (Ricciardi ve Rosa, 1999).

Periferal konumlarda alkenil(sulfanil) içeren porfirazinin (Şekil 2.17) Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} komplekslerinin diskotik nematik mesofaz özellik gösterdiği saptanmıştır (Belviso vd., 2000).

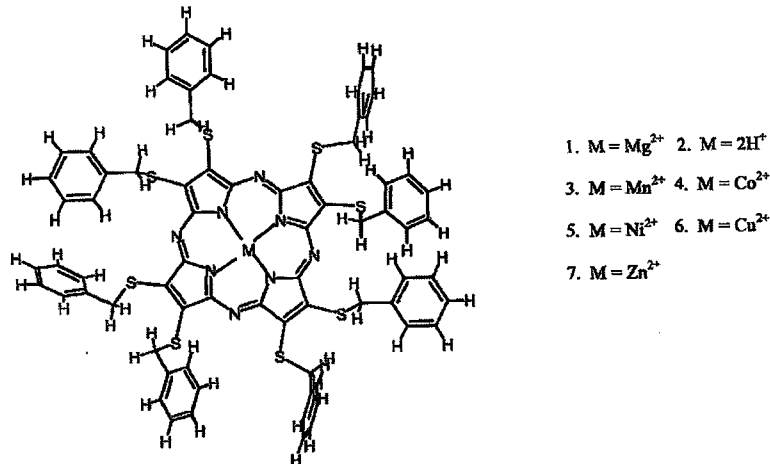


Şekil 2.16 Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması



Şekil 2.17 Alkenil(sulfanil) porfirazin ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$)

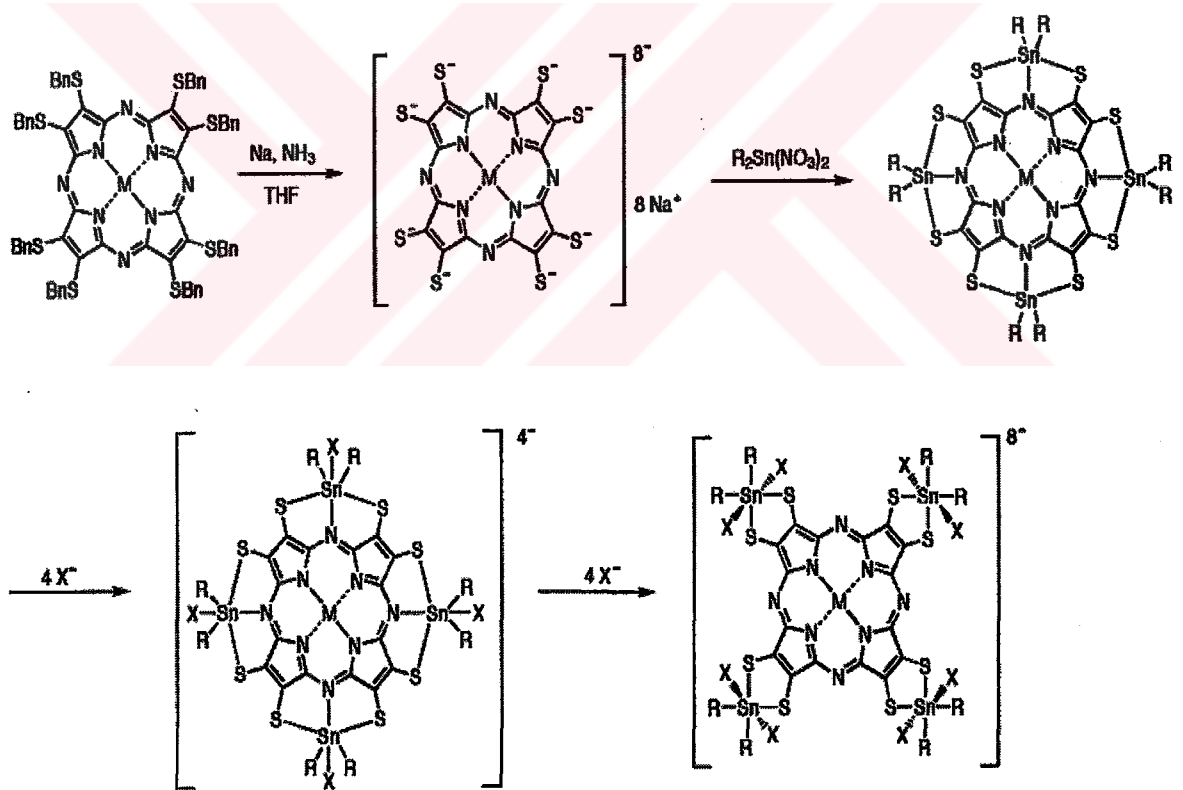
Oktakis(benziltiyo)tetraazaporfirinin Şekil 2.18'de görülen kompleksleri sentezlenmiştir (Prasad ve Kumar, 2004). Bu komplekslerin benzen, kloroform, diklormetan ve THF'de oldukça iyi çözündüğü, 1H NMR verilerinde 3.84-4.99 ppm aralığında iki tane CH_2 piki verdiği, ancak Zn^{+2} kompleksinin 2.84, 2.94, 3.60 ppm'de üç adet pik verdiği çalışmada tespit edilmiştir. UV.-görünür bölge spektrumlarında B bandları 370-316 nm arasında, Q bandları 627-671 arasında, metalsiz türevinde ise Q bandı 602 ve 667 nm de olmak üzere ikiye bölünmüştür. Siklik voltametrik incelemelerinde ise Mn^{2+} , Co^{2+} , ve Cu^{2+} kompleksleri reversibl oksidasyon dalgası vermiştir. Metalsiz türevinde ise iki irreversibl oksidasyon dalgaları elde edilmiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin ise hiçbir oksidasyon dalgaları vermediği gözlenmiştir.



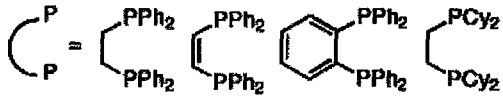
Şekil 2.18 Oktakis(benziltiyo) tetraazaporfirinin sterokimyasal yapısı

2.4.7 Periferal Konumlarda Metalli Porfirazinler

Pirol halkalarının β -karbon atomuna, bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti içeren heteroatom bağlanmasıyla oluşan porfirazinlerdir. Ek olarak, aynı zamanda bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti içeren mezo-azot atomları da metal iyonlarına koordine olabilir. Bu maddelerde hetero atomlardan ileri gelen Soret ve Q bandları arasında güçlü $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenir. Bu geçiş, periferik konumlarda metallerin kompleksleşmesiyle kaybolur. Ayrıca, mezo-azotlara da metaller koordine olabilir. Star porfirazinler için örnek verilen (Şekil 2.19) star-tetra-kalay porfirazin kompleksi ilk rapor edilen star porfirazinlerdir. Şekil 2.20'de star porfirazinlere örnek olarak tetrakis(difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksi de verilebilir. Bunlarda mezo-azota metal koordinasyonu da söz konusudur.

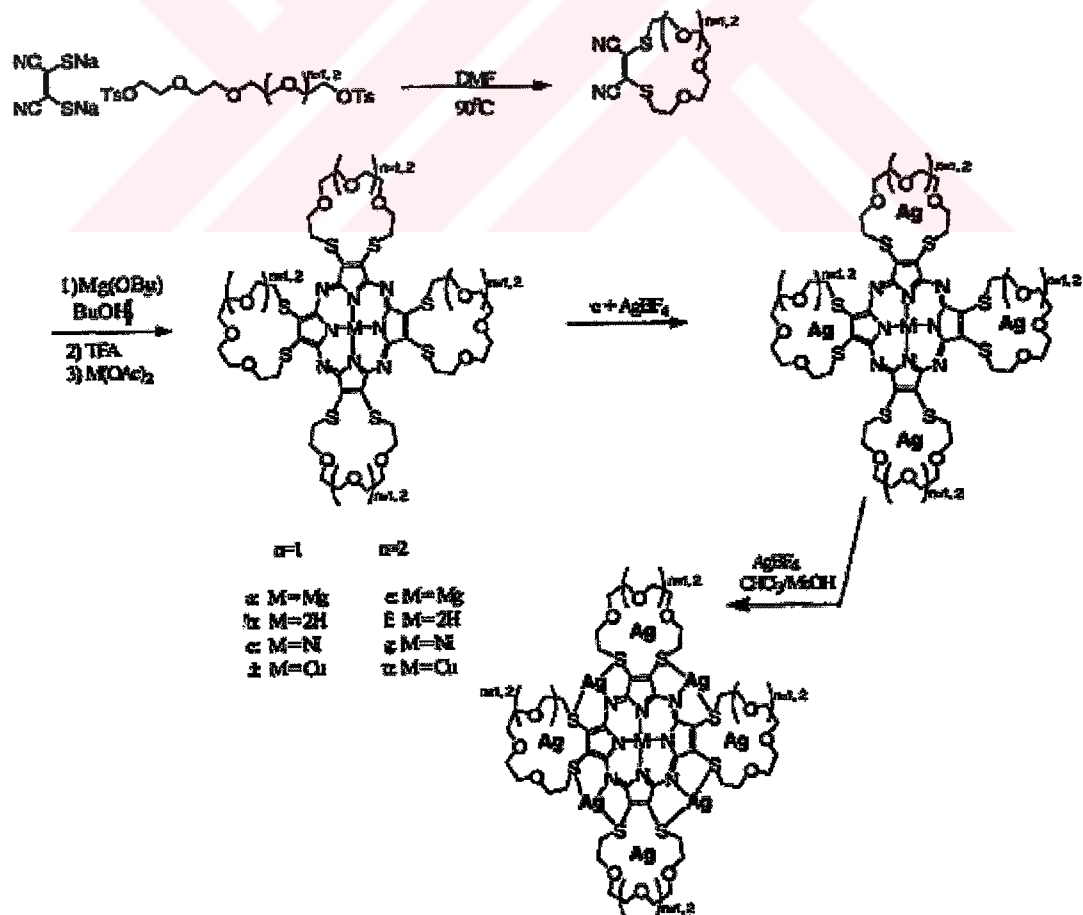


Şekil 2.19 Okta S-benzil porfirazinler ve periferik konumlarda metal bileşikler



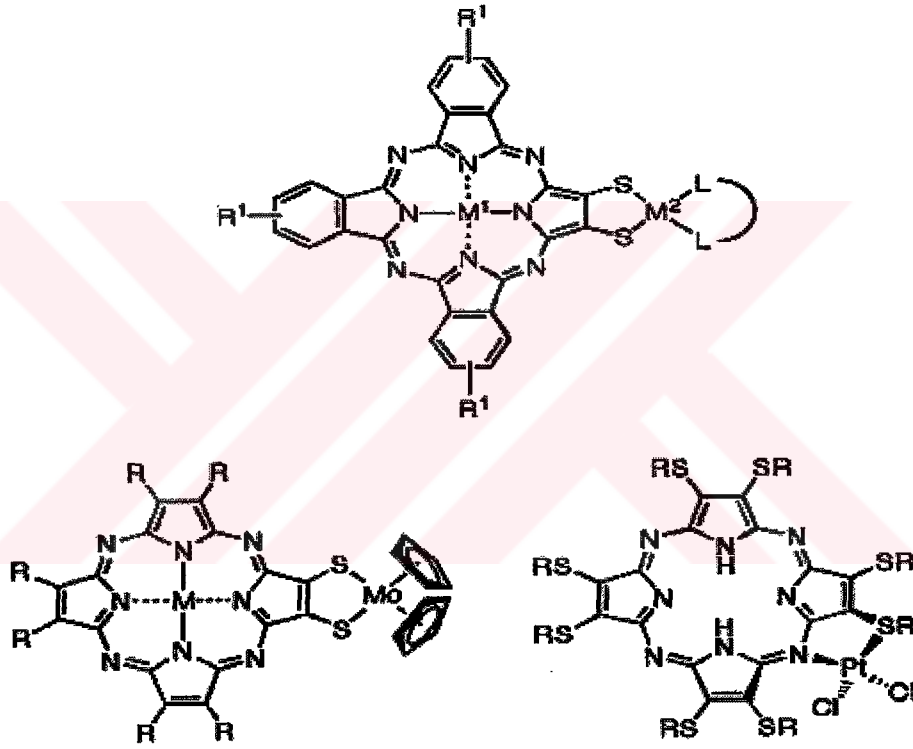
Şekil 2.20 Tetrakis(difosfinonikel)-star-(porfirazin)-oktatiyolat kompleksleri

Periferal konumlarda dört adet taç eteri içeren porfirazinlere sekiz tane Ag(I) bağlanabilir (Şekil 2.21). Bu bileşik AgBF_4 'ün aşırı etkileşmesinden elde edilmiştir.



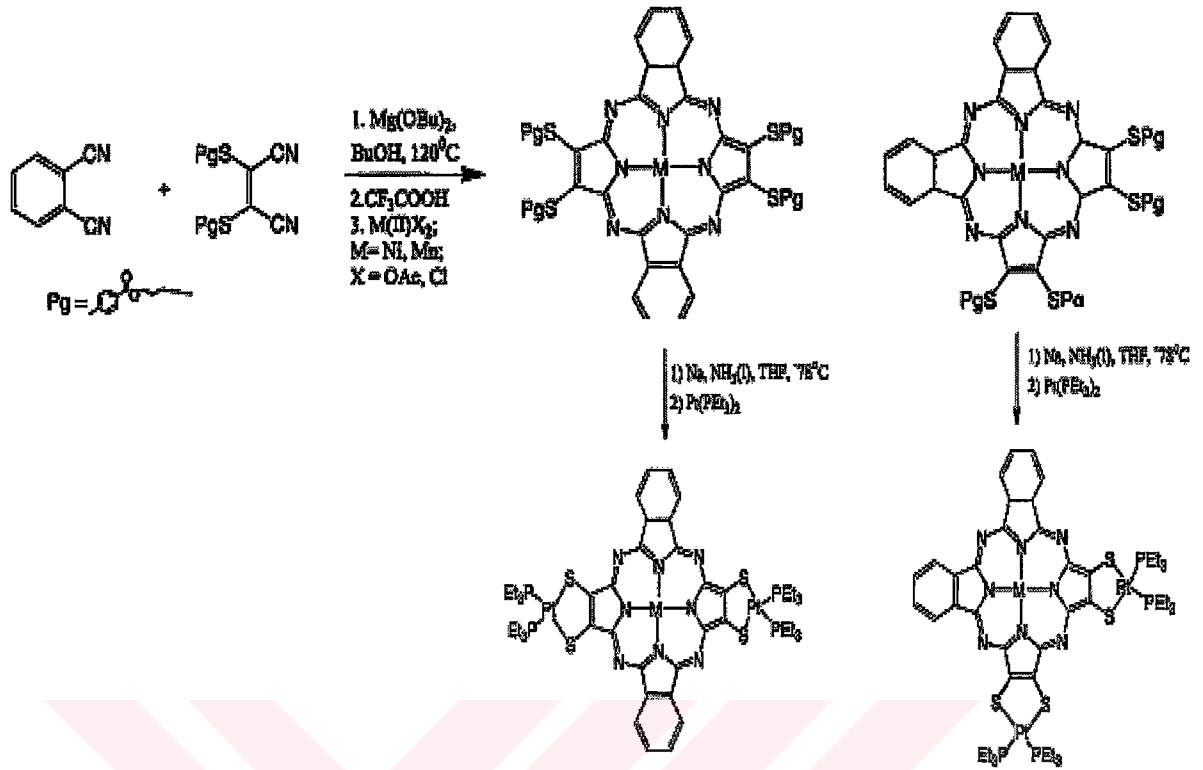
Şekil 2.21 Taç eter sübstitüe porfirazinlerin hazırlanması

Soliter-porfirazinlerde (Şekil 2.22) merkezde ve periferik konumlardaki metal iyonları arasında ki etkileşim dikkat çekicidir (Baumann vd., 1994; Baumann vd., 1996; Goldberg vd. 1998; Montalban vd., 2001; Zhao vd., 2003). Periferik metali makrosikliklerin elektronik spektrumunda Q bandlarında yarıma gözlenmemiştir. Redoks-aktif molibdosenli soliter porfirazin periferik konumlarda ditiyolen bağlanma yerlerinden bağlanmıştır. Molibdosen grubu e^- -akseptör ve e^- -donör çifti olarak rol oynayabilir. Soliter porfirazin de Pt(II) iyonu periferik konumda hem mezo-azota ve hem de S'e koordine olabilir.



Şekil 2.22 Polinükleer soliter-porfirazin-tiyolatlar

Gemini porfirazinler (Şekil 2.23) cis- ve trans- izomerleri kromatografik tekniklerle izole edilebilir (Sibert vd. 1996).

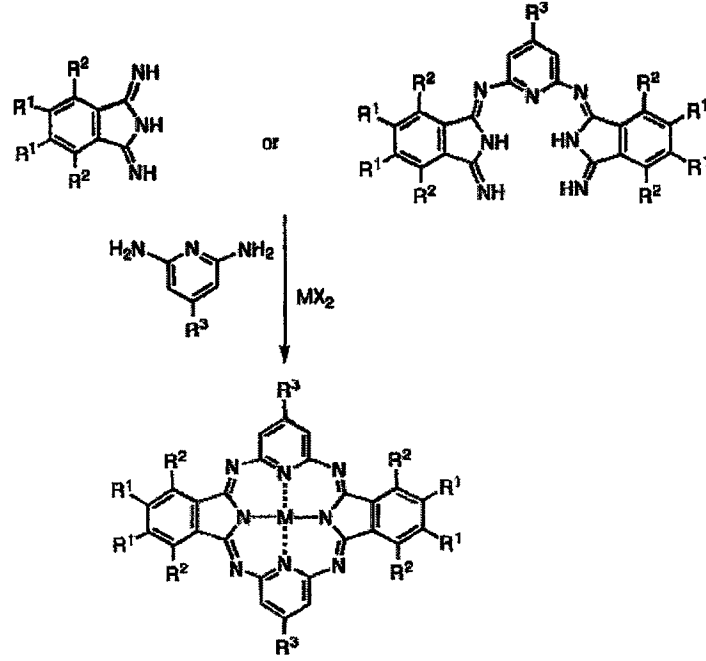


Şekil 2.23 Sülfür bağlı cis-gemini ve trans-gemini porfirazinlerin sentezi

2.4.8 Porfirazin Analogları

2.4.8.1 Hemiporfirazinler

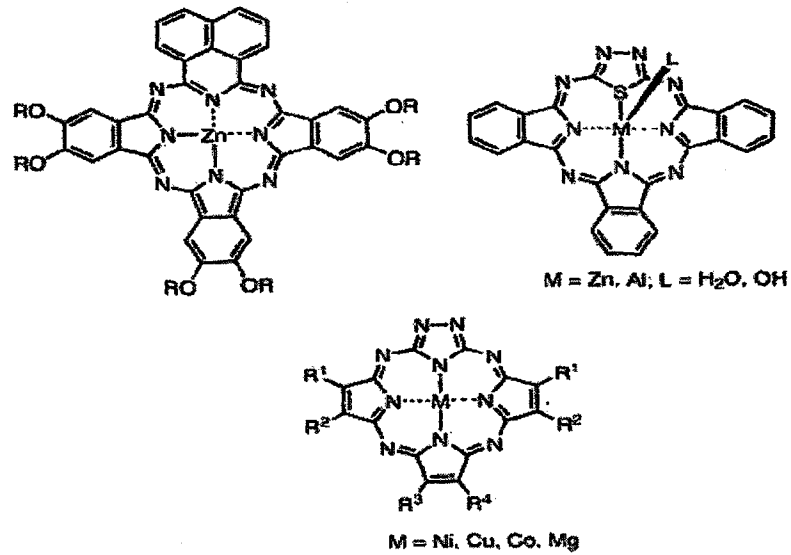
Bu tür porfirazinlerde iki pirol halkası yerine benzen veya aromatik heterosiklik yapılar bulunur. İlk örneği Elvidge ve Linstead tarafından 1,3-diiminoisoindol ve 2,6-diamino piridinin kondenzasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 2.24). Bu bileşiklerin genel özelliği termal stabilitesi ve sulu asidik ortamda labil olmasıdır. Schiff baz karakteri taşırlar. Sübstitüe olmamış hemiporfirazinler inorganik asitlerde, CF_3COOH gibi organik asitlerde, veya kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek organik solventlerde kısmen çözünür. Periferel sübstitüsyon ile çözünen ürünler elde edilir (Rodriguez ve Stuzhin, 2004). Bu bileşiklerin 610 nm civarında Q bandı vermesi aromatik porfirazinik karakterinin önemli bir kanıtıdır.



Şekil 2.24 Hemiporfirazinlerin sentezi

2.4.8.2 Üç-Çeyrek-Azaporfirinler

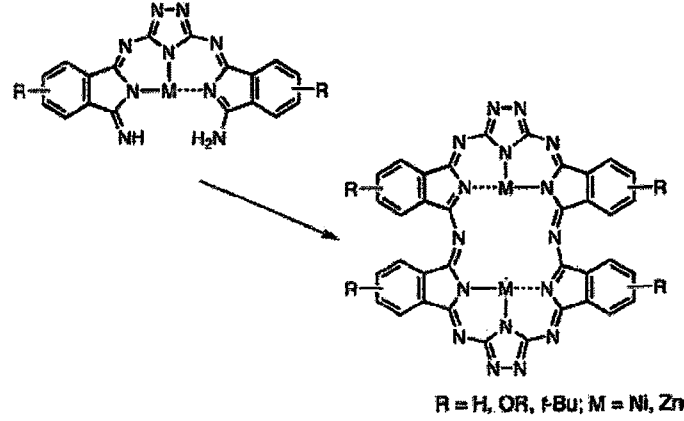
Bu bileşikler porfirazinlere göre farklı makrosiklik oyuk içerirler (Şekil 2.25). Porfirazin iskeletindeki pirol parçasına, diğer heterosiklik yapıların süstitüsüonu ile oluşan yapılardır.



Şekil 2.25 Üç-çeyrek-azaporfirinler

2.4.8.3 Genişletilmiş Azaporfirinler

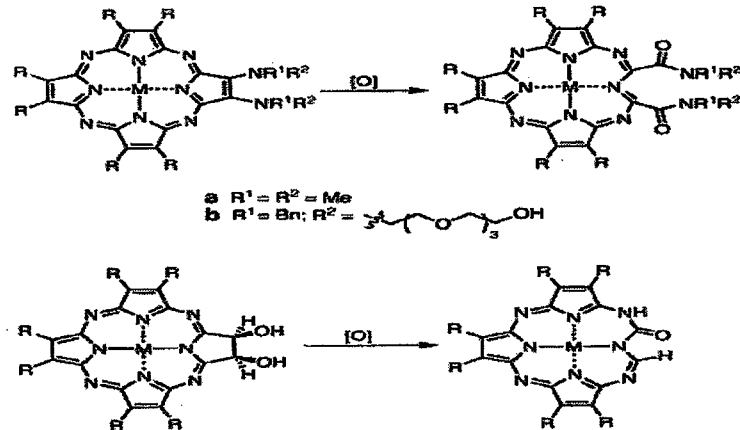
Dörtten daha fazla pirol halkasının mezo-aza köprüleriyle bağlanması sonucu oluşur (Şekil 2.26). Heksamer bileşik 28 π -elektron içerir ve merkeze iki metal atomu koordine olabilir.



