

Neriman AĞGÜN

**OKTAKİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO) SÜBSTİTÜE
PORFİRAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE
SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

Neriman AĞGÜN

Haziran - 2012

Mayıs 2012

**OKTAKİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO) SÜBSTİTÜE
PORFİRAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE
SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ**

Neriman AĞGÜN

Kimya Bölümü

Mayıs 2012
İstanbul, Türkiye

OKTAKİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO) SÜBSTİTÜE PORFİRAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

Neriman AĞGÜN

Yüksek Lisans Tezi-Kimya Bölümü
Haziran 2012

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Ergün GONCA

ÖZET

2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in magnezyum bütanolat varlığında siklotetramerizasyonu ile, periferik konumlarda sekiz adet (2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) fonksiyonel grupları taşıyan magnezyum porfirazinler sentezlenmiştir. Magnezyum porfirazin trifloroasetik asit ile muamele edilerek, metallsiz türevi elde edilmiştir. Bu ürünün Co(II) asetat, Zn(II) asetat ve Cu(II) asetat gibi çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla metalli-porfirazinler elde edilmiştir [M=Cu(II), Zn(II), Co(II)].

Bu yeni ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, UV-Görünür Bölge, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve Kütle Spektrum verileri ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo; Porfirazin; ^{19}F NMR spektroskopisi; Magnezyum; Bakır.

**SYNTHESIS, STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF
OCTAKIS(2,3,4,5,6-PENTAFLUOROBENZYLTHIO)
SUBSTITUTED PORPHYRAZINE DERIVATIVES**

Neriman AĞGÜN

M.S.Thesis-Chemistry Department
June 2012

Supervisor: Assoc. Prof. Ergün GONCA

ABSTRACT

By cyclotetramerization of 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobenzylthio)maleonitrile in the presence of magnesium butanolate, magnesium porphyrinate carrying eight (2,3,4,5,6-pentafluorobenzylthio) functional groups on the periphery positions has been synthesized. Conversion of the magnesium porphyrinate into the metal-free derivative was achieved by treatment with trifluoroacetic acid. Further reaction of this product with copper(II) acetate, zinc(II) acetate and cobalt(II) acetate have led to the metallo derivatives [M = Cu(II), Zn(II), Co(II)].

These novel complexes were characterized by elemental analysis, together with FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, UV-Vis. and mass spectral data.

Keywords: 2,3,4,5,6-pentafluorobenzylthio; Porphyrinate; ¹⁹F NMR spectroscopy; Magnesium; Copper.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında danışmanım olan ve bana her türlü desteği vererek çalışmalarım sırasında bana yol gösteren değerli hocam sayın Doç. Dr. Ergün GONCA'ya,

Bugünlere gelmemde emeği geçen tüm hocalarıma,

Bütün laboratuvar çalışmaları süresince yardımlarını benden hiç esirgemeyen değerli meslektaşlarım Tuğba ŞİMŞEK ve Hakan KUNT'a,

Manevi desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen Mehmet ŞAHİN'e,

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen ve yardımcı olan aileme çok teşekkür ederim.

Tezimin finansmanı için destek olan Fatih Üniversitesi'ne (BAP Proje No: P50021103_B) içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 Porfirazinler Hakkında Genel Bilgiler.....	5
1.1.1 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	6
1.1.2 Porfirazinlerin Elektrokimyası.....	8
1.1.3 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri.....	9
1.1.4 Porfirazinlerin Çözünürlüğü.....	11
1.1.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları.....	11
1.1.5.1 Lazer Işınlarda.....	11
1.1.5.2 Fotodinamik Tedavide.....	12
1.1.5.3 Optik Veri Depolamada.....	15
1.1.5.4 Nano Teknolojide.....	18
1.1.6 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	20
1.2 Periferel Konumlarda Heterohalkalar İçeren Porfirazinler.....	23
1.2.1 Oktakatonik Porfirazinler.....	23
1.2.2 Oktakis(1-naftilmetiltiyo)Süstitüe Porfirazinler.....	25
1.2.3 Periferel Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazinler.....	26
1.2.4 Periferel Konumlarda Alkenil (sülfanil) İçeren Porfirazinler.....	26
1.2.5 Oktafenil Porfirazinler.....	28
1.2.6 Oktakis (benziltiyo) Porfirazinler.....	29
1.2.7 Ferrosen Süstitüe Porfirazinler.....	30

1.2.8 N-Donör Süstitüe Porfirazinler.....	31
1.2.9 Taç Eter Süstitüe Porfirazinler.....	33
1.2.10 Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler.....	34
1.2.11 Tersiyer ve Kuaterner Aminoetil Süstitüenti Taşıyan Porfirazinler.....	36
1.3 Tetrapirrol Türevlerinde Flor Süstitüsüonu.....	38
1.3.1 Alkil ve Perfloroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyanın Bileşikleri.....	38
1.3.2 Tetrakis(pentaflorobenziloksi) Süstitüe Ftalosiyanınler.....	39
1.3.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) Süstitüe Ftalosiyanınler.....	39
1.3.4 Sakkarit Süstitüe Florlu Porfirinler.....	41
1.3.5 Amin Süstitüe Florlu Porfirinler.....	42
1.3.6 Taç Eter Süstitüe Meso-Tetrakis(pentaflorofenil) Porfirin.....	43
1.3.7 Eksenel Olarak Polifloroalkiloksi Gruplar İçeren Silisyum Ftalosiyanın ve Naftalosiyanınler.....	44
1.3.8 Florlu Gruplar Taşıyan Dendrimerik Porfirinler.....	45
1.3.9 Fotodinamik Uygulamalara Yönelik Florlanmış Porfirinler.....	45
1.3.10 Florla Çalışılmış Diğer Tetrapirroller.....	46
1.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	56
BÖLÜM 2 KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR.....	57
2.1 Kullanılan Maddeler.....	57
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	57
BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM.....	58
3.1 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril (2).....	58
3.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II) (3).....	61
3.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin] (4).....	65
3.4 Metalli-Porfirazin Yapıları (5-7) İçin Genel Sentez Prosedürü.....	69
3.4.1 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II) (5).....	70
3.4.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II) (6).....	72

3.4.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II) (7).....	74
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	76
KAYNAKLAR.....	82

TABLULAR LİSTESİ

TABLO

4.1	Bileşik 2-7 İçin Elementel Analiz Sonuçları.....	78
4.2	Porfirazin 3-7 İçin Kloroformda Alınan UV-Görünür Bölge Verileri.....	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL

1.1	a) Porfirin (P), b) Porfirazin (Pz), c) Ftalosiyenin (Pc).....	1
1.2	Metalsiz ve metalli porfirazinlerin numaralandırılması.....	5
1.3	Simetrik ve asimetrik porfirazinler.....	6
1.4	Gouterman'ın dört-orbital modeli.....	7
1.5	[H ₂ (^{2,3} Py) ₄ PA] bileşiği.....	9
1.6	[H ₂ (^{2,3} Py) ₄ PA] ve [Zn(^{2,3} Py) ₄ PA] bileşiklerinin sulu H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumları.....	10
1.7	Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği.....	11
1.8	Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazi.....	12
1.9	CH ₂ Cl ₂ içindeki M[Pz(A ₂ B ₂)]'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R) ₂ , trans durumda B=4,7-diisopropiloksibenzen).....	13
1.10	Süstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin.....	14
1.11	Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler.....	15
1.12	Fotokromik olay.....	16
1.13	Tetraepidoksiporfirazinin absorpsiyon spektrumu.....	17
1.14	μ-{(3,4-pridil)porfirazin}-tetrakis(bidpridin(kloro)rutenyum(II)).....	17
1.15	TRPz kompleksinin etanoldaki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm'de) ve uyarılma (725 nm'de) spektrumları.....	18
1.16	Altın yüzeyine dikey olarak absorplanan (1) ve yüzeye yatay olarak absorplanan (2) porfirazin yapıları.....	19
1.17	Template etki.....	20
1.18	Porfirazinlerin sentezi.....	20
1.19	Metalsiz porfirazin Sentezi.....	21
1.20	Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma.....	22

1.21 {Oktakis[trifenil-(2-sülfanil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il porfirazinatomagnezyum }-oktabromür.....	24
1.22 Oktakis(1-naftilmetiltiyo) porfirazin ve türevleri.....	25
1.23 Sülfür-metil eter porfirazinlerin sentezi.....	26
1.24 Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil porfirazinlerin hazırlanması.....	27
1.25 Alkenil(sülfanil) porfirazin ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$).....	27
1.26 Okta (4-halojen-fenil)-Pz-Mg sentezi.....	28
1.27 Oktakis(benziltiyo)porfirazin.....	29
1.28 Oktakis(ferrosen)-süstitüe porfirazin türevleri.....	30
1.29 MgPyPz molekülü.....	31
1.30 Oktakasyonik porfirazin (QMgPyPz).....	32
1.31 Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinatomagnezyum.....	33
1.32 Oktakis(crown-eter)süstitüe porfirazin.....	34
1.33 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazinato-magnezyum }-oktabromür.....	35
1.34 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazinato- magnezyum }-oktaperklorat.....	36
1.35 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinatomagnezyum (MgPza).....	37
1.36 [Oktakis(2-trimetilamonyummetiltiyo)porfirazinato-magnezyum]oktaiyodür (MgPzq).....	37
1.37 Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyenin bileşikleri.....	38
1.38 Tetra-pentaflorobenziloksi süstitüe ftalosiyeninler.....	39
1.39 Triflorometilfenoksi süstitüe ftalosiyenin bileşikleri.....	40
1.40 P-Glu ₄ ve P-Gal ₄ porfirin türevlerinin sentezi.....	41
1.41 TPPF ₂₀ porfirin türevlerinin mikrodalga yöntemi ile sentezi.....	42
1.42 Taç eter süstitüe meso-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi.....	43
1.43 Eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyenin ve naftalosiyeninler.....	45
1.44 Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri.....	45
1.45 ZnPc ve ZnPcF ₁₆ bileşiklerinin alüminyum elektrotlar üzerine vakum buharlaştırılması yoluyla kaplanması.....	47
1.46 Azobenzen köprüsü ile birbirine bağlanmış oktafloro süstitüe diporfirin bileşiğinin yapısı.....	48

1.47 Tetrafenilporfirinatonikel ve heksadekafloroftalosiyanimato kobalt bileşiklerinin yapısı.....	49
1.48 NiTTP'nin 2:1 molar oranında CoPc veCoPcF16 ile Au (III) üzerine çöktürülmüş halleri.....	49
1.49 F ₁₆ VOPc'nin dizilim üstten ve yandan görünümü.....	50
1.50 F ₁₆ PcZn'in KBr üzerinde ideal kristal formundaki hali.....	50
1.51 Heksadekafloro bakır ftalosiyanim, FCuPc bileşiğinin yapısı.....	51
1.52 Üç boyutlu perfloroftalosiyanim bileşiğinin yapısı (M = geçiş metali).....	52
1.53 Halojenli ftalosiyanim türevleri.....	52
1.54 p-N,N-dimetilaminoetantiyo süstitüe florlu ftalosiyanim türevi.....	53
1.55 Oktakis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] magnezyum porfirazinin sentez şeması.....	54
1.56 Oktakis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] magnezyum porfirazin.....	55
3.1 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril (2).....	59
3.2 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) FT-IR Spektrumu.....	59
3.3 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ¹ H NMR Spektrumu.....	60
3.4 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ¹³ C NMR Spektrumu.....	60
3.5 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	61
3.6 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) Kütle Spektrumu.....	61
3.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)(3).....	62
3.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) FT-IR Spektrumu.....	63
3.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) CHCl ₃ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	63
3.10 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ¹ H NMR Spektrumu.....	64
3.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ¹³ C NMR Spektrumu.....	64
3.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	65
3.13 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) Kütle Spektrumu.....	65
3.14 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]	

(4).....	66
3.15 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) FT-IR Spektrumu.....	67
3.16 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) CHCl ₃ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	67
3.17 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) ¹ H NMR Spektrumu.....	68
3.18 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) ¹³ C NMR Spektrumu.....	68
3.19 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	69
3.20 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H ²¹ , H ²³ porfirazin]'in (4) Kütle Spektrumu.....	69
3.21 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)] süstitüe porfirazin türevleri (5-7).....	70
3.22 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II)'nin (5) CHCl ₃ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	71
3.23 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II)'nin (5) Kütle Spektrumu.....	71
3.24 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) CHCl ₃ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	72
3.25 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ¹ H NMR Spektrumu.....	73
3.26 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ¹³ C NMR Spektrumu.....	73
3.27 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	74
3.28 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) Kütle Spektrumu.....	74
3.29 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II)'nin (7) CHCl ₃ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	75
3.30 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II)'nin (7) Kütle Spektrumu.....	75
4.1 Oktakis (2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) süstitüe porfirazinler (3-7).....	65

4.2 Porfirazin 5-7 İçin Kloroformda Alınan UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	68
4.3 Porfirazin 3 İçin Kloroformda Çeşitli Konsantrasyonlarda Alınan UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	69

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

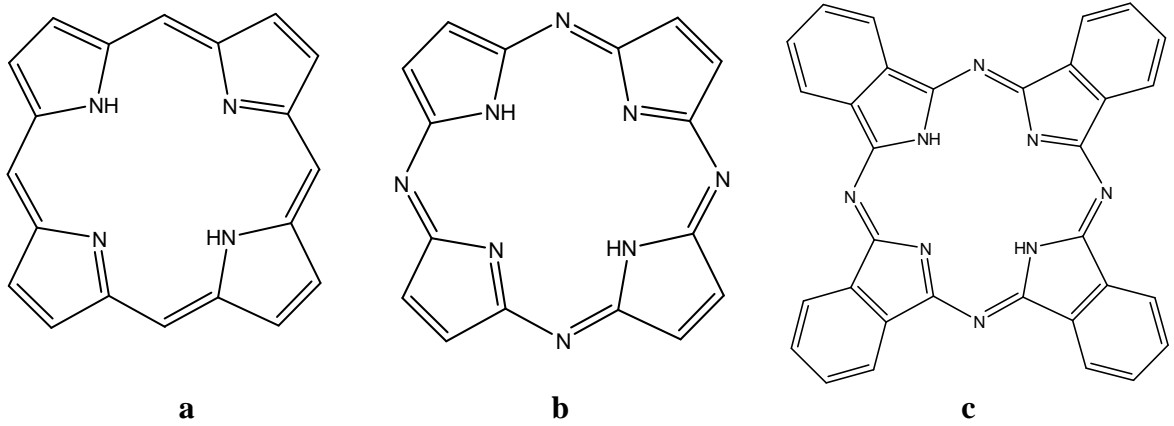
Å	Angstrom
CMEs	Kimyasal Modifiye Edilmiş Elektrotlar
CV	Dönüşümlü Voltametre
DCE	Dikloroetan
DCM	Diklorometan
DDQ	2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
DMAE	2-(N,N-dimetilamino)etanol
DMF	N,N-dimetilformamid
EAS	Elektron Absorpsiyon Spektrumu
EL	Elektrolüminesans
FRET	Förster Rezonans Enerji Transferi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
H ₂ OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetilporfirin
H ₂ Pz	Metalsiz porfirazin
H ₂ TPP	5,10,15,20-tetrafenilporfirin
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
HpD	Hematoporfirin Türevleri
IR	İnfrared Spektrometri
L	Ligand
LCAO	Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbitali
M	Metal
M(P) ₂	Bistetrapirrol
M(P)L ₄	Metalli Monotetrapirrol
M ₂ (P) ₃	Tristetrapirrol
MO	Moleküler Orbital
MP	Metalliporfirin
MPA	Metalliporfirazin

MTAP	Metallitetraazaporfirin
NLO	Lineer Olmayan Optik
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OL	Optik Sınır
OLEDs	Organik Işık Yayan Diyot
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Foto Dinamik Terapi
PEG	Polietilenglikol
PH ₂	Porfirin Molekülü
Pyr	Pirol
Pz	Porfirazin
QDs	Kuantum Noktaları
TAPc	Amino Süstitüe Pc
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TP	Tetrapirolik
UV / VIS	Ultraviyole / Görünür Bölge Spektrumu
WE	Çalışılan Elektrot

BÖLÜM 1

GİRİŞ

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



Şekil 1.1 a) Porfirin (P), b) Porfirazin (Pz), c) Ftalosiyenin (Pc).

Porfirinler ve yapısal analogları makro heterosiklik tetrapireol sistemlerin geniş bir sınıfına aittir ve bunlar porfirinlerin tetra-aza yapısal analoglarıdır. Grubunun en önemli doğal bileşimi olması (hemoglobin, miyoglobin, sitokromlar, klorofil vb.) ve hücre solunum, fotosentez ve elektron taşıma dahil bu tür yaşam süreçlerine dahil olması nedeniyle porfirinlere büyük bir ilgi vardır. Son zamanlarda, heteroatomlu süstituentlerin doğrudan doğruya makrosiklik yapılara bağlanması porfirazinin çalışmalarına artan bir ilgi oluşturmuştur [Michel,2001; Stuzhin,2003; Kopranenkoy,1995; Rodriguez-Morgade,2004; Montalban, 2003]. Sentetik olarak kolay hazırlanmasının yanında süstituentler arasında güçlü bir ilişkinin olması ve elektronik ve optik özelliklerinin makrosiklik halkayla yakından ilgisi vardır. Ftalosiyanın analoglarıyla karşılaştırıldığında, porfirazinin β -pozisyonuna direkt bağlı heteroatomik süstituentlerin belirgin bir etkisi olduğu, öte yandan porfirinlerin böyle kullanılabilen benzer türevleri vardır. Ftalosiyanınlarla kıyaslandığında porfirazinin birçok organik çözücüde çözünebildiği saptanmıştır. Tetrapireolik makrohalkalar arasında belirli pozisyonlar sağlarlar. Elektronik ve optik özellikler gibi birçok özelliklere sahip olan bu yapıların pek çok uygulama alanı vardır [Fuchter, 2008].

Porfirinik makro halkalar, çeşitli sentezlenebilme metotları, sayısız teknolojik uygulamaları ve biyolojik önemleri nedeniyle büyük ilgi ve öneme sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kimyasal ve geometrik özellikleri moleküle çok önemli inceleme alanları doğurmuştur.

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

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

Ftalosiyaninde olduğu gibi porfirazinde de önceliği Linstead grubunun İngiltere'de gerçekleştirdiği çalışmalar almıştır (Linstead ve Whalley, 1952; Ficken ve Linstead, 1952).

Porfirazin sentezinde Linstead tarafından önerilip halen de geçerli olan yöntem maleik asit dinitril türevlerinin magnezyum alkolatlarla tetramerize olmasıdır.

Porfirazinler ftalosiyanimlere kıyasla çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünlükleri periferik süstitüentlerde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275°C de reaksiyona sokup % 92 verim ile Mg-porfirazin elde etmişlerdir (Cook ve Linstead, 1937). 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözümlü porfirazin elde etmeyi başarmıştır. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetrik ve iç kromoforun 18 π elektronu vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Porfirazinler çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

Porfirazinler ftalosiyanimlere göre daha az çalışılmış yapılardır. Porfirazinlerin birçok olumlu özellikleri vardır; özellikle ftalosiyanimlerin sentetik analoglarına yakın olması ve oksidasyona karşı yüksek stabilitede boya ve pigmentleri oluşturması gibi geniş bir uygulama alanının olması bunların tercih edilmesini sağlamaktadır. Son zamanlarda porfirazinlerin yeni uygulama alanları bulunmuştur; lazer tekniğiyle ağartılabilir boyalar, diskotik sıvı kristaller, elektrokromik ve elektrofotografik malzemelerin bileşenleri, radyasyon koruyucuları, gaz sensörleri, çeşitli yöntemlerle katalizör olarak (özellikle elektrokimyasal), antimikrobiyal ilaçlar, ışıklı teşhis ve kanser tümörlerinin fotodinamik terapisi gibi [Moser,1983; Leznoff,1993; Kobayashi,2000; Leclaire,2004; Poon,2001; Wöhrle,2001].

Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyanimlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyanimlere benzerlikleri oktatiyo-porfirazinleri gündeme getirmiş ve çok sayıda makalenin konusu olmaya başlamıştır (Nostrum ve Nolte, 1996; Stuzhin ve Khelevina, 1996).

Birçok alanda porfirazinlerin (Pzs) uygulamalarını sınırlayan temel sorun sınırlı çözünlüğüdür. Diğer yandan bunların çözünlüğü periferik konumlara elektron çekici (-F, -Cl, -Br) ve elektron verici (-NH₂, Ar-S-, RO-,RS-) grupların takılmasıyla artırılabilir [Cook,1996; Kandaz,2003; Allen,2001; Selçukoğlu,2007; Kobayashi,1995].

Yapısal izomerler ve periferik konumlarda simetrik olmayan tetra-sübstitüe Pzs gruplardan kaynaklanan yüksek dipol moment oluşumu birçok organik çözücüler içinde Pzs'in daha yüksek çözünürlüğüne yol açar [Yarasir,2007].

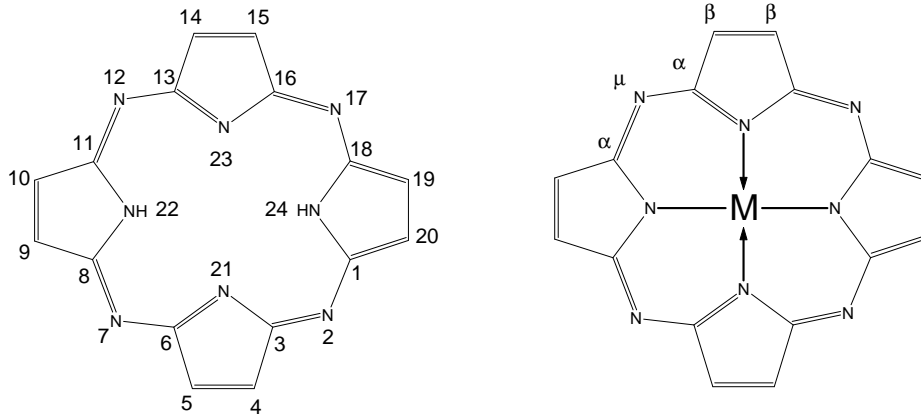
Yüksek termal stabilite, hidrofobik özellik, lipofilik özellik, kimyasal direnç ve ilginç elektron taşıma özellikleri nedeniyle son zamanlarda flor atomu ile sübstitüe edilmiş metalli porfirazinler büyük ilgi görmektedir [Bench,2002]. Pz üzerinde bulunan güçlü elektron çekme özelliğine sahip flor atomları valans ve iletim badının enerjisini daha da düşürür. $MPzF_n$ (n: flor atomu sayısı) *n*-tipi davranış sergilerken, elektron alıcı gruplar bulunmadığı için sübstitüe olmamış porfirazinler *p*-tipi davranış sergilerler [Liu,2006]. $MPzF_n$ yapılarının bu beklenmeyen özellikleri bilim insanlarına birçok farklı endüstriyel uygulama alanlarında kullanabilme imkânı sağlamaktadır [Manaka,2003].

Grubumuz yeni çözüner porfirazin bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile yoğun bir şekilde ilgilenmektedir. Bu yeni seko-porfirazinler periferik konumlarda 1-naftil [Nazlı,2006], *o*-tolil ve *p*-tolil [Gonca,2008], 4-tert-bütülfenil [Gonca,2009] ve 4-bifenil grupları [Gonca,2008], Barrett, Hoffman ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen periferik amino grupları bulunduran porfirazinlerle karşılaştırıldı [Montalban,1997]. Son zamanlarda grubumuz tarafından periferik konumlarda kuaterner amino grupları [Polat,2000], krown eterler [Sağlam,2001], ferrosenler [Akkuş,2001], trifenilfosfin [Gonca,2005], 4-tert-bütülfeniltiyo [Keskin,2008], *o*-toliltiyo ve *p*-toliltiyo [Cenan,2008], tosilamioetiltiyo [Uslu,2000], 3-metilbütültiyo [Erdoğmuş,2008], 1-naftilmetiltiyo [Gonca,2004] ve 9-antrasenilmetiltiyo [Gonca,2008] gibi yapılar bulunduran porfirazinler sentezlendi.

Bir önceki sentez çalışmamızda simetrik metalli porfirazinlerin yapısal ve spektral özellikleri tespit edildi [Koçak,2010]. Bu adımda amacımız, poliflorlu sübstitüe yeni moleküler dizaynli yapılar sentezlemek ve bunların ortak çözücü içinde çözünürlüklerini arttırmak ve aynı zamanda bunların agregasyon yapmalarına engel olmaktır. Biz bu çalışmada ilk defa periferik konumlarda 40 kadar flor içeren yeni kolayca çözünebilir metalli porfirazinlerin sentezi ve karakterizasyonunu ve aynı zamanda farklı çözücüler içinde porfirazin türevinin spektroskopik özellikleri ve bir araya gelme ve kloroform içinde farklı konsantrasyonlarda sübstitüe etkileri incelenmiştir. Elementel analiz, FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, UV-Görünür bölge ve kütle gibi farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

1.1 PORFİRAZİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Metalsiz porfirazinlerin IUPAC adlandırılması 2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasiklo [16,2,1,1^{3,6},1^{8,11},1^{23,26}] tetrakozaundekan şeklindedir (Şekil 1.2).

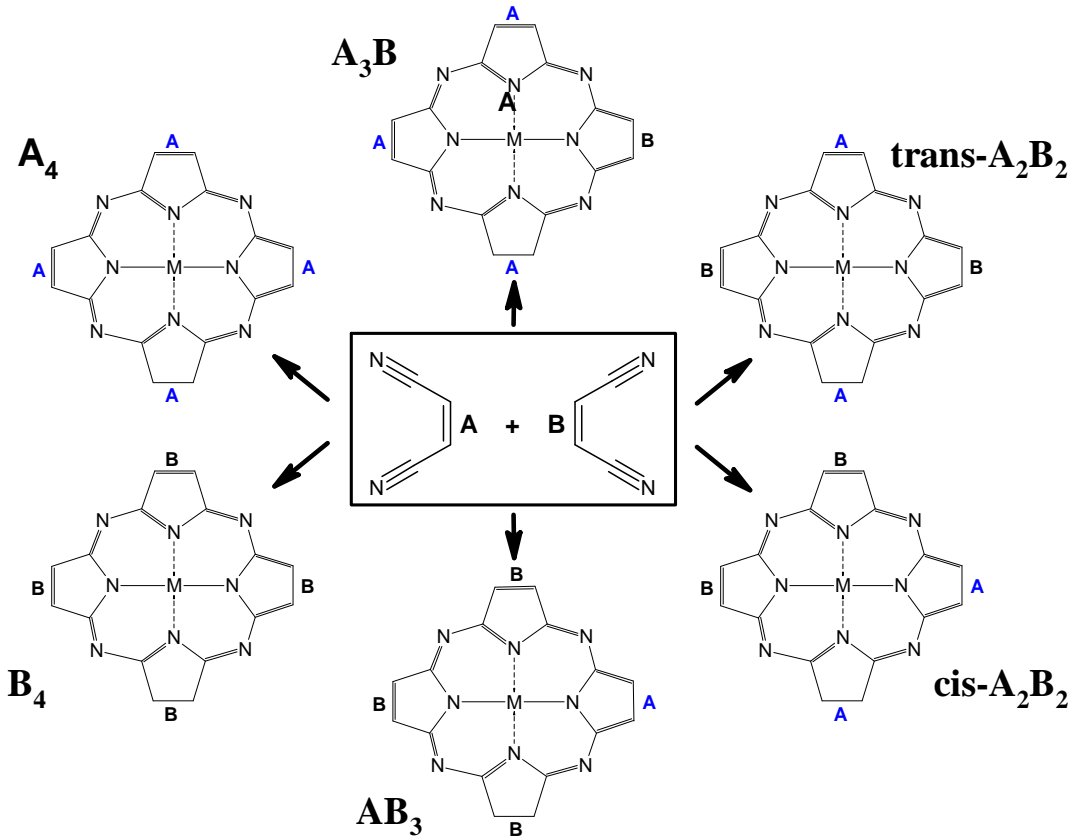


Şeki 1.2 Metalsiz ve metalli porfirazinlerin numaralandırılması.

Porfirazinler $M[Pz(A_nB_{4-n})]$ genel formülünü kullanarak da isimlendirme yapılabilir. Burada, M=metal, A ve B pirol periferel süstitüentleri göstermektedir. Asimetrik porfirazinleri AB_3 ve B_3A simgelerken A_2B_2 trans- ve cis- izomerler olabilir (Şekil 1.3). H_2Pz molekülü 18 π -elektronlu simetrik ve düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahiptir.

Pz halkasındaki dört tane μ -azotu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Bu nedenle Pz halkası amfoter özelliğine sahiptir. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir [De Diesbach,1927; Kopranenkov,1995; Stuzhin,1996].

Çekirdek olarak porfirazinlere benzeyen porfirinler hemoglobin, miyoglobin, sitokrom ve klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluştururlar. Bu moleküller doğada buldukları organizmalarda yaşamsal önemi olan fotosentez, hücrelerin oksijenle beslenmesi ve elektron transferi gibi olaylarda rol aldıkları için porfirazinler ayrı bir ilgiye sahip olmuştur. Genel olarak porfirazinler fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro-elektronikte kullanılmaktadırlar. Porfirazinler pek çok özellikleri ile ftalosiyaninlere benzeyen tetrapirrol bileşik grubudur.



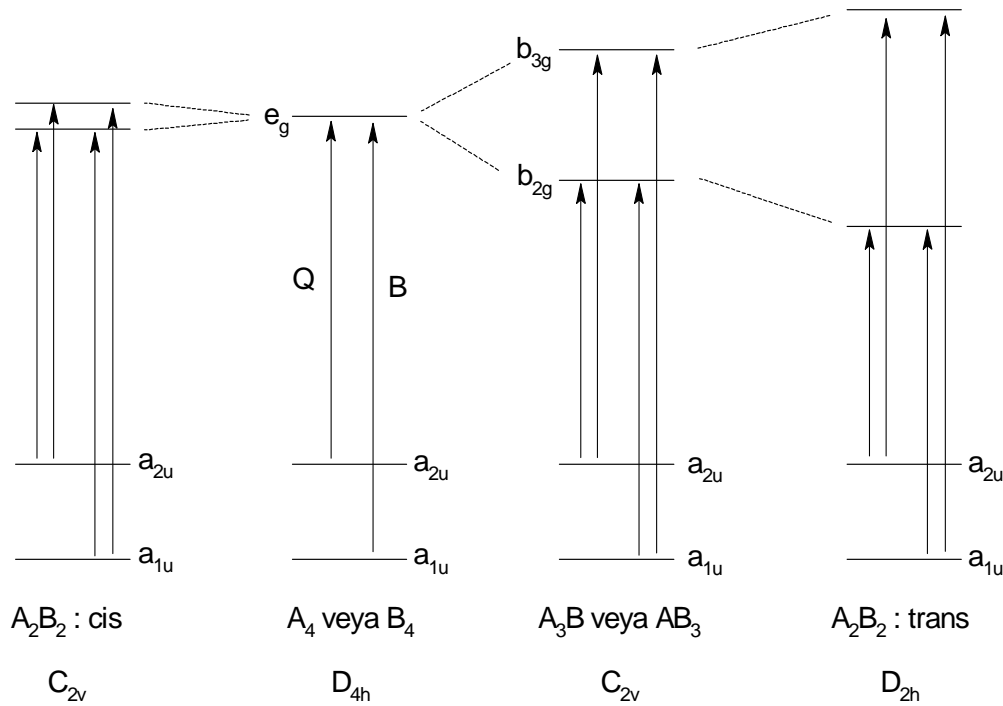
Şekil 1.3 Simetrik ve asimetric porfirazinler.