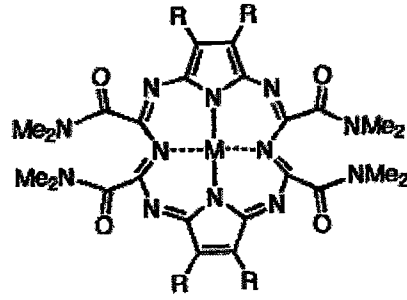
Şekil 2.26 Genişletilmiş azaporfirinler

2.4.8.4 Seco-porfirazinler

Pofirazin halkasındaki $C_\beta=C_\beta$ bağlarının bölünmesi, yapıların aromatik karakterinin değişmesine neden olmaz. Elektronik spektrumları aromatik aza-porfirinin varlığını gösterir. Q bandı iki keskin pike yarılr ve 50-70 nm ile kırmızıya kayar. Soret bandında daha az yarıma gözlenebilir. Şekil 2.27 gösterilen bileşikler seco-porfirazin, Şekil 2.28 deki ise disecoporfirazindir (Rodriguez-Morgade ve Stuzhin, 2004)



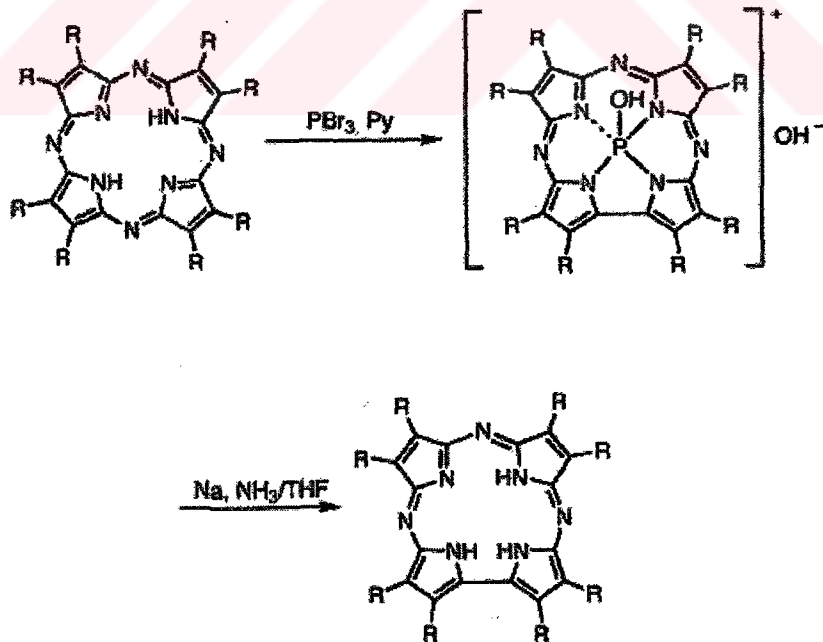
Şekil 2.27 Seco-porfirazinlerin sentezi



Şekil 2.28 Diseco-porfirazinlerin sentezi

2.4.8.5 Korrolazinler

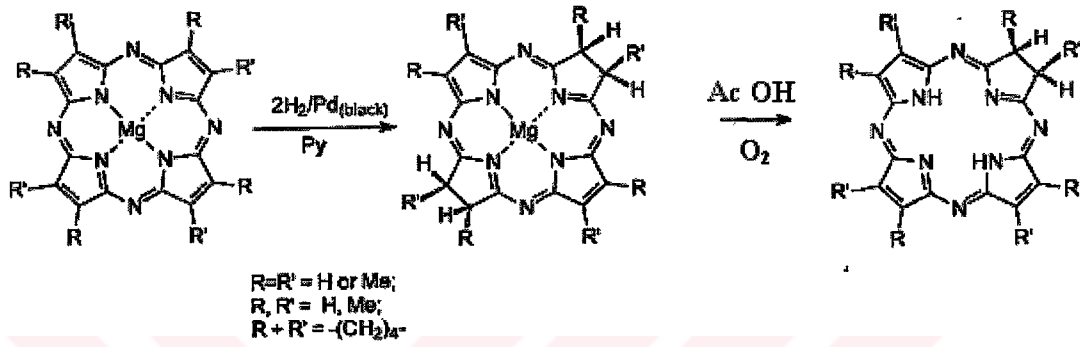
Bu bileşiklerde dört pirol halkasından ikisi $C_\alpha=C_\alpha$ dan birbirine bağlanmışlardır (Şekil 2.29). Elde edilen bileşiğin elektronik spektrumunda Soret ve Q bandları 467 nm ve 668 nm gözlenmiştir.



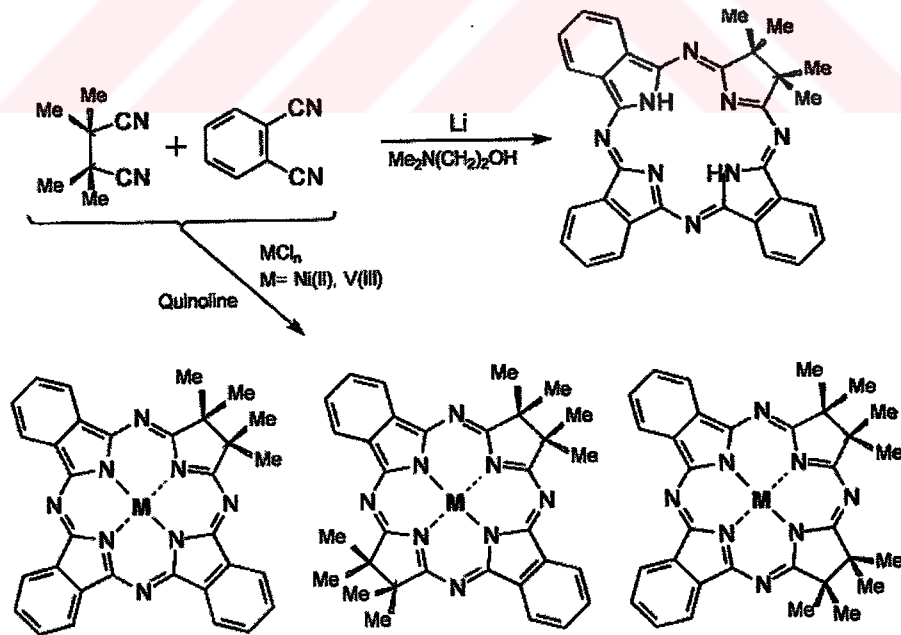
Şekil 2.29 Korrolazinlerin genel sentezi

2.4.8.6 β , β -indirgenmiş porfirazinler (Hidroporfirazinler)

Porfirazinato magnezyum, paladyum siyahında ve piridin içinde 2 mol H_2 ile tetrahidro türevlerini verir. Bu ürünler AcOH ile demetallendirme işleminden sonrada elde edilir (Şekil 2.30). Gerçekte succinodinitrilin, Li ve $Me_2N(CH_2)OH$ ile reaksiyonundan Şekil 2.31'de görüldüğü gibi sentezlenebilir.



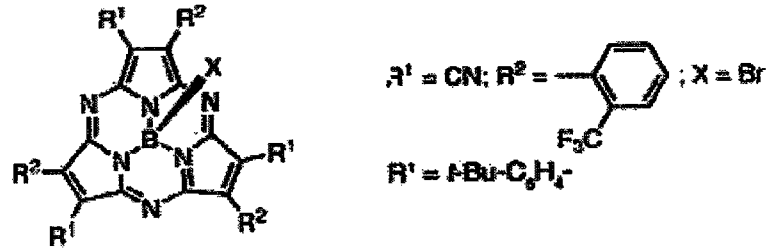
Şekil 2.30 Porfirazinlerin hidrojenlenme reaksiyonu



Şekil 2.31 Kararlı yapılı hidroporfirazinlerin sentezi

2.4.8.7 Subporfirazinler (ikincil porfirazinler)

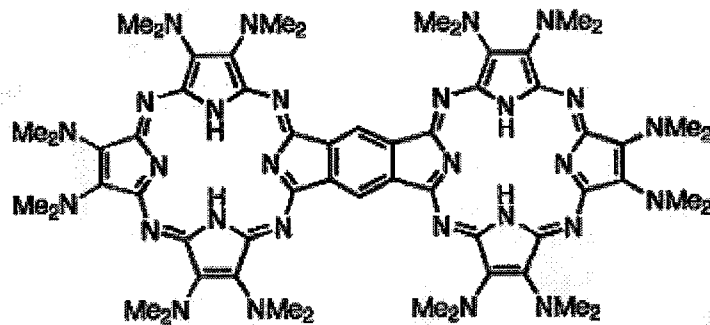
Merkezi atom olarak bor içeren daha küçük azaporfirinlerdir (Şekil 2.32). Subporfirazin bileşiği Bortrihalojenür varlığında 2-(o-triflorometil)fenil-1,1,2-trisiyanoetilenden sentezlenmiştir.



Şekil 2.32 Subporfirazinler (ikincilporfirazinler)

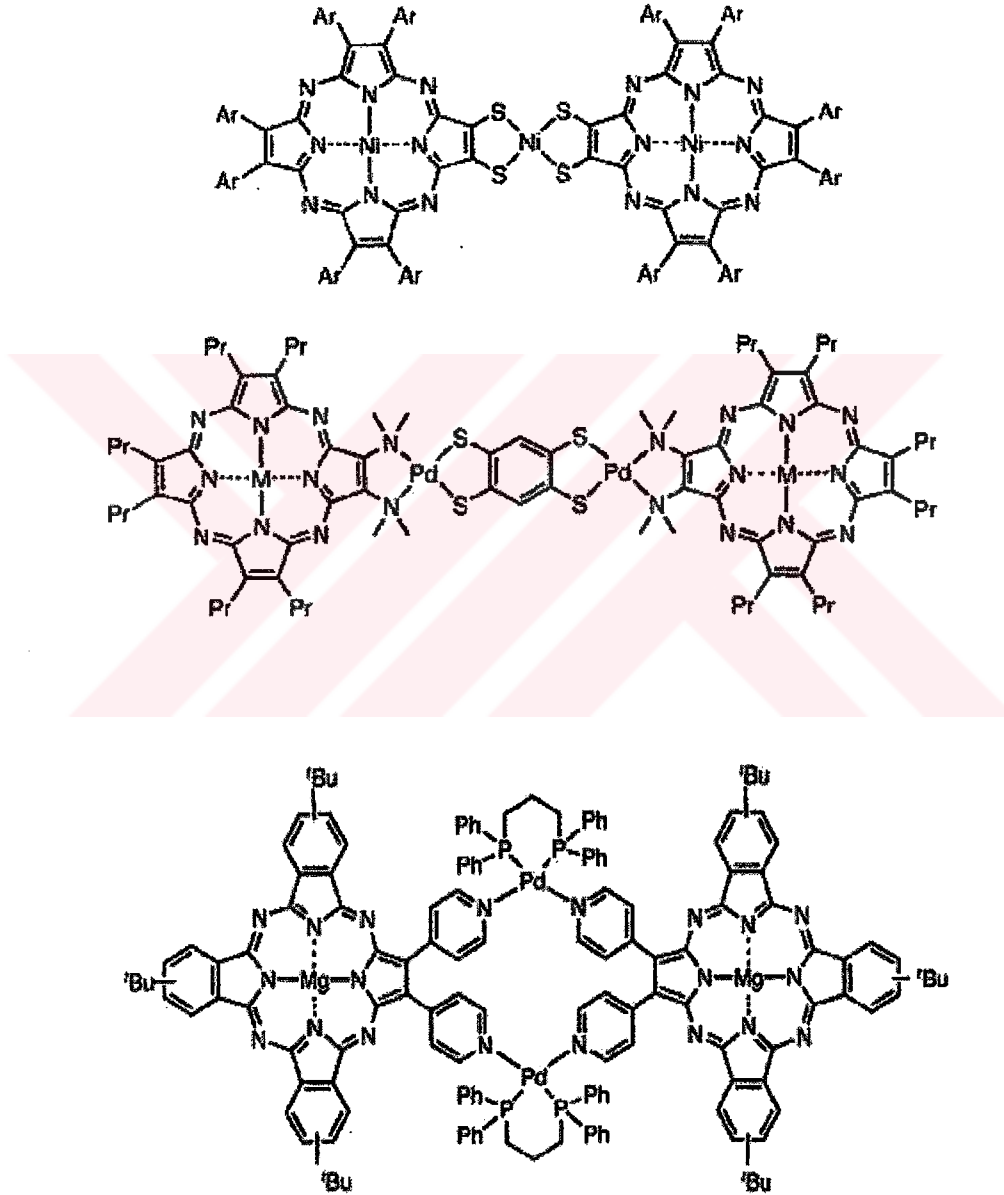
2.4.9 Porfirazin Topluluk ve Kümeleri

Pirol halkasındaki β -pozisyonundan fonksiyonel gruplarla bağlanması sonucu oluşurlar (Şekil 2.33). Merdiven tipli polimerlerin yüksek termal, elektrik ve optik özellikleri birleştireceği beklenmektedir. Şekildeki bileşik oniki tane oksokromik dimetiamino gruplarıyla Q bandı 830 nm ye kayar ve oktakis(dimetilamino) porfirazinkinden 134 nm kırmızıya kaymıştır.



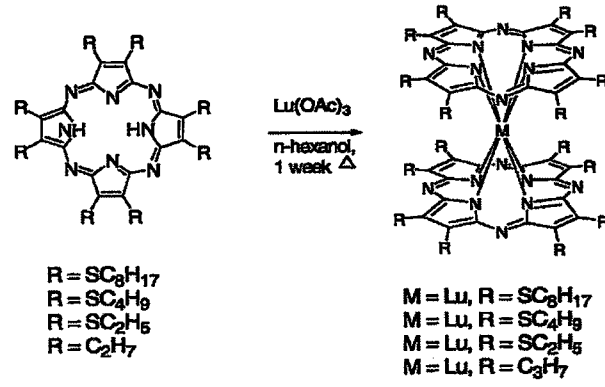
Şekil 2.33 Merdiven tip porfirazinler

Trinükleer porfirazin dimer, tetranükleerbis(porfirazin) kompleksi, supramolekül dimerler (Şekil 2.34) de görülmektedir. Q bandı hepsinde kırmızıya kaymıştır.

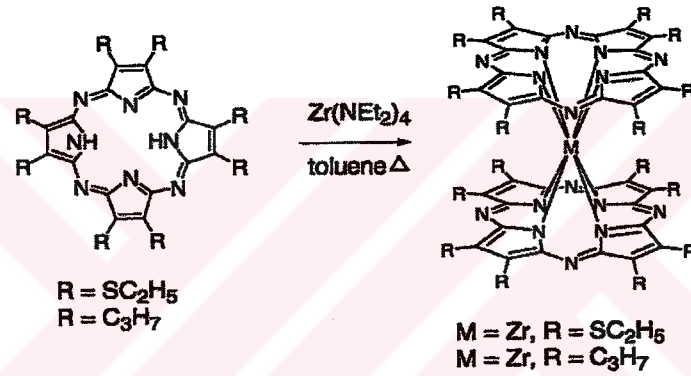


Şekil 2.34 Metal bağlı porfirazin kümeleri

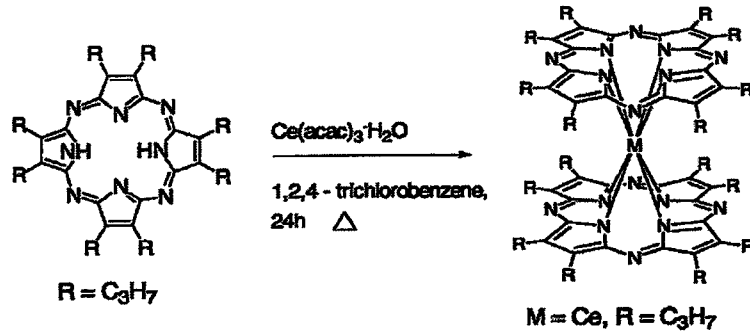
Metal bağlı porfirazin kümelerinden farklı olarak çeşitli sandviç türü kompleksler hazırlanmıştır (Şekil 2.35, Şekil 2.36 ve Şekil 2.37).



Şekil 2.35 Lutesyum sandviç komplekslerinin hazırlanması



Şekil 2.36 Zirkonyum sandviç kompleksleri



Şekil 2.37 Seryum sandviç kompleksler

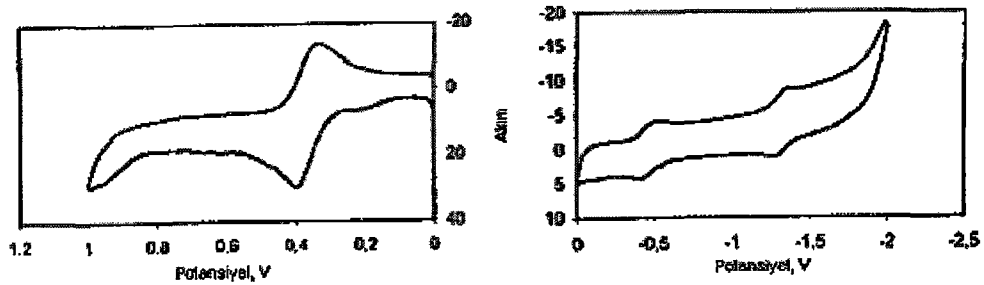
2.4.10 Periferal Konumlarda Tiyoetil Ester Grupları İçeren Porfirazinler

2.4.10.1 Ferrosen Sübstitüe Porfirazinler

Ferrosen, elektrokimyasal açıdan gösterdiği karakteristik özellikleri nedeniyle kendi başına standart olarak değerlendirilebildiğinden, ftalosiyanın ve tetrafenilporfirin çekirdeklerine eklenmek suretiyle hem ferrosenler arasındaki, hem de ferrosen-tetrapiröl arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Ferrosen gruplarının standart davranışlarına göre tetrapiröl kısmının yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. İlk kez porfirazine sekiz adet ferrosen grubunun sübstitüsü sonucunda elde edilen ürünün yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Akkuş ve Gül, 2001).

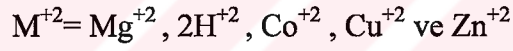
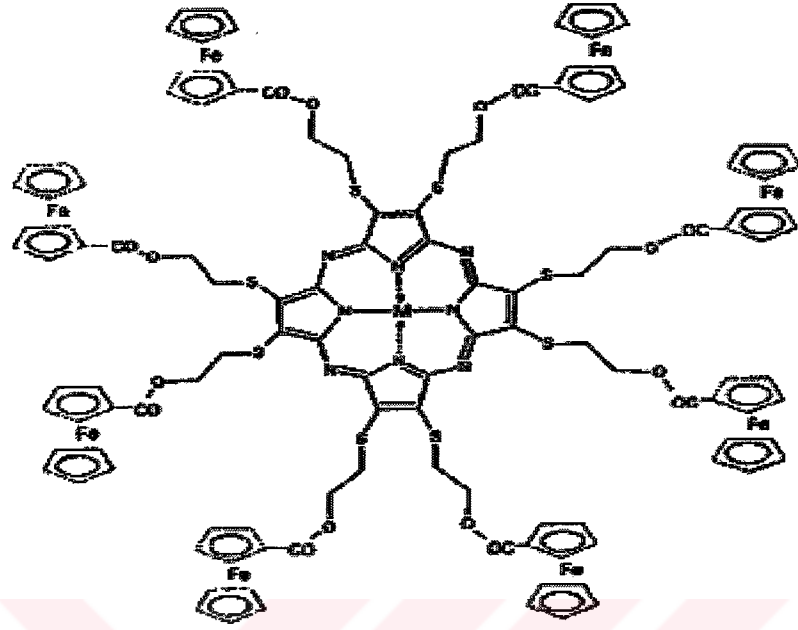
1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği magnezyum propanolat varlığında n-propanol içersinde reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen hidroksiporfirazin, ferrosenin karboksilik türevi ile disiklokarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asit varlığında reaksiyona girerek sekiz adet hidroksil gurubunun tamamı esterleştirilmiştir. Sonuçta oktakis(ferrosen)sübstitüe magnezyum porfirazin elde edilmiştir.

Son ürün trifloroasetik asit muamele edilerek metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Metalsiz porfirazin Zn(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile reaksiyona sokularak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.39). Elde edilen tüm ürünler ^1H NMR, IR, UV-görünür bölge spektrumları ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Periferal pozisyonlarda bulunan ferrosen gruplarının elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri yöntemiyle incelenmiş ve ferrosen gruplarına ait elde edilen sonuçlarda aynı potansiyelde görülen organometalik kısımların, birbirinden ve porfirazin kümesinden yeteri kadar etkilenmediği görülmüştür (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 CoPz'nin MeCN'de alınan CV'si. (Tarama hızı 40 mVs^{-1} , elektrolit $0,1 \text{ M}$

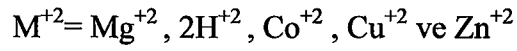
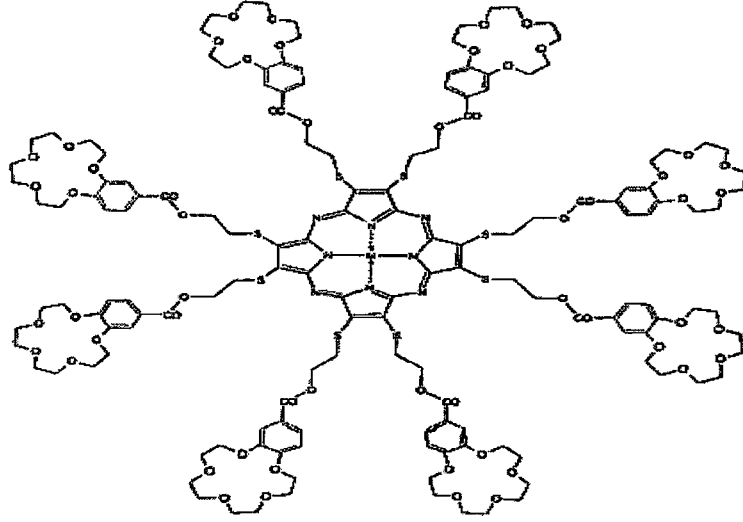
Bu_4NBF_4 , CoPz'nin konsantrasyonu $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)



Sekil 2.39 Oktakis(ferrosen)-süstitüe porfirazin türevleri

2.4.10.2 Taç Eter Süstitüe Porfirazinler

Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun uygun reaktanlarla alkillendirilmesiyle sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş taç eter içeren porfirazin sentezlenmiştir. Taç eterlerin tetraپیrol makrohalkalarına ilave edilmesiyle oluşturulan bileşiğin sentezinden sonra, taç eter grupları ile süstitüe edilmiş yeni bir porfirazin sentezlenmiştir (Şekil 2.40). Bu sentez disiklokarbodiimid (DCCI) varlığında, oktaetilhidroksi porfirazin ve benzo-15-krown'ın karboksilik asit türevi ile reaksiyona sokulmuş ve porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağlı sekiz adet taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğin elde edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. (Sağlam ve Gül, 2001).

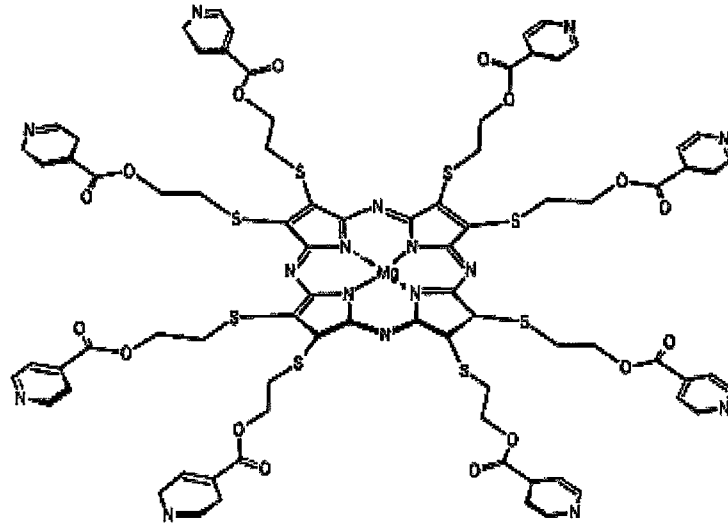


Sekil 2.40 Oktakis(krown-eter)süstitüe porfirazin türevleri

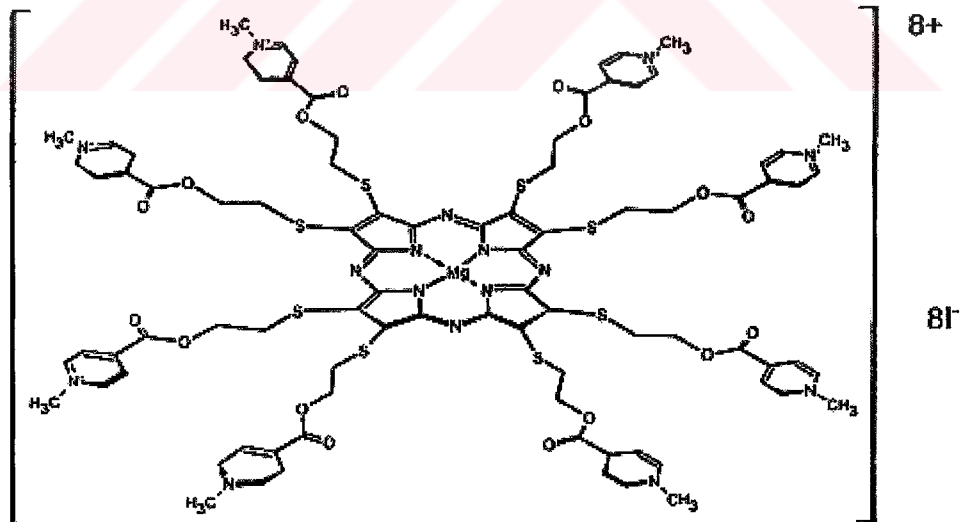
2.4.10.3 N-Donör Süstitüe Porfirazinler

Supramoleküler kimyanın üzerinde çalıştığı konular arasında bulunan, periferel konumlarda donör gruplar içeren porfirin ve ftalosiyeninler çok çalışılan konuları olmuştur. Özellikle N-donör gruplar (piridin, terpiridin, amino) bulunan porfirinler supramoleküler kimya alanında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Periferel konumdaki N- donör grupların kuaternizasyonu ile elde edilmiş olan katyonik yapılar DNA ve proteinlere bağlanabilme, fotodinamik kanser tedavisi, antiviral materyaller, DNA miktarını tayini gibi biomedikal uygulamalar açısından dikkat çekicidir. Bunlara ilaveten N-donör gruplar üzerinden değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) koordinasyonları ile elde edilen supramoleküler yapılar, enerji dönüşümü ve çok bileşenli sistemlerin oluşturulmasında önemlidir.

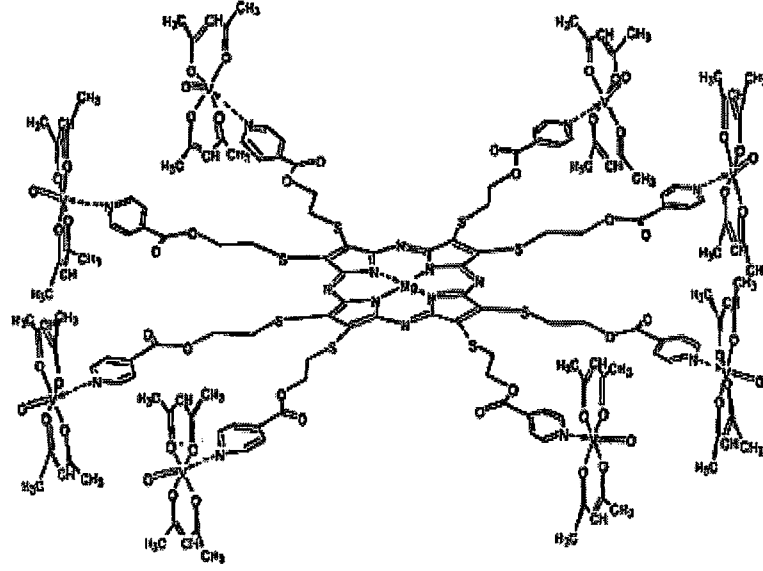
Oktaetilhidroksi porfirazin molekülünün piridin karboksilik asit ile kondensasyonu sonucu, periferel konumda sekiz adet piridin donör grup taşıyan yeni bir porfirazin yapısı sentezlenmiştir (Şekil 2.41). İkinci aşamada periferel piridinler kuaternize edilerek okta-katyonik yapı elde edilmiştir (Şekil 2.42). Son aşamada periferel piridinler üzerinden paramanyetik metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturmuş ve nonanükleer supramoleküler yapılar sentezlenmiştir (Şekil 2.43). Sentezlenen paramanyetik supramolekülün EPR yöntemi ile yapısı incelenmiştir (Şekil 2.44) ve katyonik porfirazinin proteinlerle biomedikal etkileşimleri incelenmiştir (Öztürk ve Gül, 2004).



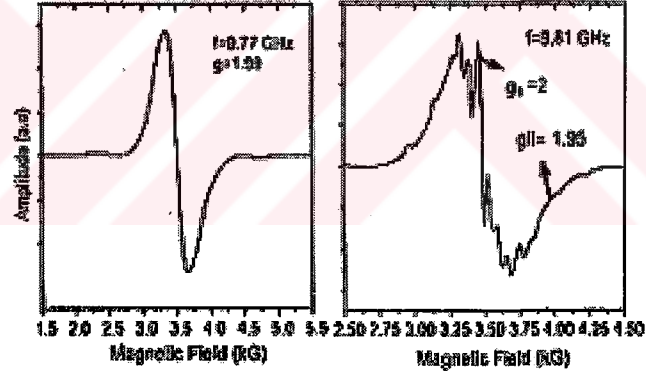
Sekil 2.41 MgPyPz molekülü



Sekil 2.42 Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz)



Sekil 2.43 Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinatomagnezyum



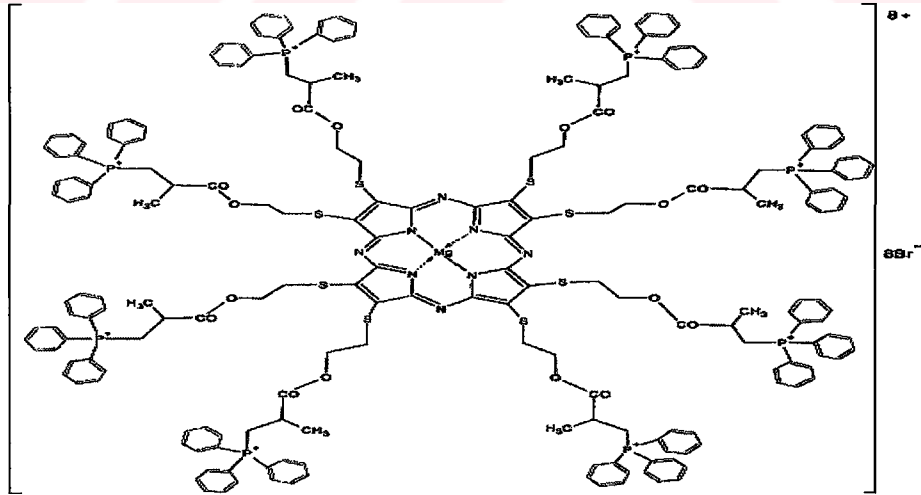
Sekil 2.44 a) VO(acac)₂ ve b) supramoleküle ait X-band EPR spektrumları

2.4.10.4 Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler

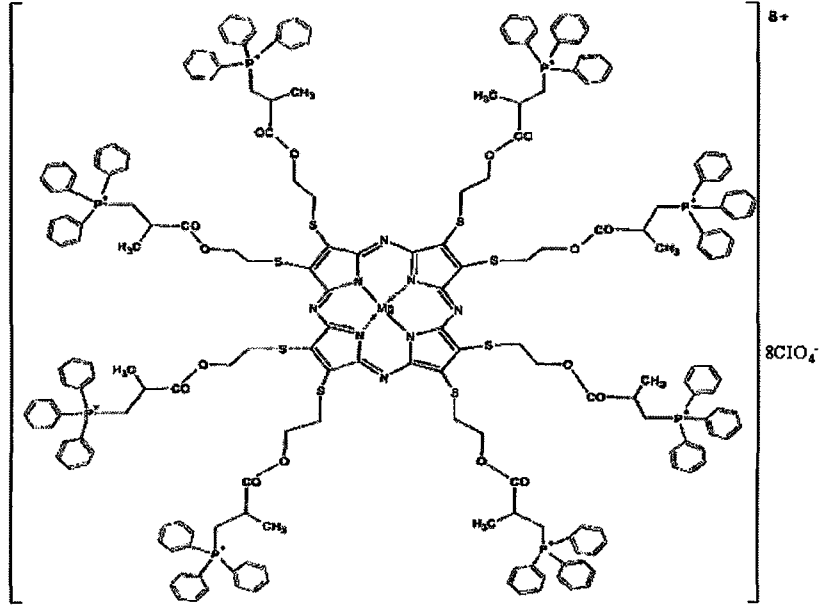
Periferal konumlarında fosfonyum grupları taşıyan porfirazinleri sentezlemek için ilk aşamada, çevresinde sekiz adet hidroksietiltiyo grupları bulunan porfirazin çekirdeği elde edilmiştir. İkinci aşamada istenilen yapıya geçilmiştir. Trifenil fosfonyum grupları taşıyan porfirazin türevi, elektronca zengin hale gelmiştir. Yapılan çalışma, elde edilen porfirazinin kuaterner amonyum birimleri içeren porfirazinler ile karşılaştırma imkanı sağlanmıştır (Gonca, 2004)

Disodyum tuzu halindeki başlangıç maddesinin 2-brometanol ile mutlak alkol etanol içersinde oda sıcaklığında 3 gün süren reaksiyonu ve soğuk dietileter ile tekrar kristallendirilme işlemlerinin sonucunda 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril ürünü elde edilmiştir. Porphirazin sentezinde genel olarak kullanılan yöntem, magnezyum alkolat varlığında doymamış 1,2-dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonudur (Kadish vd., 2000). 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiğinin magnezyum bütilat varlığında bütanol içersindeki reaksiyonu ile koyu mavi renkli ürün olan oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum elde edilmiştir ve fosfor içeren birimle reaksiyona sokulmuştur.

Fosfonyumil porfirazin, tetrapirrol halkanın π düzleminin periferal pozisyonunda +8 yüklüdür. Porphirazindeki katyonik bölgeler ester köprüleri ile birbirinden ayrılmıştır. Bu okta-katyonik yapılar indüktif etkiyle elektron yoğunluğunu etkileyen katyonik merkezlere sahip katyonik porfirazin türevlerinden tamamen farklıdır (Anderson, vd.,1999; Kudrevich ve van Lier, 1996). Yani porfirazinde aromatik π düzleminin elektronik özellikleri oldukça etkilenir. Oluşan ürünün (Şekil 2.45) sudaki çözünürlüğü çok azdır. Ürünün katyonik yapıda olduğunu kanıtlamak için sodyum perkloratın etanoldaki doymuş çözeltisi, kloroformda çözünmüş olan ürüne damla damla ilave edilmiş ve ürünün çökmesiyle bromürden perklorata (Şekil 2.46) iyon değişimi gözlenmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, ^1H NMR ve ^{31}P NMR spektrumları ile yapılmıştır.



Şekil 2.45 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]porfirazinatomagnezyum}-oktabromür



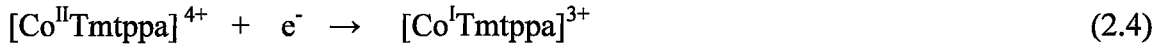
Şekil 2.46 {Oktakis[tripenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazinatomagnezyum}-oktaperklorat

2.4.11 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

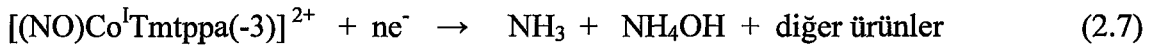
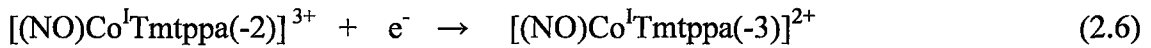
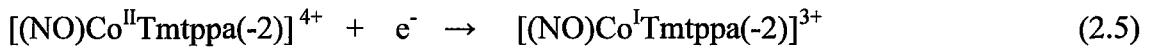
Metallo-porfirazinler elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltaiiklerde, optik ışık düğmelerinde kullanımları sözkonusudur. Porfirazinler, fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bunlar IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik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

Metallo-ftalosiyeninlerde (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 (Thamae ve Nyokong, 1999). Bu bileşiğin tetrametil kuarternize şekli suda çözünür ve elektron verici piridin halkalarının

varlığı ile tetrametil tetrapiridinoporfirazin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}]^{4+}$ komplekslerinin indirgenme için iyi bir katalizör olduğu gözlenmiştir.



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

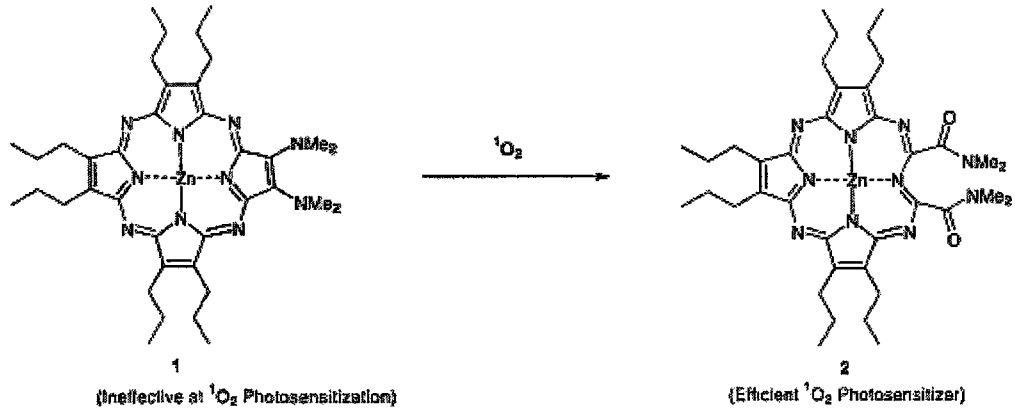


NO'nin redüksiyonu Ag/AgCl elektroda karşı -0.6 V'da ölçülmüştür.

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

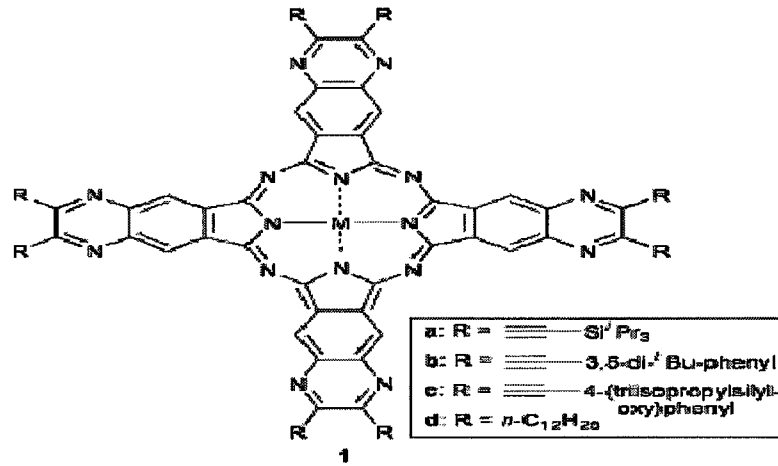


Şekil 2.47'de 2 bileşiği singlet oksijenin oluşumu için muhteşem bir photosensitizer'dir (Sakellariou vd., 2000).



Şekil 2.47 Porfirazin photosensitizer (ışığa duyarlı)

Şimdiye kadar fotodinamik tedavide, ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) olarak porfirazinlerin kullanılmasını amaçlayan çalışmalar vardır. Asetilen süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin, dialkinil-1,2-dianyon ve 1,2-diamino -4,5-disiyano benzen arasında gerçekleşen iki basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilir (Şekil 2.48). Elde edilen bu yapı yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterir. Yapılan çalışma sonucunda sentezlenen bu maddenin fotooksidasyon özelliğine sahip olduğu ve ileride fotodinamik terapide photosensitizer olarak kullanmak için umut verici bir madde olmuştur (Mitzel, vd., 2001).



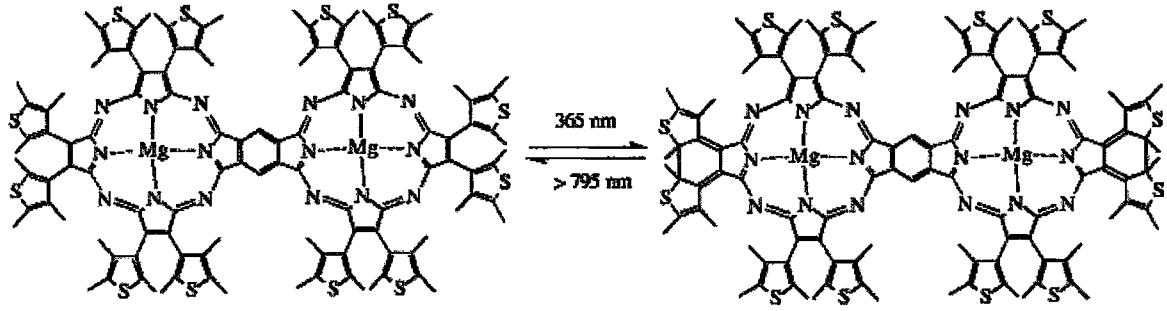
Şekil 2.48 Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin

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

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

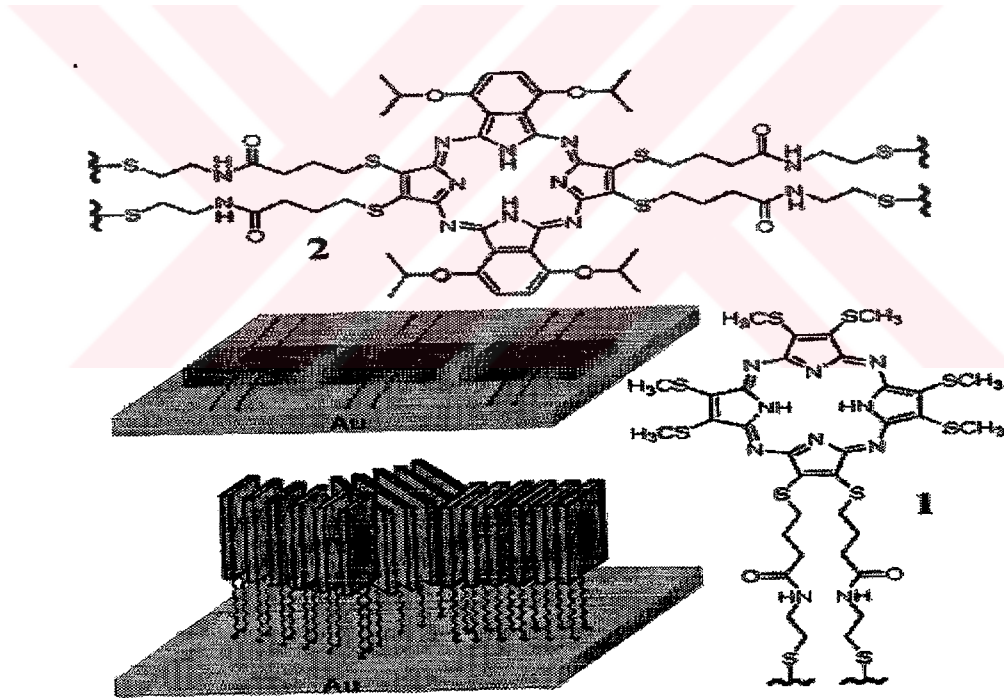
Nonlineer optik (NLO) fotonik ve optoelektronik alanında önemli bir konudur. Bu iş için araştırılan ftalosiyanın, porfirin ve hemiporfirazin mükemmel termal ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Aşırı delokalize iki boyutlu π - elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir. Bazı porfirazin germanyum türevlerinin ince filmler oluşturularak üçüncü derece nonlineer optik suseptibilitesi literatürlerde ölçülmüştür (Nalwa vd., 1999). Metalloftalosiyanınler printer ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır. İkinci derece nonlineer optik maddelerde simetrinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlara süstitüsüyonu gereklidir (Rojo vd., 1999; Tsai vd., 1999). Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlineerliğin bu tür sistemlerde belirli bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Organik fotokromik moleküller bilgi depolama ve görüntüleme aletlerinde kullanıldığı için dizayn edilmeleri, sentezleri ve uygulamaları önem taşıyor. Şekil 2.49'da görülen molekül uygun dalga boylu bir ışınla uyarıldığı zaman, bir fotokromik molekül fotokimyasal olarak iki izomerik hale dönüşebilir (Luo vd., 2004). İki izomer arasındaki farklılık spektroskopik veya fiziksel özelliklerle belirlenebilir. Porfirazin metal kompleksleri arasında IR bölgede yüksek floresans gösterdiği için fotokromik prosesde floresanslarındaki değişiklikler duyarlı ikili optik okuma olarak kullanılır.



Şekil 2.49 Fotokromik proses

Şekil 2.50 'de gösterilen 1 bileşiği kendi aralarında birleşmiş ve yüzeyi tek tabaka halinde kaplamıştır. 2 bileşiği ise molekül düzlemi Au yüzeyi ile çakışmıştır (Vesper vd., 2004). Bu şekilde optik, elektrik ve sensör gibi alanlarda kullanılmak üzere iletken teller yapılabilir.