1.1.1 Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Porfirazinlerin elektronik spektrumu, Gouterman'ın dört-orbital modeli kullanılarak açıklamak mümkündür (Şekil 1.4) [Michel, 2000]. Merkezde metal iyonu ve etrafında simetrik yapıların bulunmasıyla oluşan bu makrosiklik bileşikler ($M[Pz(A_4)]$) (veya B_4) genellikle D_{4h} simetrisi gösterirler. Bu tür yapılarda bir çift dejenere LUMO (e_g) ve daha yüksek enerjili HOMO (a_{1u} ve a_{2u}) enerji seviyeleri bulunur.

Porfirazinlerde, bu HOMO enerji seviyeleri elektronegatif mezo azotlarındaki yüksek yoğunluktan dolayı daha düşük enerjili a_{1u} seviyesine düşer. Buna bağlı olarak kompleksler $a_{2u} \rightarrow e_g$ ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ olmak üzere iki tür elektronik geçiş gösterir. Bu geçişler elektronik absorpsiyon spektrumlarında $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan Q bandını ve $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişine uyan B-bandını veya Soret bandını oluştururlar. Porfirazin ve ftalosiyanimlerde B-bandı 350 nm civarındadır. Q bandı ise süstitüe

olmamış ftalosiyeninlerde 690 nm civarında iken süstitüe olmamış porfirazinlerde 100 nm maviye kaymıştır.



Şekil 1.4 Gouterman'ın dört-orbital modeli.

Porfirazinlerin Q bandındaki kaymanın dalga boyu alkil süstitüentlerle az, heteroatomlarla daha fazla olur. Hetero-atomlu bileşiklerde hetero-atomdaki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı $\pi-\pi^*$ geçişleri de söz konusudur. Bileşikteki simetri azaldıkça, LUMO enerji seviyesi b_{2g} ve b_{3g} olarak ikiye yarılr. Bu da Q bandının ikiye yarılmamasını doğurur. B bandının da beklenen ikiye yarılmaya yüksek enerjili $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ ve $a_{1u} \rightarrow b_{3g}$ geçişleri arasındaki dalga boyu farklılığının küçük olmasından dolayı gözlenmez. Trans- A_2B_2 porfirazinlerde yarılmaya C_{2v} simetrisinin hakim olduğu A_3B ve AB_3 porfirazinlerine göre daha büyük olur. C_{2v} simetrisine sahip cis- A_2B_2 porfirazinlerinde de Q-bandında yarılmaya beklenir ancak bu yarılmaya gözlenmez. Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hâl, bir singlet hâl olarak adlandırılır. Bu sistem bir manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarılmaya gözlenmez [Skoog,1998].

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bu durumda bir singlet veya bir triplet hâl oluşur. Uyarılmış singlet

hâlde, elektronun spini temel haldeki elektron spini ile eşleşmiş durumdadır. Uyarılmış triplet hâldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet hâlindeki bir molekülden oldukça farklıdır. Örneğin bir molekül triplet hâlde paramanyetik özellik gösterirken, singlet hâlde diamanyetik özellik gösterir. Ayrıca singlet/triplet geçişinin, singlet/singlet geçişine göre daha az mümkün olması sonucu bir uyarılmış triplet hâlinin ortalama ömrü 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilirken bir uyarılmış singlet hâlin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır.

Porfirazinlerin floresans spektrumlarında birinci (S_1) ve ikinci (S_2) uyarılmış singlet durumlar mevcuttur. Temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hâle uyarılması ihtimali düşüktür. Bu olay 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 hâlinde bir uyarılmış triplet hâle geçebilir. Bu olayın sonucu genellikle fosforesanstır. Metal porfirazinelere proton katılması, porfirazinlerin simetrilerinde değişikliğe neden olduğu için absorpsiyon spektrumlarında değişikliklere neden olur.

1.1.2 Porfirazinlerin Elektrokimyası

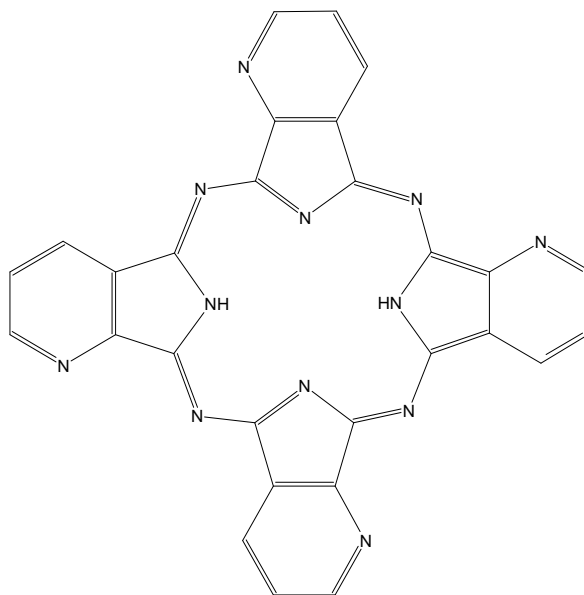
Porfirazinde yükseltgenme ve indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H_2S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılabilir. Porfirazinler sahip olduğu 18 π -elektron sistemi nedeniyle porfirin ve ftalosiyaninlerde de olduğu gibi tetrapireol halkasının ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

Porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi aktif metaller içeren metal-porfirazinlerde metale ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenebilmektedir. Ayrıca redoks aktif sübstitüentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri görülmektedir. Porfirazinlerin elektrokimyasal indirgenmesi, ilk olarak tetrapropilamonyum perklorat ile DMSO içerisinde oktafenil-MgPz'de araştırılmıştır. Porfirazin bileşikleri indirgenildiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğu görülmüştür. Diğer porfirinler ile kıyaslandığında

oktafenil–Pz magnezyum kompleksinin indirgenme potansiyelinin anodik alana kaydığı gözlenmiştir.

1.1.3 Porfirazinlerin Asit-Baz Özellikleri

Porfirazinler hem mezo ve hem de endosiklik azot atomları asit-baz etkileşimlerine katılabilir. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir [Khelevina,2003].

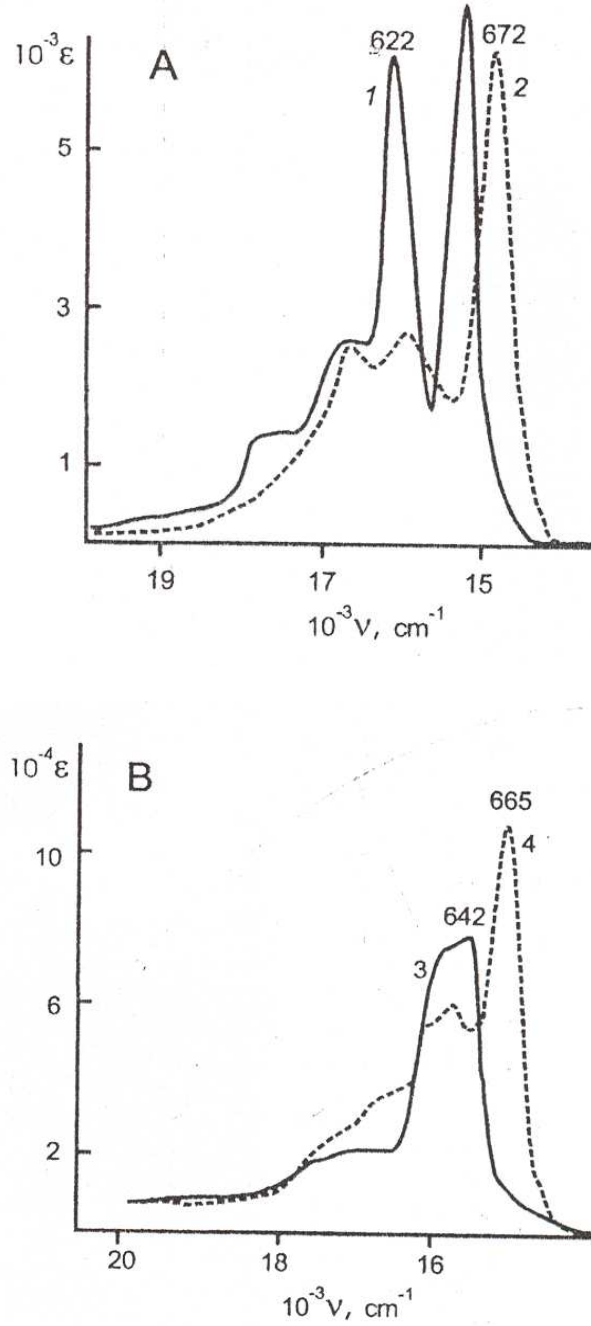


Şekil 1.5 $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ bileşiği.

Porfirazinlerin asitlerle etkileşimleri elektronik absorpsiyon spektrumunun görünür bölgesinde karakteristik değişikliklere yol açar. Piridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması sonucu metalsiz porfirazinler örneğin $[H_2(^{2,3}Py)_4PA]$ (Şekil 1.5) gibi yapılar mineral asitlerin sulu çözeltilerinde çözünürlük kazanır. Örneğin H_2SO_4 'te başlangıçta çözünürlük %20 dir. Bileşiğin tetrakasyonunun %44-66 lık H_2SO_4 teki UV-Görünür bölge spektrumları Şekil 1.6'da gösterilmiştir [Fitzgerald, 1991; Eichhorn,1996].

Piridin halkasındaki N-atomlarının protonlanması ve quaternize olması mezo konumundaki N atomlarının bazlığını azaltır. Asit derişimi %75'in üzerine çıkartıldığında pirolin ve mezo konumundaki azot atomlarını protonlanması da

mümkün olabilmektedir ve Q bandı batokromik olarak 629 ve 672 nm'ye kaymaktadır [Pullen,1999].



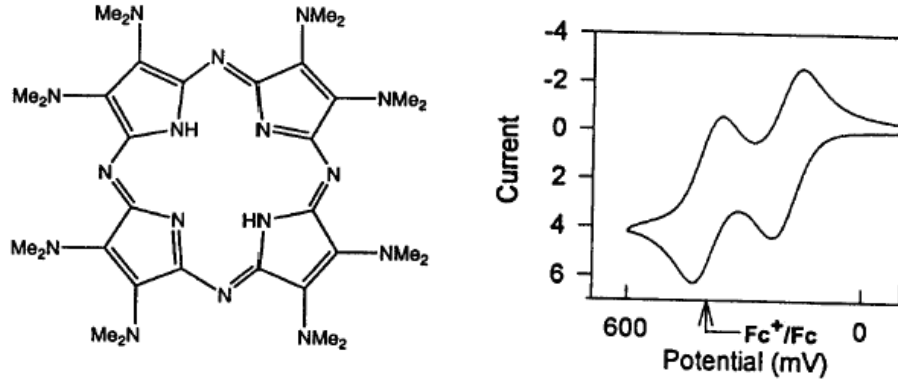
Şekil 1.6 $[\text{H}_2(^{2,3}\text{Py})_4\text{PA}]$ ve $[\text{Zn}(^{2,3}\text{Py})_4\text{PA}]$ bileşiklerinin sulu H_2SO_4 çözeltilerindeki UV-Görünür bölge spektrumları.

$[\text{H}_2(^{2,3}\text{Py})_4\text{PA}]$ yapısındaki piridindeki azot halkalarının protonlanması ile %20–50 lik H_2SO_4 çözeltilisinde tetra-kasyon oluşumundan dolayı çözünür hâle gelir. Çözünürlük farklı metal kompleksleri için değişiklik gösterir.

Aza-porfirinlerin (H_2AP) 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.

1.1.4 Porfirazinlerin Çözünürlüğü

Özellikle periferik konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar bulunduran porfirazinler çeşitli çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis(dimetilamino)Pz heksandan metanola kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino)Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir. Siklik-voltametri bu boyanın kolayca yükseltgendiğini göstermiştir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Oktakis(dimetilamino)Pz ve siklik-voltametri grafiği.

1.1.5 Porfirazinlerin Kullanım Alanları

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

1.1.5.1 Lazer Işınlarda

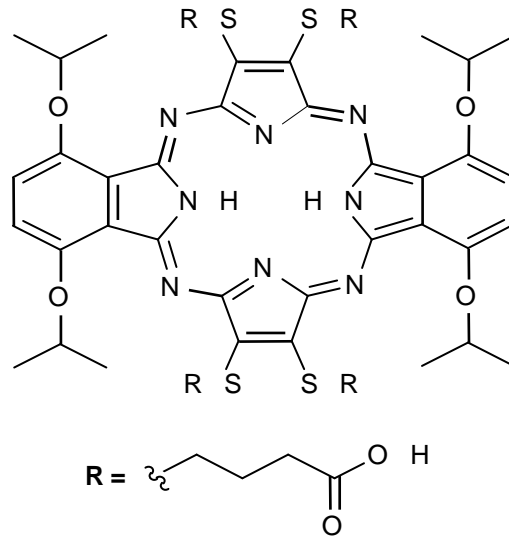
Porfirazinler, IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle foto-kararlı ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metallsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilatta ki karışımı üzerinde çalışılmıştır.

Metalli porfirazin olarak Mg (II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanılmıştır.

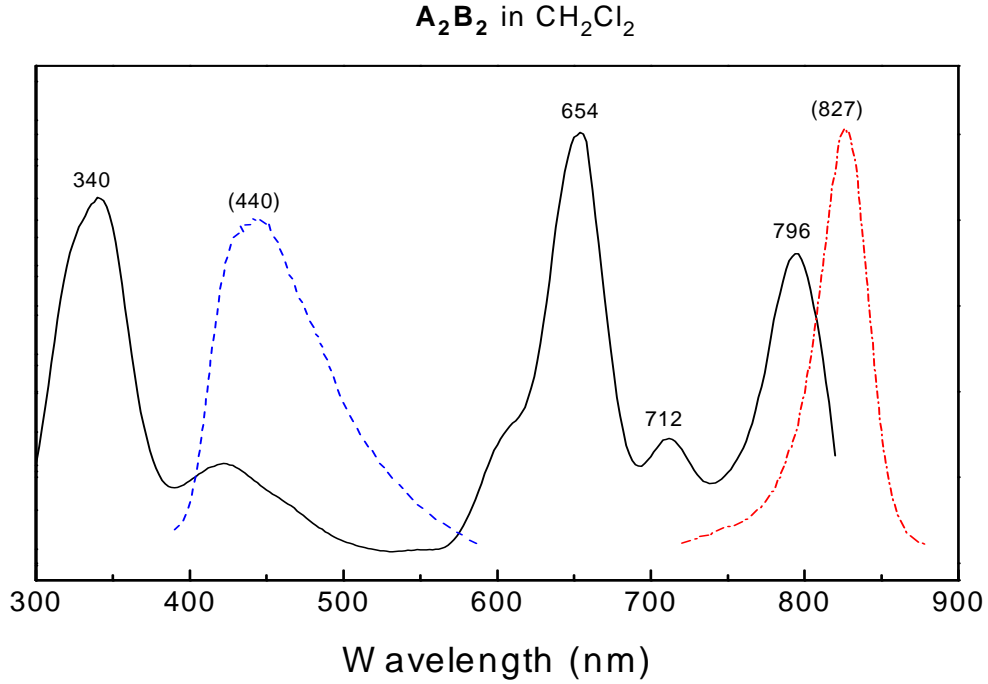
Porfirazinlerin diğer tetrapirrol türevlerine göre daha kararlı katalizör olduğu görülmüştür. Örneğin nitritin katalitik redüksiyonu karbon elektrotlarda Co(II) tetra-2,3-piridinoporfirazin kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Thamae,1999].

1.1.5.2 Fotodinamik Tedavide

Fotodinamik tedavi kanser teşhisi ve iyileştirilmesinde son yıllarda yaygın olarak kullanılan önemli yöntemlerdendir. Kanser gibi hücrelerin hızlı çoğaldığı hastalıklarda porfirazinlerin ve diğer tetrapirrol türevlerinin faydalı roller üstlenebileceği düşünülmektedir.



Şekil 1.8 Kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazin.



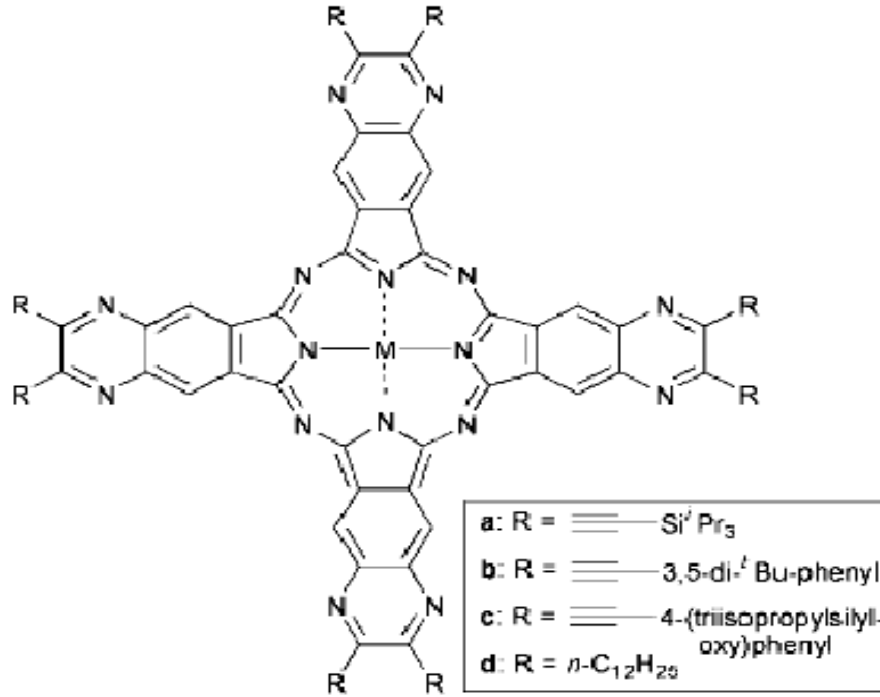
Şekil 1.9 CH_2Cl_2 içindeki $M[Pz(A_2B_2)]$ 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (A=(S-R)₂, trans durumda, B=4,7-diisopropiloksibenzo).

Zehirli olmayan ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde kullanılan porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 1.8). Bu yapılar tümörlerin görüntülenmesinde gerekli olan absorpsiyon/floroesans oranına uygun karaktere sahiptirler (Şekil 1.9).

Şimdiye kadar fotodinamik terapide kullanılmak üzere ışığa duyarlı (fotoalgılayıcı) porfirazinlerin sentezlenmesine yönelik birçok farklı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri asetilen eklenmiş tetra[6,7]kinoksalinoporfirazindir (Şekil 1.10). Bu porfirazin dialkinil-1,2-dianyon ile 1,2-diamino-4,5-disiyano benzenin iki basamaklı bir reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Elde edilen porfirazinle ilgili yapılan çalışmalarda bu maddenin yakın IR bölgesinde absorpsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla bu yapının foto-oksidasyon özelliğine sahip olduğunu ve ileride foto-dinamik tedavide fotoalgılayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür [Mitzel, 2003].

DNA ile ilgili yapılan çalışmalarda $ZnPz^{8+}$ 'nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılmış ve absorpsiyon değerlerindeki değişimler incelendiğinde porfirazinin DNA'ya bağlandığı belirlenmiştir [Anderson, 2000].



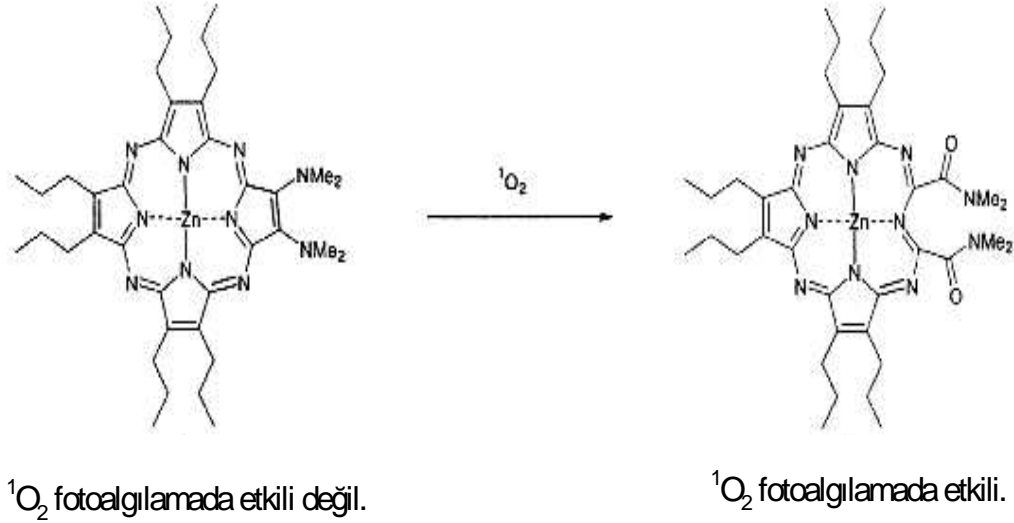
Şekil 1.10 Sübstitüe tetra[6,7]kinoksalinoporfirazin.

Fotodinamik tedavide sübstitüe olmuş kompleksler foto-algılayıcı olarak kullanılır. Foto-algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi gerekir. Daha sonra foto-algılayıcının oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hâle getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen bağlandığı tümörlü dokuyu yok eder.

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

Fotodinamik tedavide kullanılan maddelerin yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı seçicilik göstermesine, sitotoksiteye sahip olması gerekmektedir (Şekil 1.11). fotodinamik tedavide kullanılan yapılar ışıkla uyarıldığı zaman dokulara ışığın iyi nüfuz eden bölgesi olan 600–800 nm arasında kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimleri olması gereklidir.

Ayrıca kullanılacak yapıların triplet hâl ömürlerinin verimliliği artıracak şekilde uzun olması gerekir [Gan,2005].



Şekil 1.11 Foto-algılayıcı olan (ışığa duyarlı) ve olmayan porfirazinler.

Günümüzde hematoporfirin ve protofirin gibi porfirin türevleri fotodinamik terapi için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak hematoporfirin türevleri ve protoporfirin esas absorpsiyon bandı 400 nm civarında olduğundan dokuya nüfuz etmesi düşük ve absorpsiyon şiddeti de zayıftır.

1.1.5.3 Optik Veri Depolamada

Birçok teknolojik uygulama için organik materyallerin diğer yüzeylerle etkileşiminin kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Metal yüzeyleri üzerinde kendi kendine tekli tabaka oluşturan yapıların var olması organik-inorganik süpermoleküllerin yapılmasını desteklemektedir.

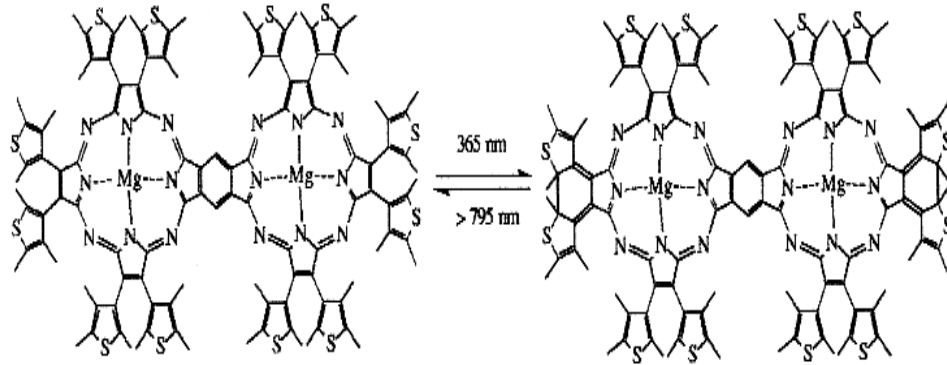
Organik filmlerin yüzey özellikleri terminal fonksiyonel grupların oryantasyonu ve paketlenmesinden etkilenmektedir. Absorplanan yapının konformasyonunun kontrol edilmesi organik-inorganik makromoleküllerin reaktivitesini ve yüzeylerdeki etkileşimini düzenlenmesini sağlar.

Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır [Moussavi, 1988]. Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalize olmuş iki boyutlu π - elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece optik nonlineerlik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

İkinci derece nonlinear optik maddelerde simetrisinin azalması, donör ve akseptör grupların periferik konumlarda bulunmasını gerektirir [Tsai, 1998]. Donör ve akseptör uç grupları arasında polarize olabilir elektronların sayılarının artmasıyla ikinci derece optik nonlinearliğin belirli bir düzeyde arttığı gözlenmiştir.

Porfirazinler nonlinear optik ve optoelektronik alanda ilgi çekmektedir. Örneğin bazı germanyum porfirazin türevlerinin ince filmleri oluşturulmuş ve bunların üçüncü derece nonlinear optik seçiciliği ölçülmüştür [Nalwa, 1999]. Ayrıca metalli-ftalosiyaninler yazıcı ve fotokopi endüstrisinde fotoiletkenler olarak kullanılmaktadır.

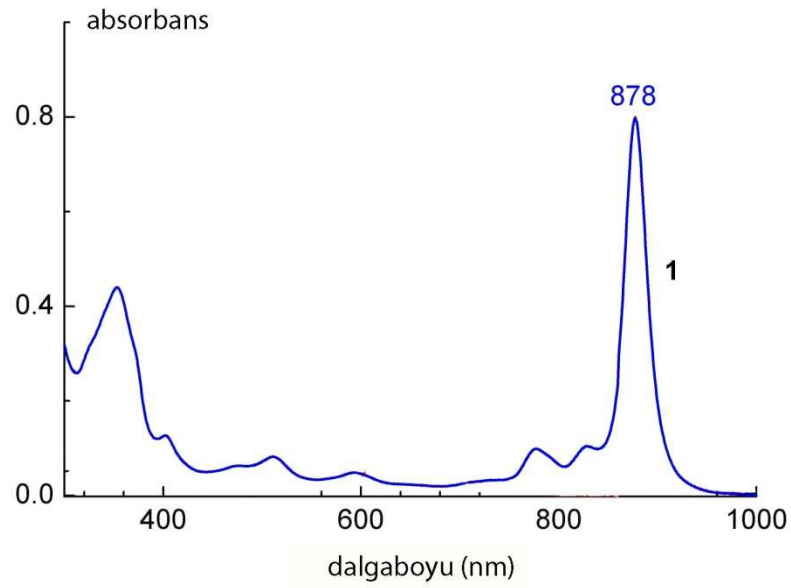
Fotokromik moleküllerin bilgi depolama amaçlı disklerde kullanılabilmesi için moleküllerin uygun şekilde dizayn edilerek sentezlenmesi gereklidir. Bu tür maddeler uygun dalga boyundaki ışınlar ile iki izomerik form arasında dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Fotokromik olay.

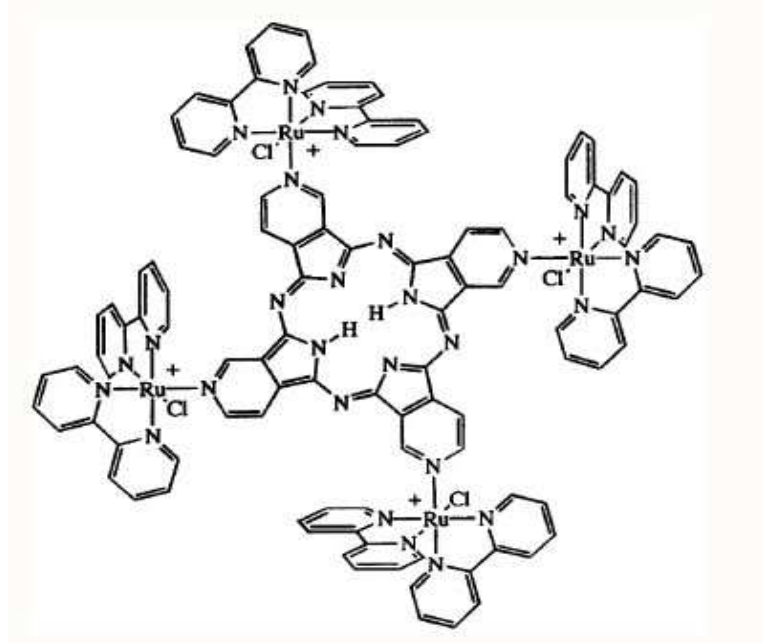
Porfirazinlerin metal kompleksleri arasında IR bölgesinde de yüksek floresans gösterdiği için fotokromik olaylarda değişikliklere duyarlı ikili optik okuma aracı olarak kullanılabilir.

Tetraantraporfirazine dayalı fotokromik sistemlerde vardır. Bu sistemlerde oksijen antrasen ile kovalent bağlıdır. Bileşiğin Q bandı bölgesinde birbirini takip eden iki-foton absorpsiyonu ile uyarılması sonucu oksijen serbest bırakılır. Dört adet oksijen molekülüne kadar serbest bırakma olabilir. Tetraepidoksiporfirazinin absorpsiyon spektrumu Şekil 1.13'te verilmiştir [Haritoglou, 2005].



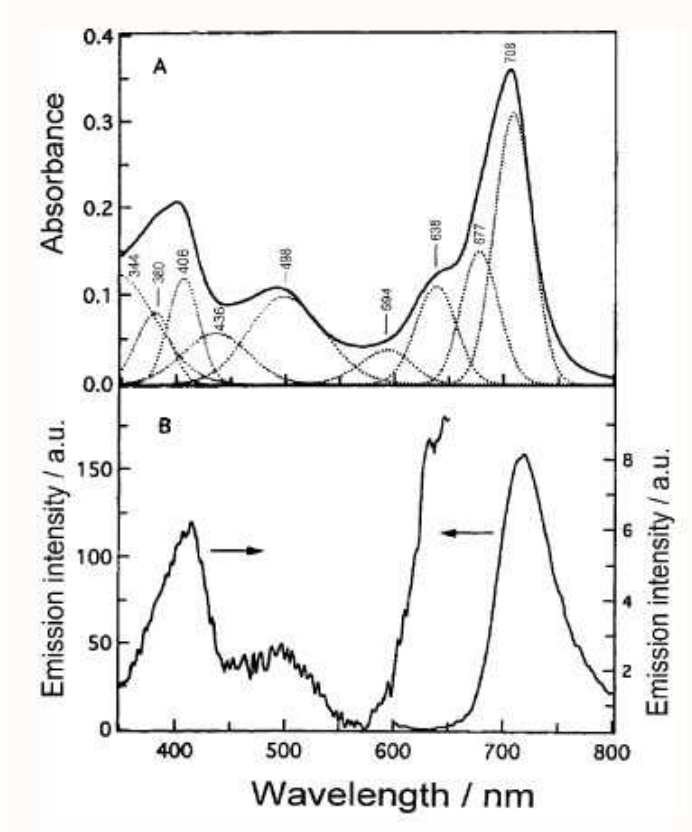
Şekil 1.13 Tetraepidoksiportirazinın absorpsiyon spektrumu.

(3,4-pridil)portirazinın dört adet $[Ru(bpy)_2Cl]$ grupları ile oluşturduğu tetrarutanat portirazin oldukça ilginç bir makromoleküldür [Toyama, 1998]. Bu sistemde meso-tetra(4-pridil)portirin yapısından farklı olarak pridil grupları makrosiklik halkaya bağlanmıştır (Şekil 1.14). TPyP'de merkezi ve periferal konumlardaki kompleksler arasında güçlü bir elektronik etkileşime izin verir [Toyama, 1998].