Şekil 2.50 Porfirazin yapılar ve Au yüzeye tek tabaka halinde yönlenmesi

2.4.12 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Porfirazinler, diğer tetrapirel türevi makrohalkalarına (porfirin, ftalosiyanın gibi) benzer özellikler göstermesinin yanında, sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylık nedeniyle son yıllarda ilgi çekmeye başlamıştır. Özellikle ftalosiyanınlar ile benzer delokalize π sistemlerine sahip olduklarından, sentezlenen bileşiklerin birbirine yakın özellikler göstermesi beklenebilir. Periferik konumlarda farklı sübstitüentlere sahip tetrapirel makrohalkaları, ilginç optik, katalitik, ve elektronik özellik gösteren malzemelerin elde edilmesinde kullanılırlar. Örneğin periferik konumlarına değişik sübstitüentler ilave edilmiş ftalosiyanınların, iyon kanalı ve sıvı kristal gibi düzenli yapılar göstermelerini, kimyasal sensörlerde algılayıcı malzeme olarak kullanılmalarını ve elektrokatalitik aktivite göstermelerini verebiliriz. Periferik konumlarda farklı fonksiyonel gruplar taşıyan porfirazinler ve onların elektrokimyasal, asit-baz özellikleri hakkında son zamanlarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada periferik konumlarda naftalen grupları taşıyan metaller ve metallerizporfirazinler sentezlenmiştir. Naftalen türevleri gibi aromatik bileşikler fotoemisyon çalışmalarında etkili fonksiyonel gruplardır. Antrasen ve naftalen gibi siklik aromatik bileşikler, supramoleküler sistemlerde luminofor olarak sık kullanılan ve oldukça iyi bilinen floresans gösteren moleküllerdir (Gonca, 2000). Bu amaçla porfirazin yapısına naftalen katılmasının molekülün floresansı üzerine etkisi incelenmiştir.

İstenilen yapıyı sentezlemek için ilk aşamada, porfirazin çekirdeğinin etrafında sekiz adet hidroksietilüyo grupları taşıyan yapı elde edilmiştir. Bu gruplarda bulunan hidroksil grupları ve karboksilik asit (2-naftoikasit) arasında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilerek hedef yapıya ulaşılması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra trifloroasetik asit kullanılarak metalleriz porfirazinler ve son elde edilen metalleriz porfirazinler ile metallerin tuzlarının reaksiyona sokulması ile metaller porfirazinler (CoPz, NiPz, ZnPz) elde edilmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin karakterizasyonu UV-görünür bölge, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ile yapılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Sodyum siyanür, dimetilformamid (DMF), karbondisülfür, isobütanol, kloroform, metanol, dietileter, etanol, 2-brometanol, t-butilmetileter, magnezyum talaşı, iyot, n-propanol, sodyumkarbonat (Na_2CO_3), disikloheksilkarbodiimid (DCCI), p-toluensülfonik asit, 2-naftoik asit, piridin, sodyumsülfat (Na_2SO_4), trifloroasetikasit, silikajel 60 (0,04-0,063), celitte, amonyak (%25), hekzan, çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat, nikel (II) asetat Merck ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

3.2 Kimyasal Cihazlar

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

Infrared spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (KBr tekniği ile) (YTÜ)

2- ^1H NMR Spektrofotometre : Varian Unity İnova 500 MHz (CDCl_3 içinde) (SÜ)

3- Ultravile-visible spektrofotometresi : Agilent 8453 UV/Vis Spectrometer, Küvet 10 mm

Hellma, 104-QS (YTÜ)

4- TLC de UV-Vis model, 50 Hz UVP (Ultraviole Lamba) kullanıldı (YTÜ).

5- Elde edilen saf maddelerin erime noktası tayin cihazı : Electrothermel IA 9100 digital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).

6- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water

7- Analitik Terazı : Agust Sauter D-7470

8- Steady-state Floresans Spektrofotometresi : Quanta Master Spektrofluorimetre (YTÜ)

3.3 Solventlerin Kurutulması

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

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

3.4 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

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

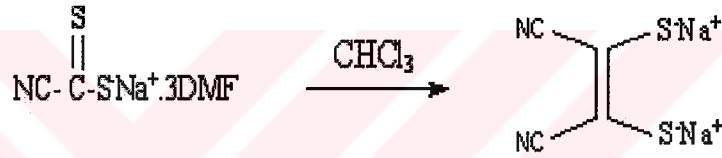
4,9 g (0,1 mol) ince öğütülmüş NaCN 30 ml DMF içersinde bulamaç haline getirilir. Şiddetli karıştırıp dıştan buzlu su ile soğutarak 6,2 ml (7,6 g, 0,1 mol) CS₂ 10 dakika içerisinde damlatılır. Buzlu su uzaklaştırılıp 30 dakika daha kuvvetlice karıştırılır. Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen balon muhtevası yaklaşık 100 ml oluncaya kadar isobütanol ile doldurulup ürün çözününceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN'ü ortamdan uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür. Çözelti soğumaya bırakıldığında uzun iğne halinde ürün kristallenir. Çözelti az miktarda eter ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 31 g (%90). Kristaller üç DMF molekülüde içermektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sodyumsiyanoditiyoformiyat (P1)

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

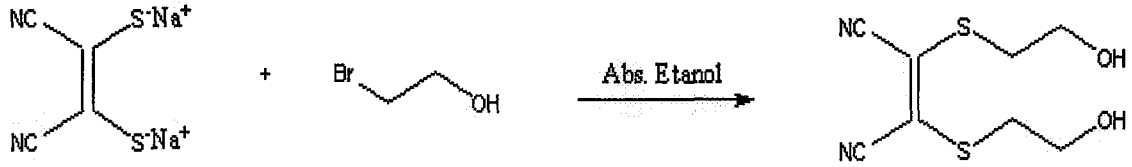
34,5 g (0,1 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 ml CHCl_3 'da çözülüp süzöldüğünde koyu kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşur. Çözelti oda sıcaklığında 4-5 gün kendi haline ağız kapalı olarak bırakıldığında ürün ve kükürtten ibaret bir çökelti oluşur. Çöken kısım az miktarda CHCl_3 ve eter ile yıkanır. Metanolde çözölür, çökelti süzölerek ayrılır. Süzöntüdeki metanol'ün $\frac{3}{4}$ ü uzaklaştırılır. Soğuk eter ilavesi ile oluşan ürün bir gece soğutucuda bekletilerek ürünün çökmesi sağlanır. Limon sarısı kristaller oluşur (Şekil 3.2). Su ve metanolde haifif, etanolde iyi, isopropil alkolde az çözölür. Dietileter, benzen ve CHCl_3 da çözölmez. 300 °C de erimeden bozunur. Verim 6,60 g (% 69)



Şekil 3.2 Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (P2)

3.4.3 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3) sentezi (Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001)

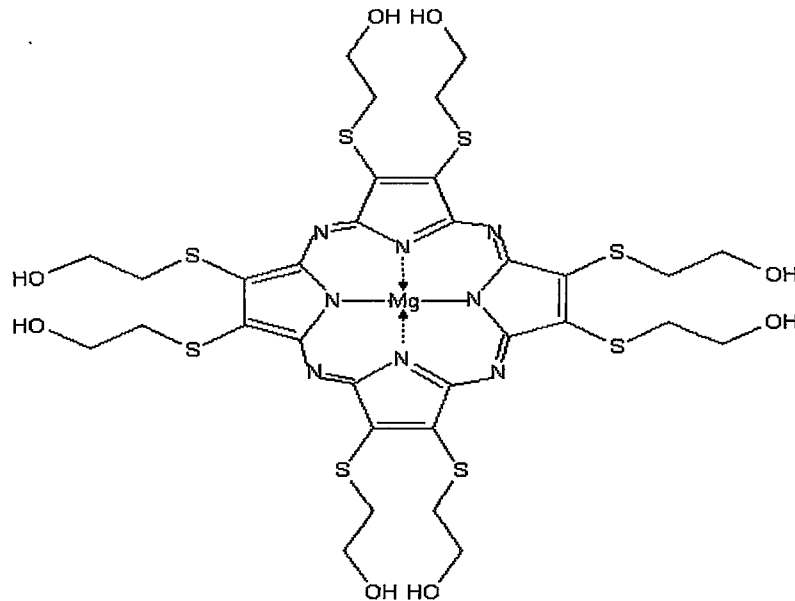
5,58 g (0,03 mol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu 200 ml mutlak alkolde çözölür ve 7,5 g (4,28 ml, 0,032 mol) 2-brometanol argon gazı altında ilave edilir. Oda sıcaklığında üç gün tutulan reaksiyon karışımı süzölür ve süzöntüden alkol uçurulur. Kahverengi-kırmızı renkli yağmsı kalıntı t-butilmetileter ile muamele edilir ve t-butilmetileter evaporatörde uçurulur. Yağmsı ürün bir gece kendi haline bırakıldığında katılaştığı görölür ve soğuk dietileter ile çalkalanıp süzöldüğünde beyaz iğne kristaller sentez edilir (Şekil 3.3). Verim 3,95 g (%57), (E.N: 63 °C). Maddeye ait IR ve ^1H NMR spektrumları ekte mevcuttur.



Şekil 3.3 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril (P3)

3.4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiltiyo)porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum (P4) sentezi Akkuş ve Gül, 2001; Sağlam ve Gül, 2001)

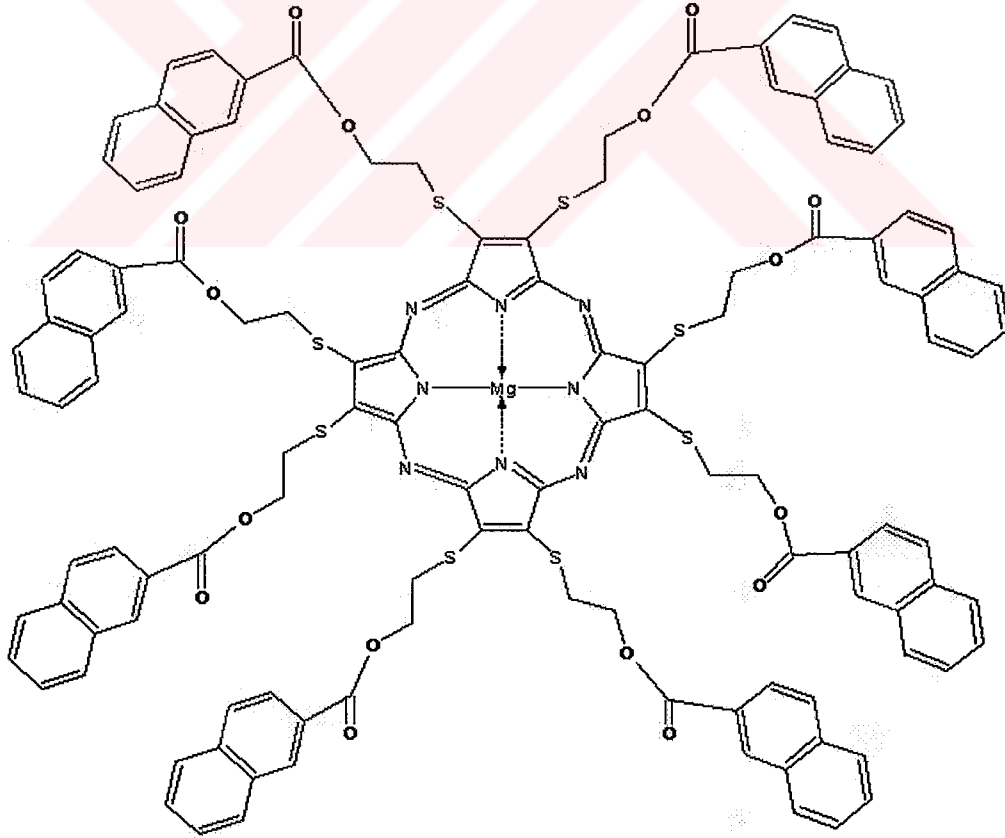
0,184 g (8 mmol) magnezyum 15 ml propanolde çözülür. Başlangıçta bir miktar iyot ilavesi yapılır. Renk gri bulanık hale gelince argon gazı altında 2,67 g (12 mmol) 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril ilave edilir. Madde ilave edilir edilmez renk açık yeşilden koyu maviye döner. Reaksiyon 12 saat geri soğutucu altında tutulur ve reaksiyon kesilir kesilmez süzülür. Kalıntı bol sıcak propanol ile yıkanır. Süzüntüler alınır ve solvent rotada uçurulur. Balondaki kalıntı %10 luk Na₂CO₃ çözeltisi ile muamele edilir. Bol su ile yıkanır ve kalıntı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Süzüntü alınır ve çözücü rotada uçurulur. Koyu mavi renkli yağimsı ürün elde edilir (Şekil 3.4). Ürün metanol, etanol, n-propil alkol, DMF, THF'da oldukça iyi çözünür. Etilasetat, hekzan ve kloroformda ise çözünmemektedir. C₃₂H₄₀N₈O₈S₂Mg (M_A:945,5 g/mol), Verim 1,65 g (%56). Maddenin IR ve UV-görünür bölge spektrumu ekte mevcuttur.



Şekil 3.4 Oktakis (2-hidroksietiltiyo) porfirazinato magnezyum (P4)

3.4.5 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2¹-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴} magnezyum(II) Sentezi (P5)

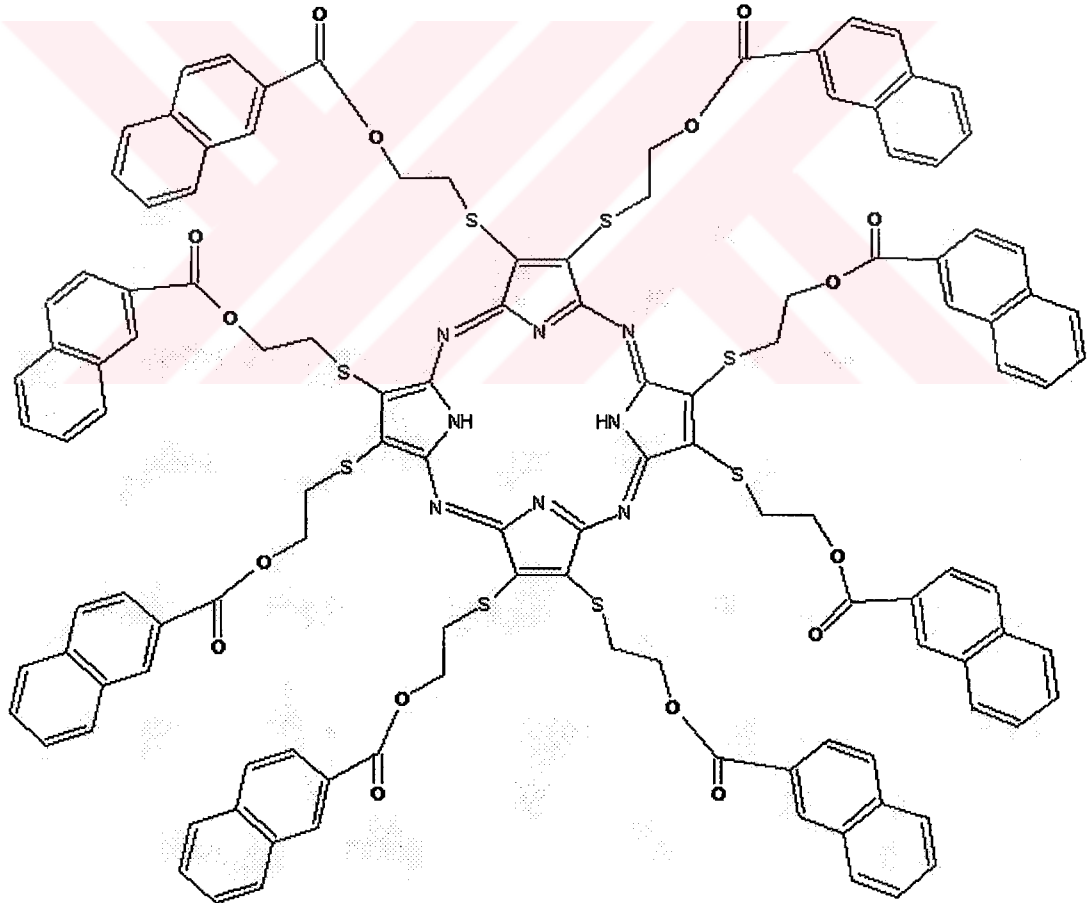
0,236 g (0,25 mmol) (P4) bileşiği, 1,104 g (6 mmol) disikloheksilkarbodiimid (DCCI), 0,043 g (0,25 mmol) p-toluensülfonik asit ve 1,02 g (6 mmol) 2-naftoik asit 20 ml kuru piridin de oda şartlarında argon gazı altında karıştırılır. Reaksiyon 10 gün devam ettirilir. Karışım alınır ve süzülür. Kalıntı sıcak distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak DCCI ve reaksiyona girmemiş 2-naftoik asit fazlasından uzaklaştırılır. Kloroform fazına alınan ürün %10 Na₂CO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı distile su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Disikloheksil üreden ayırmak için çözelti cellite'den süzülür ve solvent evaporatörde uçurulur. Katı olarak ele geçen mavi-yeşil ürün vakumda kurutulur (Şekil 3.5). Ürün kloroform, diklorometan ve DMF'de çözünürken, metanol, etanol ve toluende çözünmemektedir. C₁₂₀H₈₈N₈S₈O₁₆Mg (M_A: 2178,8 g/mol), Verim 0,21 g (%38). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H NMR spektrum sonuçları ekte mevcuttur.



Şekil 3.5 2-Naftoik asit süstitüe porfirazin (P5)

3.4.6 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H²¹ H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} (P6) Sentezi

0,108 g (0,1 mmol) (P5), yaklaşık 2 ml CF₃COOH içinde çözülerek karıştırılır. Oda sıcaklığında 24 saat bekletilir. Sabah buzlu su üzerine damla damla ilave edilerek çöktürülür. Ortamın pH ının nötrellenmesi için üzerine % 25 lik NH₃ çözeltisi ilave edilir ve süzülür. Elde edilen ürün distile su ile yıkanır. Son olarak elde edilen mor renkli ürün etanol ve dietileter ile yıkanır ve kurutulmaya bırakılır (Şekil 3.6). Kloroform ve diklorometan gibi çözücülerde çok iyi çözünmektedir. C₁₂₀H₉₀N₈S₈O₁₆ (M_A:2156,6 g/mol) Verim 0,062 g (%55). Maddenin IR, UV-görünür bölge, ¹³C NMR ve ¹H NMR spektrum sonuçları ekte mevcuttur.



Şekil 3.6 Metalsiz porfirazin (P6)

3.4.7 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}kobalt(II) Sentezi CoPz (P7)

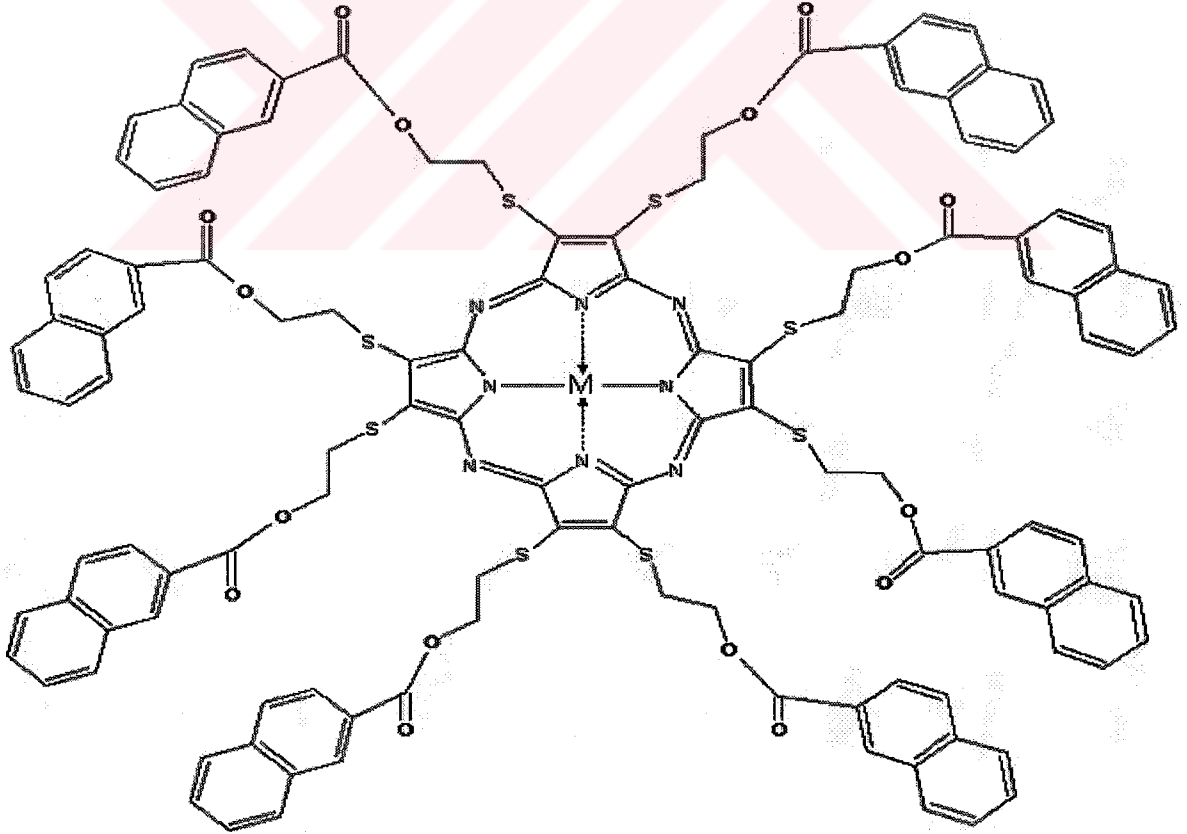
0,1 g (0,046 mmol) metallsiz porfirazin (P6) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0,08 g (0,46 mmol) kuru Co(CH₃COO)₂.4H₂O nın 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 6 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Oluşan ürün ve reaksiyona girmemiş Co(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülür. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı minimum miktarda kloroform ile çözülür ve hekzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilir (Şekil 3.7, M=Co). Ürün kloroform, diklorometan, piridin ve DMF de çözünmektedir. Etanol, hekzan ve toluende çözünmemektedir. C₁₂₀H₈₈N₈S₈O₁₆Co (M_A:2213,5 g/mol), Verim 0,041 g (%40). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

3.4.8 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2'-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}nikel (II) Sentezi NiPz (P8)

0,1 g (0,046 mmol) metallsiz porfirazin (P6) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0,08 g (0,46 mmol) kuru Ni(CH₃COO)₂.4H₂O nın 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 6 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Oluşan ürün ve reaksiyona girmemiş Ni(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülür. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı minimum miktarda kloroform ile çözülür ve hekzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilir (Şekil 3.7, M=Ni). Ürün kloroform, diklorometan, piridin ve DMF de çözünmektedir. Etanol, hekzan ve toluende çözünmemektedir. C₁₂₀H₈₈N₈S₈O₁₆Ni (M_A:2213,3 g/mol), Verim 0,032 g (%33). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.

3.4.9 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2¹-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}çinko (II) Sentezi ZnPz (P9)

0,1 g (0,046 mmol) metallsiz porfirazin (P6) nin 10 ml kloroformdaki karışımına 0,084 g (0,46 mmol) kuru Zn(CH₃COO)₂.4H₂O nın 10 ml etanoldeki çözeltisi argon gazı altında ilave edilir. 6 saat geri soğutucu altında, argon gazı varlığında kaynatılır. Oluşan ürün ve reaksiyona girmemiş Zn(CH₃COO)₂ tuzundan ibaret çökelti süzülür. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde tamamen uçurulur. Elde edilen kalıntı minimum miktarda kloroform ile çözülür ve hekzan üzerine damlatılarak çöktürülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilir (Şekil 3.7, M=Zn). Ürün kloroform, diklorometan, piridin ve DMF de çözünmektedir. Etanol, hekzan ve toluende çözünmemektedir. C₁₂₀H₈₈N₈S₈O₁₆Zn (M_A:2219,6 g/mol), Verim 0,086 g (%85). Maddenin IR, UV-görünür bölge spektrumları ekte mevcuttur.



M = Co, Ni, Zn

Şekil 3.7 Metal porfirazin türevleri (P7), (P8) ve (P9)

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

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

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

Porfirazin halkasının sentezi için gerekli olan madde 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril (P3) bileşiğidir. 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği, disodyum tuzu halindeki maddenin 2-bromoetanol ile mutlak alkol etanol içerisinde oda sıcaklığında 3 gün süren reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. (P3) bileşiğinin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 3326 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimi, 2930 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} de alifatik gerilme titreşimleri, 2209 cm^{-1} de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1643 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ bağ oluşumu görülmüştür. Ligandın (P3) ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, S-CH₂ ve O-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 3.05 ve 3.9 ppm de triplet olarak, O-H gruplarına ait kimyasal kayma değeri 2.2 ppm de geniş pik olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen ligand (P3) literatürde (Akkuş, 2001; Sağlam, 2001) belirtildiği gibi magnezyum propanolat içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur ve koyu mavi renkli oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (P4) bileşiği elde edilmiştir. Bu aşama butanol ile gerçekleştirilememiştir. Elde edilen ürünün metanol içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda, porfirazinin merkez halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{2u} \rightarrow e_g$) ait 374 B-bandı ve yine $\pi-\pi^*$ geçişlerine ($a_{1u} \rightarrow e_g$) ait 668 nm'deki Q-band pikleri görülmüştür. FT-IR spektrumundaki 2930 ve 2878 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilim titreşim piki, 1060 cm^{-1} de C-O piki ve 3401 cm^{-1} deki H₂O pikiyle birlikte 3296 cm^{-1} de OH gerilme titreşim piki omuz verecek şekilde ortaya çıkmıştır.

Yapılan çalışmada periferik pozisyonlarda naftalen grupları içeren porfirazinler sentezlenmiştir. Bu yapıyı sentezlemek için porfirazin çekirdeğinin periferik konumlarında

bulunan 2-hidroksietiltiyo gruplarının 2-naftoik asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Porfirazin üzerindeki sekiz adet hidroksil gruplarının tamamen esterleştirilebilmesi için, su çekici bir bileşik olan disikloheksilkarbodiimid (DCCI) kullanılmıştır (Eichhorn, 1996). Aksi takdirde esterleşme reaksiyonu hidroksil gruplarının tamamında gerçekleşmez ve istenilen ürün elde edilmemiş olur. Bu esterleşme reaksiyonu kuru piridin içerisinde oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum (P4) ve 2-naftoik asit arasında, argon gazı altında disikloheksilkarbodiimid (DCCI) ve paratoluensülfonik asit katalizörlüğünde oda sıcaklığında 10 gün süren reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmiştir. DCCI, ortamdan su çekmek suretiyle esterleşmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Eichhorn, 1996). Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)'nin ortamdan su çekerek disikloheksilüre (DCU)'ye dönüşmesiyle oluşan safsızlıktan kurtulmak için elde edilen ürün etanol ile birkaç kez yıkanır ve celite'den süzülür. Sonuçta mavi-yeşil renkli ürün elde edilmiştir. Ürünün saflaştırılması için kolon kromatografik yöntemden yararlanılmıştır. Ürünün saf olup olmadığı TLC ile kontrol edilmiştir.



Disikloheksilkarbodiimid (DCCI)

Disikloheksilüre (DCU)

Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen oktakis(2-naftalenetiltiyo)porfirazinato magnezyum (P5) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3054 cm^{-1} aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2926 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1713 cm^{-1} ve 1279 cm^{-1} deki —COO ester pikleri ve elde edilen ürünün kloroformda ve diklormetanda çözünüyor olması esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca karakteristik süstitüe naftalen piki 777 cm^{-1} de gözlenmiştir. (P5) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 379 nm ve 673 nm de tespit edilmiştir. Ayrıca B bandında, naftalen $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine ait 340 nm civarında bir absorbsiyon piki gözlenmiştir.

(P5) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, naftalen gruplarına ait kimyasal kayma değerleri 7.2-8.1 ppm civarında pikler elde edilmiştir. SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 4.9 ve 4.5 ppm de iki tane triplet pik tespit edilmiştir.

Oktakis(2-naftalenetiltiyo)porfirazinato magnezyum (P5) bileşiğinin metallsiz türevlere dönüştürülmesi genellikle kuvvetli asitlerle gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetli asit H_2SO_4 , HCl olabildiği gibi trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir organik asit de olabilmektedir. (P5) bileşiğinin trifloroasetik asit içerisinde 0°C sıcaklığında çözünmesiyle mor renkli metallsiz porfirazin (P6) elde edilmiştir. Deesterifikasyonu engellemek için bu reaksiyon düşük sıcaklıkta yapılmıştır. Ortamın pH'nın nötrleştirilmesi için üzerine % 25 lik NH_3 çözeltisi ilave edilmiştir ve ürün katı olarak elde edilmiştir. Bu maddelerin saflaştırılması için kolon kromatografisi kullanılmıştır. Bunun için silikajel 60 (0.04-0.063) ve CH_2Cl_2 karışımı ile kolon hazırlanmış ve yürütücü solvent olarak başlangıçta CH_2Cl_2 kullanılmış ve adım adım MeOH ile polarite artırılarak maddeler kolondan alınmıştır.

Metallsiz porfirazine ait FT-IR spektrumunda merkezdeki N-H' a ait gerilme titreşimleri 3284 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 3054 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2930 cm^{-1} ve 2868 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1712 cm^{-1} ve 1277 cm^{-1} deki $-\text{COO}$ ester pikleri elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda ise porfirazin halkası içerisinde $18-\pi$ elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen N-H protonları, TMS'den daha kuvvetli alanda -2.45 ppm de multiplet olarak elde edilmiştir. (P6) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, naftalen guruplarına ait kimyasal kayma değerleri 7.0-8.0 ppm civarında pikler elde edilmiştir. SCH_2 ve OCH_2 gruplarına ait 5.0 , 4.5 , 4.18 ve 4.0 ppm de pik tespit edilmiştir. NH'lı pirol ile N'li pirole bağlı SCH_2 ve OCH_2 farklı olmalıdır. ^{13}C NMR piklerinde 206, 166, 154, 134, 131, 130, 128, 127.4,127.2, 127.0, 126.2 126,124.4, 65, 60.5, 34, 31, 21.4 ppm gözlenmiştir.

Metallsiz porfirazine ait karakteristik B bandı 367 nm de görülmüştür. İki değerlikli metallo-porfirazinlerde D_{4h} simetrisindeki çekirdek $\pi-\pi^*$ geçişlerine tekabül eden tek bir Q bandı ile karakterize edilirken, metallsiz porfirazinler de bu geçiş D_{2h} simetrisinden dolayı yarılmakta ve daha düşük şiddette biri daha uzun dalga boyunda diğeri daha kısa dalga boyunda iki pike yarılmaktadır. Bu çalışmada metallsiz porfirazinin (P6) kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik Q bandı 640 ve 708 nm de tespit edilmiştir. Periferik konumlarda bulunan heteroatom sülfürdeki bağ oluşumuna katılmayan elektronların $n\rightarrow\pi^*$ geçişine karşılık gelen 490 nm 'de bir absorpsiyon söz konusudur.

Metalsiz porfirazin (P6) bileşiminin $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzlarının kloroform ve etanol çözücü karışımı içerisinde argon gazı altında geri soğutucu altında 50-60 °C'de 6 saat ısıtılarak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir.

CoPz (P7) bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3054 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2927 cm^{-1} ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1714 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} deki $-\text{COO}$ ester pikleri elde edilmiştir. (P7) bileşiminin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 340 nm, 673 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 340 ve 673 nm'de sırasıyla 4,44 ve 4,5 $\text{dm}^3/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

NiPz (P8) bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3054 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2924 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} 'de alifatik (CH) gerilme titreşimleri, 1712 cm^{-1} ve 1278 cm^{-1} deki $-\text{COO}$ ester pikleri gözlenmiştir. (P8) bileşiminin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 355 nm ve 673 nm'de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması, 355 ve 673 nm'de sırasıyla 4,20 ve 4,33 $\text{dm}^3/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

ZnPz (P9) bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, 3054 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) gerilme titreşimleri, 2925 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1712 cm^{-1} ve 1278 cm^{-1} deki $-\text{COO}$ ester pikleri gözlenmiştir. (P9) bileşiminin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B-bandı ve Q-bandı sırasıyla 380 nm, 675 nm de tespit edilmiştir. Molar absorptivite katsayılarının logaritması ($\log \epsilon_{\text{max}}$), 380 ve 675 nm'de sırasıyla 4.50 ve 4,62 $\text{dm}^3/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

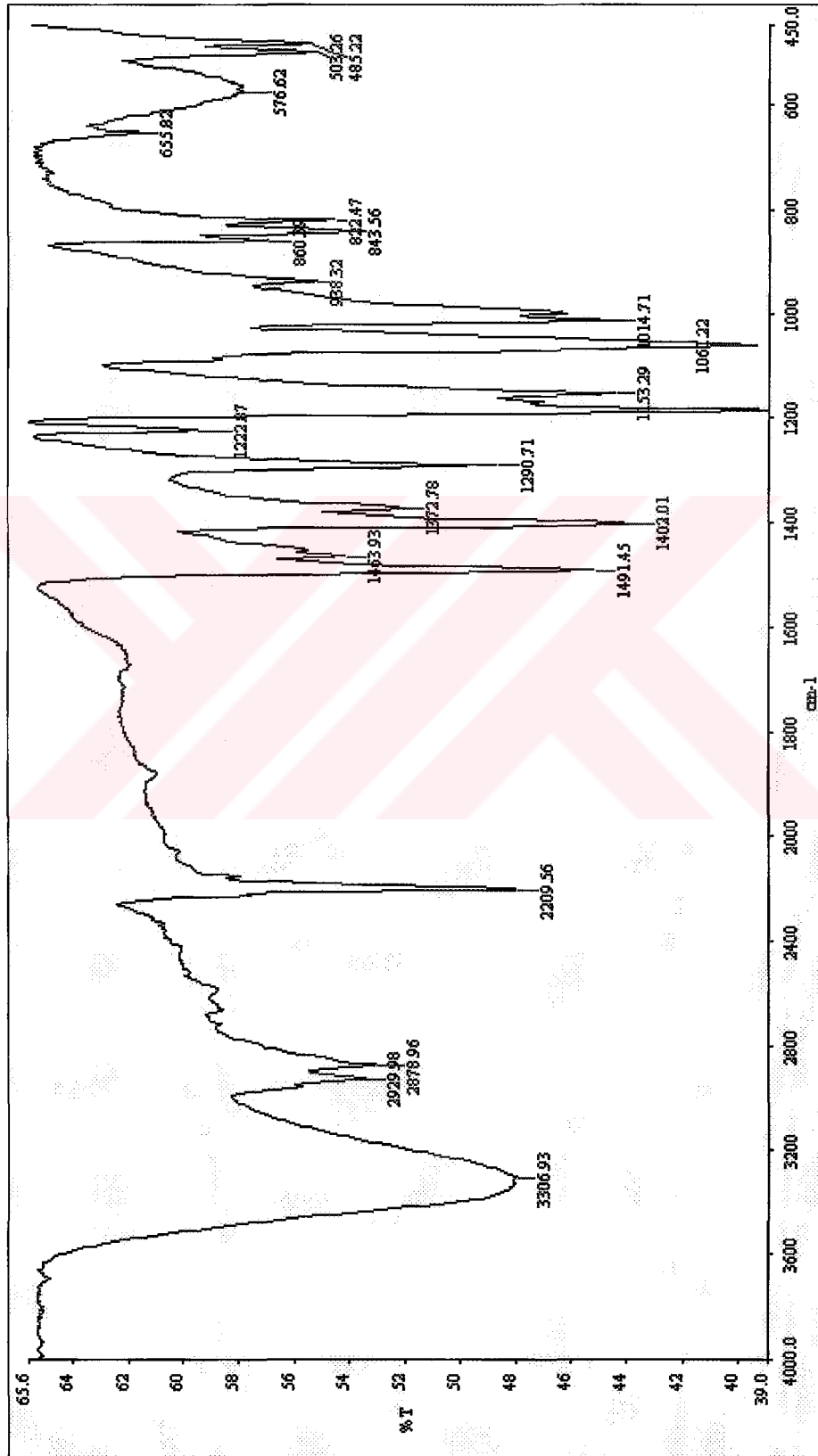
CoPz (P7) , NiPz (P8) ve ZnPz (P9) bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde Q absorpsiyon bandları 673, 673 ve 675 nm de gözlemlenir. Metalsiz porfirazinlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q bandında gözlenen ikiye yarıma, yeniden metalli porfirazin türevlerine geçildiğinde simetrinin D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişiminden dolayı Q bandı tekrar tek pik haline geçmiştir

Sonuç olarak, bu tez kapsamında periferik konumlarına naftalenkarboksi ester grupları içeren porfirazinler sentezlenmiştir.

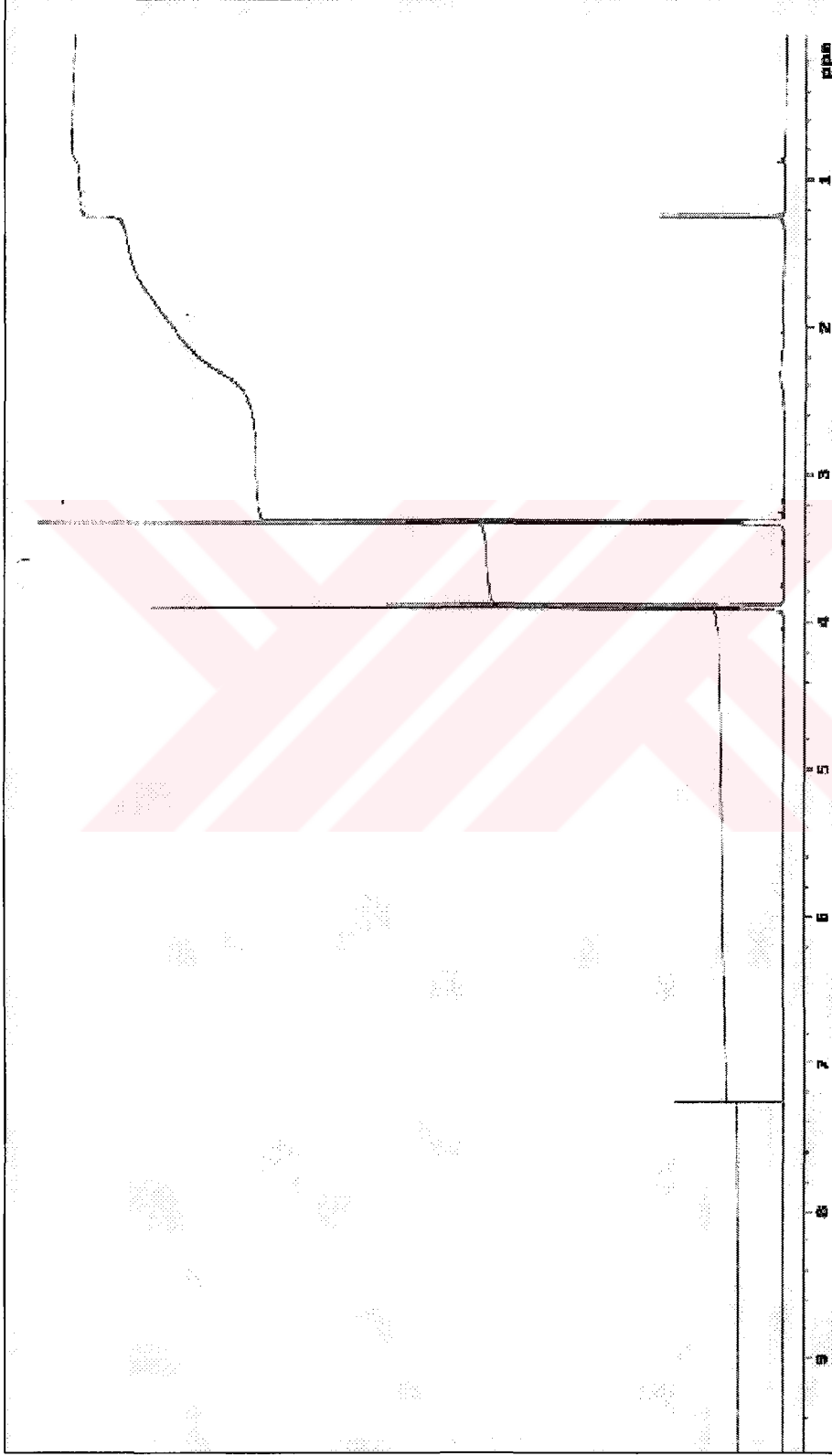
Sentezlenen ZnPz (P9) bileşiminin steady-state emisyon spektrumları ölçülmüştür. 280 nm'de uyarma yapılarak bileşiğin 364nm ve 407 nm'de maksimum emisyon verdiği gözlemlendi.

Porfirazinlerin Q ve B bandlarından dolayı S_1 ve S_2 olmak üzere iki emisyonu gözlenmelidir. Ancak 364 nm'deki emisyonun çözücü içindeki kininden ileri geldiği 407 nm'deki (S_2) emisyonun ise P9 bileşiğinden kaynaklandığı gözlenmiştir. Heteroatom olarak sülfür içeren bileşiklerde S_1 emisyonunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için absorplandığı ve bu nedenle sönüme uğradığı düşünülmektedir. P(9) bileşiğinin artan konsantrasyonuyla emisyon spektrumlarının azaldığı görülmektedir.

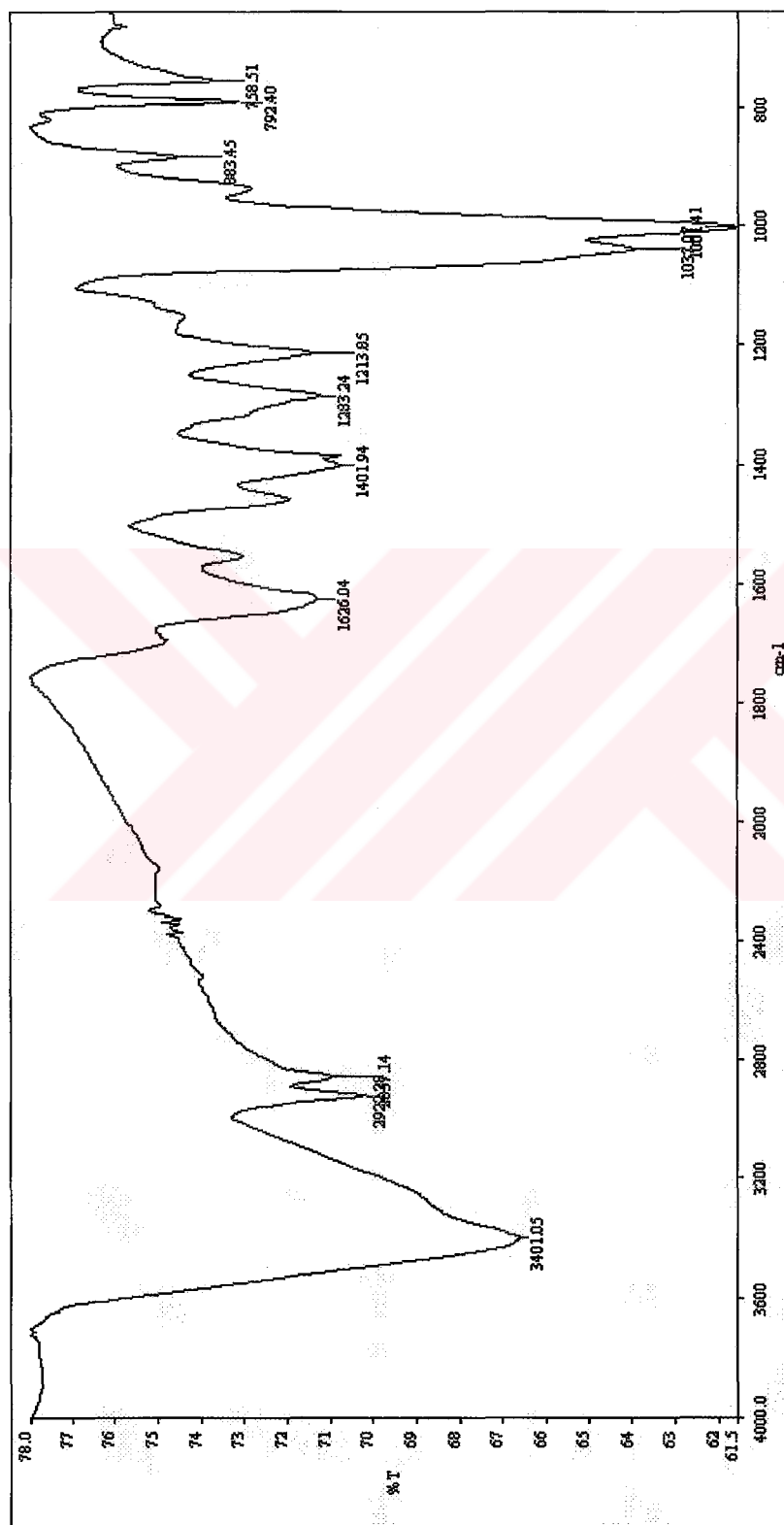




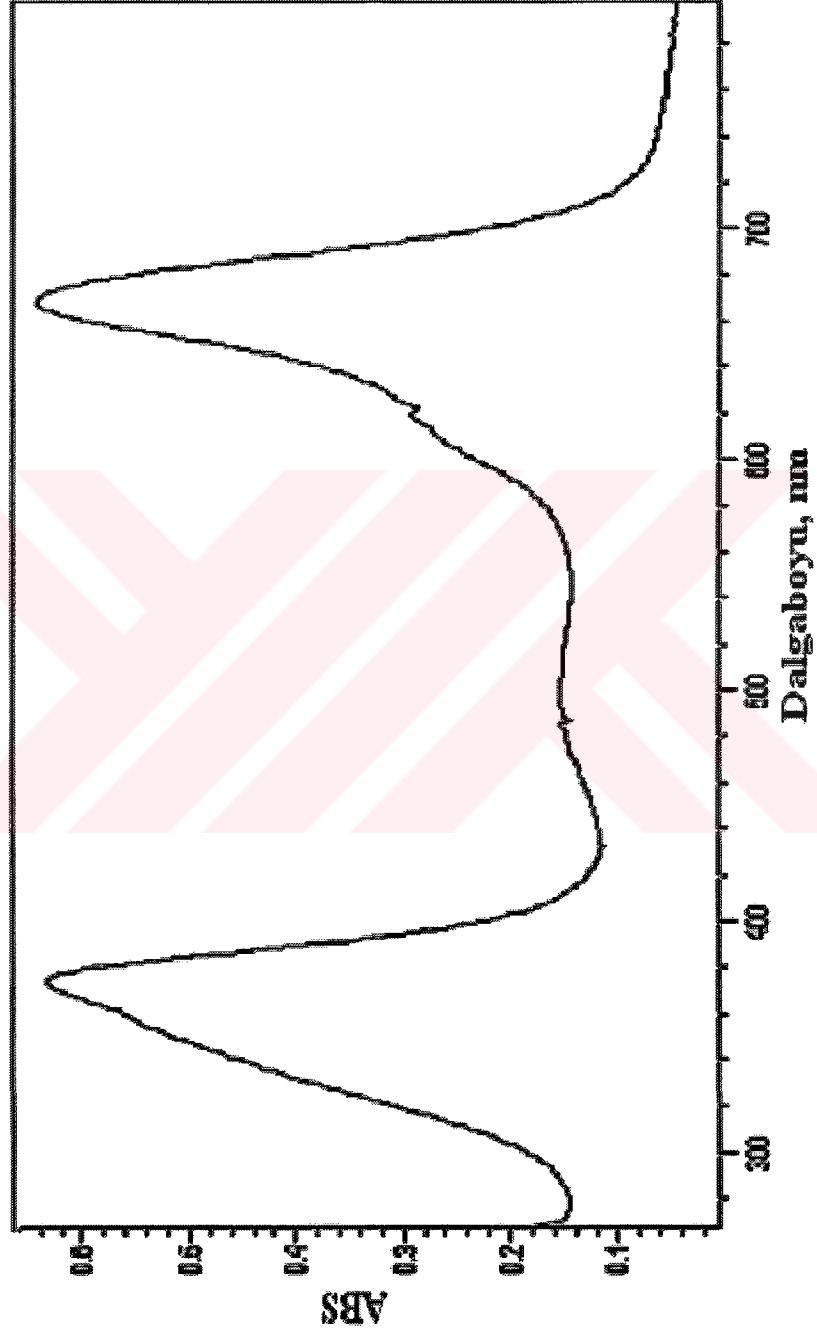
Şekil 4.1 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