Şekil 1.14 μ -{(3,4-pridil)portirazin}-tetrakis(bidpridin(kloro)rutenyum(II)).

TrPz'nin etanoldeki elektronik spektrumu Şekil 1.15'de verilmiştir. Bu spektrumda gaussian fonksiyonunu temel alan 380 (B_{0-1}), 406 (B_{0-0}), 594 (Q_{y0-1}), 638 (Q_{x0-1}), 677 (Q_{y0-0}) ve 708 nm (Q_{x0-0}) porfirazin bantları gözlenmiştir.



Şekil 1.15 TRPz kompleksinin etanoldeki elektronik ve bunlara karşılık gelen emisyon (400 nm'de) ve uyarılma (725 nm'de) spektrumları.

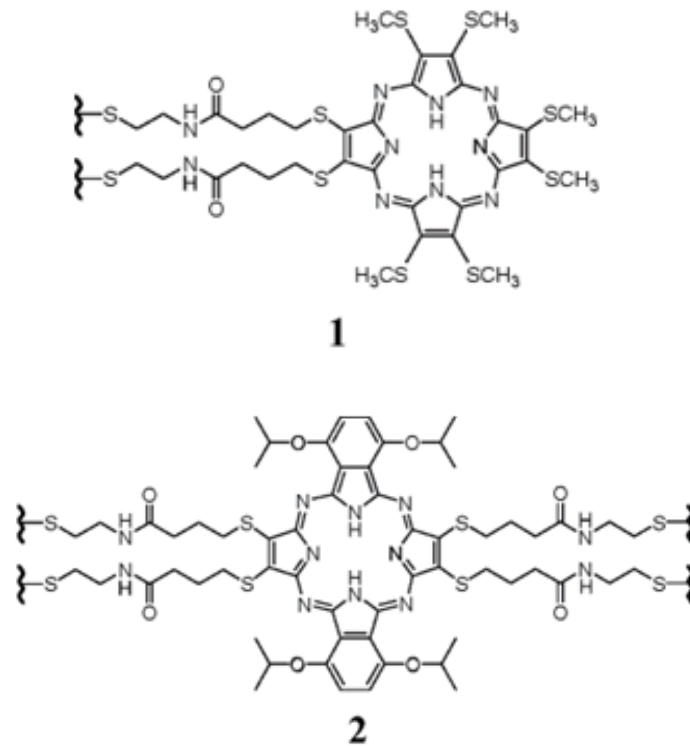
Porfirazinin emisyon spektrumu 720 nm'de porfirazin lüminasans ile karakterize edilmiştir. Ayrıca uyarılma profili absorpsiyon spektrumuyla kısmi olarak örtüşmektedir. Bu tür örtüşmeler diğer tetrapridil türevlerine karşın yeterli miktardaki enerjinin rutenyum kompleksinden porfirazin çekirdeğine transfer olduğunu göstermektedir.

1.1.5.4 Nano Teknolojide

Detektörlerin, nanoelektronik devrelerin ve diğer araçların yapımında nano-tel önemli bir yer tutar. Ancak nano-tel yapımı ve özelliklerinin kontrol edebilmek oldukça zordur. Bu nedenle farklı gruplar farklı yaklaşımlar uygulayarak çalışmalar yapmaktadırlar.

Metal yüzeylerindeki indirgenme potansiyeli değişimi yüzeye yakın olan iyonların indirgenmesini etkiler. Makrosiklik bileşikler bu değişimin redoks potansiyellerinin ölçülmesi ile takip edilmesinde kullanılabilirler.

İki yeni porfirazin türevi (Şekil 1.16) bu redoks potansiyellerinin ölçmek için kullanılmıştır. Bu yapılar yüzeye yapıştıklarında kendiliklerinden farklı pozisyonlar oluşturmaktadırlar. Porfirazin türevlerinden **1** tiol bacaklarına sahiptir ve yüzeye dikey geometride yapışır. Diğer bileşik **2** ise yüzeye paralel olarak tutunur. Ancak bileşiklerin ikisi de çözültide benzer indirgenme potansiyellerine sahiptir.

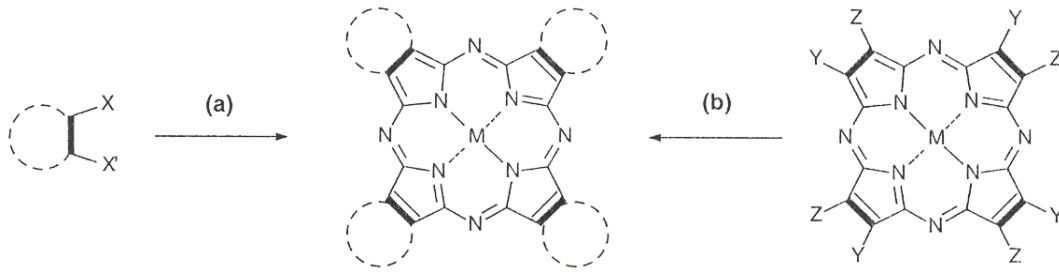


Şekil 1.16 Altın yüzeyine dikey olarak absorblanan (**1**) ve yüzeye yatay olarak absorblanan (**2**) porfirazin yapıları.

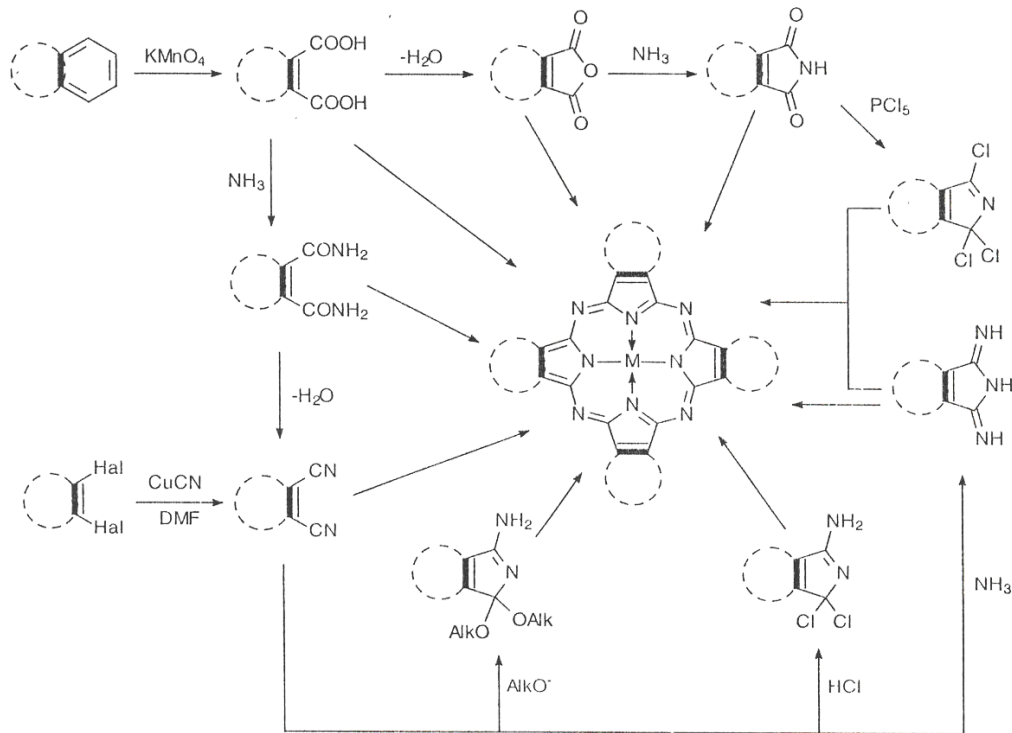
Yukarıdaki yapılar altın yüzeyine yapıştığında **1** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,43 V iken yüzeye daha yakın olan **2** bileşiğinin indirgenme potansiyeli 0,80 V'a kayar. Moleküllerin metal üzerine yapışması altın iyonunun çözünmesi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olur [Vesper, 2004].

1.1.6 Porfirazinlerin Genel Sentez Yöntemleri

Porfirazinlerin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan Şekil 1.17’de gösterilen yöntem oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle uygun sübstitüent kullanarak doğrudan kalıp etkisiyle birçok porfirazin sentezlenmiştir [Linstead, 1937].



Şekil 1.17 Template etki.



Şekil 1.18 Porfirazinlerin sentezi.

Ancak bazı durumlarda yukarıda anlatılan yöntemle bazı yapılar porfirazine doğrudan dönüşmemektedir. Bu durumda Şekil 1.18’de gösterilen yöntem

uygulanabilir. Bu yöntem birincisine göre daha spesifik çalışma gerektirmektedir [Kudrevich, 1996].

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ile Mg tozunun 275°C’de 10 dakika süren bir reaksiyonuyla %92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir [Cook, 1937].

Metalsiz porfirazinler;

- Süksinoimidinlerin klorbenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla,

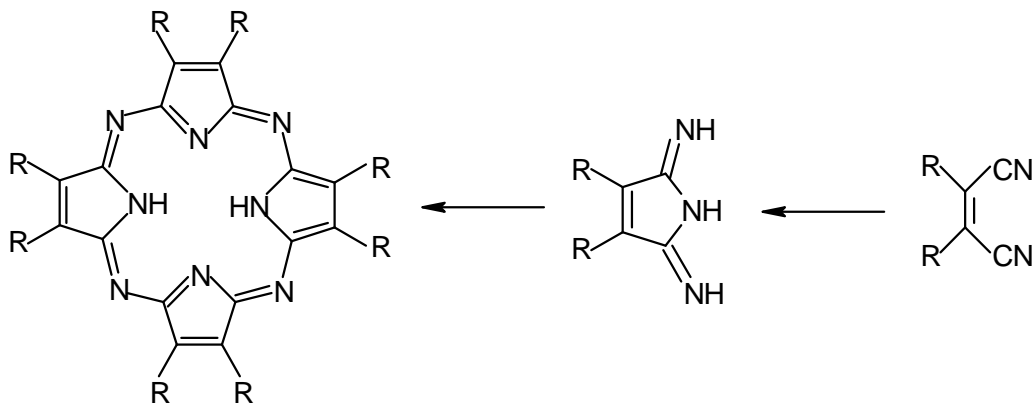
- Magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla [Ficken, 1952; Ficken, 1955],

- Magnezyum talaşının alkollerde ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum alkoksidin maleonitriller ile ısıtılmasıyla,

- Süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla

elde edilirler. Ancak günümüzde ikinci sıradaki yöntem daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalli porfirazinler de genellikle metalsiz porfirazinlerin metal tuzlarıyla reaksiyonundan elde edilmektedir.

İlk olarak metiltiyo türevleri sentezlenen porfirazinlere daha sonra farklı zincir yapıları alkil gruplar bağlanarak özellikle sıvı kristal yapımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Şekil 1.19) [Schramm,1980; Riccardi,1996].

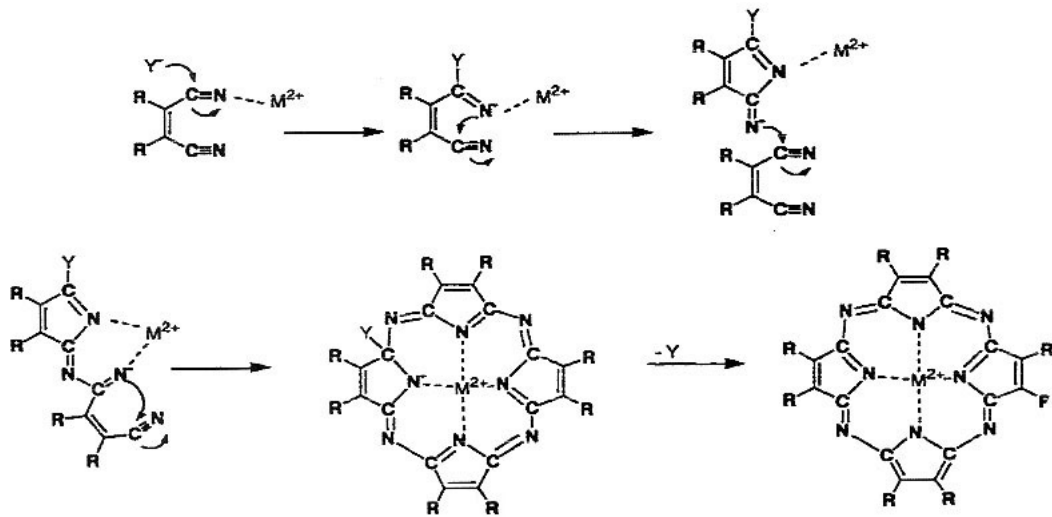


Şekil 1.19 Metalsiz porfirazin sentezi.

Porfirazinler ve porfirinler π elektronları sayısı aynı yani izoelektronik olduğu için absorpsiyon spektrumunda benzer özellikler gösterirler. Buna rağmen porfirinlerin 450–460 nm arasındaki dörtlü spektrum, porfirazinde ikili spektrum şeklinde ortaya çıkar.

Porfirazin komplekslerinin π - π^* Q band absorpsiyonları porfirinlere göre daha şiddetlidir. Ancak büyük bir kayma gösterir. Porfirazinler geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerdeki liganttan metale ve metalden liganda olan yük transferleri açısından da porfirinlerden farklıdır. Çünkü koordinasyon oyuğu porfirazin ve porfirinlerde farklıdır.

Ftalonitrillerden ftalosiyanınların hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir [Michel, 2000]. Genellikle alkoksit olan bir nükleofil "Y" mekanizmayı tetikler. Reaksiyon nükleofil olan "Y" grubunun nitril karbonuna saldırısıyla reaksiyon başlar. Nitril azotunun moleküldeki diğer nitril karbonuna molekül içi bir atak gerçekleştirilmesi sonucunu doğurur. Bu karbon da kendisine bağlı olan azot atomunu nükleofil yapar. Bu azot atomu diğer ftalonitrile atak yapar. İki değerlikli metalin kalıp etkisi olarak rol oynamasıyla bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde siklik yapı oluşturur. Sonuçta Y grubu indirgenerek ortamdaki uzaklaşır (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 Porfirazinlerde siklik yapının oluşmasına ait mekanizma.

1.2 PERİFERAL KONUMLARDA HETEROHALKALAR İÇEREN PORFİRAZİNLER

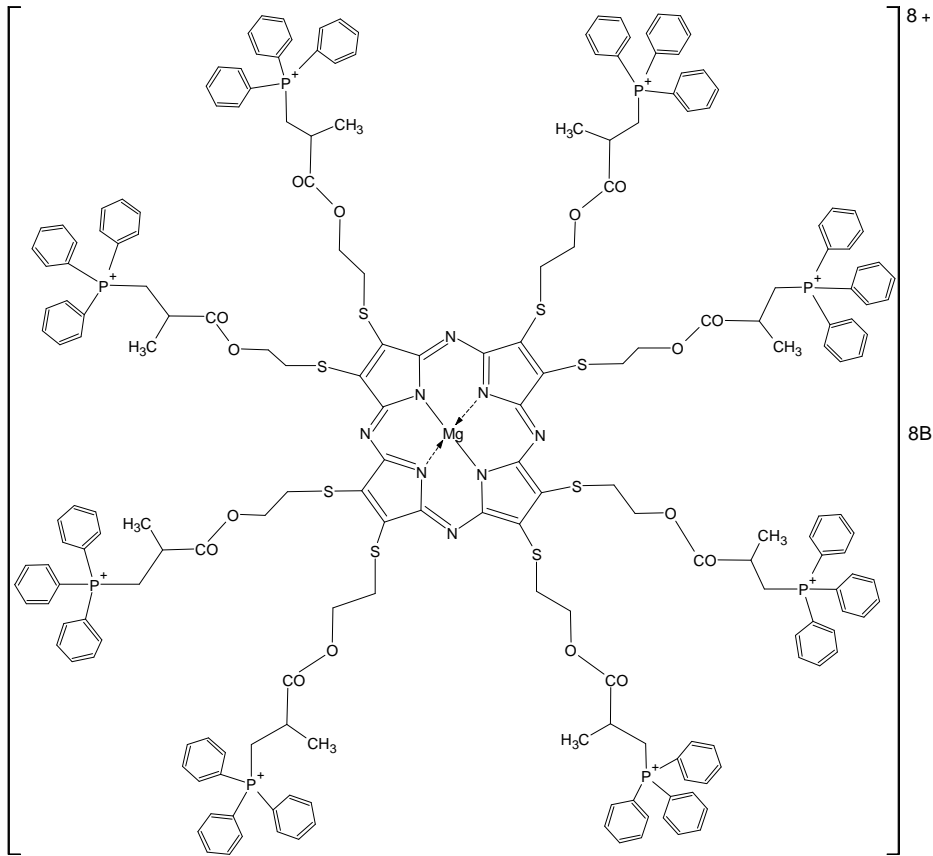
Porfirazinler, diğer tetrapireol türevleri porfirinler ve ftalosiyeninler gibi son yıllarda hem ileri uygulama alanlarında, hem de bilimsel çalışmalar için önemli malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu grubun önemli üyelerinden olan porfirinler ve ftalosiyeninler gerek boyar madde ve pigment olarak, gerekse ileri teknoloji malzemeleri olarak araştırmacıların hayli ilgisini çekmiş ve çekmeye de devam etmektedir. Bu grupta, sonradan keşfedilmiş ama en az diğerleri kadar önemli olan porfirazinler, porfirinler ve ftalosiyeninlere ait birçok temel özellikleri üzerinde taşımasının yanında sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylıklar nedeniyle ftalosiyeninlere ve porfirinlere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [McCleverty,2004; Kobayashi,2001; McKeown,1999; Luk'yanets,1992; Poon,2001].

Tetrapireol türevlerinin merkezinde yer alabilen metal iyonu sayısının 70'e ulaşması yanında, porfirazin türevleri genelde periferik konumlarındaki farklı süstitüentlerle (alkil-, aril-, eter-, sülfanil-, amino-, kuaternize amino-, krown eter, ferrosen, piridin, trifenilfosfin grupları, vb.) değişik özellikler kazanır [McKeown,1998; Stuzhin,1998; Anderson,1999; Polat,2000; Sağlam,2001; Akkuş,2001; Öztürk,2004; Gonca,2005]. Bu süstitüentler ürüne farklı çözücü ortamlarında çözünebilirlik, alkali veya geçiş metal iyonu ile etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler getirir [Gonca, 2004]

1.2.1 Oktakationik Porfirazinler

Son yıllarda oktasüstitüe simetrik porfirazinler için geliştirilen sentez yöntemleri süstitüe doymamış 1,2-dinitril bileşiklerinin magnezyum alkoksit varlığında tetramerizasyonudur. Alkil zincirlerinden basit aromatik gruplara kadar çok değişik periferik süstitüentler taşıyan porfirazinler hazırlanmıştır. 1,2-dinitril grubu bir makrohalka bünyesinde yer aldığı anda, ürün bu makrohalkayı periferik konumlarında taşıyacaktır (örneğin, ditiyo-15-crown-5, tritiosikloheptan, vs.). Çok büyük hacimli gruplar dinitril birimine bağlı olduğunda, siklotetramerizasyon sterik olarak engellenebilir. Bu problem için bir çözüm, önce porfirazin yapısını reaktif bir uç grubu ile hazırlamak, daha sonra hacimli grupları bu reaktif uçlar yoluyla bağlamaktır.

Periferal konumlarında heterohalkalar içeren ftalosiyanın ve porfirazinler üzerinde şu an oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır [Kobayashi, 2000]. Porfirazin çekirdeğine periferal konumda bağlı fonksiyonel gruplar ftalosiyanınlerinkine göre daha rahat hazırlanabilmekte ve daha etkin halde kalabilmektedirler. Bu sebepten dolayı, fosfonyum grupları içeren yapıyı sentezlemek için birinci kademe olarak porfirazin çekirdeğinin etrafında 8 adet hidroksietiltiyo grupları oluşturulmuş, bunlar üzerinden hedeflenen yapıya ulaşılmıştır. Bu şekilde aynı molekül bünyesinde bir yandan elektronca zengin porfirazin grupları bulunurken, diğer yandan trifenilfosfonyum grupları ile çok değişik fonksiyonel özellikler kazandırılmıştır. Bu şekilde kuarterner amonyum birimleri içeren porfirazinlerle iyi bir karşılaştırma imkanı doğmuştur. Sekiz adet trifenilfosfin ünitesi ile sübstitüe porfirazininin (Şekil 1.21) yapısını aydınlatmak, elementel analiz yanında UV-görünür bölge, FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının kullanılması suretiyle mümkün olmuştur [Gonca, 2005].

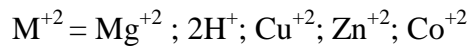
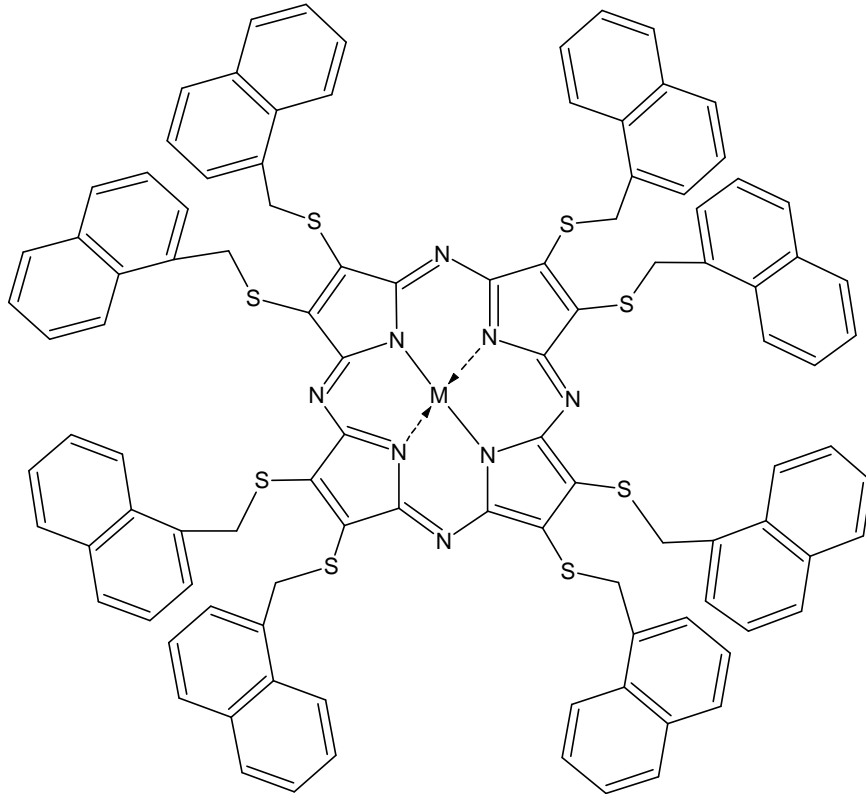


Şekil 1.21 {Oktakis[trifenil-(2-sülfanil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum]il-porfirazinatomagnezyum}-oktabromür.

1.2.2 Oktakis(1-naftilmetiltiy)Süstitüe Porfirazinler

Metiltiy köprüleri üzerinden periferal konumda 8 adet naftil birimi içeren yeni bir porfirazin sentezlenmiştir. Porfirazin bünyesinde sekiz adet naftilmetil içeren ilk ürün olan Mg-porfirazin elde edildikten sonra, metalsiz türevine geçilmiş ve bu ürünün çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla metalli-porfirazinler elde edilmiştir.

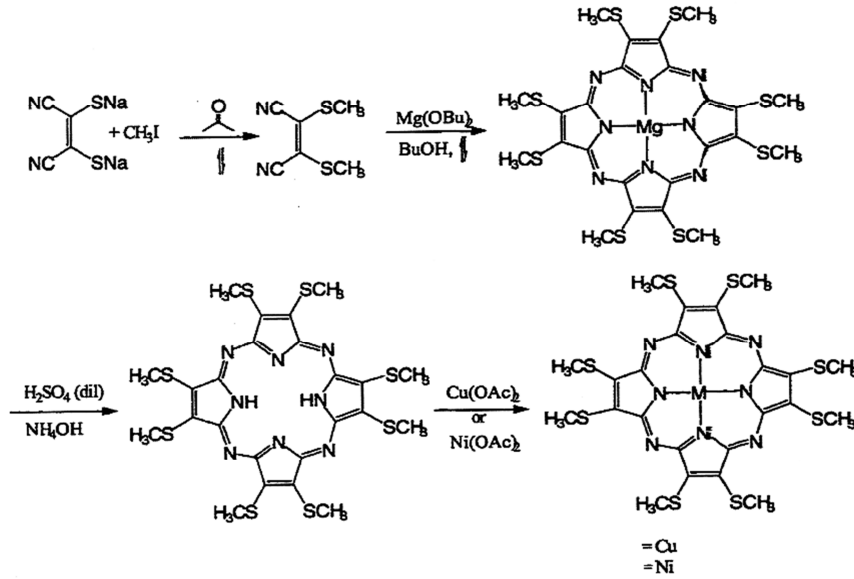
Porfirazin bünyesinde sekiz adet naftilmetil içeren ilk ürün olan Mg-porfirazin (Şekil 1.22) elde edildikten sonra, trifloroasetik asit gibi kuvvetli bir asitle muamele edilerek metalsiz türevine geçilmiştir. Bu ürünün çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla Cu, Zn ve Co porfirazinler elde edilmiştir. Sentez edilen bütün bu porfirazinlerin genel özelliği, kloroform ve diklormetan gibi çözücülerde oldukça iyi çözünebilmesidir. Bu ürünlerin her birinin ayrı ayrı karakterizasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, ^1H NMR ve EPR spektrumları ile yapılmıştır [Gonca, 2004].



Şekil 1.22 Oktakis(1-naftilmetiltiy) Porfirazin ve Türevleri.

1.2.3 Periferal Konumlarda Kükürt İçeren Porfirazinler

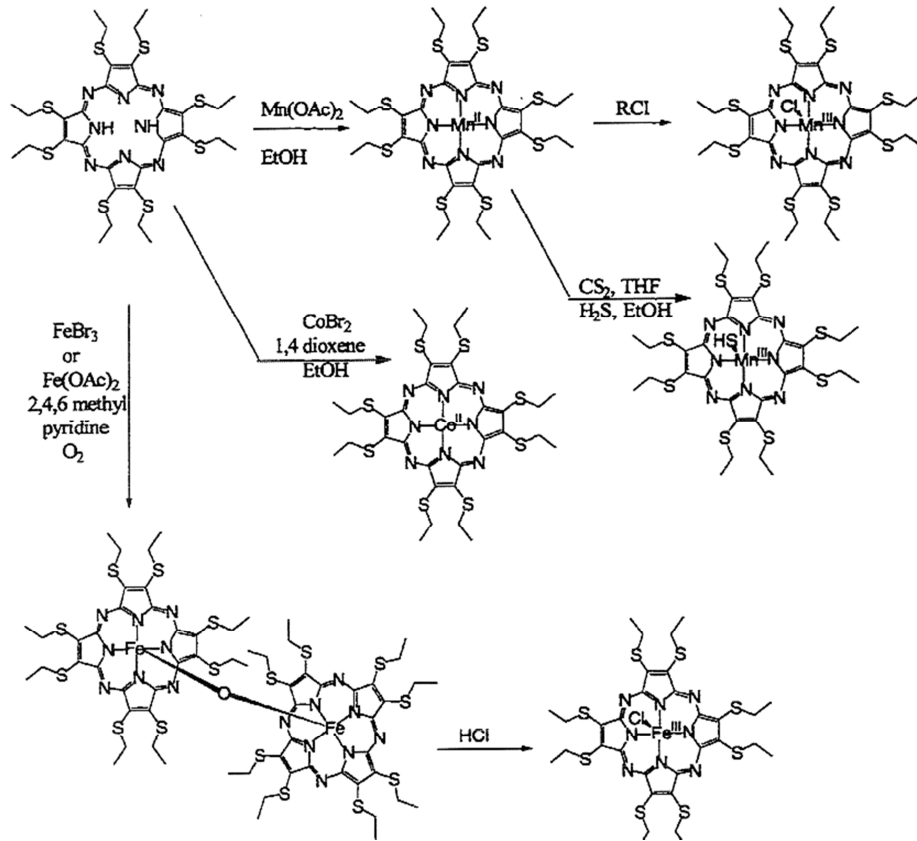
Periferal konumlarda kükürt içeren bileşiklerin ilkinin Schramm ve Hoffman 1980 yılında sentezlemiştir. Elde edilen oktakis(S-R) porfirazin $Mg[Pz(S-Me)_8]$ bileşiği dinitrilin magnezyumun template etkisiyle sentezlenmiştir (Şekil 1.23) [Schramm, 1980].



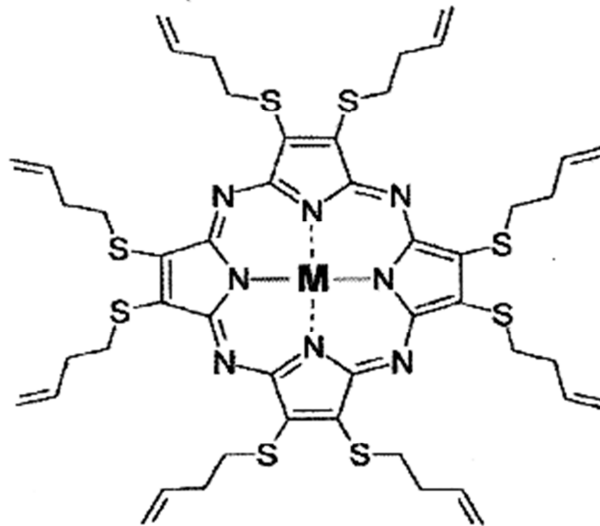
Şekil 1.23 Sülfür-metil Eter Porfirazinlerin Sentezi.

1.2.4 Periferal Konumlarda Alkenil (sülfanil) İçeren Porfirazinler

Periferal konumlarda sülfanil içeren porfirazinlere örnek olarak okta kükürt-etil porfirazinler sentezlenmiştir (Şekil 1.24). Bu bileşiğin Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} komplekslerinin diskotik nematik mesofaz özellik gösterdiği saptanmıştır (Şekil 1.25) [Belviso, 2000].