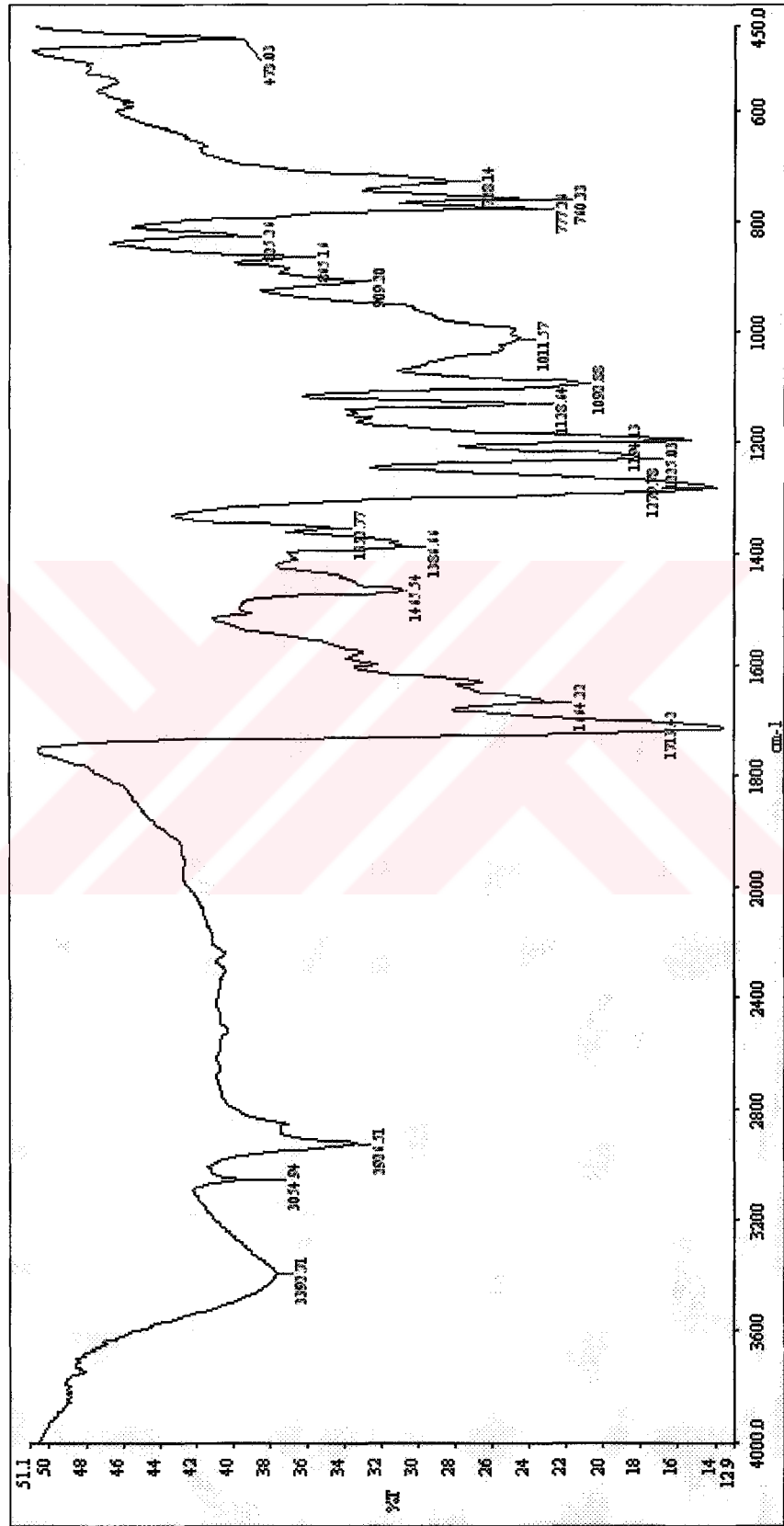
Şekil 4.2 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitrilin (P3) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



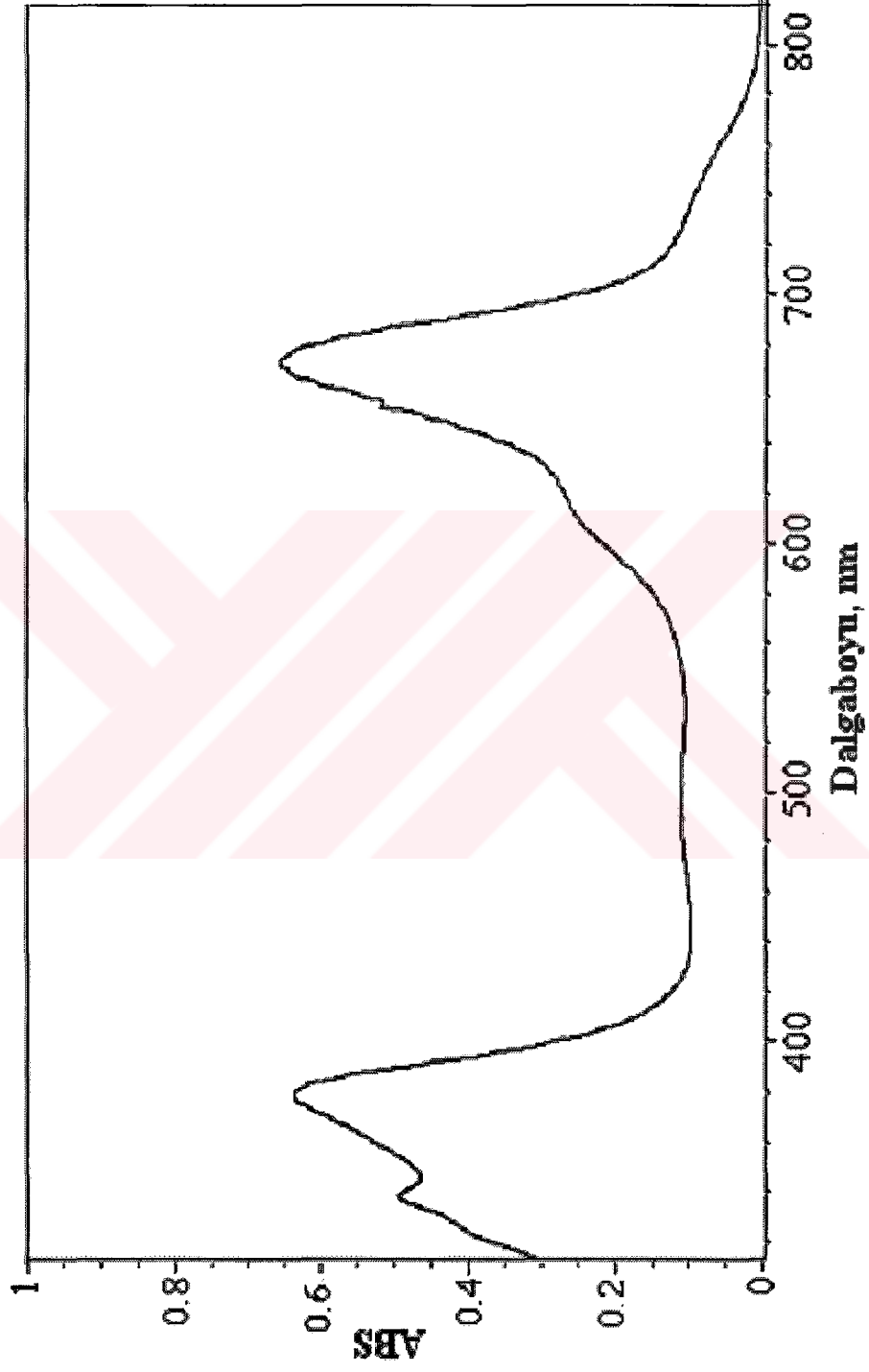
Şekil 4.3 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 -oktakis (2-hidroksietiliyo)-porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum'un (P4) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



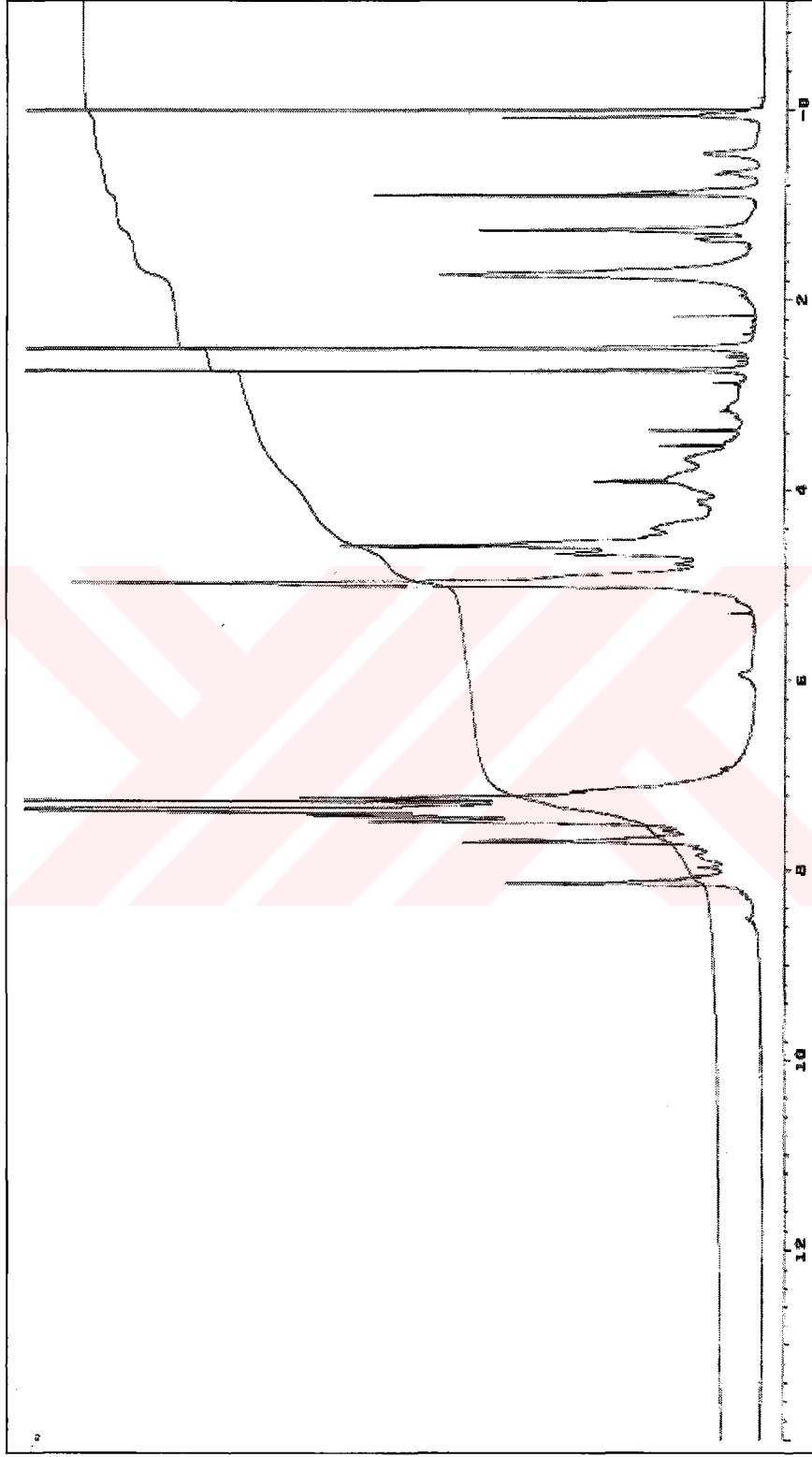
Şekil 4.4 [2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis(2-hidroksietiliyo)-porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$]magnezyum'un (P4), metanol'de alınan UV-görünür bölge spektrumu



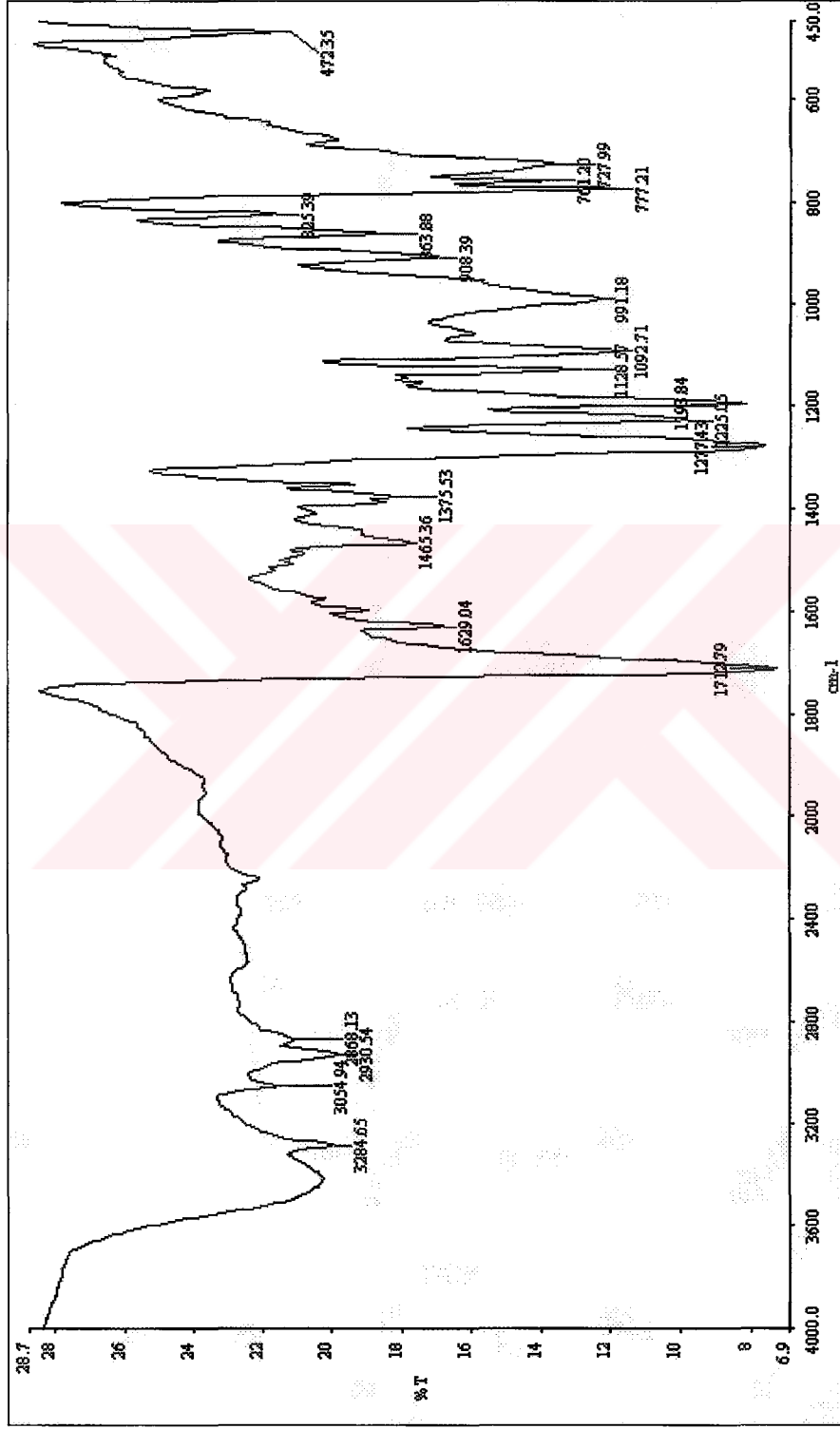
Şekil 4.5 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo]porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}magnezyumun (P5) IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



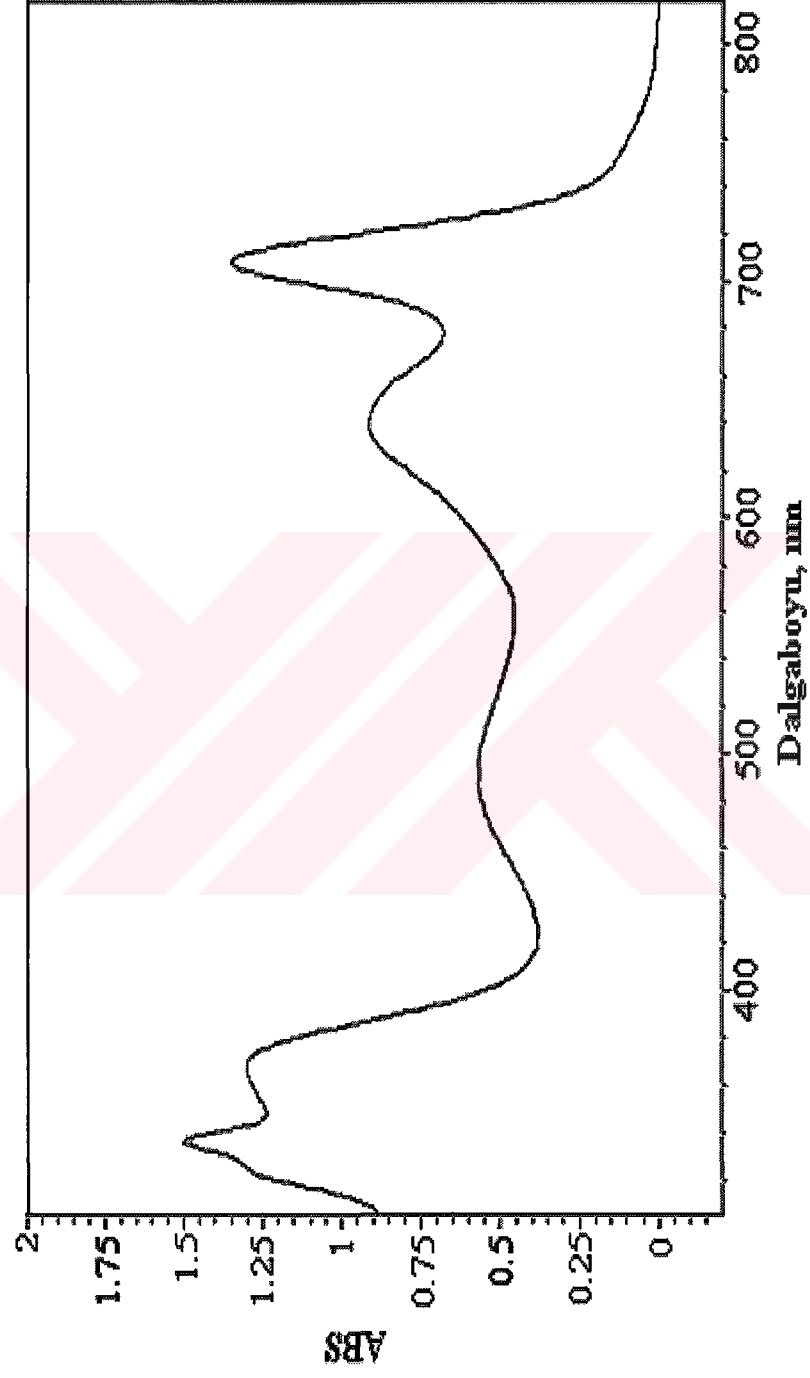
Şekil 4.6 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } magnezyumun (P5), kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



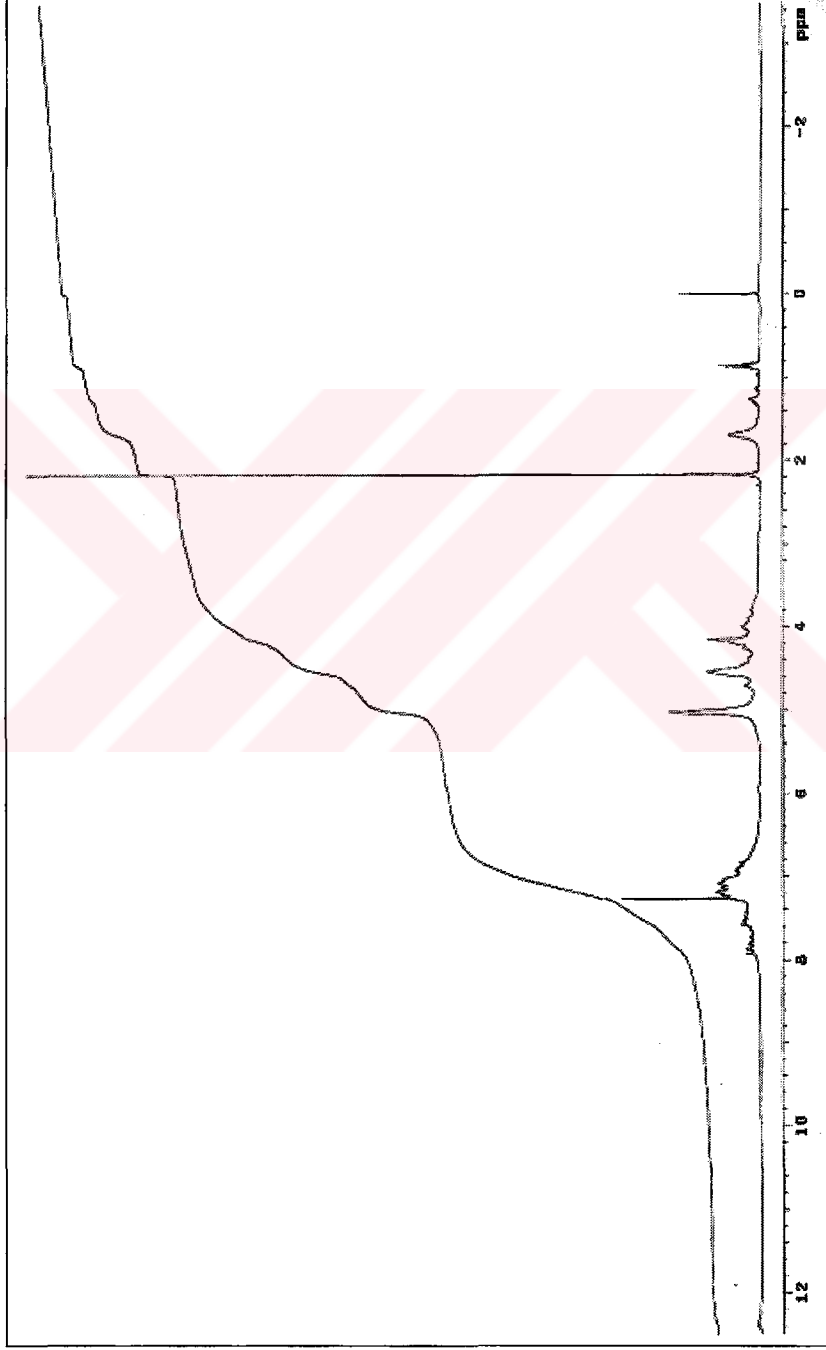
Şekil 4.7 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis[2-(2-naftalenkarboksietil)etil] porfirazinato $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$ } magnezyumun (P5), ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



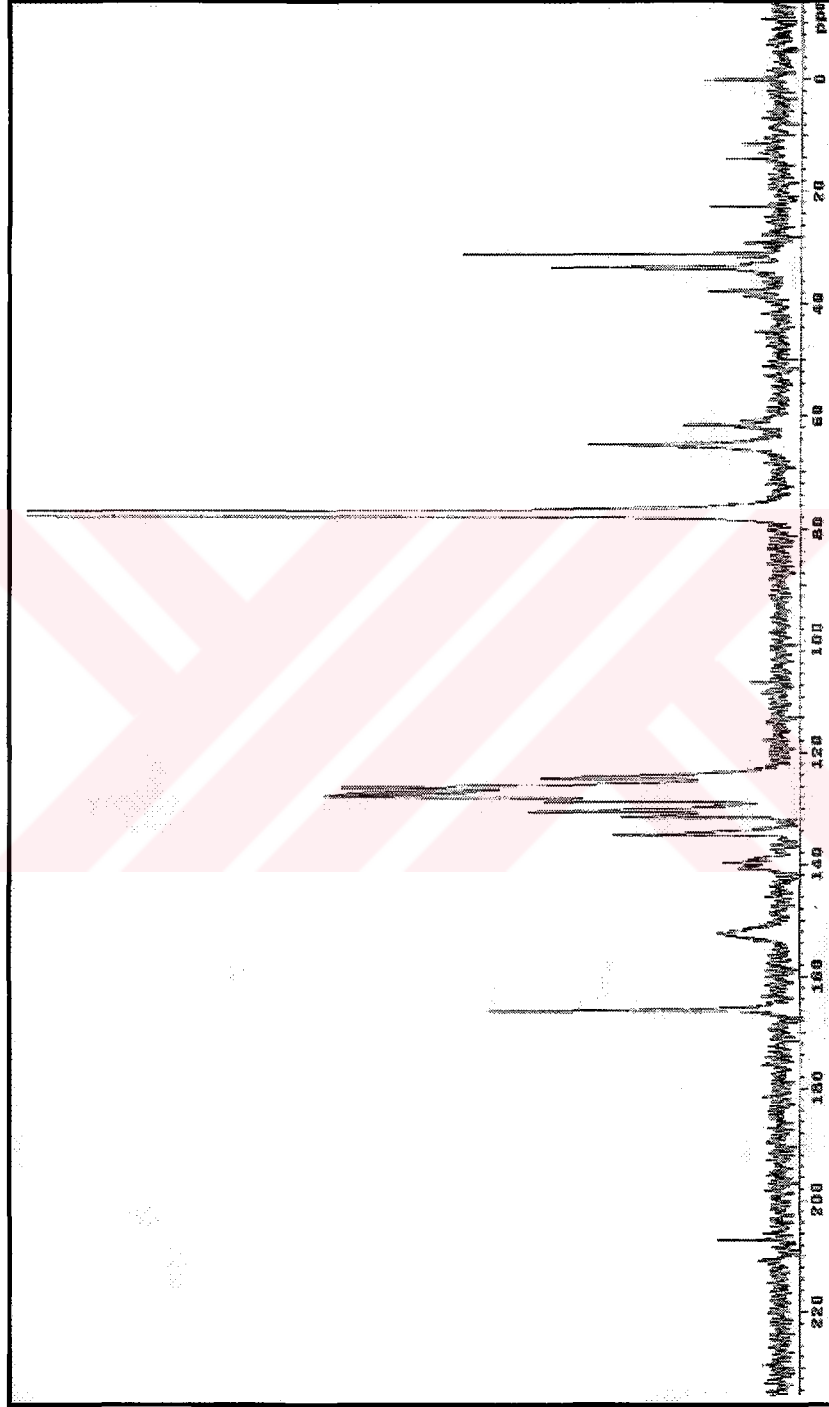
Şekil 4.8 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo] H²¹H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴} (P6) nin, IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



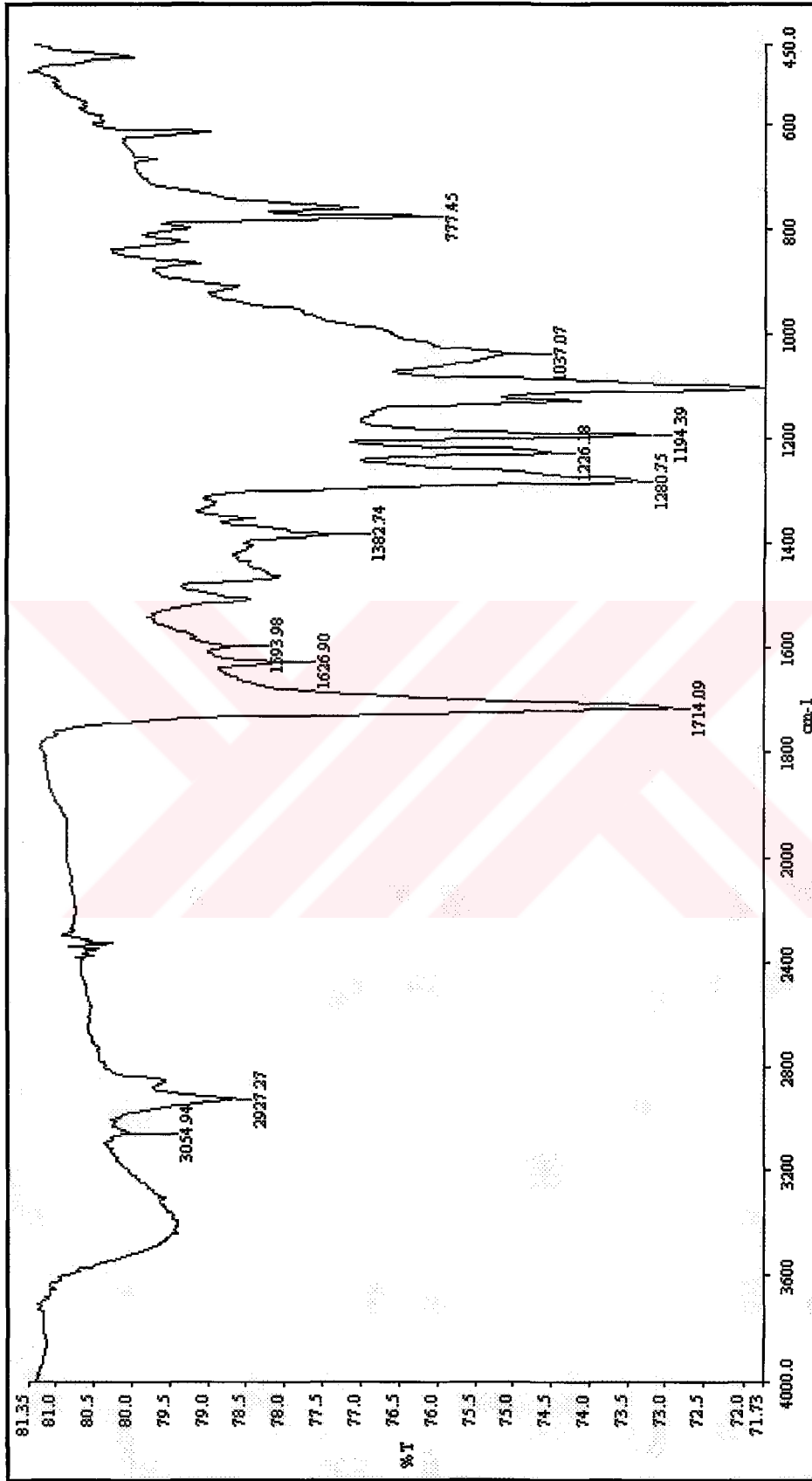
Şekil 4.9 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2¹-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] H²¹H²³ porfirazin N²¹N²²N²³N²⁴}(P6)'nin kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



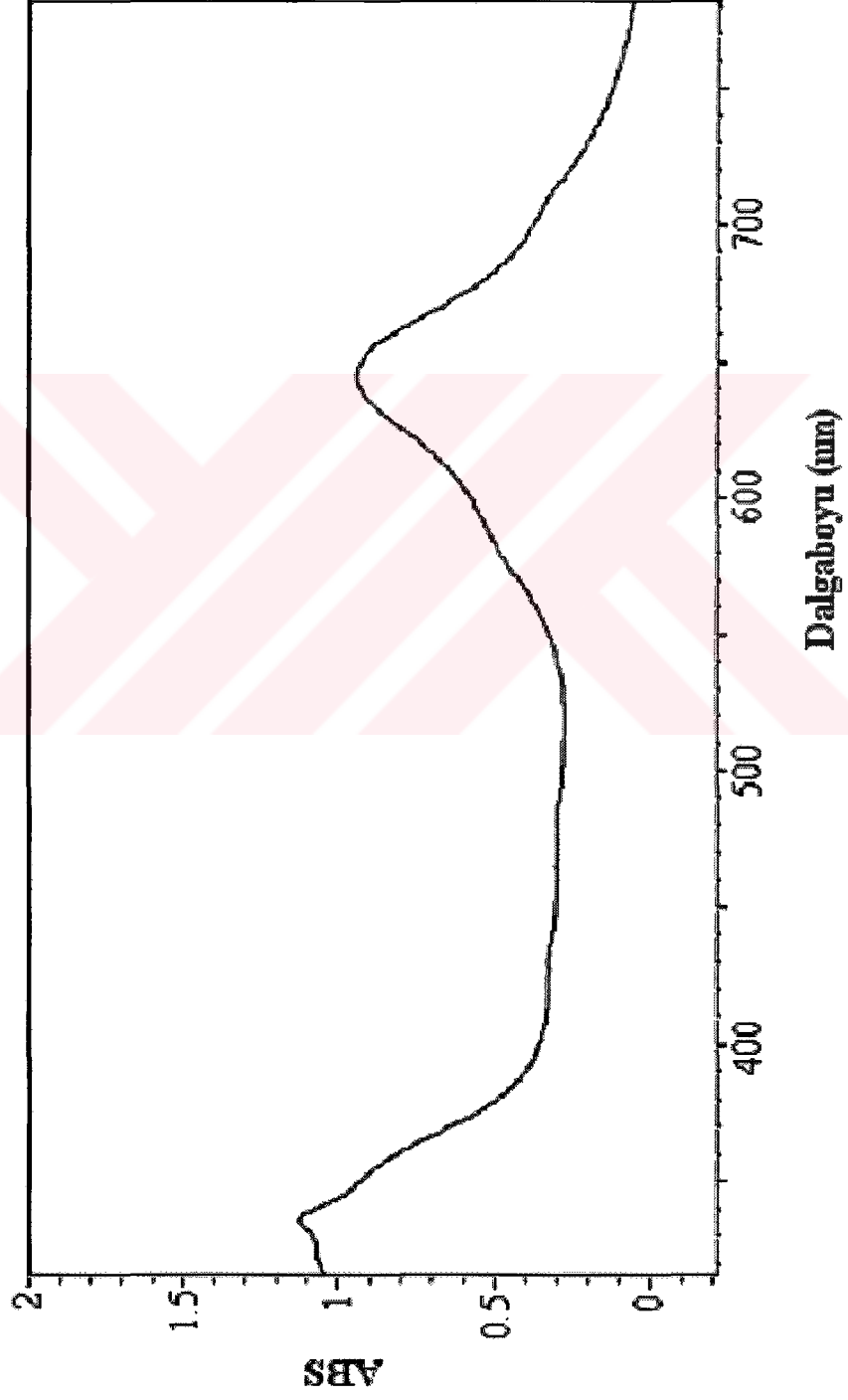
Şekil 4.10 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2 -(2-naftalenkarboksi)etiliyo] H^2H^{23} porfirazin $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}$ (P6)}'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



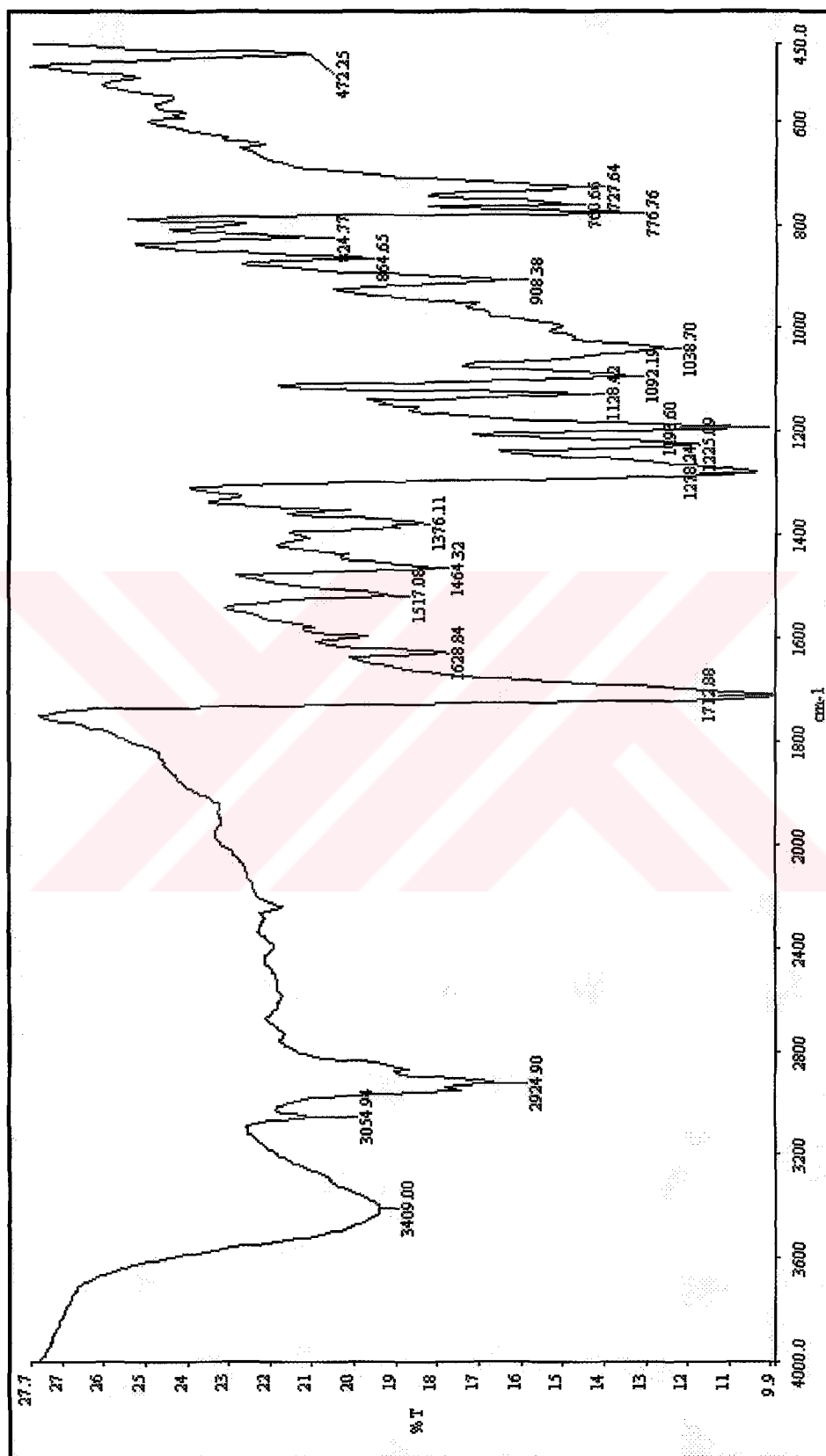
Şekil 4.11 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo] $\text{H}^{21}\text{H}^{23}$ porfirazin $\text{N}^{21}\text{N}^{22}\text{N}^{23}\text{N}^{24}(\text{P6})$ 'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3)



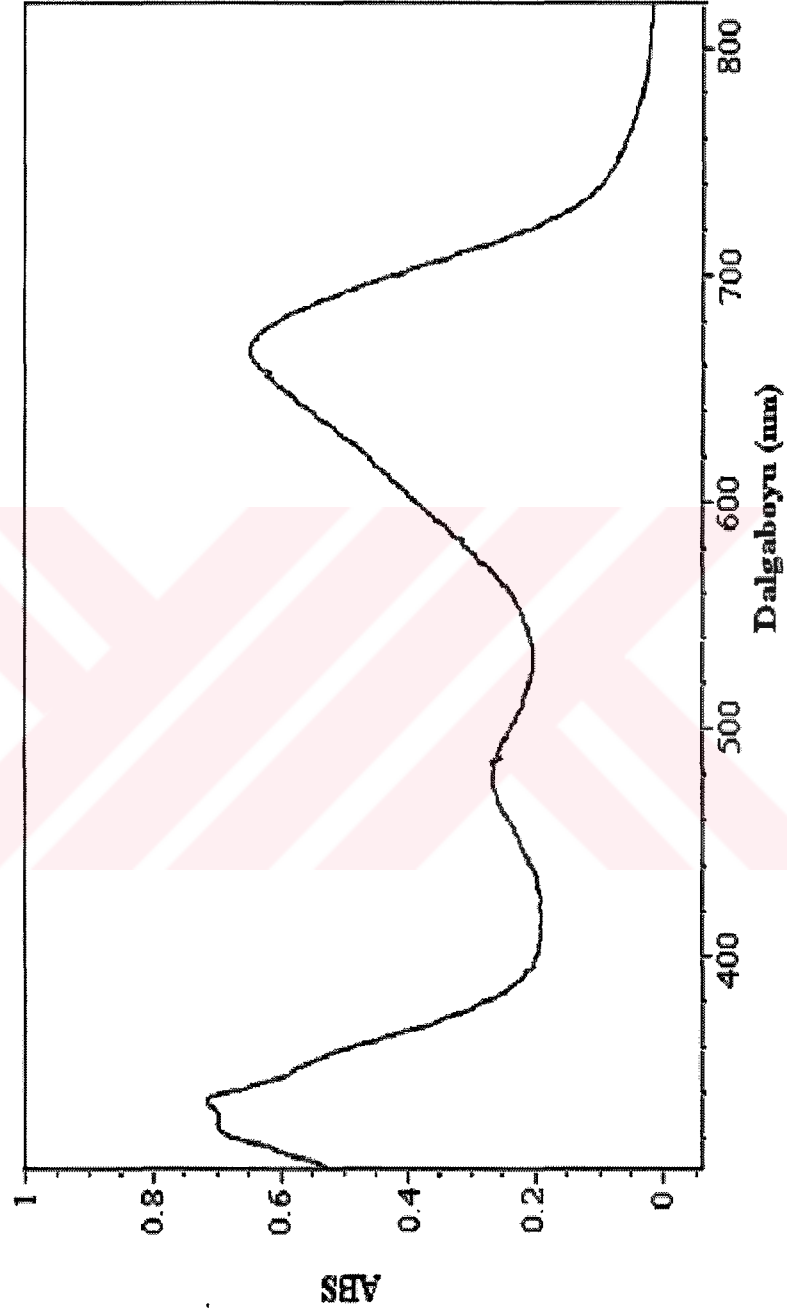
Şekil 4.12 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksietiliyo)] porfirazinato N²¹N²²N²³N²⁴}kobalt (II) nin (P7), IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm⁻¹)