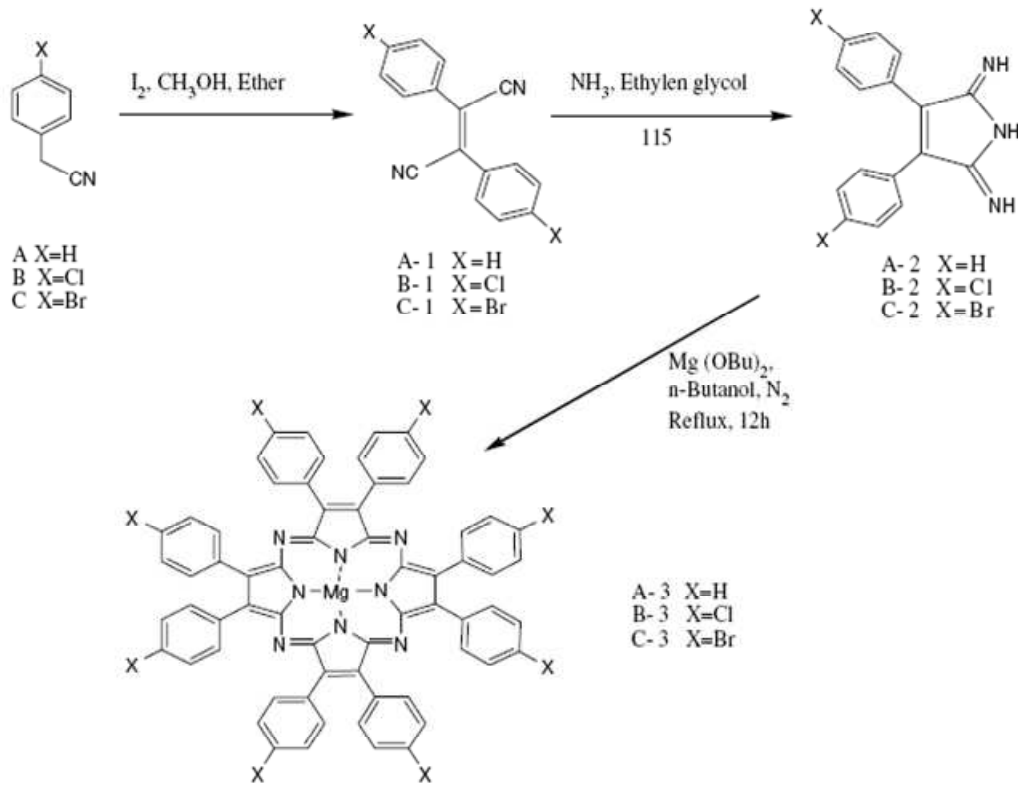
Şekil 1.24 Demir(II) ve Fe(III) okta S-etil Porphirazinlerin Hazırlanması.



Şekil 1.25 Alkenil(sülfanil) porfirazin ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$).

1.2.5 Oktafenil-Porfirazinler

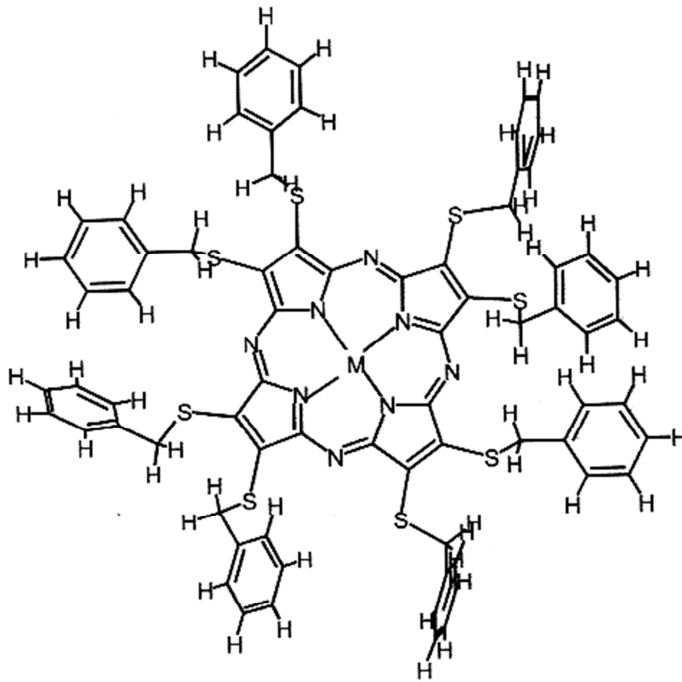
Okta(4-halojen-fenil)-Pz-Mg Şekil 1.26’de gösterilen sentez basamakları ile elde edilmiştir. 4-halojen fenilasetonitril ile başlanan sentezde Linstead prosedürü takip edilmiştir. Bu yöntemle iyi derecede bir verimle bis(4-halojen-fenil)-fumaronitril elde edilmiştir. Oluşan fumaronitril etilen glikol içerisinde amonyak gazının kabarcıklar oluşturacak şekilde geçirilmesi ile %5,4 verimle piridindiimine çevrilmiştir. Magnezyum (II) nin kalıp etkisiyle piridindiiminden MgPz bileşiği %49,2 verimle elde edilmiştir. Yukarıda anlatılan yöntemle iyodürlü porfirazin türevleri sentezlenmiştir [Gan Q, 2005].



Şekil 1.26 Okta (4-halojen-fenil)-Pz-Mg sentezi.

1.2.6 Oktakis (benziltiyo) Porfirazinler

Bu tür porfirazinlerden biri olan oktakis(benziltiyo)porfirazinin UV-Vis 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 bölünmüş olarak gözlenir. Bu komplekslerin benzen, kloroform, diklormetan ve THF’ de oldukça iyi çözüldüğü belirlenmiştir. ^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. Voltametrik incelemelerinde ise Mn^{2+} , Co^{2+} , ve Cu^{2+} kompleksleri tersinir oksidasyon dalgası vermiştir. Metalsiz türevinde ise iki tersinir olmayan oksidasyon dalgaları elde edilmiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin ise hiçbir oksidasyon dalgaları vermediği gözlenmiştir [Prasad, 2004]. Şekil 1.27’de oktakis(benziltiyo) porfirazin yapısı gösterilmiştir.



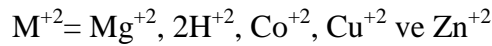
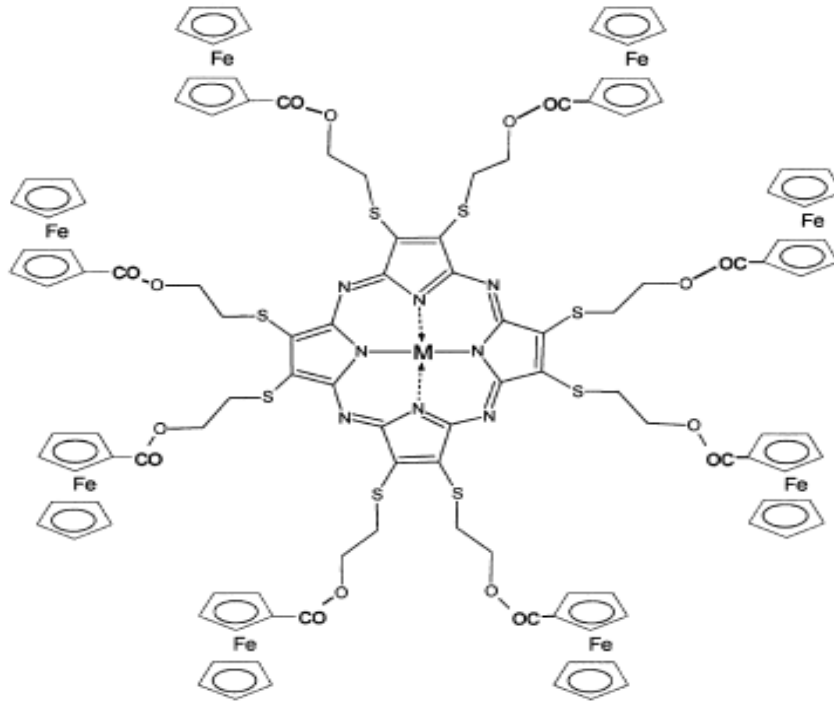
1. $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ 2. $\text{M} = 2\text{H}^+$
3. $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ 4. $\text{M} = \text{Co}^{2+}$
5. $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ 6. $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$
7. $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$

Şekil 1.27 Oktakis(benziltiyo)Porfirazin.

1.2.7 Ferrosen Süstitüe Porfirazinler

Elektrokimyasal açıdan gösterdiği karakteristik özellikleri nedeniyle ferrosen kendi başına standart olarak değerlendirilmiştir. Ferrosen gruplarının standart davranışlarına göre tetrapireol kısmının yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

İlk kez porfirazine sekiz adet ferrosen grubunun süstitüsü sonucu elde edilen ürünün yapısal özellikleri ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir [Akkuş, 2001]. 1,2-bis(2-hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiği magnezyum propanolat varlığında n-propanol içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen hidroksiporfirazin, ferrosenin karboksilik türevi ile disiklokarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asit varlığında reaksiyona girerek sekiz adet hidroksil grubunun tamamı esterleştirilmiştir. Sonuçta oktakis(ferrosen)süstitüe magnezyum porfirazin elde edilmiştir. Son ürün trifloroasetik asitle muamele edilerek metalsiz porfirazin elde edilmiştir. Metalsiz porfirazin Zn(II), Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile reaksiyona sokularak metalli porfirazin türevleri elde edilmiştir (Şekil 1.28).

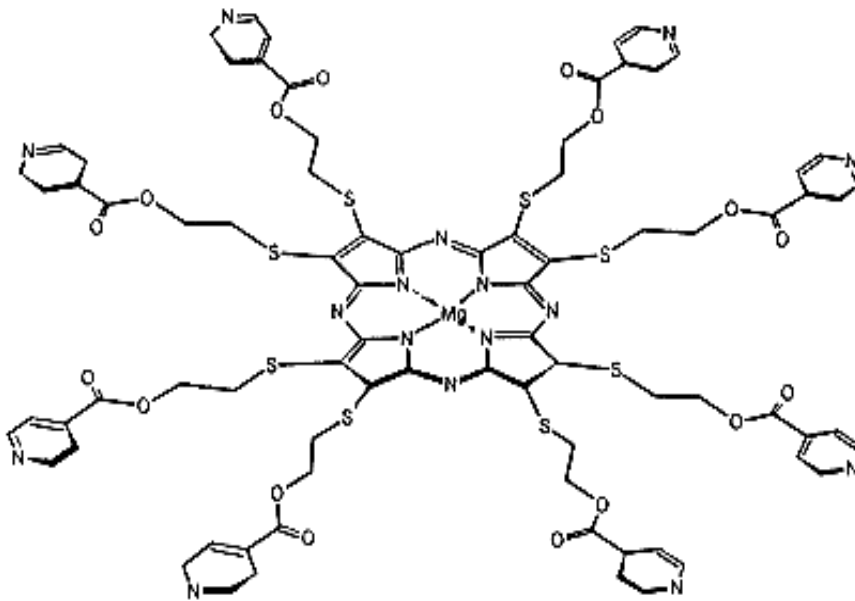


Şekil 1.28 Oktakis(ferrosen)-süstitüe porfirazin türevleri.

Elde edilen tüm ürünler ^1H NMR, IR, UV-görünür bölge spektrumları ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Periferal pozisyonlarda bulunan ferrosen gruplarının elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiş ve ferrosen gruplarına ait elde edilen sonuçlarda aynı potansiyelde görülen organometalik kısımların, birbirinden ve porfirazin kümesinden yeteri kadar etkilenmediği görülmüştür.

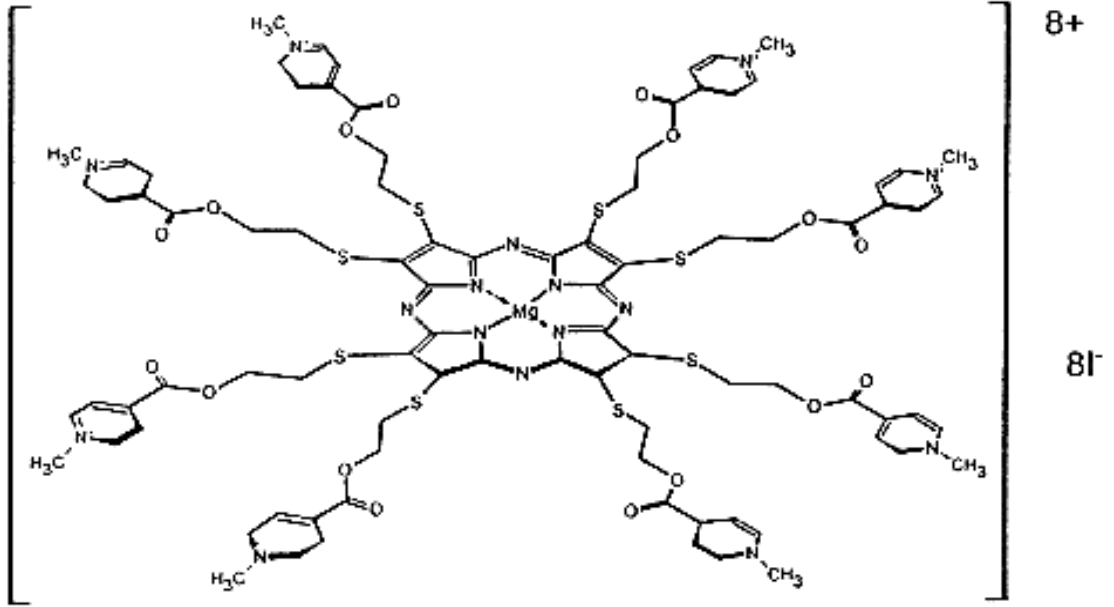
1.2.8 N-Donör Süstitüe Porfirazinler

Periferal konumlarda donör gruplar içeren porfirin ve ftalosiyeninler çok çalışılan konular arasında yer almıştır. Periferal konumdaki N- donör grupların kuaternizasyonu ile elde edilen katyonik yapılar fotodinamik kanser tedavisinde, antiviral materyaller olarak, DNA miktarını tayini ve proteinlere bağlanabilme gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda yer almaktadır. Bu nedenle periferal konumlarda N- donör gruplar (piridin, terpiridin, amino) içeren porfirinlerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. N- donör gruplar üzerinden değişik metal (Ru, Pt, W, Pd, Fe) koordinasyonları ile elde edilen makrosiklik bileşikler, enerji dönüşümü ve çok bileşenli sistemlerin oluşturulması açısından önem arz etmektedir. Öztürk ve Gül tarafından 2004 yılında periferal konumda sekiz adet piridin donör grup taşıyan yeni bir porfirazin yapısı oktaetilhidroksi porfirazin molekülünün piridin karboksilik asit ile kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 1.29).



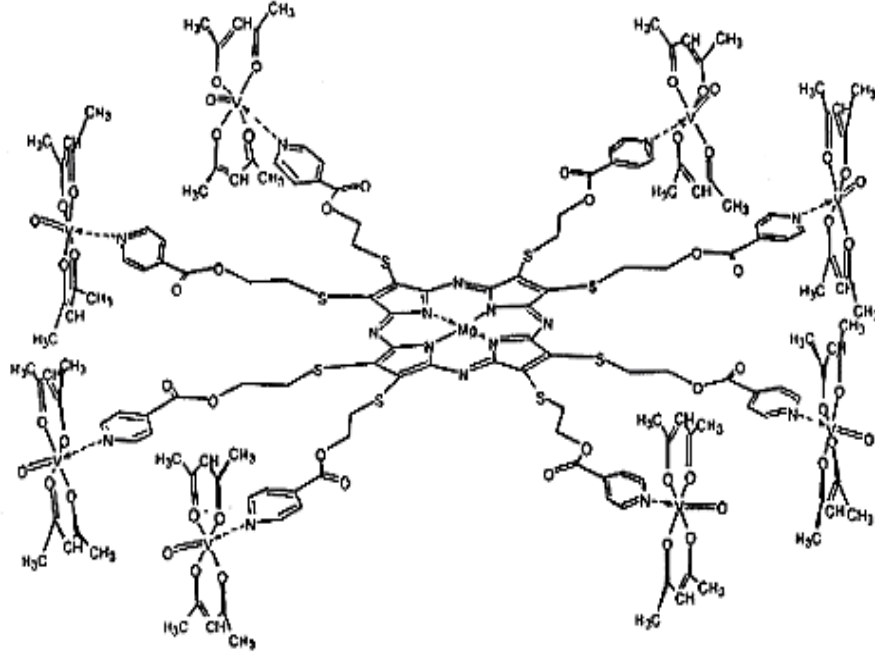
Şekil 1.29 MgPyPz molekülü.

Daha sonra periferel piridinler kuaternize edilerek okta-katyonik yapı elde edilmiştir (Şekil 1.30).



Şekil 1.30 Oktakatyonik porfirazin (QMgPyPz).

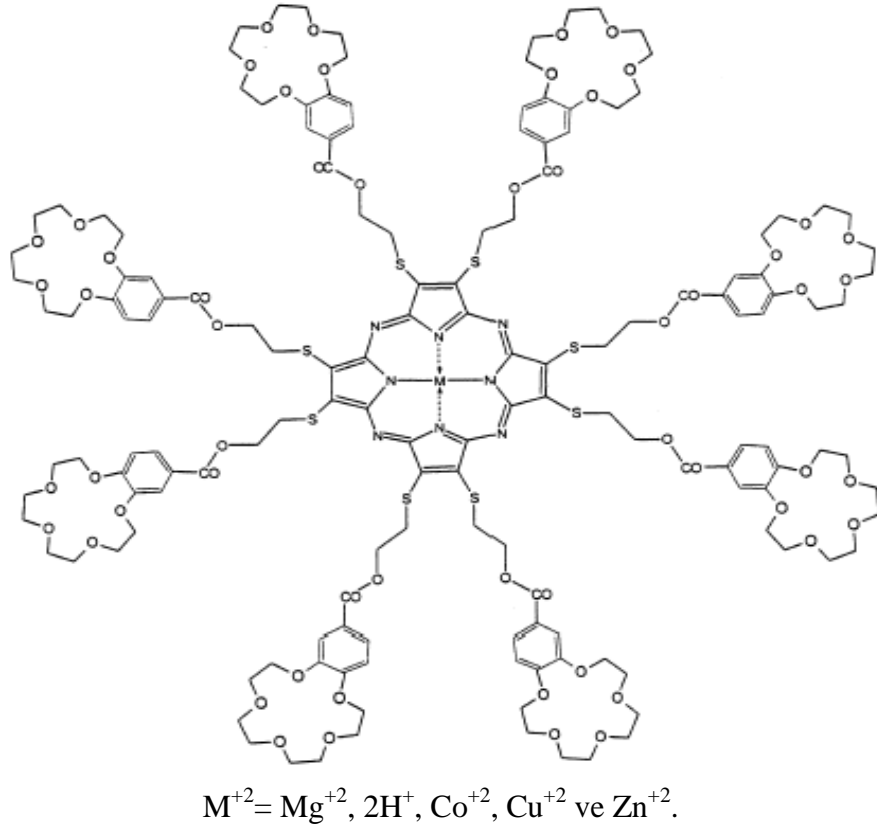
Periferel piridinler üzerinden paramanyetik metal merkezleri ile koordinasyon bağları oluşturmuş ve nonanükleer supramoleküler yapılar sentezlenmiştir (Şekil 1.31) [Öztürk, 2004].



Şekil 1.31 Vanadil bis(asetilaseton) içeren oktakis(4-piridoksi)porfirazinomagnezyum.

1.2.9 Taç Eter Süstitüe Porfirazinler

Ditiyomalenitril disodyum tuzunun uygun reaktantlarla alkilendirilmesiyle sekiz sülfür donör atomuna ilave edilmiş taç eter içeren porfirazin sentezlenmiştir. Taç eterlerin tetrapirrol makrohalkalarına kombine edilmesiyle oluşturulan bileşiğin sentezinden sonra, taç eter grupları ile süstitüe olmuş yeni bir porfirazin (Şekil 1.32) sentezlenmiştir. Sentez disikloheksilkarbodiimid varlığında benzo-15-krown-5'in karboksilik asit türevi ile reaksiyona sokularak porfirazin çekirdeğine esnek gruplarla bağlı sekiz taç eter grubu taşıyan yeni bir bileşiğe ulaşılmasıyla sağlamıştır [Sağlam, 2001].



Şekil 1.32 Oktakis(crown-eter)sübstitüe porfirazin.

1.2.10 Fosfonyum Grupları İçeren Porfirazinler

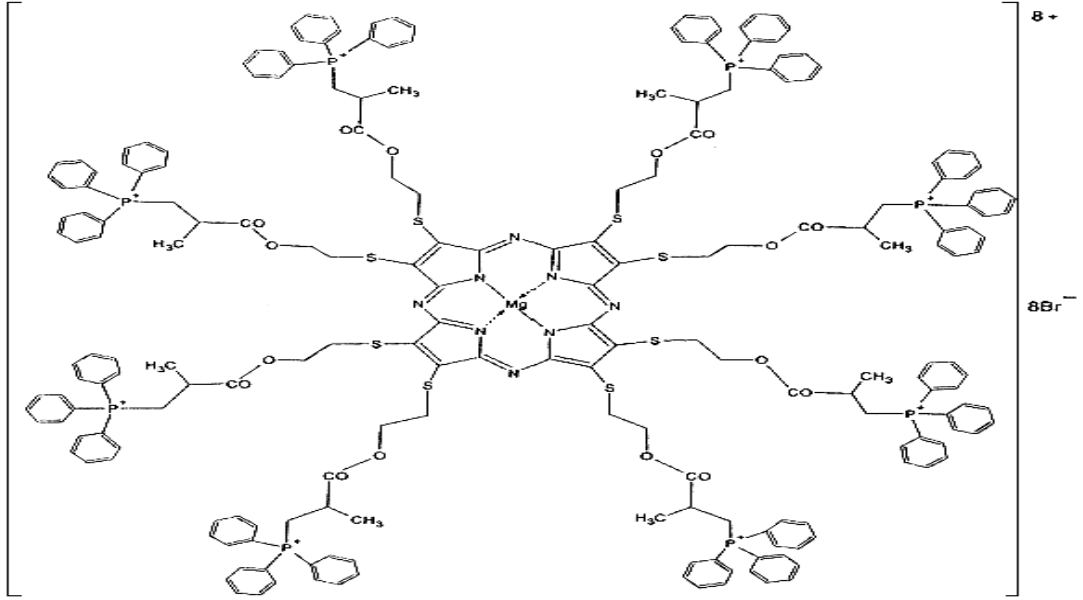
Periferal konumlarında fosfonyum grupları taşıyan porfirazinleri sentezlemek için ilk aşamada, çevresinde sekiz adet hidroksietiltiyo grupları bulunan porfirazin çekirdeği elde edilmiştir. İkinci aşamada istenilen yapıya geçilmiştir.

Trifenil fosfonyum grupları taşıyan porfirazin türevi, elektronca zengin hale gelmiştir. Yapılan çalışma, elde edilen porfirazinin kuaterner amonyum birimleri içeren porfirazinler ile karşılaştırma imkânı 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.

Porfirazin sentezinde genel olarak kullanılan yöntem, magnezyum alkolat varlığında doymamış 1,2-dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonudur [Kadish, 2000]. 1,2-bis(hidroksietiltiyo)maleonitril bileşiğinin magnezyum bütilat

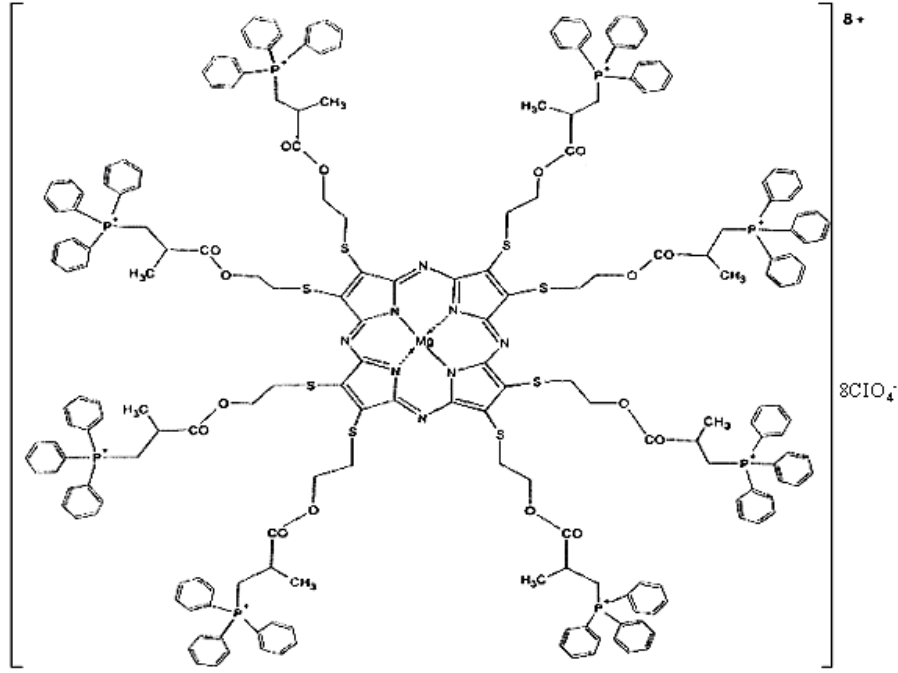
varlığında bütanol içersindeki reaksiyonu ile koyu mavi renkli ürün olan oktakis(2-hidroksietiltiyo)porfirazinato magnezyum elde edilmiştir ve fosfor içeren birimle reaksiyona sokulmuştur.



Şekil 1.33 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil) fosfonyum] porfirazinato-magnezyum}-oktabromür.

Fosfonyumil porfirazin, tetrapirrol halkanın π düzleminin periferal pozisyonunda +8 yüklüdür. Porfirazindeki katyonik bölgeler ester köprüleri ile birbirinden ayrılmıştır. Bu okta-katyonik yapılar indüktif etkiyle elektron yoğunluğunu etkileyen katyonik merkezlere sahip katyonik porfirazin türevlerinden tamamen farklıdır. Yani porfirazinde aromatik π düzleminin elektronik özellikleri oldukça etkilenir. Oluşan ürünün (Şekil 1.33) sudaki çözünürlüğü çok azdır.

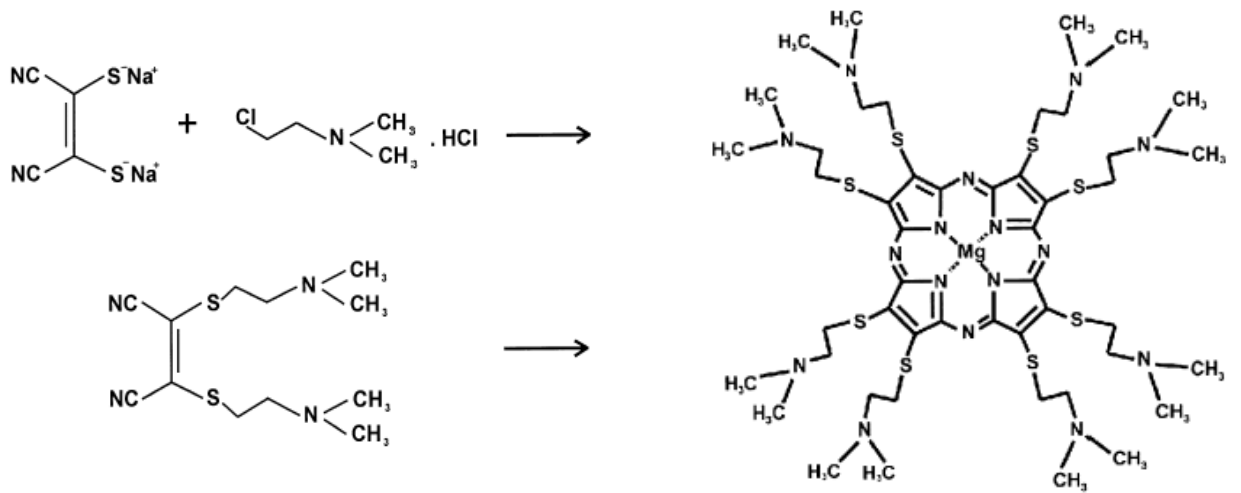
Ürünün katyonik yapıda olduğunu kanıtlamak için sodyum perkloratın etanoldaki doymuş çözeltisi, kloroformda çözünmüş olan ürüne damla damla ilave edilmiş ve ürünün çökmesiyle bromürden perklorata (Şekil 1.34) iyon değişimi gözlenmiştir.



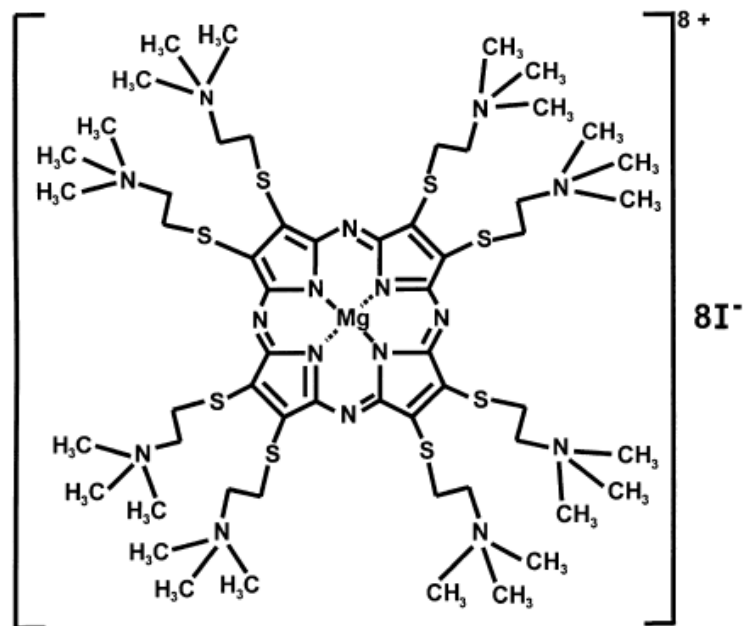
Şekil 1.34 {Oktakis[trifenil-(2-sülfonil-etoksikarbonil-2-propil)fosfonyum] porfirazi-natomagnezyum}-oktaperklorat.

1.2.11 Tersiyer ve Kuaterner Aminoetil Sübstitüenti Taşıyan Porfirazinler

Kuaterner amonyum grubu taşıyan porfirazinler literatürde sınırlı sayıdadır. Bu alanda grubumuzca gerçekleştirilen bir çalışma ilk örneklerden biri olmuştur. Dimetilaminoetilklorür ditiyomaleonitril disodyum tuzuyla reaksiyona sokularak bis(2-dimetilaminoetiltiy)maleonitril elde edilmiştir. Ardından siklotramerizasyonla oktakis(2-dimetilaminoetiltiy)porfirazin türevleri (Şekil 1.35) sentezlenmiştir. Bu türevler, organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Tersiyer amin grubunun metilyodür ile kuaternerleştirilmesi suda çok iyi çözünen bir boyar maddenin (Şekil 1.36 elde edilmesini sağlamıştır [Prasad, 2004].



Şekil 1.35 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinatomagnezyum (MgPza).

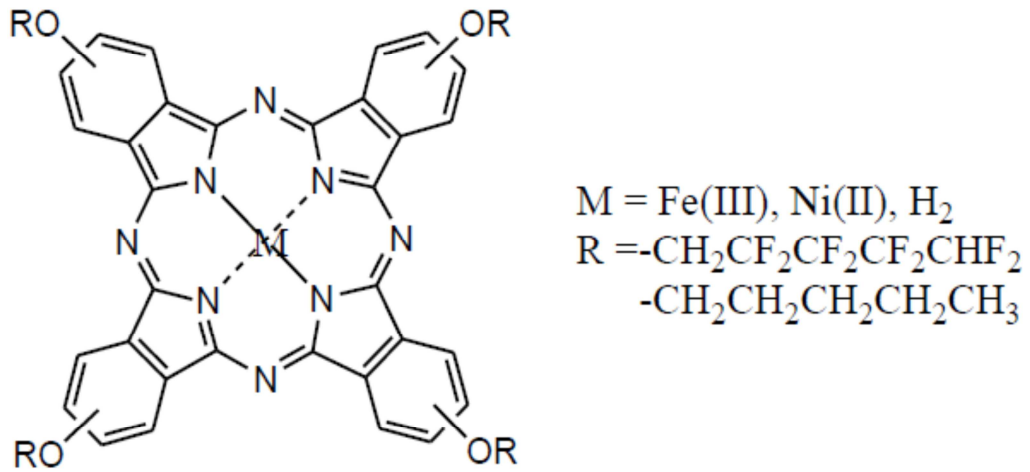


Şekil 1.36 [Oktakis(2-trimetilamonyummetiltiyo)porfirazinato-magnezyum] oktaiyodür (MgPzq).

1.3 TETRAPİROL TÜREVLERİNDE FLOR SÜBSTİTÜSYONU

Yapısında substitüent olarak flor atomu ya da florlu gruplar taşıyan tetrapireol türevleri son yıllarda uygulama alanlarındaki çeşitlilik bakımından ilgi çeken yapılar arasında yer almaktadırlar. Makrosiklik yapıya elektronegatifliği yüksek olan flor atomlarının ilavesi, yapının çözünürlüğü, elektronik yapısı ve reaktivitesi gibi birçok özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu konu kapsamında literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalara örnek teşkil edecek bazı ftalosiyanın ve porfirinlere yer verilmektedir.

1.3.1 Alkil ve Perfloroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyanın Bileşikleri

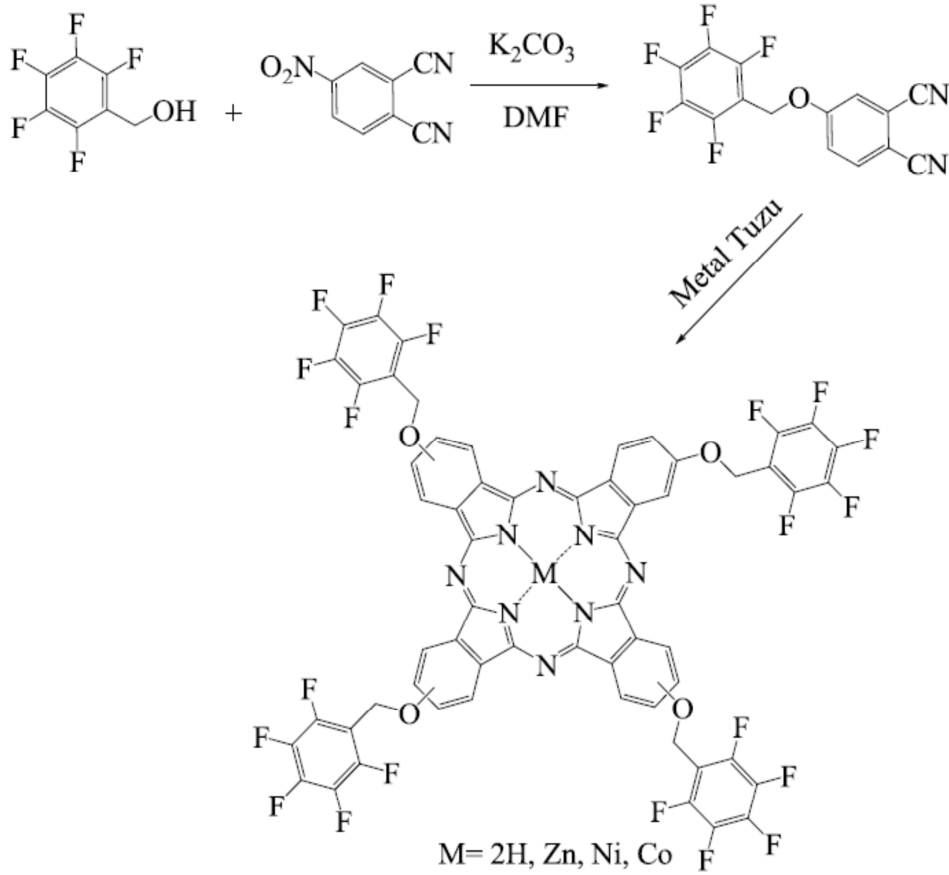


Şekil 1.37 Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanın bileşikleri.

Sugimori ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptığı çalışmada substitüent gruplardaki flor atomların elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan floroalkilsübstitüe bileşiklerinin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin en yüksek oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır [Sugimori,1998].

1.3.2 Tetrakis(pentaflorobenziloksi) Sübstitüe Ftalosiyaninler

Periferal konumlarda tetra-pentaflorobenziloksi sübstitüe çinko, nikel ve kobalt ftalosiyaninlerin spektral ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmış ve komplekslerin redoks prosesleri incelenmiştir. Elektron çekici tetra-pentaflorobenziloksi sübstitüentleri, fenoksi türevlerine sahip ftalosiyaninlere göre indirgenme prosesinin pozitif kaymasına sebep olduğu görülmüştür [Koca, 2007].

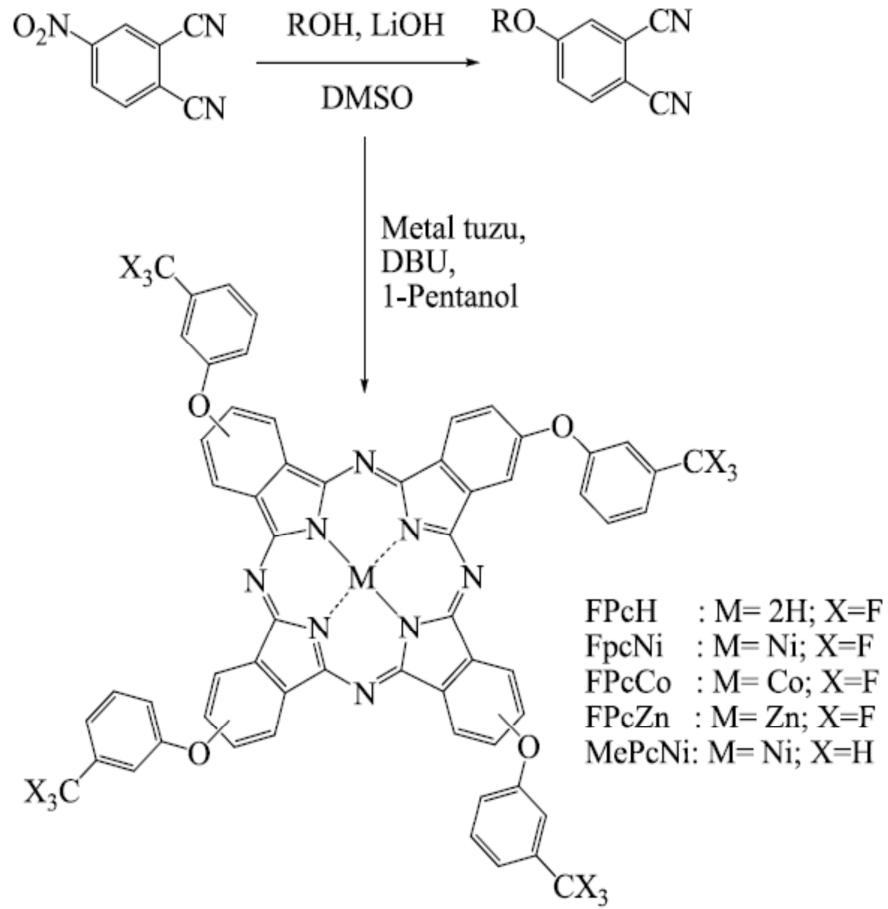


Şekil 1.38. Tetra-pentaflorobenziloksi sübstitüe ftalosiyaninler.

1.3.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) Sübstitüe Ftalosiyaninler

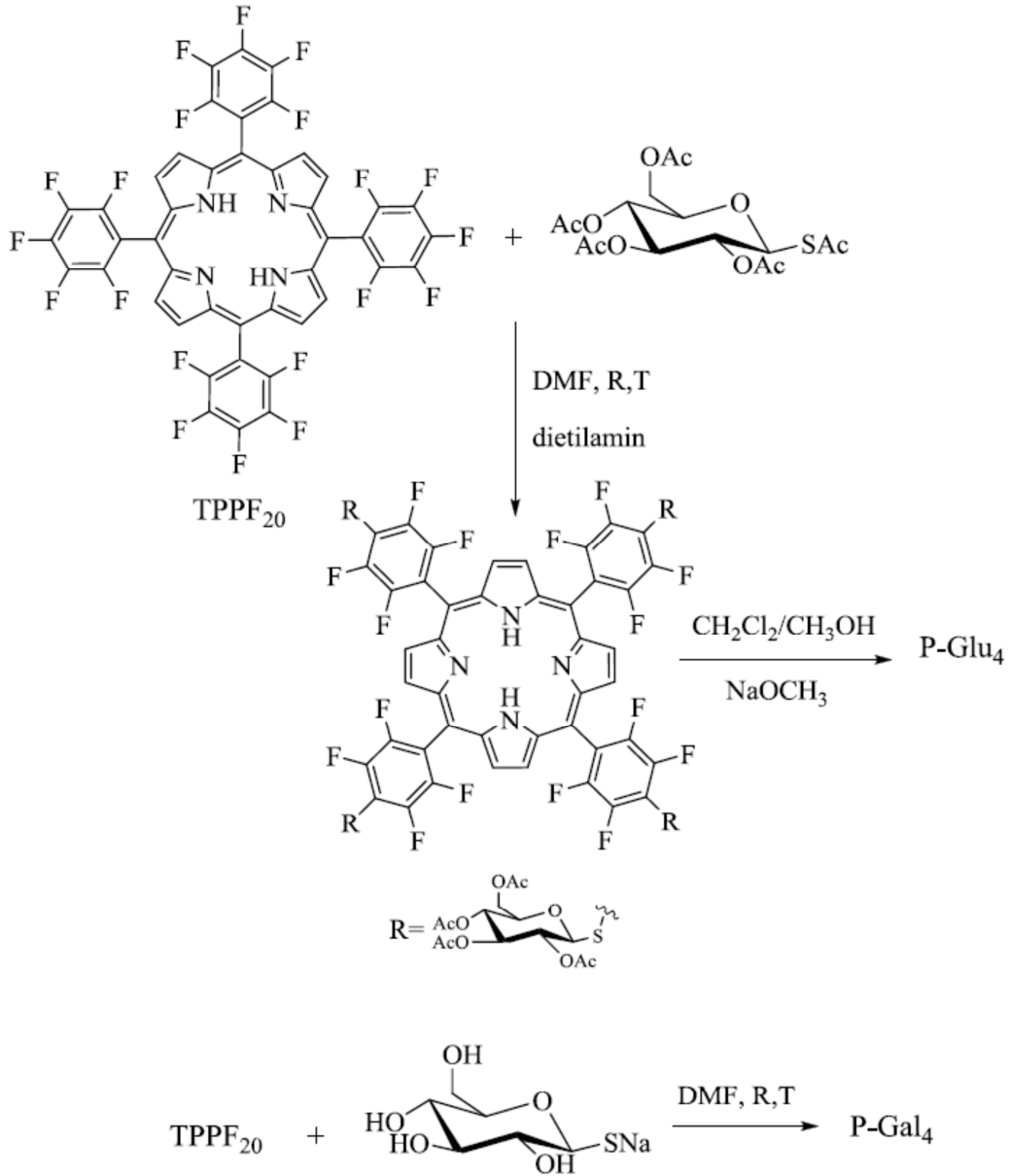
Bu çalışmada, 3-triflorometilfenoksi gruplarına sahip metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için ilk olarak 4-nitroftalonitril ile 3-triflorometilfenolün kuru DMSO içerisinde oda sıcaklığında LiOH varlığındaki reaksiyonundan 4-(3-triflorometilfenoksi) ftalonitril sentezlenmiştir.

Periferal süstitüe ftalosiyeninler, ftalonitril türevi ve karşılık gelen susuz metal tuzları ile 1-pentanol içerisinde DBU varlığında sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin periferal pozisyonlarında yer alan triflorometilfenoksi gruplarının varlığından dolayı organik çözücülerdeki çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Artan çözünürlüğün nedeni olarak da daha önceki çalışmalarda belirlenen floroalkil süstitüe boyaların organik polar çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu gösterilmiştir [Wei, 2003].



Şekil 1.39 Triflorometilfenoksi süstitüe ftalosiyenin bileşikleri.

1.3.4 Sakkarit Sübstüie Florlu Porfirinler

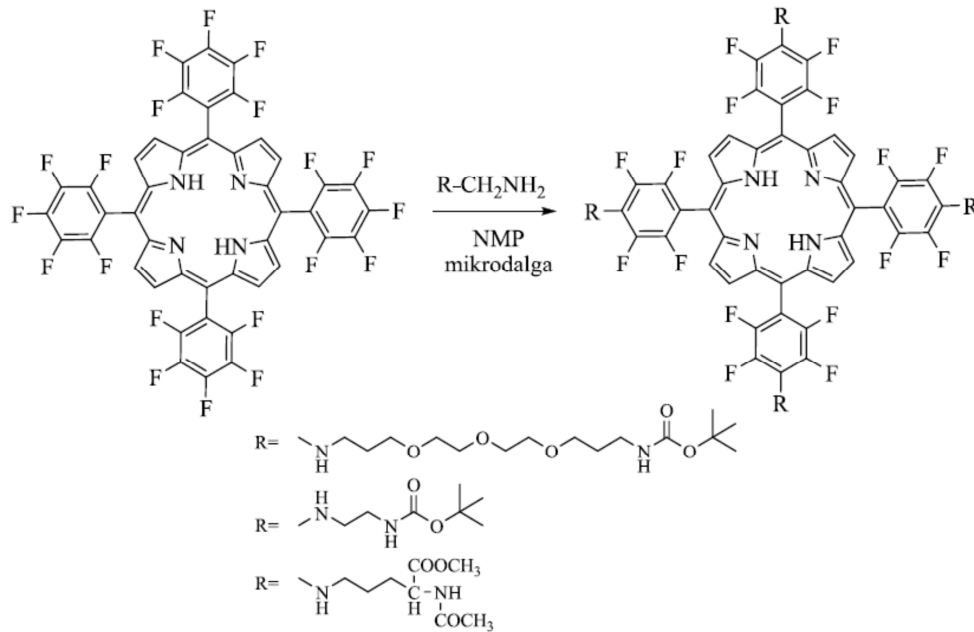


Şekil 1.40 P-Glu₄ ve P-Gal₄ porfirin türevlerinin sentezi.

Charles Michael Drain ve grubunun yaptığı bu çalışmada, tiyosakkarit ve makrohalkasında pentafloro gruplar içeren türlerin kullanımı ile sakkaritlerin porfirinlere konjuge olmaları bir veya iki adımda gerçekleştirilmiştir. Konjuge olan yapıların konsantrasyonuna ve kullanılan ışığın türüne bağlı olarak nekrosis ve/veya apoptosis ile hücre ölümlerini teşvik ettiklerinden konjugasyon sonucu elde edilen P-

Glu₄ ve P-Gal₄ türlerinin etkin PDT ajanları olabileceği belirlenmiştir. Saldırgan kanser MDA-MB-231 türünün, P-Gal₄'e karşı olan ilgisinin P-Glu₄ türüne olan ilgisinden daha az olması ve 3Y1^{v-Src} hücrelerinin şekil değiştirmesi bu yöntemin, kanser hücrelerini hedef almada tutarlı bir strateji olduğunu göstermiştir [Chen, 2004].

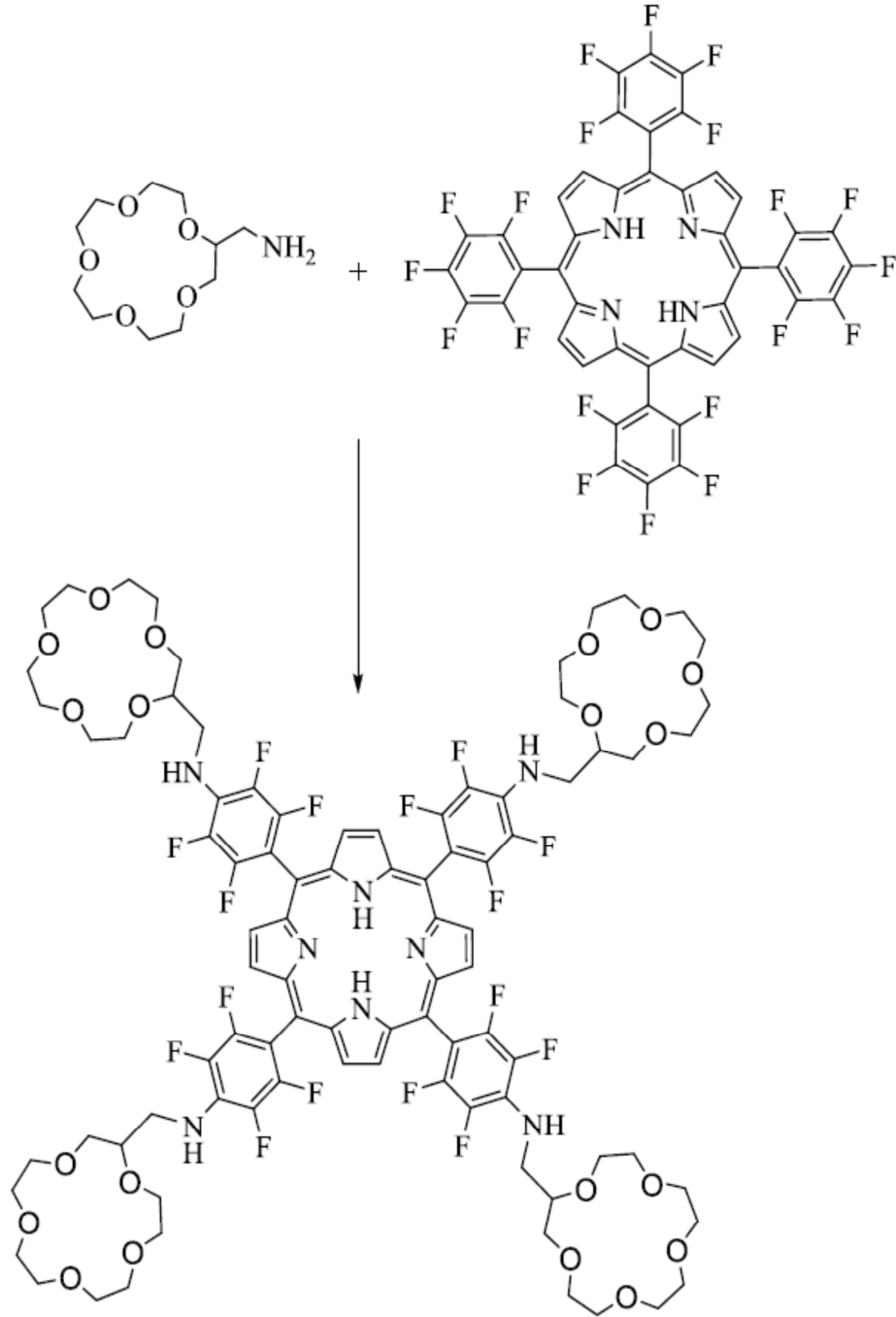
1.3.5 Amin Sübstitüe Florlu Porfirinler



Şekil 1.41 TPPF₂₀ porfirin türevlerinin mikrodalga yöntemi ile sentezi.

Drain'in yapmış olduğu bir başka çalışmada ise, tetrakis(pentaflorofenil) porfirin (TPPF₂₀) türevlerinin uygun bir çözücü içerisinde mikrodalga ışımaya yöntemi ile verimli ve hızlı bir biçimde elde edilmişinden bahsedilmektedir. Burada TPPF₂₀ yapısındaki para-flor atomları primer aminler varlığında %70-%95 verimle seçici yer değiştirme reaksiyonuna uğramışlardır. Reaksiyonlar klasik yöntem ile yaklaşık 1–2 gün içerisinde gerçekleşirken mikrodalga yöntemi ile 10–30 dakika arasında gerçekleşmiştir. Bu yöntemle göre, TPPF₂₀ terapötik, katalitik ve diğer uygulamalara yönelik yeni türdeki porfirin konjugatlarının oluşumu için ideal bir platform oluşturmaktadır. Çalışmada mikrodalga yönteminde para-flor sübstitüsyonunun primer aminler için spesifik olduğu, benzer koşullarda sekonder aminler için aynı etkiye sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın devamında ele geçen bu yeni tür maddelerin, MDA-MB–231 kanser hücrelerindeki PDT uygulamaları inceleneceği belirtilmiştir [Samaroo, 2006].

1.3.6 Taç Eter Süstitüe Meso-Tetrakis(pentaflorofenil)porfirin



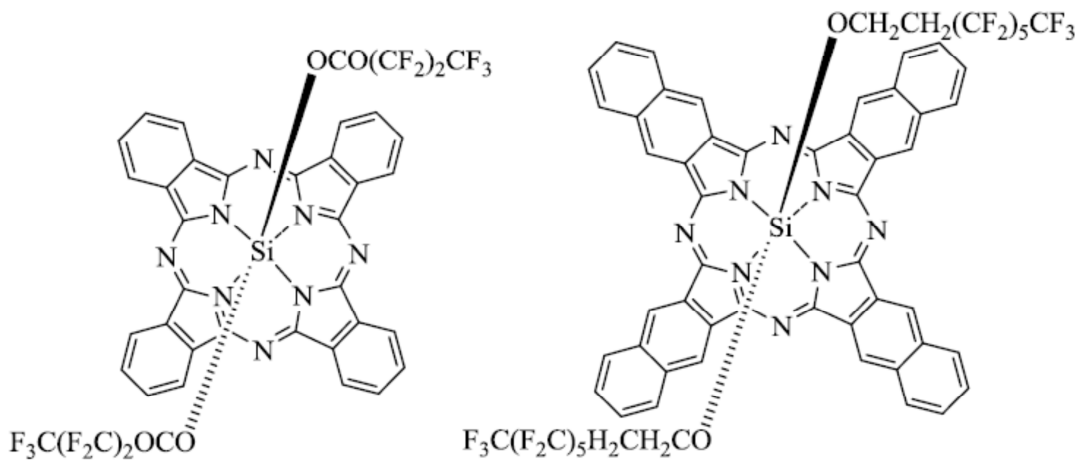
Şekil 1.42 Taç eter süstitüe meso-tetrakis(Pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi.

Taç eter süstitüe meso-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi 2-aminometil-(15-Crown-5) ile 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirinin *p*-flor atomları arasındaki aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada taç eterlerin alkali metal tutma özelliği dikkate alınarak sentezlenen taç eter süstitüe meso-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin yapısının Na^+ ve K^+

iyonları varlığında seçici spektroskopik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. K^+ tuzu ile yapılan çalışmalarda kloroform ve metanol ortamında oluşan kompleks bileşiğin dimer yapısında olduğu bulunurken aynı şartlarda Na^+ ile elde edilen kompleks bileşiğin ise monomer yapısında ve agregasyon göstermediği tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak da Na^+ katyonunun ilgili taç eter grubunun halka boşluğuna uygun olması sebebiyle 1:1 moleküller arası etkileşime sebep olması gösterilmiştir. K^+ iyonu kullanıldığında ise K^+ iyonunun büyüklüğünün taç eterin halka boşluğundan daha fazla olması sebebiyle porfirin molekülü ile K^+ iyonu 2:1 moleküller arası etkileşime girmiş ve dimer yapısı gözlenmiştir [Gotardo, 2003].

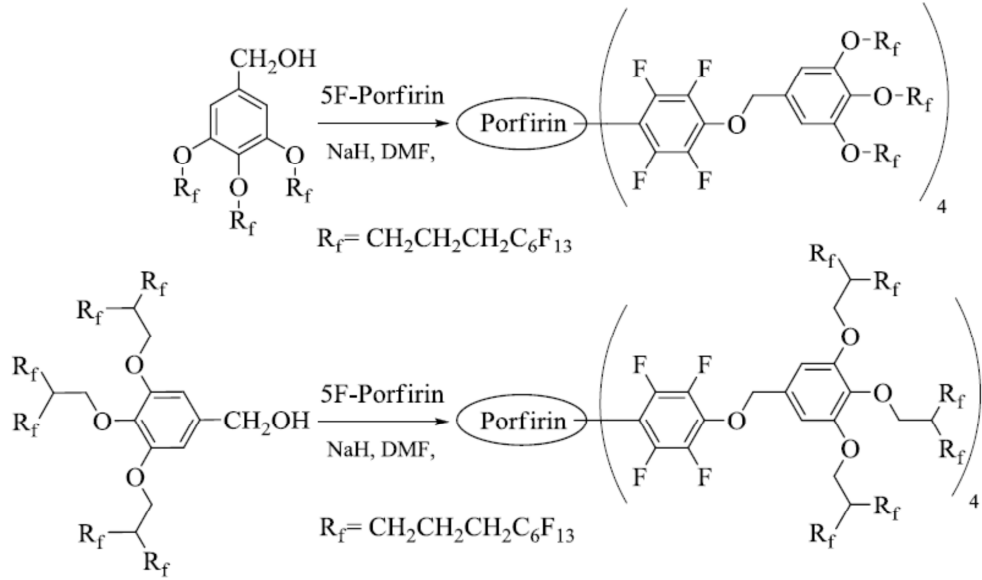
1.3.7 Eksenel Olarak Polifloroalkiloksi Gruplar İçeren Silisyum Ftalosiyanın ve Naftalosiyanınlar

Bu çalışmada Mingxing Wang ve grubu yeni tip çözünürlüğü oldukça yüksek eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyanın ve naftalosiyanınlar sentezlemişlerdir. Bu yeni yapıların çözünürlükleri polifloroalkiloksi gruplarının makrosiklik halkaya doğrudan süstitüe olduğu diğer yapılarla karşılaştırılmış ve çözünürlükte oldukça fazla artışın olduğu belirlenmiştir. Bu yapıların çözünürlükleri içinde buldukları çözücülere göre şöyle sıralanmaktadır: eter > hekzan > metil perflorobutil eter > perflorohekzan [Wang, 2004].



Şekil 1.43 Eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyanın ve naftalosiyanınlar.

1.3.8 Florlu Gruplar Taşıyan Dendrimerik Porfirinler



Şekil 1.44 Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri.

Çalışmanın başında dendrimerik yapıyı oluşturmak için porfirin iskeletine bağlı uygun olabilecek dendronlar sentezlenmiştir. Bunun için taşıdığı üç hidroksil grubları ile üç florlu birimin bağlantı sağlanabileceği çok fonksiyonlu benzen türevleri olan metil gallat kullanılmıştır. Bunlar florlu dallanmış birim için kullanılan yapıtaşlarıdır. Metil gallat yapısına uygun perflorlanmış alkil zincirlerinin süstitüe edilmesi ve ardından da yapıdaki ester grubunun LiAlH_4 ile karşılık gelen alkol türevine indirgenmesi sonucu dendridik birimler elde edilmiştir. Bu birimlerin 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin yapısıyla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri sentezlenmiştir. Çalışmanın sonunda elde edilen bu porfirin yapılarının ilaç taşıyıcı sistemler ve gazların taşınması gibi uygulama alanlarında potansiyel yapı olabilecekleri önerilmiştir [Briza, 2008].

1.3.9 Fotodinamik Uygulamalara Yönelik Florlanmış Porfirinler

Japonya'da 1999 yılında yapılan bir çalışmada, Ando ve çalışma grubu, kanser teşhisi ve terapisinin uygulamaları amacıyla protoporfirin ve hematoporfirin gibi doğal

olarak önemli porfirin türevlerinin flor analoglarının sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, flor analoglarının seçilmesinin nedeni olarak şunlar gösterilmiştir:

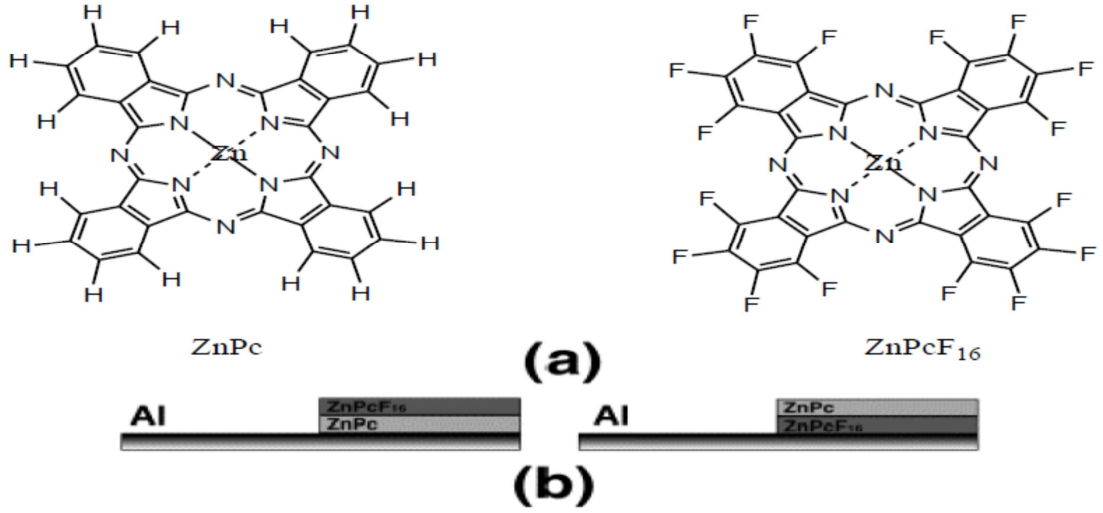
a) Bir flor atomu bir hidrojen atomuyla yakın boyuttadır ve bir flor atomunun birleşmesi orijinal porfirinin şeklini değiştirmemektedir, bu nedenle söz konusu bileşik tıpkı süstitüe olmamış bir türev gibi ele geçmektedir.

b) Genellikle florlu bileşikler çok kararlıdır, fakat bazıları çok reaktiftir. Bu reaktivitelerinin önemli biyolojik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Bazı flor analoglarının biyolojik bileşiklerle birlikte etki edeceği ve anti-tümör etkisi göstereceği beklenmektedir.

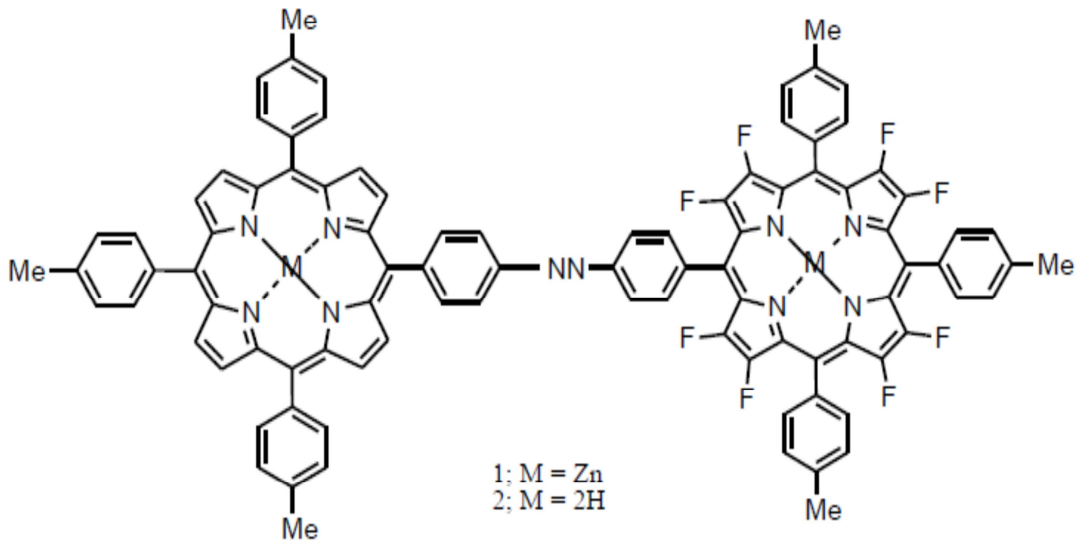
c) Florlu bileşikler biyolojik sistemlerde oldukça az bulunmaktadır. Bu yüzden, eğer bir flor analogu tümörlü dokuya yerleştirilirse, ^{19}F -NMR yöntemiyle kolaylıkla belirlenmesi mümkün olmaktadır [Ando, 1999].