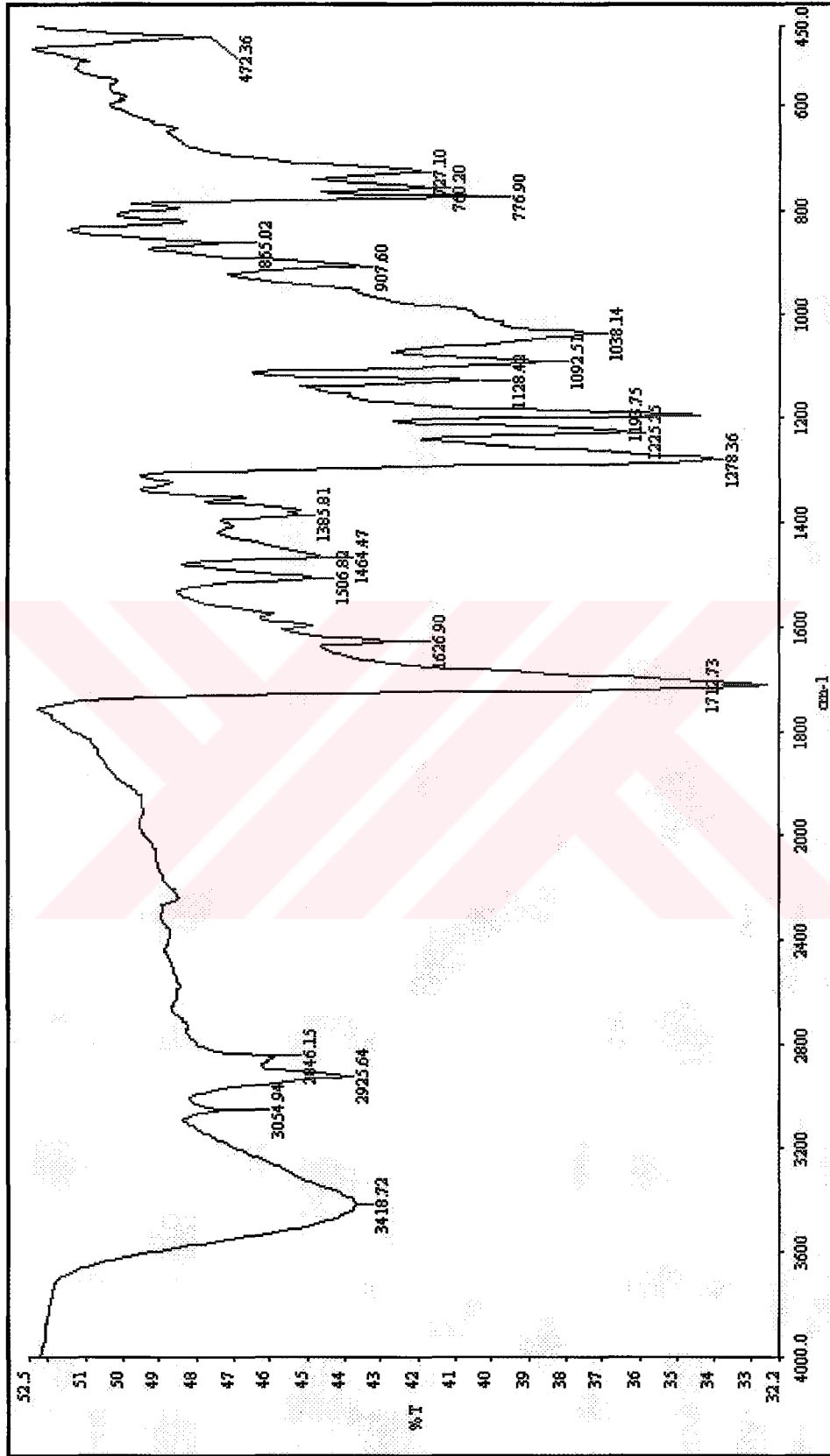
Şekil 4.13 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiltıyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ }kobalt(II)'nin (P7), kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



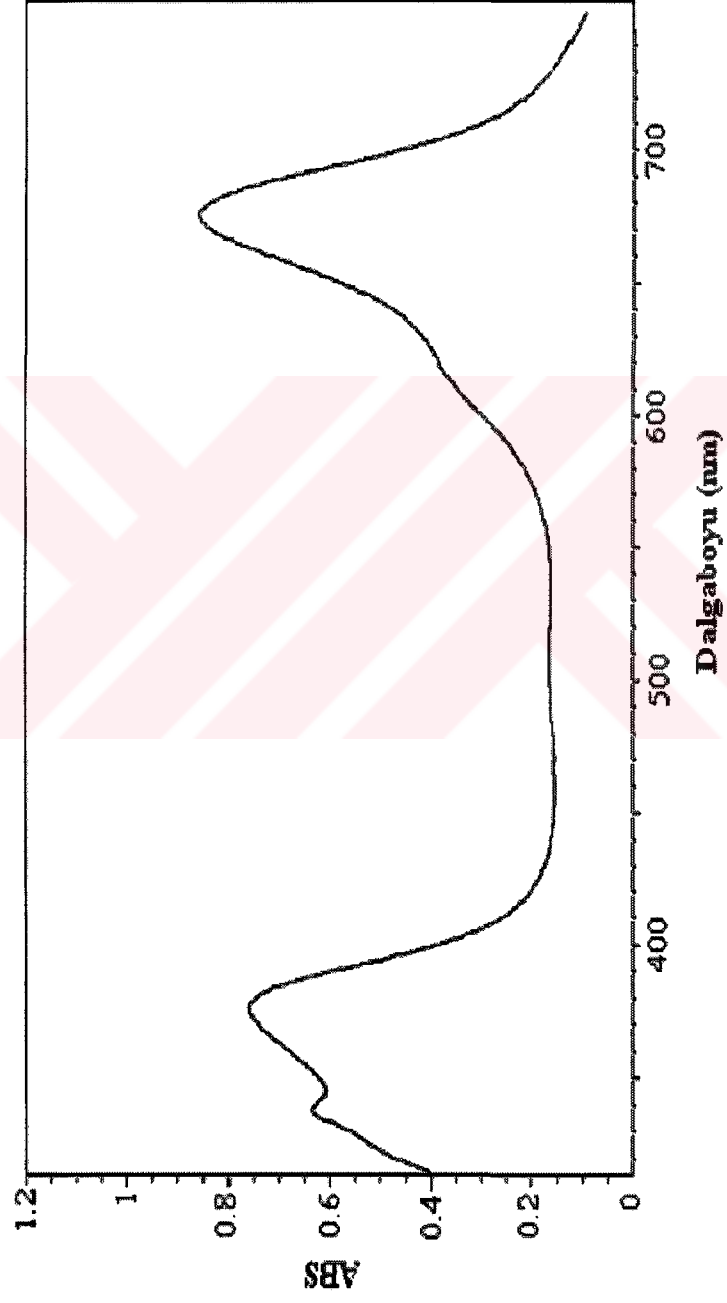
Şekil 4.14 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ }nikel(II)nin (P8), IR spektrum (KBr tablet 4000-450 cm^{-1})



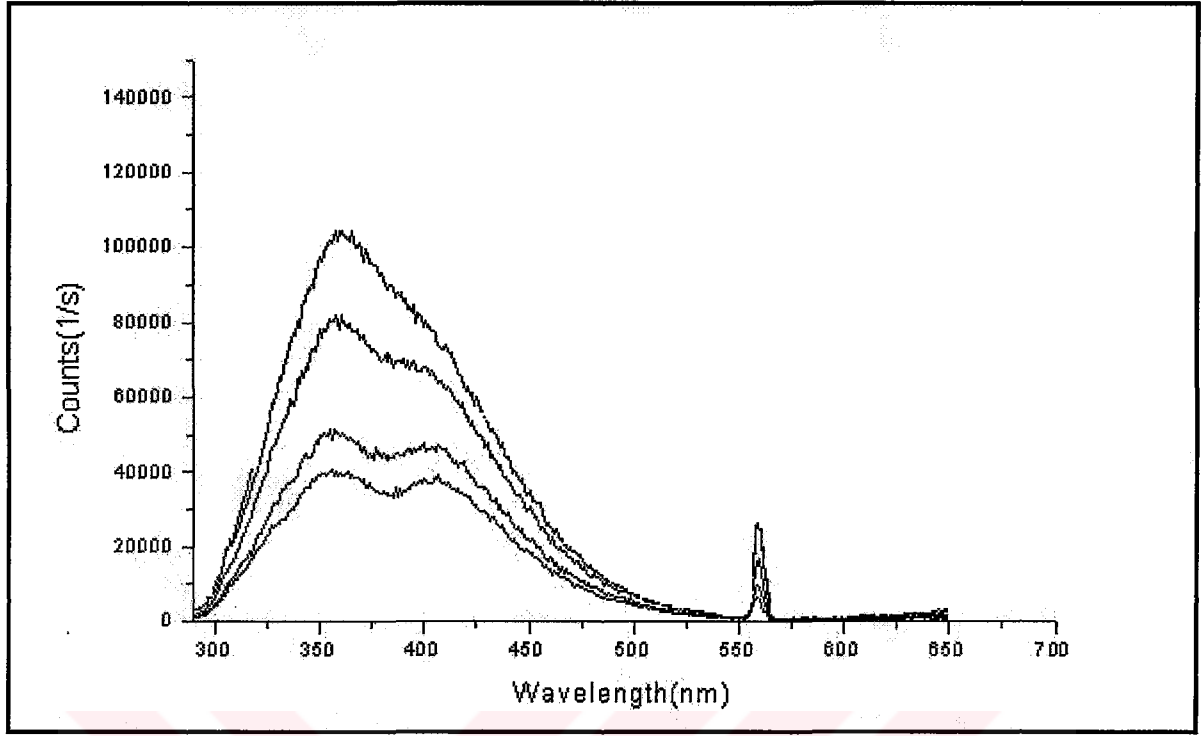
Şekil 4.15 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiliyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } nikel(II) nin (P8), kloroform da UV-Görünür Bölge spektrumu



Şekil 4.16 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksietil)tiyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } çinko(II)'nin (P9), IR spektrumu (KBr tablet 4000-450 cm^{-1})



Şekil 4.17 {2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktakis [2-(2-naftalenkarboksi)etiltiyo] porfirazinato $N^{21}N^{22}N^{23}N^{24}$ } çinko(II)'nun(P9), kloroform'da UV-Görünür Bölge spektrumu



Şekil 4.18 Farklı konsantrasyonlardaki ZnPz (P9)'un emisyon spektrumları. $\lambda_{exc.} = 280$ nm
 $M = (2.3 \cdot 10^{-6}, 9.2 \cdot 10^{-6}, 1.61 \cdot 10^{-5}, 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ M})$

KAYNAKLAR

- Akkuş, H. ve Gül, A., (2001), "Octakis(ferrocene)-substitued Porphyrazines", *Transition Metal Chemistry*, 26: 689-694.
- Anderson, M. E., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (1999), "Super-charged Porphyrazines. Synthesis and Physical Properties of Tetraazaporphyrins", *Inorg. Chem.*, 38:6143-6151.
- Anderson, M. E., Baret, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Binding of Octa-plus Porphyrazines to DNA", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 50: 257-260.
- Bahr, G. Ve Schleitzer, G., (1967), "Die Kondenzieren Spontanentschwefelung von Salzen und Estern der Cyandithioameisen-Soure. Freie Cyan Dithioameisensoure", *Chem. Ber.*, 10:8-26.
- Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1994), "Solitaire Porphyrazines: , X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]-[(nortphalocyanine)dithiolato]palladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 2639-2640.
- Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert, J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), "*Solitaire*-Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphthalocyanines-2,3-dithiolato Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 10479-10486.
- Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (2000), "Inter-ring Interactions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mezomorphism of 'free-base' and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines", *J. Mater. Chem.*, 10: 297-304.
- Berezin, B. D., (1978), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", New York.
- Berezin, B. D., (1981), "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley Interscience, New York.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40: 2709-2714.
- Chen, B. ve Tulinsky, A., (1972), "Redetermination of The Structure of Porphine", *J. Am. Chem. Soc.*, 4144-4151.
- Constable, E. C., (1990), "Metals and Ligand Reactivity", Ellis Horword Limited, England.
- Cook, A. H., ve Linstead, R. P., (1937), *J. Chem. Soc.*, 929.
- Davison, A. Ve Holm, R. H., (1967), "Metal Complex Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete", *Inorg. Synthesis*, 10:8-26.
- Diesbach, H., ve Von der Weid, E., (1927), *Helv.*, 10, 886.
- Eichhorn, H., Rutloh, M., Wöhrle, D. ve Stumpe, J., (1996), "Synthesis and Photochemical of Octacinnamoly-substituted Tetraazaporphyrins", *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2:1801-1811.
- Fischer, H. ve Endermann, F., (1937), "Synthese Tetra-imido-atio-porphyrins", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 531: 245-250.

- Fitzgerald, J., Taylor, W. ve Owen, H., (1991), "Facile Synthesis of Substituted Fumaronitriles and Maleonitriles: Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins", *Synthesis*, 9: 686-688.
- Gan, Q., Xiong, F., Li, S., Wang, S., Shen, S., Xu, H. ve Yang, G., (2005), "Synthesis and Photophysical Properties of a Series of Octaphenyl-Porphyrazine-Magnesium", *Inorganic Chem. Communications* 8., 3: 285-288.
- Gürek G. A., (1996), "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Goldberg, D. P., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1998), "Molybdocene Porphyrazines: A peripheral Dithiolone Metallacycle Fused To a Porphyrinic Core", *Inorg. Chem.*, 37: 2100-2001.
- Gonca E., (2004), "Periferel konumlarda Naftalenli ve Fosforlu Gruplar İçeren Porfirazinler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Guo, L., Ellis, D. E., Hoffman, B. M. ve Ishikawa, Y., (1996), "Ligand Substitution Effect Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines", *Inorg. Chem.*, 35: 5304-5312.
- Hambright, P., (1971), "Coordination Chemistry of Metalloporphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, 247-258.
- Hochmuth, D. H., Michel, S. L. J., White, A. J. P., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2000), "Ci Symmetric and Non-Centrosymmetric Crystalline Complex of [60] Fullerene with Octakis(dimethylamino)porphyrinato-Copper(II) and Nickel(II)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 593-596.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard G., (2000), "The Porphyrin Handbook", Vol. 2, 301, Academic Press, San Diego, CA..
- Kasuga, K. and Tsutsui, M., (1980), "Some New Developments in The Chemistry of Metallophthalocyanines", *Coord. Chem. Rev.*, 32, 1:67-95.
- Khelevina, O. G., Chizhova, N. V. ve Stuzhin, P. A., (2000), "Modification of β -position in Porphyrazines by Substitution Reactions", *J. Porphyr. Phthalocya.*, 4: 555-563.
- Khelevina, O. G., Rummyantseva, S. V., Chizhova, N. V., Stuzhin, P. A. ve Migalova, I. S., (2003), "Acid-base Properties of Octaaryl-tetraazaporphyrins", *Russian Journal of General Chemistry* 73., 3: 478-481.
- Kobayashi, N., (2001), *Chem. Rev.*, . 99: 219.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E., (1996), "Azaanalogs of Phthalocyanine: Syntheses and Properties", *Coord. Chem. Rev.*, 156:163-182.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1989), "Phthalocyanines Properties and Application", 1, VCH, Weinheim, 1-54 ve 133-289.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., (1993), "Phthalocyanines Properties and Application", 2, VCH, Weinheim.
- Lever, A. B. P., (1965), *Adv. Inorganic and Radiochem.*, 7: 27.
- Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.

- Linstead, R. P., Weiss, F. T., (1950), "Phthalocyanines and Related Compounds. XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance", J. Chem. Soc., 2975-2981.
- Luk'yanets, E. A., (1992), Mol. Mater., 1: 209.
- Luo, Q., Cheng, S. ve Tian H., (2004), "Synthesis and Photochromism of a New Binuclear Porphyrinato Magnesium (II)", Tetrahedron Letters., 45: 7737-7740.
- McCleverty, J. A. ve Meyer, T. J., (2004), "Comprehensive Coordination Chemistry II", Vol. 9, Elsevier Pergamon, Amsterdam.
- McKeown, N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.
- McKeown, N. B., (1999), Adv. Mater., 11: 67.
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain M. Hoffman), (2000), "Metallocene and Thia-Oxa Crown Porphyrine", Doktora Tezi, Northwestern University, Evanston ve Chicago.
- Michel, S. L. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), "Peripheral Metal-Ion Binding to Tris(thia-oxo crown) Porphyrines", Inorg. Chem., 42: 814-820
- Mitzel, F., Fitzgerald, S., Beeby, A. ve Faust. R., (2003), "Acetylenic Quinoxalinoporphyrines as Photosensitisers for Photodynamic Therapy", Chem. Eur. J., 5:1233-1241.
- Montalban, A. G., Sakellariou, E. G., Riquet, E., McCubbin Q. J., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2001), "Phenanthroline-append Porphyrines: Synthesis and Conversion Into Solitaire Ru(II) Complexes", Inorganica Chimica Acta, 317: 143-148.
- Morelli, G. and Ricciardi, G., (1991), "Discotic Mesomorphism of The 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(octylthio)tetraazaporphyrin Copper (II) complex", Chemical Physics Letters, 185 :468-472.
- Moser, F. H., (1983), "The phthalocyanines, Manufacture, Applications, and Properties", CRC, Boca Raton, Florida.
- 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.
- Pamuk, F., (2000), "Biyokimya", A. Ü., Fen Fakültesi, Ankara.
- Poon, K. W., Liu, W., Chan, P. K., Yang, Q., Chan, T. W. D., Mak, T. C. W., Ng, D. K. P., (2001), J. Org. Chem., 66 :1553.
- Pullen, A. E., Faulman, C. ve Cassoux, P., (1999), "Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substituted Dinitriles and Porphyrines", Eur. J. Inorg. Chem., 269-276.
- Prasad, R ve Kumar, A., (2004), "Synthesis of New Octakis(benzylthio)tetraazaporphyrin Complexes with Bivalent Transition Metal Ions and an Investigation of Their Spectral, Redox and Catalytic Properties", Transition Metal Chemistry 29., 714-721.

- Riccardi, G., Bencini, A., Bavoso, A., Rosa, A., Lelj, F. ve Bonosi, F., (1996), "Synthesis, Structure, Magnetic, Spectroscopic and Electrochemical Behaviour of chloro-iron (III) and Manganese (III) complex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(ethylsulfanyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2799-2807.
- Ricciardi, G., Ricciardi, G. ve Lelj, F., (1998), "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Lanthanide Bis(ethylsulfonfyl) Tetraazaporphyrins", Journal of Porphyrins and Photo., 2: 177-188.
- Ricciardi, G., Rosa, A., Ciofin, L. ve Benncini, A., (1999), "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of ((Ethilysulfanly)porphyrinato)Cobalt (II). Metal-Ligand Bonds in Co(OESPz) and in Related Cobalt (II) Tetrapyrroles: Insights from a Densty Functional Study", Inorg. Chem., 38: 1422-1431.
- Ricciardi, G., Belviso, S. and Lelj, F., (2000), "The Mn(OESPz)(OESPz²⁻ 2, 3, 5, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis(ethylsulfonyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrinato Dianion) Complex in Situ Regenerative Defluorinating Agent", Inorg. Chem., 39 1618-1620
- Rojo, G., de la Torre, G., Garcia-Ruiz, J., Ledoux I., Torres, T., Zyss, J. ve Lopez-Agullo, F., (1999), "Novel Unsynnmetrically Substituted Push-Pull Phthalosyanines for Second-Order Nonlinear Optics", Chemical Physics., 245: 27-34.
- Rodriguez-Morgade, M. S. ve Stuzhin, P. A., (2004), "The Chemistry of Porphyrazines: an Overview", J. Porphyrins Phthalocynnines, 8: 1129-1165.
- Sağlam, Ö. ve Gül, A., (2001), "Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers", Polyhedron., 20: 269-275.
- Sakamoto, K., Kato, T., Kawaguchi, T., Ohno-Okumura, E., Urano, T., Yamaoka, T., Suzuki, S. ve Cook, M. J., (2002), "Photosensitizer Efficacy of Non-peripheral Substituted Alkylbenzopyridoporphyrazines for Phtodynamic Therapy of Cancer", Journal of Photochemistry and Photobiology., 153: 245-253.
- Sakellaria, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Ostler, R. B., Rumbles, G., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2000), "Synthesis and Photophysical Properties of Peripherally Metallated bis(dimethylamino)porphyrazines", Journal of Photochemistry and Photobiology., 136: 185-187.
- Sakellariou, E. G., Montalban, A. G., Meunier, H. G., Rumbles, G., Philips, D., Oster, R. B., Shuling, K., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2002), "Peripherally Metalated Secoporphyrazines: A New Generation of Photoactive Pigments", Inorg. Chem., 41: 2182-2187.
- Scheider, W., (1975), "Two-body Diffusion Problem and Application to Reaction Kinetics", Struct. Bonding., 123-137.
- Schramm, C. J. ve Hofmann, B. M., (1980), "Bis(alkilthio)tetraazaporphyrins", Inorg. Chem., 19:383-385.
- Sibert, J. W., Baumann, T. F., Williams, D. J., White, A. J. P., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1996), "Gemini-Porphyrazines: Then Synthesis and Characterization of Metal-Capped cis- and trans-Porpyrazine Tetrathiolates", J. Am. Chem. Soc., 118:10487-10493.

- Simmons, H. E., Blomstrom, D. C., ve Vest, R. D., (1962), "Thiacyanocarbons II. Chemistry and Disodium Dimercaptomaloenitrile", J. Am. Chem.Soc., 84: 4756-4771.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Niemar, T. A., (1998), "Principles of Instrumental Analysis, Vol. 5., Harcourt Brace& Company., Florida
- Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G., (1996), "Azaporphyrins: Structure of The Reaction Center and Reactions of Complex Formation", Coord. Rev., 147: 41-86.
- Stuzhin, P. A., (1999), "Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphalites", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines., 3: 500-513.
- Stuzhin, P. A., Kabesheva, E. V. ve Khelevina, O. G., (2003), "Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine: Synthesis and Study of Their Acid Forms in Proton-Donor Media", Russian Journal of Coordination Chem., Vol. 29, 5: 352-356.
- Thamae, M., ve Nyokong, T., (1999), "Cobalt(II) Porphyrine Catalysed Reduction of Nitrite", Journal of Electroanalytical Chemistry., 470: 126-135.
- Tsai, C. Y., Chen, S.P. ve Wen, T.C., (1998), "Nonlinear Absorption and Refraction in Porphyrine Derivatives", Chemical Physics., 240 : 191-196.
- Van Nostrum, C. F. ve Nolte, R. J. M., (1996), "Functional Supramolecular Materials Self-assembly of Phthalocyanines and Porphyrines", Chem. Commun., 2385-2392.
- Van Nostrum, F. C., Benneker, F. B. G., Brussaard, H., Kooijman, H., Veldman, N., Spek, A. L., Schoonman, J., Feiters, C. M. ve Nolte, R. J. M., (1996), "Dithiacrown Ether Substituted Porphyrines: Synthesis, Single-Crystal Structure, and Control of Aggregation in Solution by Complexation of Transition-Metal Ions", Inorg. Chem., 35: 959-969.
- Velazquez, C. S., Broderick W. E., Sabat, M., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (1990), "Metal-Encapsulated Porphyrines: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Spectroscopy of a Tetra-*star*-Ni(porphyrine)₈ Complex", J. Am. Chem. Soc., 112: 7408-7410.
- Vesper, J. M., Salaita, K., Zong, H., Mirkin, C. A., Barrett, A. G. M. ve Hoffman, B. M., (2004), "Surface-Bound Porphyrines: Controlling Reduction Potentials of Self-Assembled Monolayer through Molecular Proximity/Orientation to a Metal Surface", J. Am. Chem. Soc., 126: 16653-16658.
- Walley, M., (1961), J. Chem. Soc., 866
- Wolf, W., Degener, E. ve Petersen, S., (1960), "Dicyano-dithia-cyclohexen, ein Neues Heterocyclisches Dinitril Zur Herstellung von Phthalocyaninen", Angew. Chem., 24: 963-968.
- Zhao, M., Stern, C., Barrett, A. G. M., ve Hoffman, B. M., (2003), "Porphyrines as Molecular Scaffolds: Periphery-Core Spin Coupling between Metal Ions of a Schiff Base Porphyrine", Angew. Chem. Int. Ed., 42: 462-465.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 23-12-1979

Doğum Yeri Babaeski/Kırklareli

Lise 1993-1996 Babaeski Lisesi

Lisans 1998-2002 Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