1.3.10 Florla Çalışılmış Diğer Tetrapiroller

Manaka ve Lwamoto'nun 2003'de yaptığı çalışmada metal elektrot üzerine çöktürülmüş süstitüe olmamış ZnPc ve flor-süstitüe ZnPc(ZnPcF₁₆) yüzey potansiyelleri bakımından karşılaştırıldıklarında ZnPcF₁₆'nın yüzey potansiyelinde negatif kayma gözlenmiştir. Yüzey potansiyel ölçümleriyle ZnPc ve ZnPcF₁₆ tabakaları arasında bulunan ara yüzeydeki elektron yer değiştirmesi belirlenmektedir. Bu ölçümler sonucunda, aşağıdaki Şekil 1.45'de görüldüğü gibi elektron fazlalığının ZnPc'den ZnPcF₁₆'e doğru transfer olduğu bulunmuştur. Bu çalışmaya göre flor-süstitüe Pc molekülleri diğer moleküllerden elektron aldığı için elektron fazlalığına sahip olacaktır. Bu yüzden flor-süstitüe ftalosiyanın molekülleri n-tipi yarı iletken eğilimindedirler [Manka, 2003].



Şekil 1.45 ZnPc ve ZnPcF₁₆ bileşiklerinin alüminyum elektrotlar üzerine vakum buharlaştırılması yoluyla kaplanması.

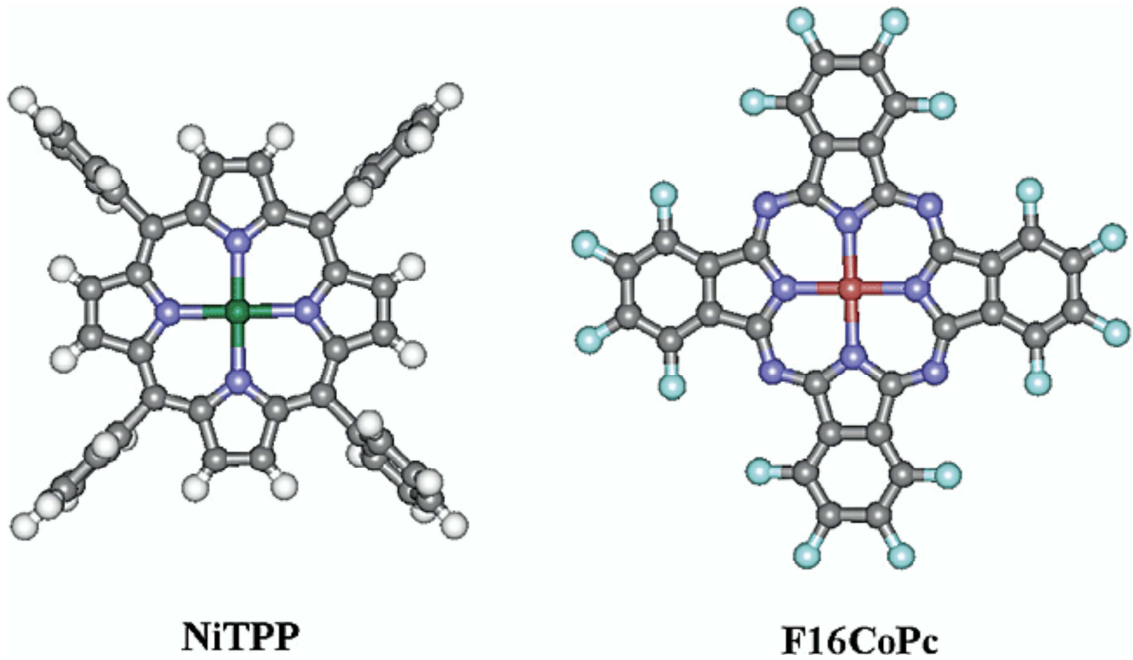


Şekil 1.46 Azobenzen köprüsü ile birbirine bağlanmış oktafloro sübtitüe diporfirin bileşiğinin yapısı.

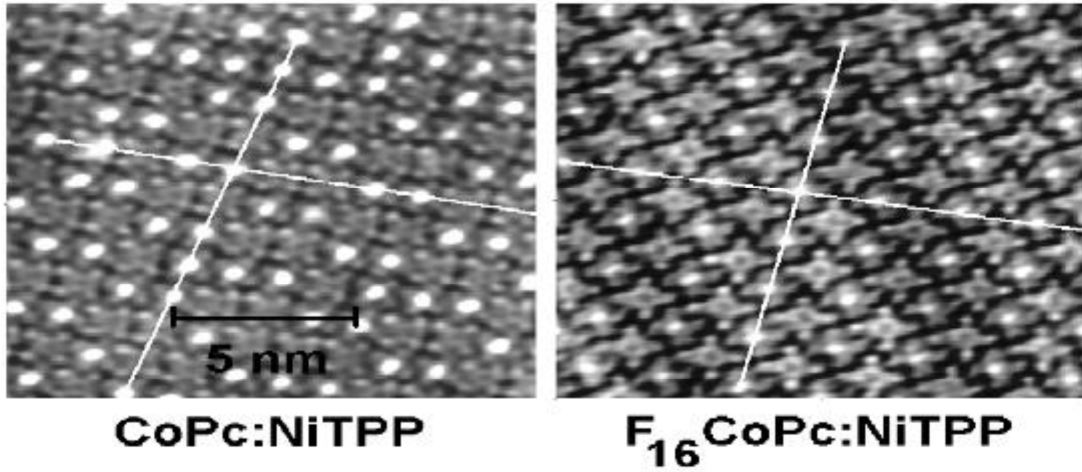
Tsuchiya, tarafından 1999 yılında yapılan çalışmada azobenzen köprüsü ile birbirine bağlanmış oktafloro sübtitüe diporfirin bileşiğindeki bir porfirin halkasının β

pozisyonunda sekiz flor atomu taşınması, bunları pratik uygulamalar için ideal maddeler olduğunu göstermektedir. Bunlar moleküler anahtar gibi foto kontrollü moleküler elektronik malzemelerin gelişimi için özellikle kullanışlıdır ve pratik sistemlerin yapımına imkân veren ideal maddelerdir [Hanack, 1991].

Ftalosiyanın ince filmlerine ve ilgili moleküler yarı iletkenlere karşı elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yoğun bir ilgi bulunmaktadır. İnce film çalışmasında kullanılan tetrafenilporfirinatonikelin (NiTTP) 2:1 molar oranda kobalt ftalosiyanın ve heksadekafloroftalosiyaninatokobalt (CoF_{16}) ile Au (III) üzerine çöktürülmüş halleri incelenmiş ve flor süstitüsyonunun iyi düzenleme ve stokiyometrik yapının oluşumunda belirgin bir rol oynadığı gözlenmiştir [Scudiero, 2003].

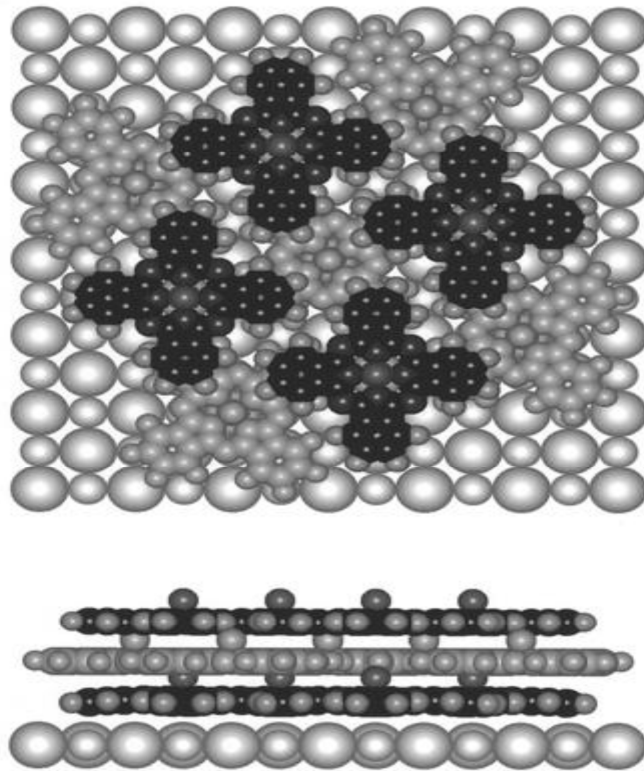


Şekil 1.47 Tetrafenilporfirinatonikel ve heksadekafloroftalosiyaninato kobalt bileşiklerinin yapısı.



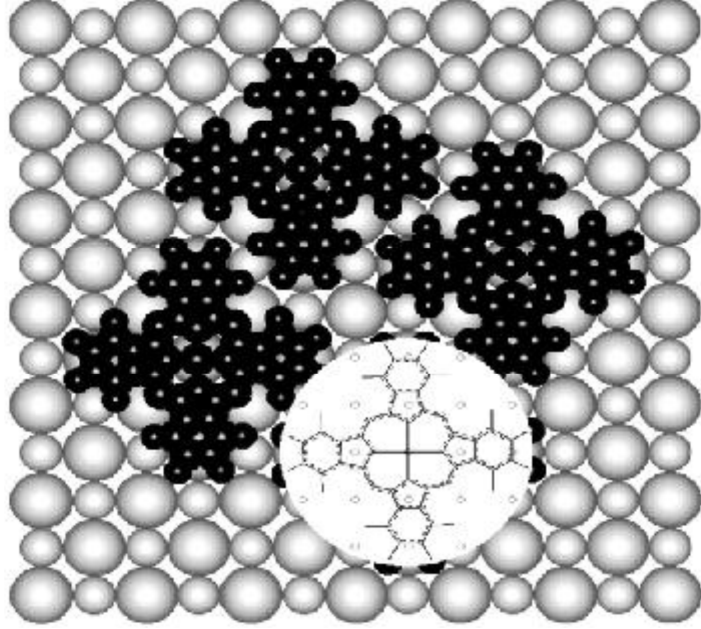
Şekil 1.48 NiTTP'nin 2:1 molar oranında CoPc ve CoPcF₁₆ ile Au (III) üzerine çöktürülmüş halleri.

2000 yılında Schlettwein ve arkadaşlarının yaptığı ise heksadekafloroftalosiyanın (F₁₆Pc) ince film olarak süstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerle elektriksel olarak karşılaştırıldıklarında önemli farklılıkların olduğu ortaya çıkmıştır [Schlettwein, 2000].



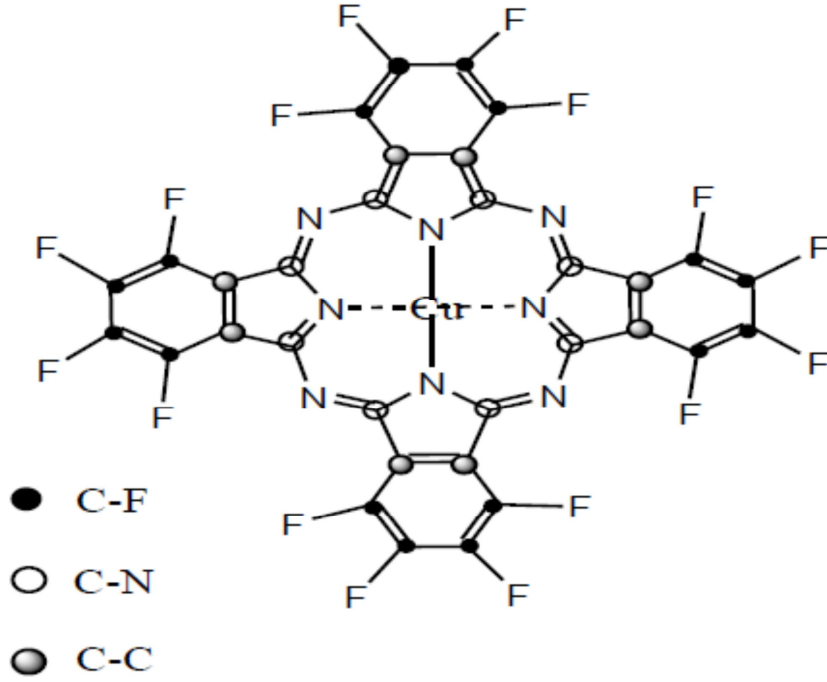
Şekil 1.49 F₁₆VOPc'nin dizilim üstten ve yandan görünümü.

Bir başka ince film çalışması da Schlettwein ve arkadaşları tarafından 2000 yılında gerçekleştirilmiştir. Burada, çinkoheksadekafloroftalosiyanın bileşiği KBr üzerinde ince film olarak çöktürülerek incelenmiştir [Schlettwein, 2003].



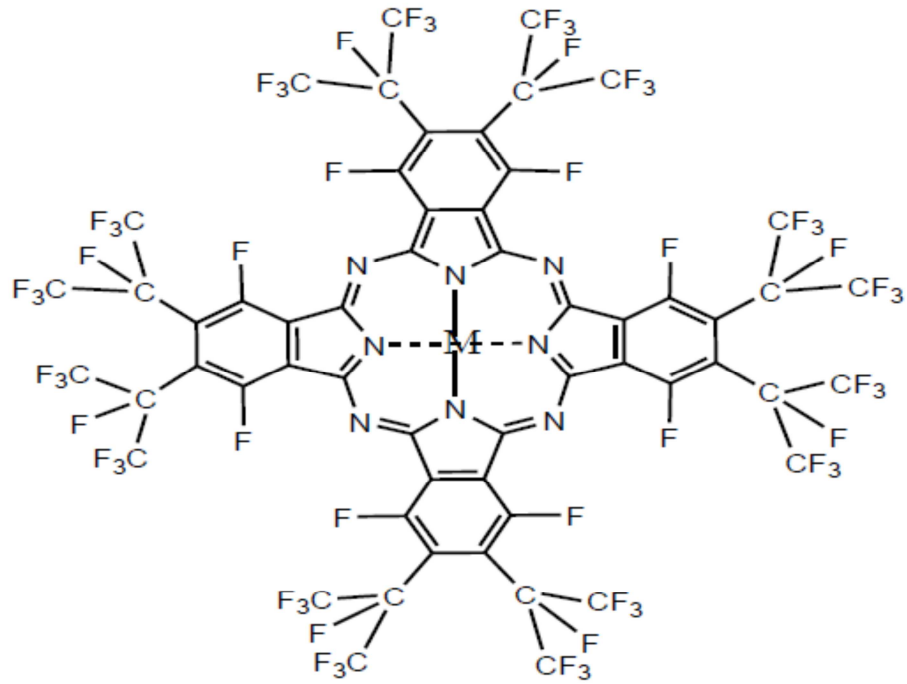
Şekil 1.50 $F_{16}PcZn$ 'in KBr üzerinde ideal kristal formundaki hali.

Mikroelektrik uygulamalar için en umut verici moleküllerden biri de heksadekaflo-ro bakır ftalosiyanindir. Çünkü bu molekül biriktirme şartlarına bağlı olan, iyi hareketliliğe sahip n-tipi yarı iletken olması sebebiyle ve ayrıca buharlaştırmayla kolaylıkla biriktirilebildiği için tercih edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı ince film transistorlarında n-kanalı olarak, ayrıca elektriksel temas amacıyla farklı metallerle ara yüz oluşturması için de kullanılmıştır. Lozzi ve arkadaşları, oldukça fazla değiştireceğini bildirmiştir [Lozzi, 2003].



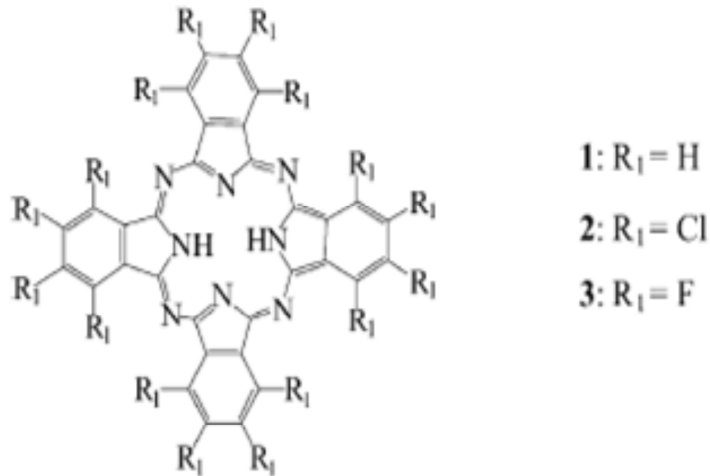
Şekil 1.51 Heksadekafloro bakır ftalosiyenin, FCuPc bileşiğinin yapısı.

Perhalojenlenmiş hacimli ve sağlam yapılı porfirin ve ftalosiyenin bileşiklerinde bile, aromatik halojenlerin nükleofil saldırıya karşı hassas olması nedeniyle kararlılıkları sınırlıdır. Buna ilaveten, düzlemsel porfirin ve ftalosiyenin bileşikleri kolaylıkla kimyasal reaksiyona girme isteği olmayan μ -okso köprülü iki çekirdekli kompleksler oluşturulabilmektedir bu sorunların üstesinden gelmek amacıyla üç boyutlu perfloroftalosiyenin bileşiklerinin sentezi üzerinde durulmuştur [Lee, 2003].



Şekil 1.52 Üç boyutlu perfloroftalosiyanın bileşiğinin yapısı (M = geçiş metali).

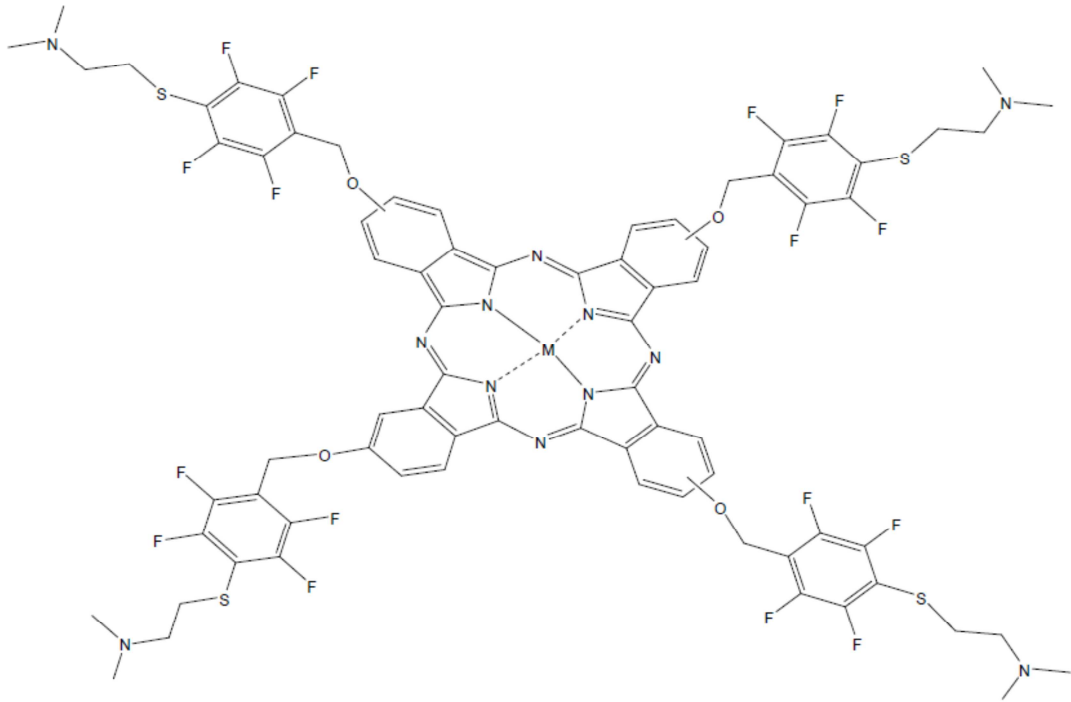
2006 yılında yayımlanan bir çalışmada ise klor ile flor atomlarını içeren Pc'lerin farklı metaller ile birlikte pek çok kompleksinin sentezlenerek kataliz reaksiyonlarında gösterdikleri verim karşılaştırılmıştır (Şekil 1.53) [Hui-Hua Liu ,2006].



Şekil 1.53 Halojenli ftalosiyanın türevleri.

Çalışmanın sonunda, stirenin katalizör varlığında siklopropanlama reaksiyonlarındaki en yüksek verimler, heksadekaför süstitüe ftalosiyanınlerin Fe, Cu ve Ru kompleksleri varlığında elde edilmiştir. Aynı grubun aynı bileşikleri nitren transfer katalizörü olarak kullandıkları çalışmanın sonucunda da yine florlu Pc'lerin daha etkili olduğu gözlenmiştir [Sheng-Yong Yan, 2006].

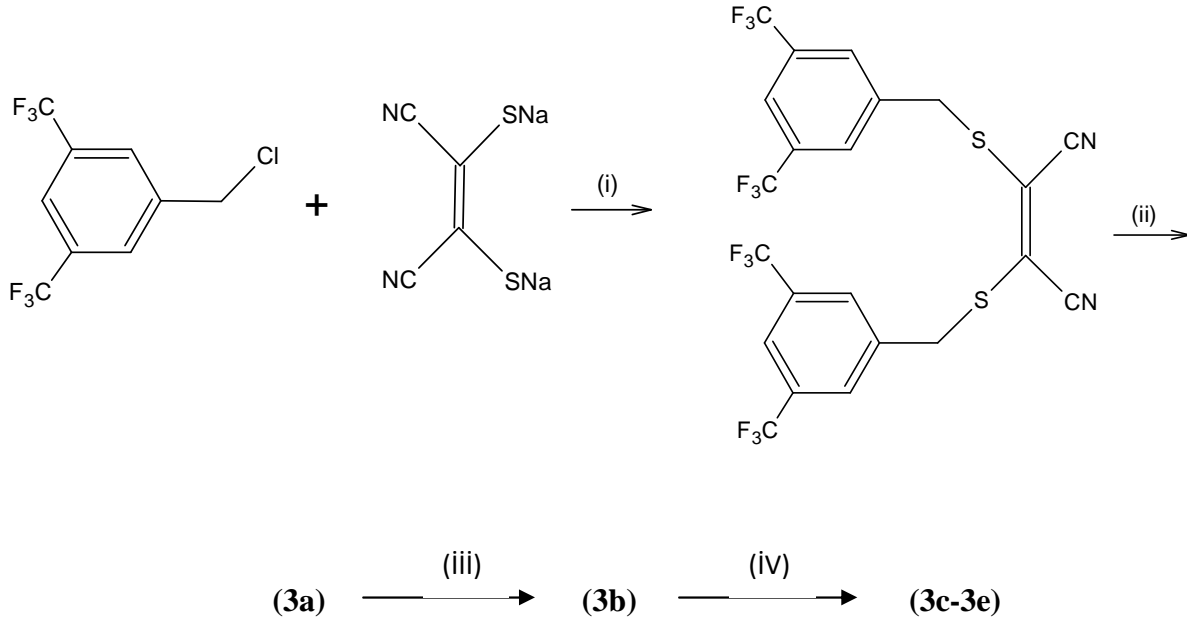
Ayrıca bu konudaki sentezin geliştirilmesi niteliğinde, pentaflorobenziloksi gruplarının para- pozisyonundaki flor atomun nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı oldukça reaktif olmasıyla yeni sentezler gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 1.54) Regioselektif süstitüsyon, pentaflorofenil gruplarının sadece para-flor atomlarında oldukça yüksektir. Çeşitli fonksiyonel polihalojen bileşikleri; alkoksit, tiyol, primer ve sekonder aminler gibi çeşitli nükleofiller tarafından para-flor atomlarının regioselektif süstitüsyonu ile hazırlanırlar [Özçşemeci, 2008].



Şekil 1.54 p-N,N-dimetilaminoetantiyo süstitüe florlu ftalosiyanın türevi.

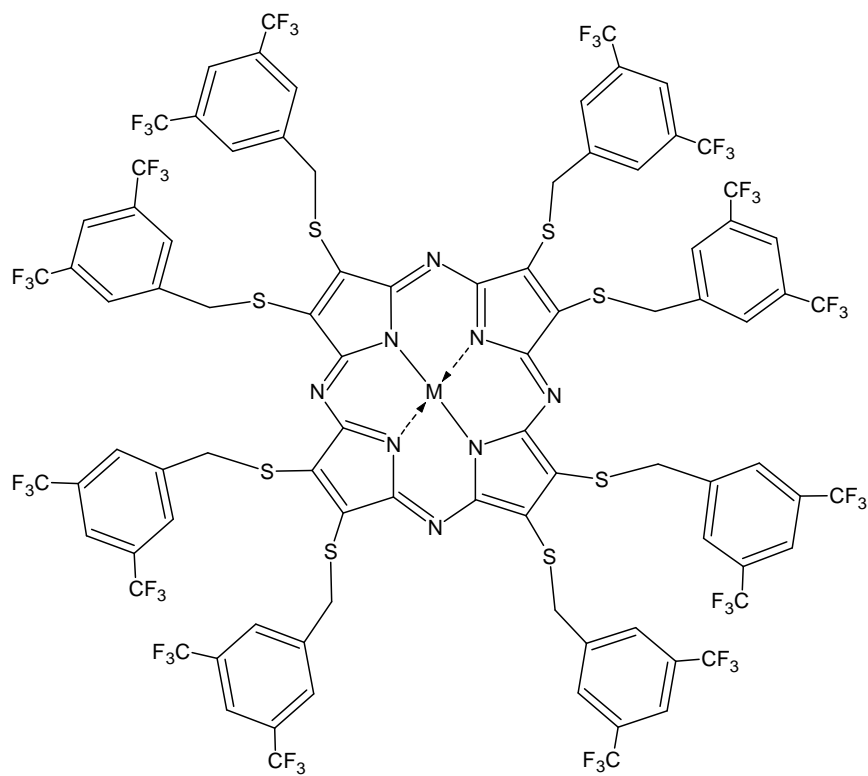
2010 yılında yapılan başka bir çalışmada ise periferel konumlarında sekiz adet 3,5-bis(triflorometil)benziltiyo süstitüentleri içeren porfirazinler sentezlenmiştir. 2,3-

bis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] maleonitril, magnezyum butanolat içerisinde siklotetramerizasyon yöntemiyle reaksiyona sokulmuş ve sonuçta oktakis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] magnezyum porfirazin elde edilmiştir (Şekil 1.55). Trifloroasetik asit ile muamele edilerek metallsiz türevi elde edilmiş ve bu ürünün bakır(II) asetat, çinko(II) asetat ve kobalt(II) asetat ile reaksiyonlarına devam edilerek metalli porfirazinler elde edilmiştir (Şekil 1.56) [M(II) = Cu(II), Zn(II), Co(II)] (Koçak, 2010).



(i) Methanol; (ii) Mg turnings, I₂, n-BuOH; (iii) CF₃CO₂H; (iv) EtOH and Cu(OAc)₂, Zn(OAc)₂, or Co(OAc)₂.

Şekil 1.55 Oktakis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] magnezyum porfirazin'in sentez şeması.



M= Mg (**3a**); 2H (**3b**); Cu (**3c**); Zn (**3d**); Co (**3e**)

Şekil 1.56 Oktakis[3,5-bis(triflorometil)benziltiyo] magnezyum porfirazin.

1.4 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Porfirazinler, diğer tetrapireol türevleri porfirinler ve ftalosiyeninler gibi son yıllarda hem ileri uygulama alanlarında, hem de bilimsel çalışmalar için önemli malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu grubun önemli üyelerinden olan porfirinler ve ftalosiyeninler gerek boyar madde ve pigment olarak, gerekse ileri teknoloji malzemeleri olarak araştırmacıların hayli ilgisini çekmiş ve çekmeye devam etmektedir. Bu grupta, sonradan keşfedilmiş ama en az diğerleri kadar önemli olan porfirazinler, porfirinler ve ftalosiyenlere ait birçok temel özellikleri üzerinde taşımasının yanında sentezlenmesi ve izolasyonundaki kolaylıklar nedeniyle ftalosiyeninlere ve porfirinlere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Keşfedilen en önemli çözümler porfirazinlere okta-sübstitüe türevlerdir. Organik çözümlerde çözümlen metalli porfirazinler aslında alkil veya alkoksi grupları gibi elektron verici gruplar tarafından sübstitüe olmuş porfirazinlerdir. Sübstitüentlerin yapısı sadece porfirazinlerin çözümlürlüğünü değil, aynı zamanda kimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Elektron çekici gruplar taşıyan organik çözümlerde çözümlen porfirazinlerin sentezi onlara yeni uygulama imkanları sağlayan, yeni optik, elektronik, redoks ve manyetik özellikler kazandırmıştır.

Bu yüksek lisans çalışmasında, periferik konumda 8 adet (2,3,4,5,6-pentaflorobenzil) birimi içeren yeni bir porfirazin sentezi amaçlanmıştır. Porfirazin bünyesinde sekiz adet (2,3,4,5,6-pentaflorobenzil) grubu içeren ilk ürün olan Mg-porfirazin elde edildikten sonra, trifluoroasetik asit gibi kuvvetli asitlerle muamele edilerek metallsiz türevine geçilmesi ve bu ürünün çeşitli metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla Co, Zn ve Cu gibi metalli porfirazin türevleri sentezlendi. Bu ürünlerin her birinin ayrı ayrı karakterizasyonu elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR, Kütle, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, spektrumları ile yapıldı. Bunun yanında elde edilecek yeni bileşiklerin farklı çözümlerde agregasyon özellikleri incelenecek, araştırılacak ve karşılaştırılacaktır

BÖLÜM 2

KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

2.1 Kullanılan Maddeler

2,3,4,5,6-pentaflorobenzil bromür, sodyum siyanür (NaCN), karbondisülfür (CS₂), dietileter (C₄H₁₀O), kloroform (CHCl₃), metanol (CH₃OH), n-propil alkol (C₃H₈O), n-bütül alkol (C₄H₉OH), Mg talaşı (Mg), iyot (I₂), susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄), n-hekzan (C₆H₁₄), diklorometan (CH₂Cl₂), aseton (C₃H₆O), etanol (C₂H₅OH), silikajel 60 (0.063-0.200 mm), parafin yağı, THF, trifloroasetik asit (CF₃COOH), amonyak (NH₃), Co(II)asetat, Zn(II)asetat, Cu(II)asetat, parafilm, saf su (H₂O), alüminyum folyo, teflon bant.

2.2 Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR kitli)
UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi:	UNICAM UV2-100
Manyetik Karıştırıcı ve ısıtıcı	: IKA
Elementel Analiz	: Thermo Finnigan Flash EA 1112
¹ H-NMR Spektrometres	: Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz
¹³ C-NMR Spektrometresi	: Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz
¹⁹ F-NMR Spektrometresi	: Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz
Kütle Spektrofotometresi	: Bruker Daltonics Micro-TOF and MALDI-TOF

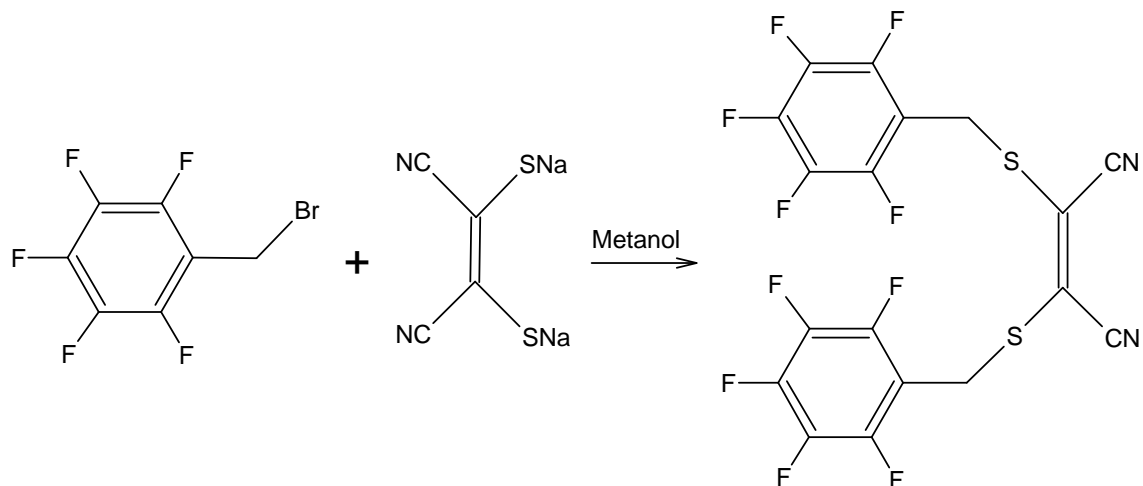
BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

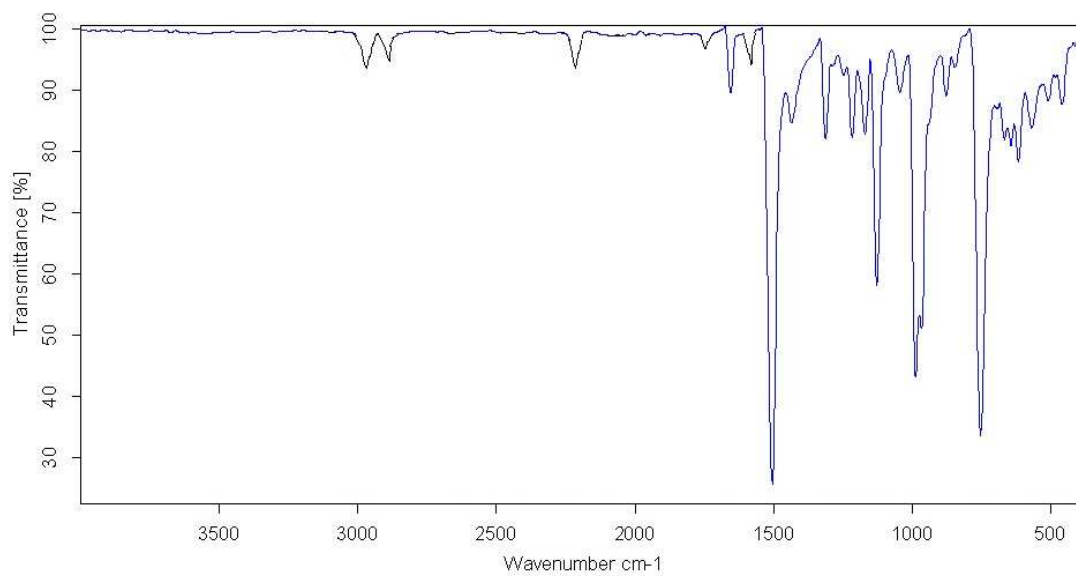
Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (1) daha önce yapılmış prosedüre göre sentezlendi [Davison, 1957].

3.1 2,3-BİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO)MALEONİTRİL (2)

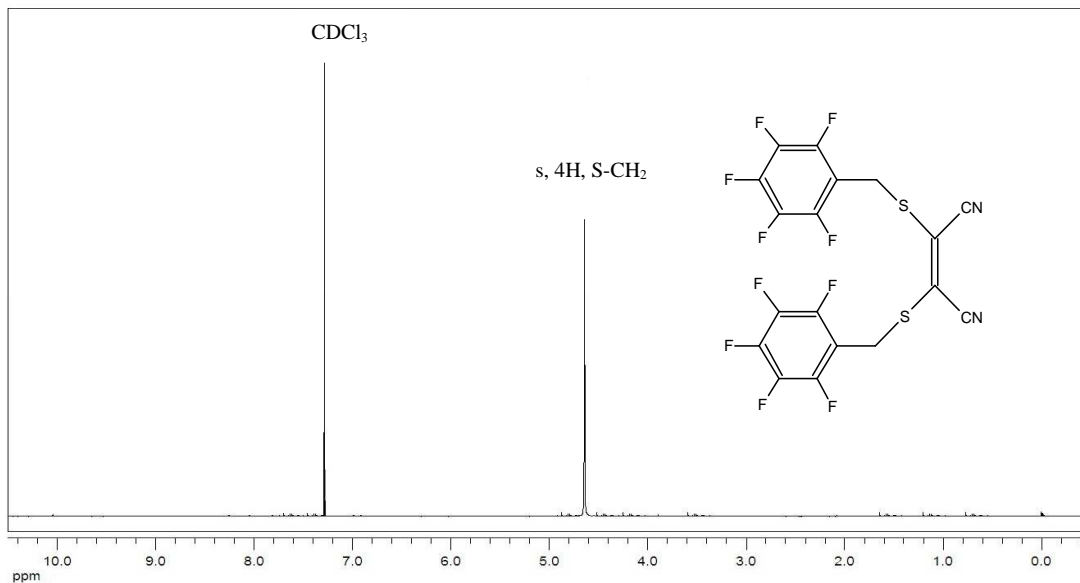
Ditiyomaleonitril disodyum tuzu (1) (1,12 g, 6,00 mmol) ve (2,3,4,5,6-pentaflorobenzil bromür) (3,92 g, 15,0 mmol) metanol (50,0 mL) içinde azot gazı altında 18 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda süzüntü alınarak metanol uçuruldu. Oluşan yağmsı kısım, kloroform ile muamele edildi. NaCl'ler dekante edilerek ayrıldı. Kloroform fazındaki madde yaklaşık 100 mL, %15'lik Na₂SO₄ ile yıkandı. Sonunda susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, kloroform uçuruldu. Oluşan renkli madde minimum miktarda kloroformda çözülerek, çökmesi için soğuk n-hekzana damla damla ilave edildi. Daha sonra ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Portakal renkli ürün kloroform, diklorometan ve aseton içinde çözünebilirken, n-hekzanda çözünmemektedir (Şekil 3.1). Verim: 2,29 g (%76). FT-IR, $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 2985-2872 (CH, alifatik), 2220 (C≡N), 1665, 1650 (C=C, aromatik), 1593, 1512, 1418, 1355, 1308, 1274, 1182, 1114, 1055, 903, 846, 705, 681, 555 (Şekil 3.2). ¹H NMR (δ, ppm): 4,66 (s, 4H, S-CH₂) (Şekil 3.3). ¹³C NMR (δ, ppm): 18,6; 113,7; 113,9; 115,5; 137,2; 137,4; 141,8 (Şekil 3.4). ¹⁹F NMR (δ, ppm): -144,6 (o-floro); -154,4 (p-floro); -163,6 (m-floro) (Şekil 3.5). MS (ESI) m/z: 502,9 [M]⁺ (Şekil 3.6). C₁₈H₄N₂S₂F₁₀ için hesaplanan (%): C, 43,04; H, 0,80; N, 5,58, S, 12,77. Bulunan (%): C, 43,11; H, 0,86; N, 5,52, S, 12,65.



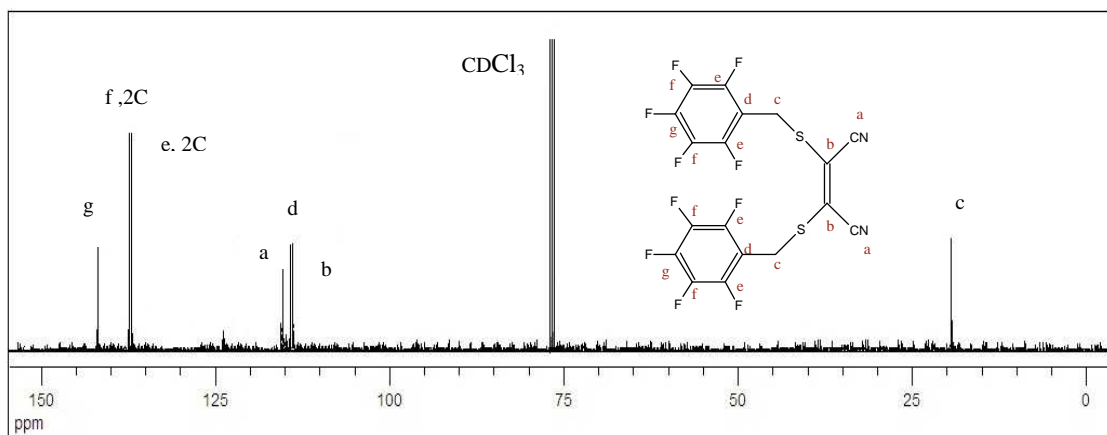
Şekil 3.1 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril (2).



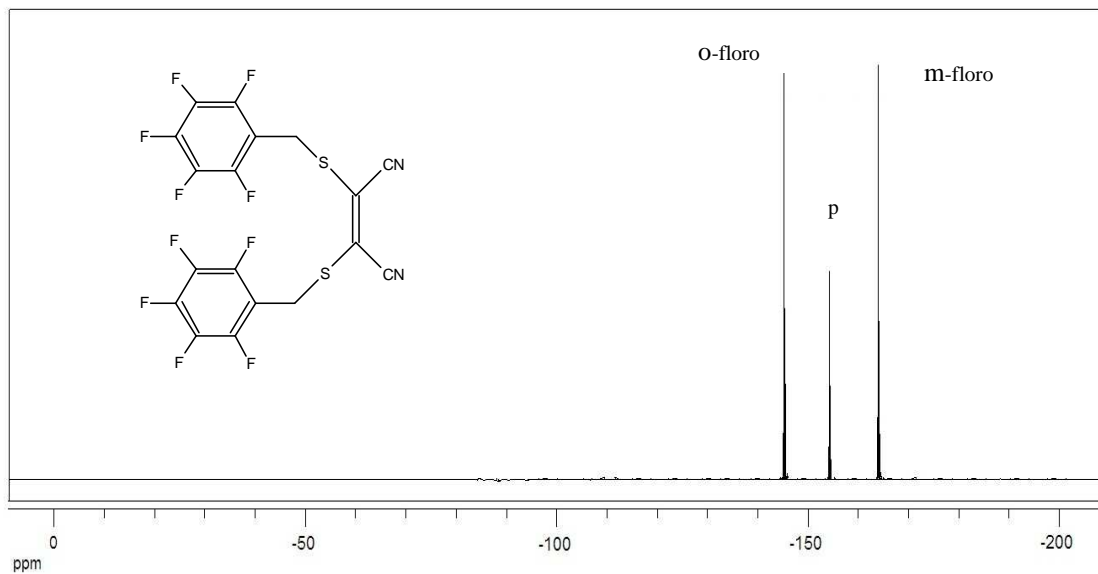
Şekil 3.2 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) FT-IR Spektrumu.



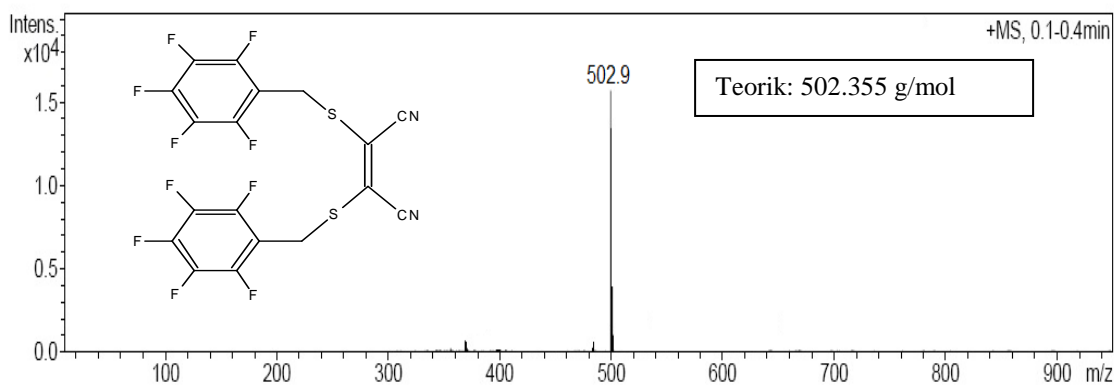
Şekil 3.3 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ¹H NMR Spektrumu.



Şekil 3.4 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ¹³C NMR Spektrumu.



Şekil 3.5 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) ^{19}F NMR Spektrumu.

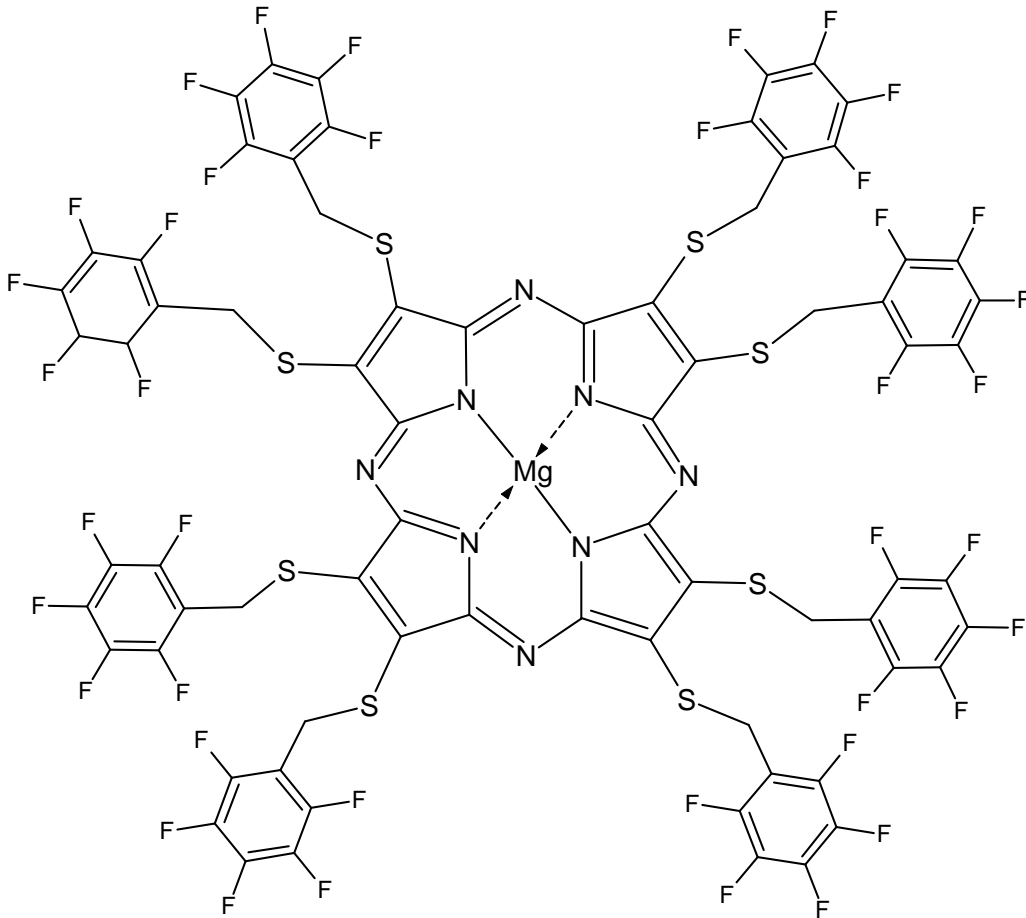


Şekil 3.6 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) Kütle Spektrumu.

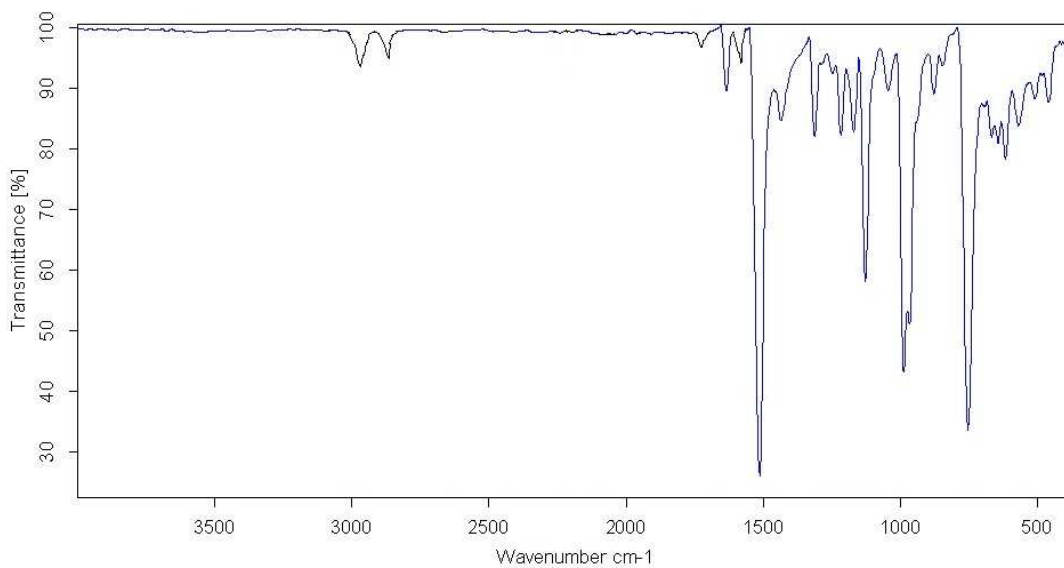
3.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-OKTAKİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO) PORFİRAZİNATO] MG(II) (3)

Mg talaşı (6 mg, 0,25 mmol) ve küçük bir I_2 kristali $\text{Mg}(\text{BuO})_2$ elde etmek için yaklaşık 8 saat boyunca n-BuOH (20,0 mL) içinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Magnezyum butanolat çözeltisine 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril (2) (251 mg, 0,50 mmol) azot altında ilave edildi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatma

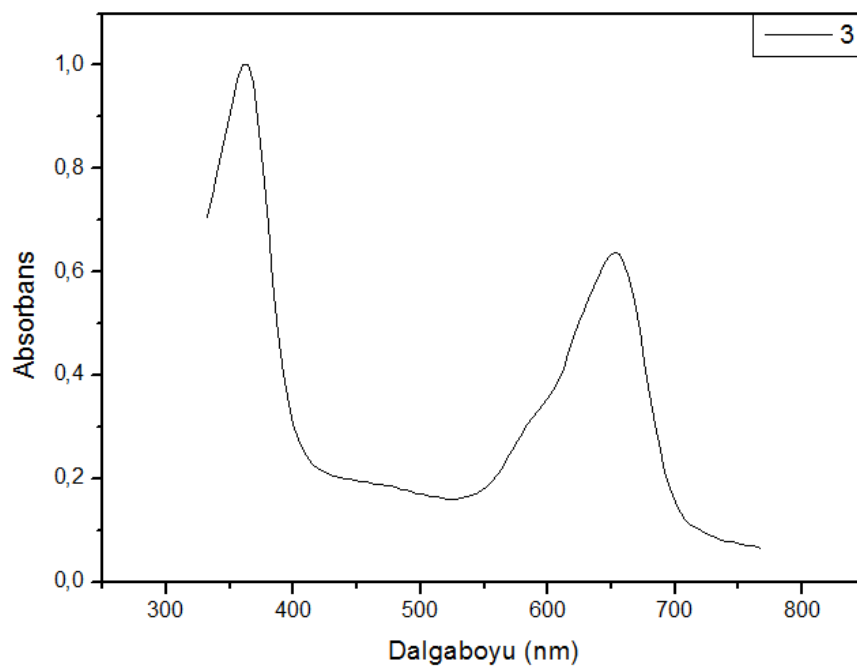
işlemine devam edildi. Mavi-yeşil renkli madde oluştu. Süzülüp, çöken kısım alındı. Etanol ve saf su ile yıkandı. Kalıntı kloroform fazına alındı ve süzüldü. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup, uçuruldu. Sonuçta koyu mavi-yeşil renkli ürün elde edildi. Sabit faz olarak silikajel kullanmak suretiyle kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (1:20 kloroform/metanol). Ürün (**3**) kloroform, diklorometan, aseton, THF içinde çözünmekte, n-hekzanda ise çözünmemektedir. Verim: 198 mg (%78). FT-IR, $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$: 2988-2850 (CH, alifatik), 1660, 1645 (C=C, aromatik), 1595, 1515, 1508, 1432, 1358, 1312, 1220, 1173, 1130, 1060, 990, 848, 755, 669, 645, 619, 571, 511, 462, 415 (Şekil 3.8). UV-Görünür Bölge (CHCl_3) λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$): 364 (4,99); 652 (4,80) (Şekil 3.9). ^1H NMR (δ , ppm): 4,62 (s, 16H, S- CH_2) (Şekil 3.10). ^{13}C NMR (δ , ppm) 18,9; 113,4; 114,0; 115,8; 137,0; 137,4; 141,5 (Şekil 3.11). ^{19}F NMR (δ , ppm) -142,4 (o-floro); -152,6 (p-floro); -161,6 (m-floro) (Şekil 3.12). MS (ESI) m/z : 2033,9 $[\text{M}]^+$ (Şekil 3.13). $\text{C}_{72}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}_8\text{F}_{40}\text{Mg}$ için hesaplanan (%): C, 42,52; H, 0,79; N, 5,51; S, 12,61. Bulunan (%): C, 42,61; H, 0,86; N, 5,44; S, 12,73.



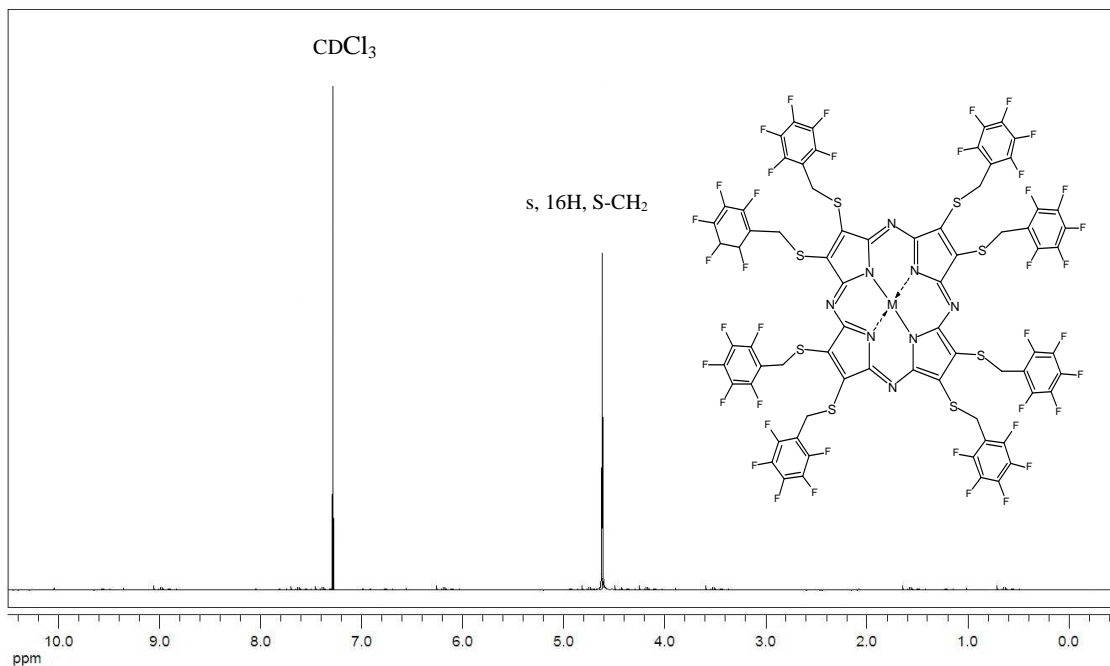
Şekil 3.7 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II) (**3**)



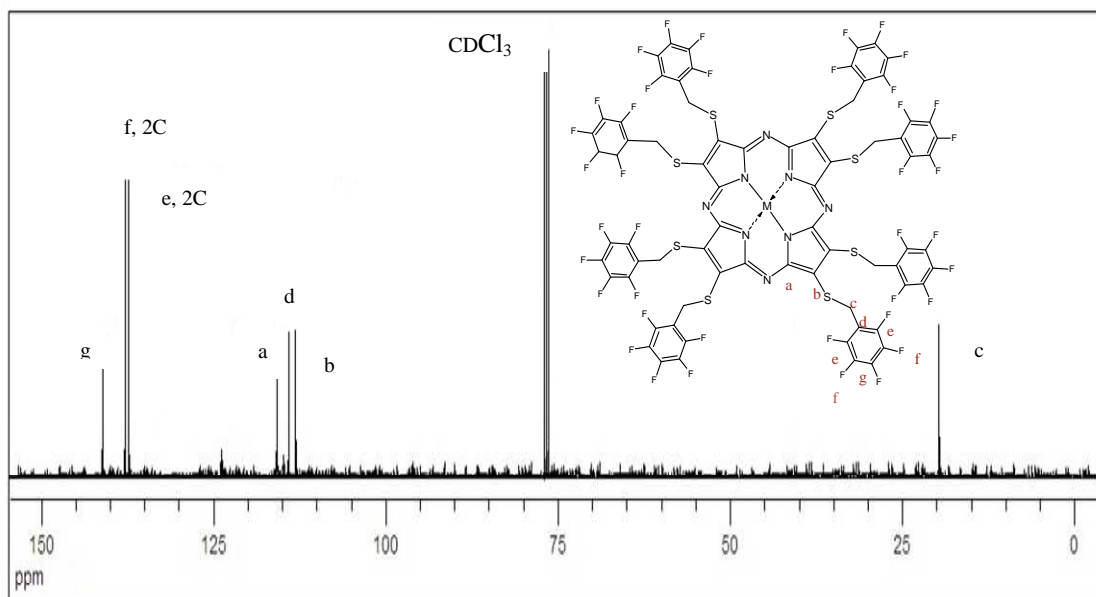
Şekil 3.8 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) FT-IR Spektrumu.



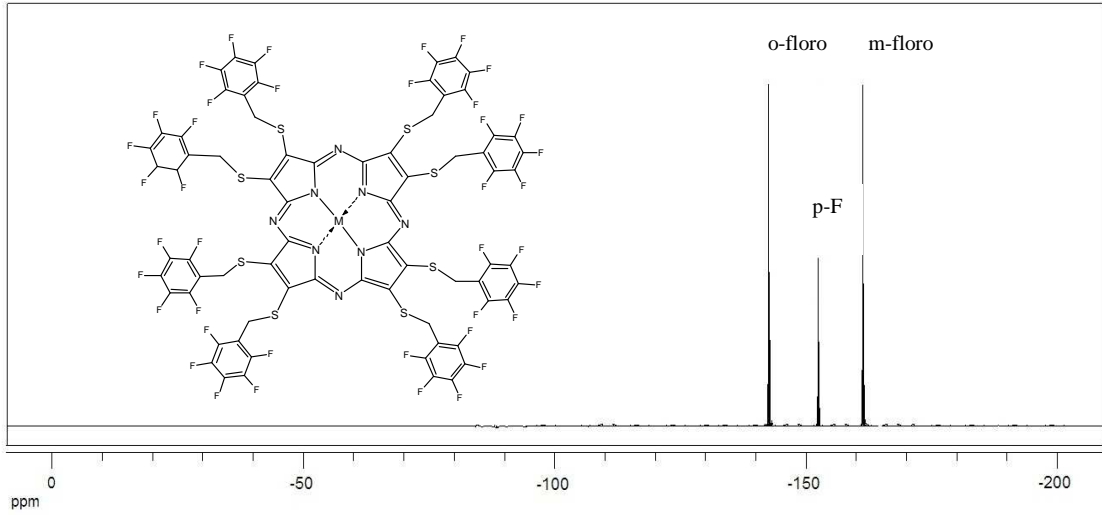
Şekil 3.9 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) CHCl₃'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.



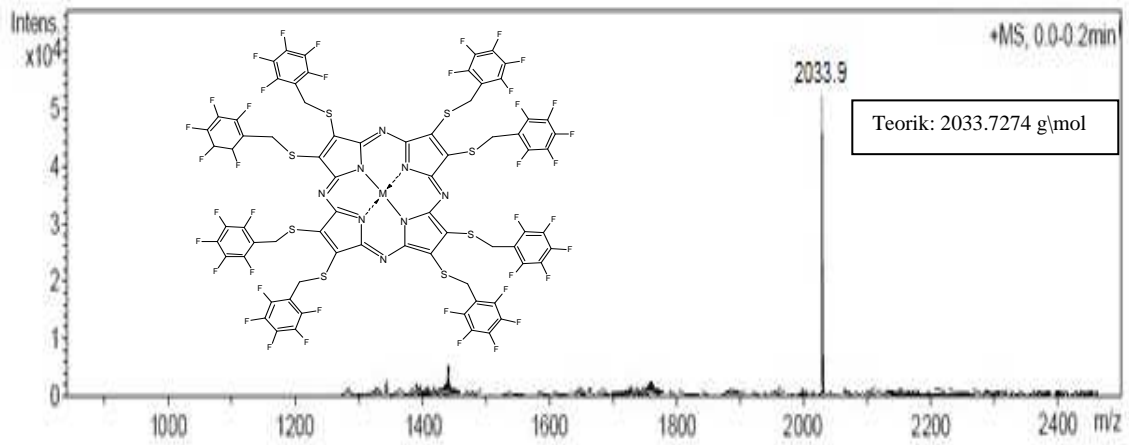
Şekil 3.10 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ¹H NMR Spektrumu.



Şekil 3.11 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ¹³C NMR Spektrumu.



Şekil 3.12 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) ^{19}F NMR Spektrumu.

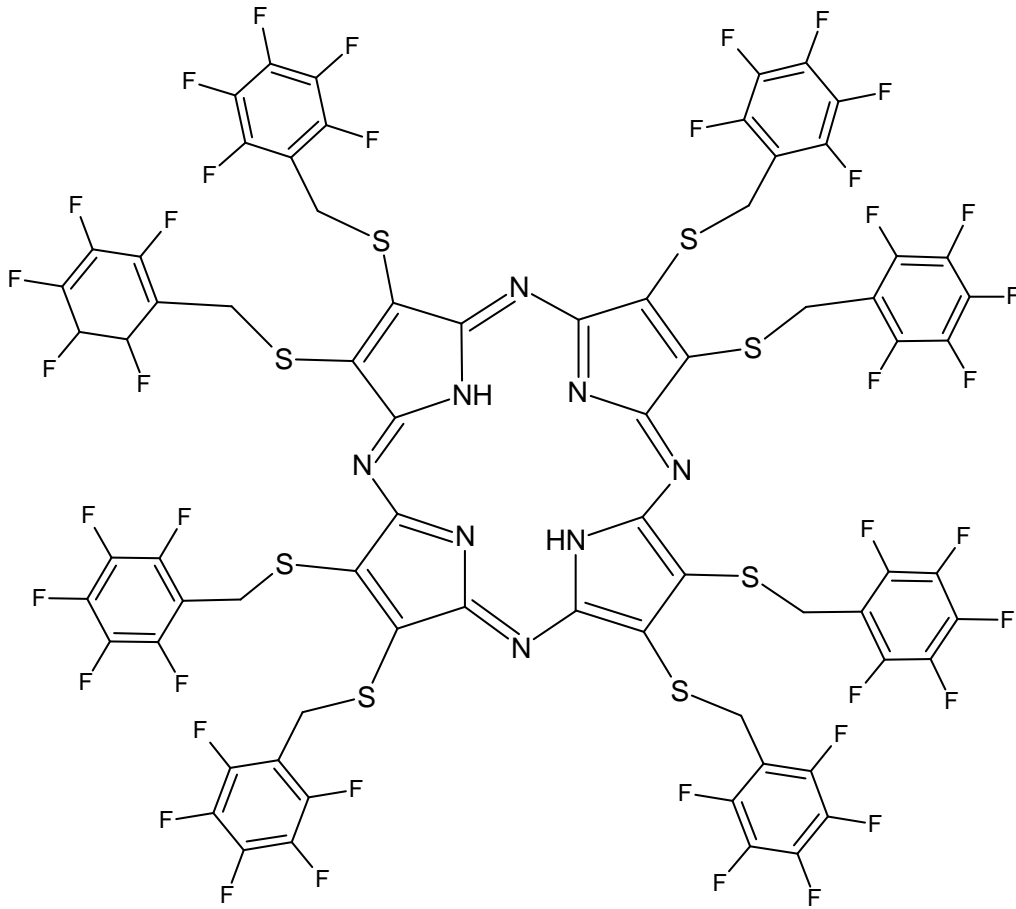


Şekil 3.13 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Mg(II)'nin (3) Kütle Spektrumu.

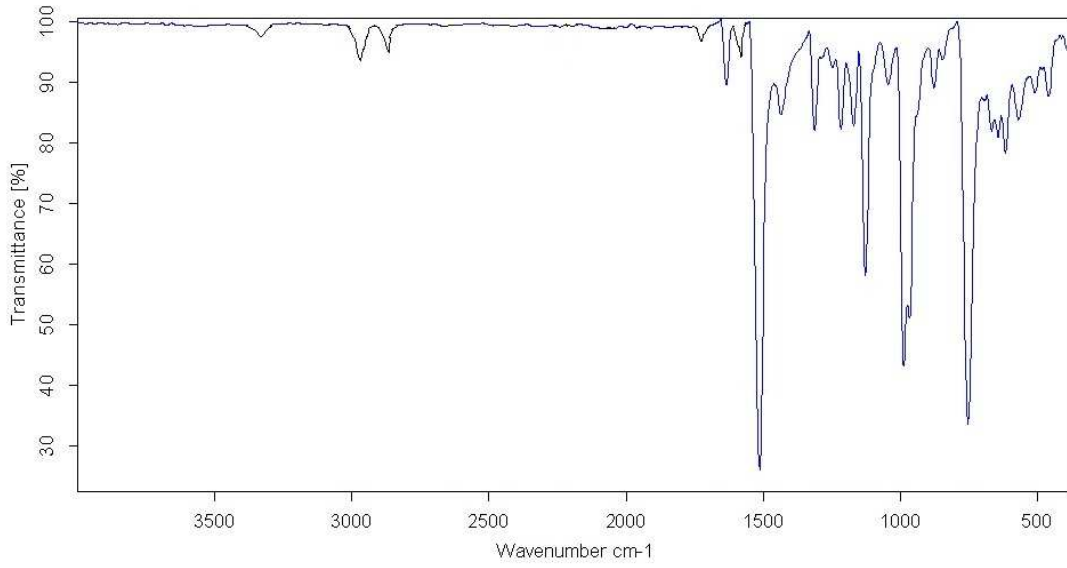
3.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-OKTAKİS(2,3,4,5,6-PENTAFLOROBENZİLTİYO) H^{21} , H^{23} PORFİRAZİN] (4)

3 (102 mg, 0,05 mmol) bileşiği trifloroasetik asit (~4.00 mL) içerisinde oda sıcaklığında 3 saat süreyle karıştırılarak çözüldü. Daha sonra buzun üzerine damla damla ilave edildi. %25'lik amonyak çözeltisiyle nötrleştirilerek çöktürüldü ve süzüldü. Kloroform fazına alınıp bol su ile yıkandı. Susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve kloroform uçuruldu. Mor renkli metallsiz porfirazin türevi (4), kolon kromatografisi

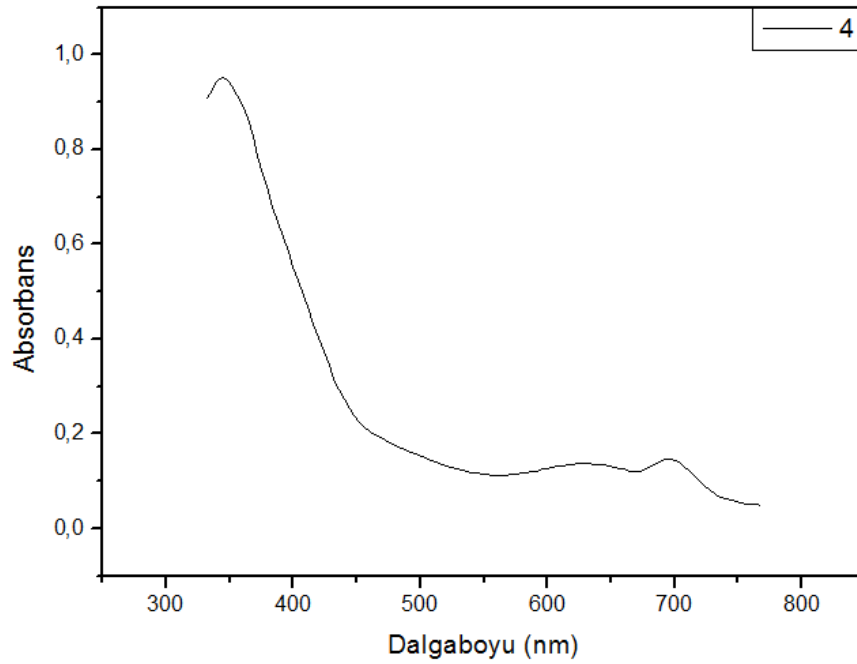
ile saflaştırıldı (SiO₂, CH₃OH: CHCl₃, 1:50 v/v). Verim: 67 mg (%66). FT-IR, ν_{\max} /(cm⁻¹): 3295 (N-H), 2987-2855 (CH, alifatik), 1662, 1647 (C=C, aromatik), 1598, 1512, 1435, 1356, 1314, 1222, 1182, 1132, 1059, 985, 849, 758, 683, 642, 616, 573, 513, 465, 417 (Şekil 3.15). UV-Görünür Bölge (CHCl₃) λ_{\max} (nm) (log ϵ): 344 (4,98); 628 (4,14); 696 (4,16) (Şekil 3.16). ¹H NMR (δ , ppm): 4,62 (s, 16H, S-CH₂); -1,10 (br s, 2H, NH) (Şekil 3.17). ¹³C NMR (δ , ppm): 18,8; 113,6; 113,9; 115,6; 137,2; 137,4; 141,6 (Şekil 3.18). ¹⁹F NMR (δ , ppm): -142.3 (o-floro), -151.3 (p-floro), -154.4 (m-floro) (Şekil 3.19). MS (ESI) m/z: 2011,8 [M]⁺ (Şekil 3.20). C₇₂H₁₈N₈S₈F₄₀ için hesaplanan (%): C, 42,99; H, 0,80; N, 5,57; S, 12,75. Bulunan (%): C, 42,89; H, 0,75; N, 5,64; S, 12,62.



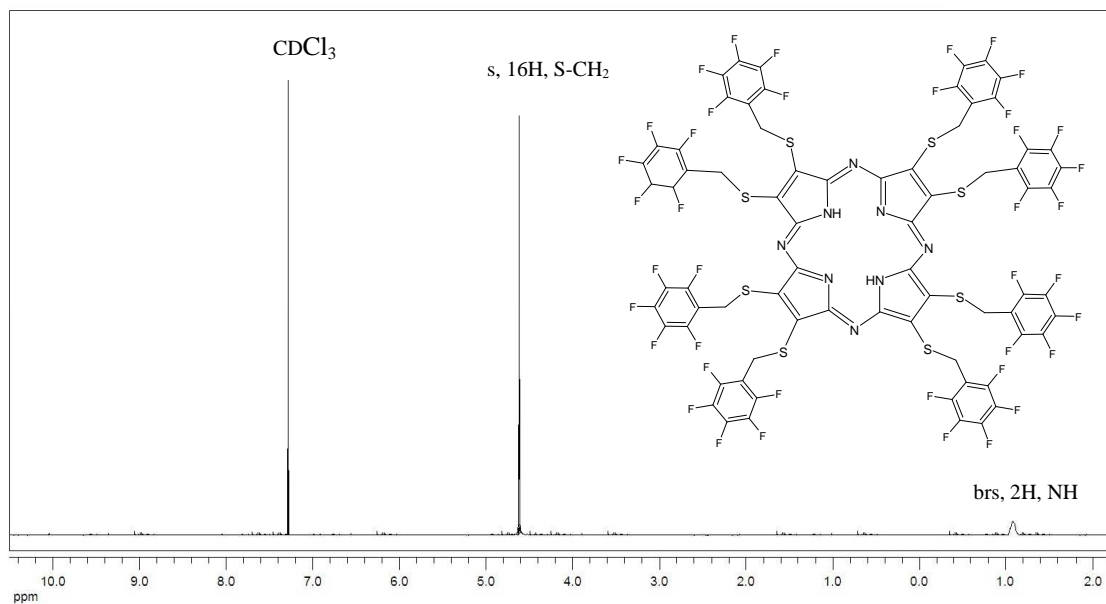
Şekil 3.14 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin] (4).



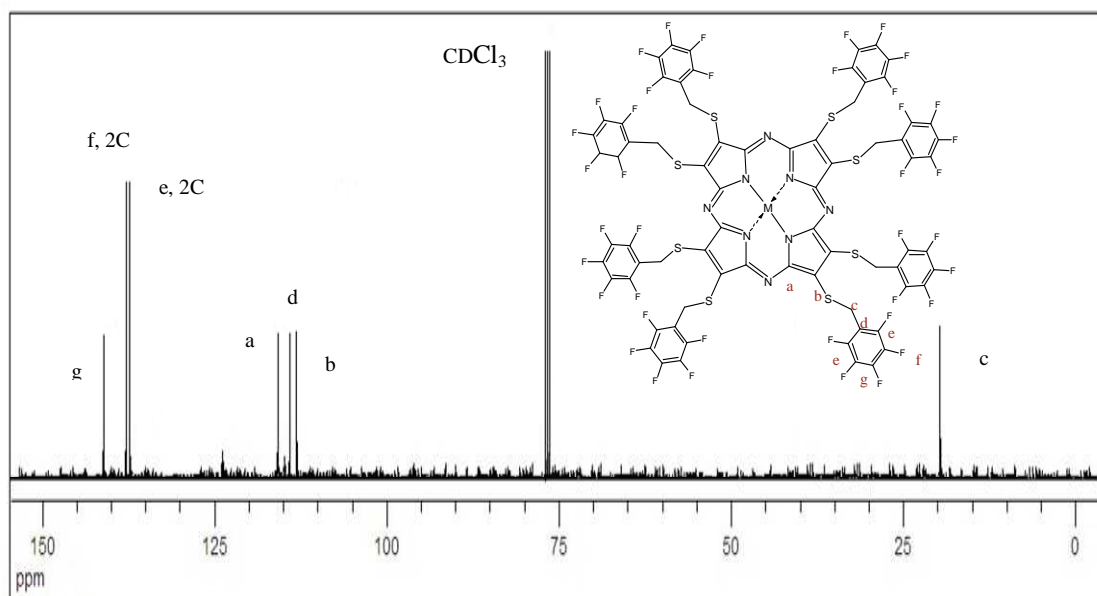
Şekil 3.15 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (**4**) FT-IR Spektrumu.



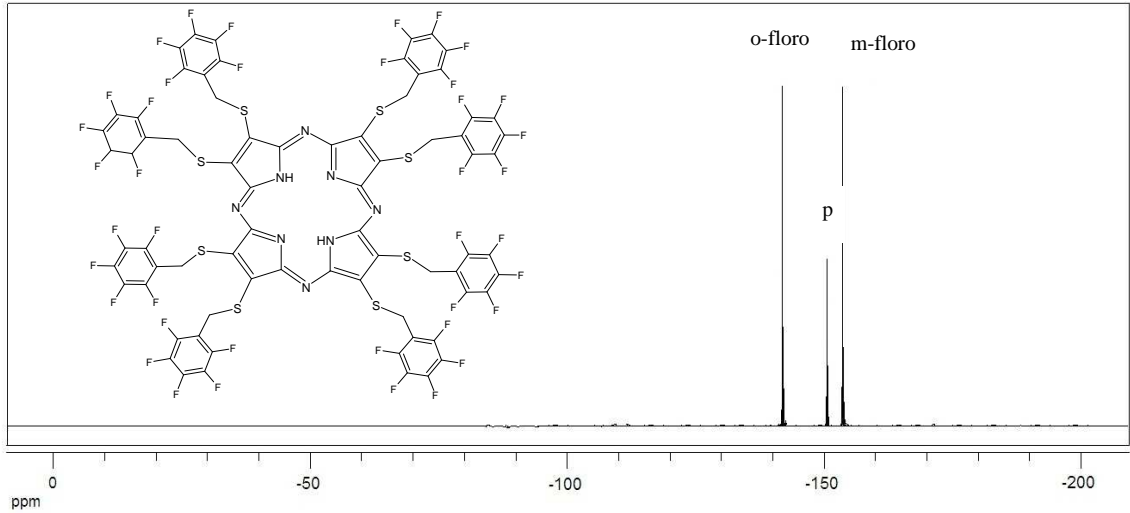
Şekil 3.16 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (**4**) CHCl₃'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.



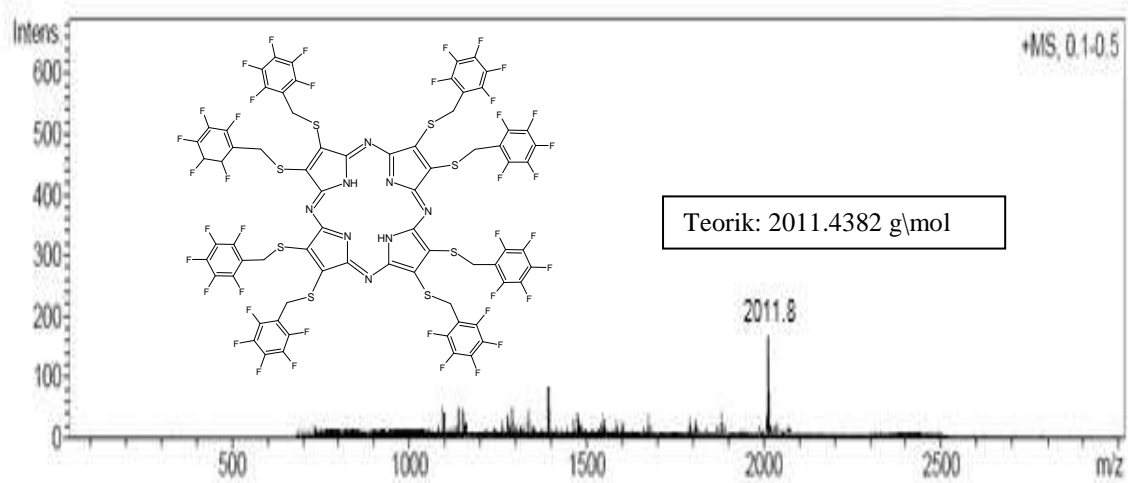
Şekil 3.17 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (4) ¹H NMR Spektrumu.



Şekil 3.18 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (4) ¹³C NMR Spektrumu.



Şekil 3.19 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (4) ¹⁹F NMR Spektrumu.

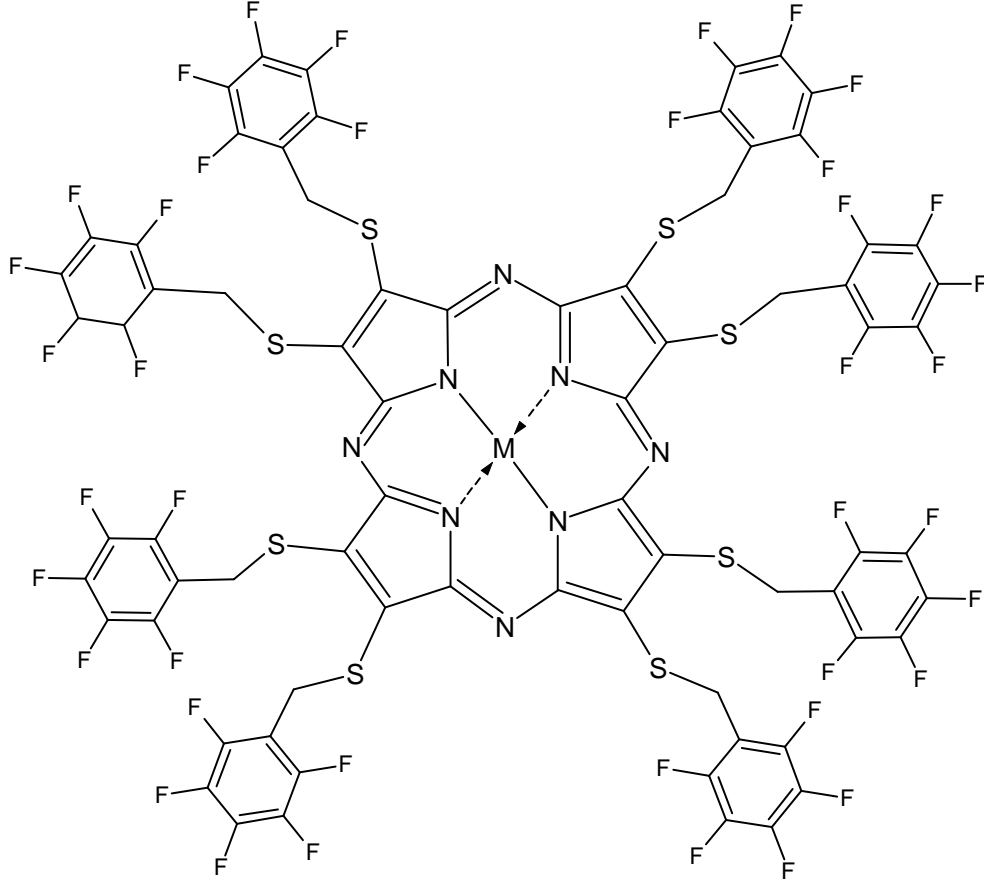


Şekil 3.20 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) H²¹, H²³ porfirazin]'in (4) Kütle Spektrumu.

3.4 METALLİ-PORFİRİZİN YAPILARI (5-7) İÇİN GENEL SENTEZ PROSEDÜRÜ

4'nin (101 mg, 0,05 mmol) 10 mL kloroformdaki karışımına, [Cu(OAc)₂ (91 mg, 0,5 mmol), Zn(OAc)₂ (92 mg, 0,5 mmol) ve Co(OAc)₂ (89 mg, 0,5 mmol)]'nin 15 mL etanoldeki çözeltisi azot altında ilave edildi ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş metal tuzundan oluşan çökelti süzüldü. Kloroform ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alındı ve kloroform uçuruldu. Az

miktarda kloroformda çözülüp, düşük basınç altında soğuk n-hekzan üzerine damla damla damlatılarak çöktürüldü. Katı olarak elde edilen ürün (5-7), kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, CH₃OH: CHCl₃, 1:20 v/v).



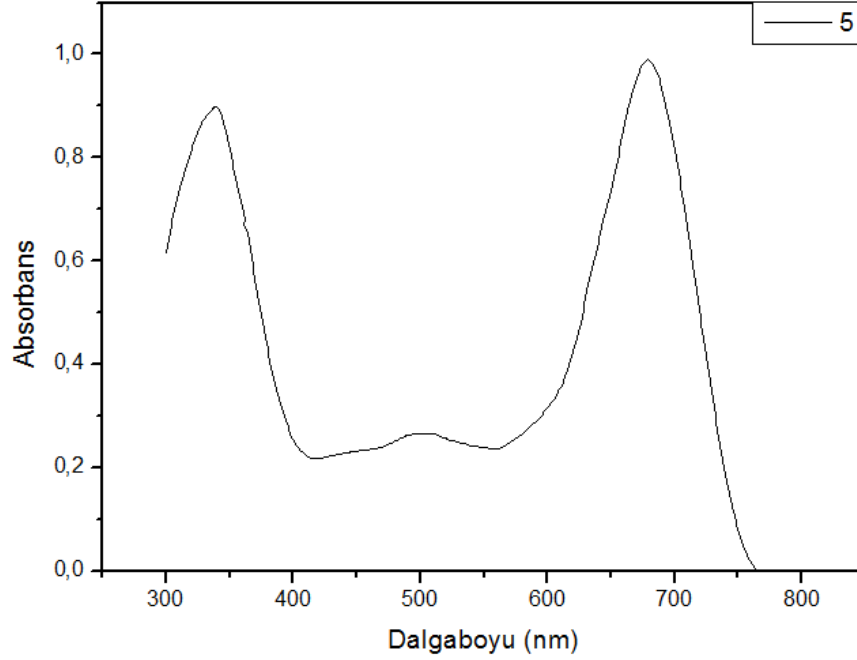
M = Cu (5); Zn (6); Co (7).

Şekil 3.21 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)] süstitüe porfirazin türevleri (5-7).

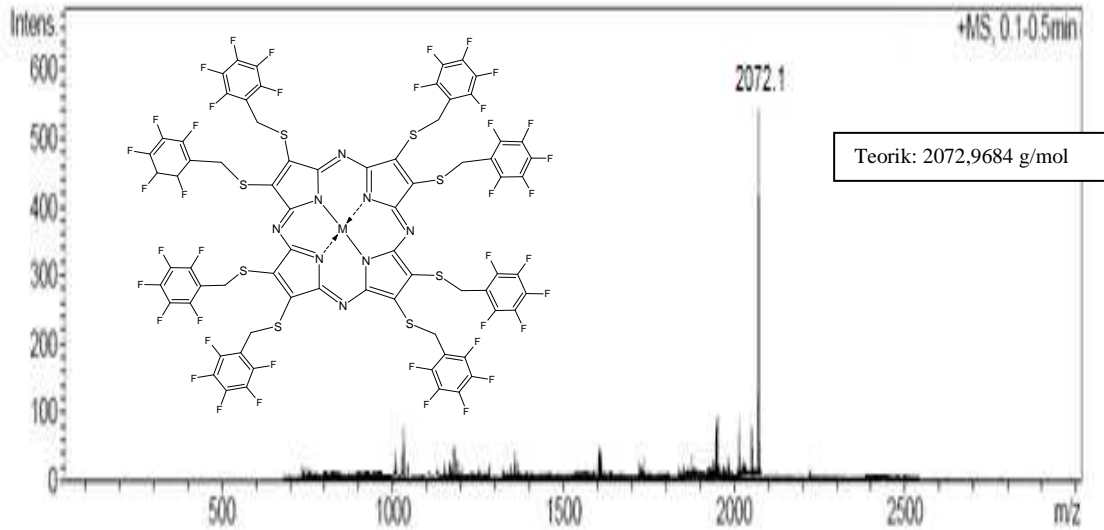
3.4.1 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II) (5)

Verim: 46 mg (%44). FT-IR, $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 2985-2852 (CH, alifatik), 1664, 1648 (C=C, aromatik), 1592, 1518, 1506, 1435, 1361, 1314, 1224, 1171, 1133, 1062, 993, 846, 757, 667, 644, 617, 573, 513, 464, 418. UV-Görünür Bölge (CHCl₃) λ_{\max} (nm) (log ϵ): 340 (4,95); 678 (4,99) (Şekil 3.22). MS (ESI) m/z: 2072,1 [M]⁺ (Şekil 3.23).

$C_{72}H_{16}N_8S_8F_{40}Cu$ için hesaplanan (%): C, 41,72; H, 0,78; N, 5,41; S, 12,37. Bulunan (%): C, 41,81; H, 0,84; N, 5,35; S, 12,48.



Şekil 3.22 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II)'nin (5) $CHCl_3$ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.

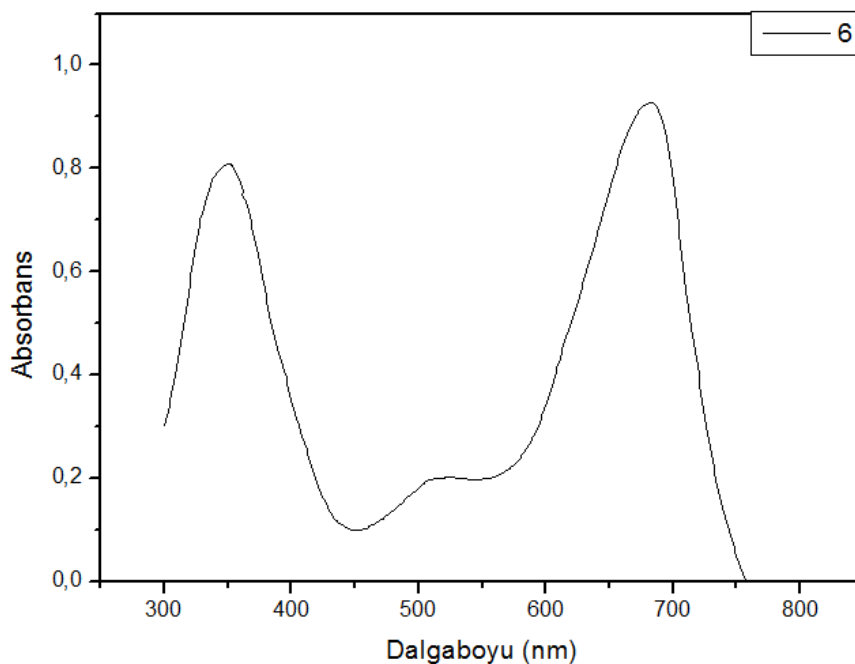


Şekil 3.23 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Cu(II)'nin (5) Kütle Spektrumu.

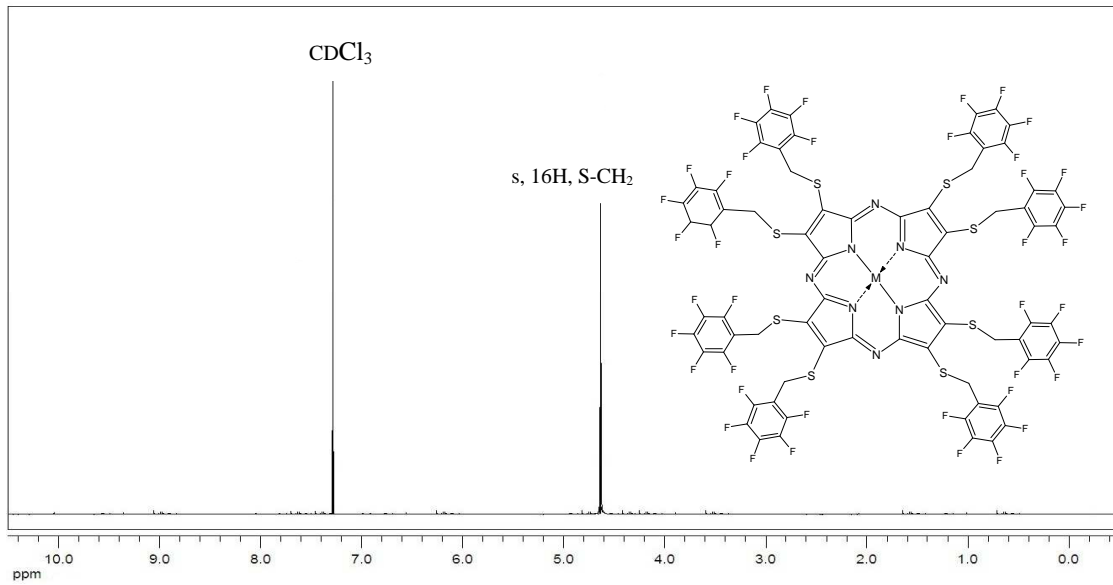
3.4.2 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porphyrazinato]

Zn(II) (6)

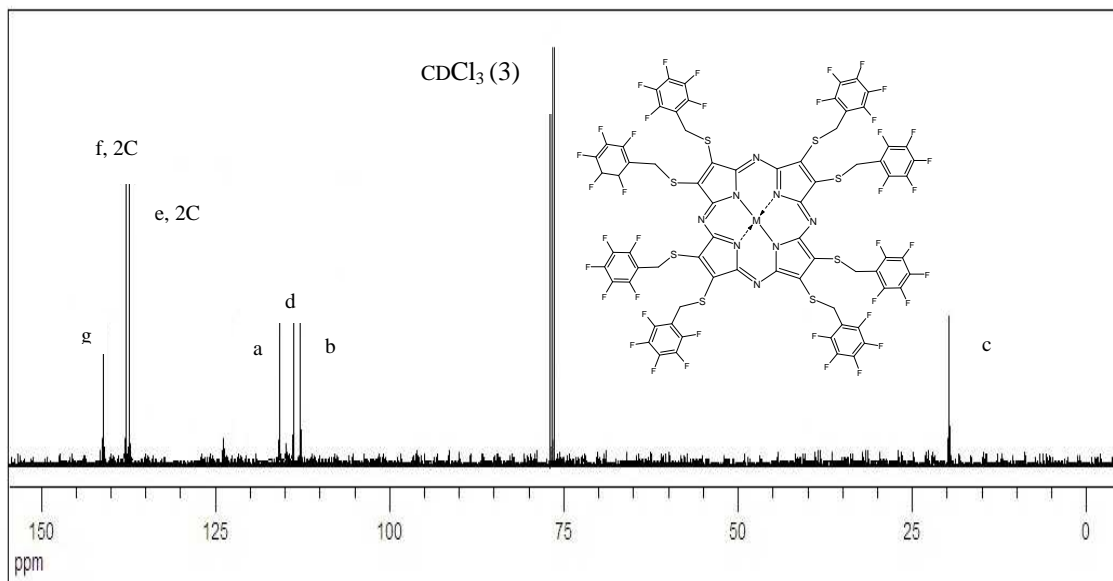
Verim: 50 mg (%48). FT-IR, $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 2985-2858 (CH, alifatik), 1665, 1636 (C=C, aromatik), 1598, 1512, 1410, 1356, 1311, 1221, 1172, 1131, 1068, 988, 852, 753, 671, 643, 617, 575, 514, 465, 412. UV-Görünür Bölge (CHCl_3) λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$): 352 (4, 91); 680 (4,97) (Şekil 3.24). ^1H NMR (δ , ppm): 4,64 (s, 16H, S- CH_2) (Şekil 3.25). ^{13}C NMR (δ , ppm) 18,9; 113,4; 114,0; 115,8; 137,0; 137,4; 141,5 (Şekil 3.26). ^{19}F NMR (δ , ppm) -142,8 (o-floro); -152,4 (p-floro); -161,4 (m-floro) (Şekil 3.27). MS (ESI) m/z: 2074,2 $[\text{M}]^+$ (Şekil 3.28). $\text{C}_{72}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}_8\text{F}_{40}\text{Zn}$ için hesaplanan (%): C, 41,68; H, 0,78; N, 5,40; S, 12,36. Bulunan (%): C, 41,61; H, 0,85; N, 5,48; S, 12,23.



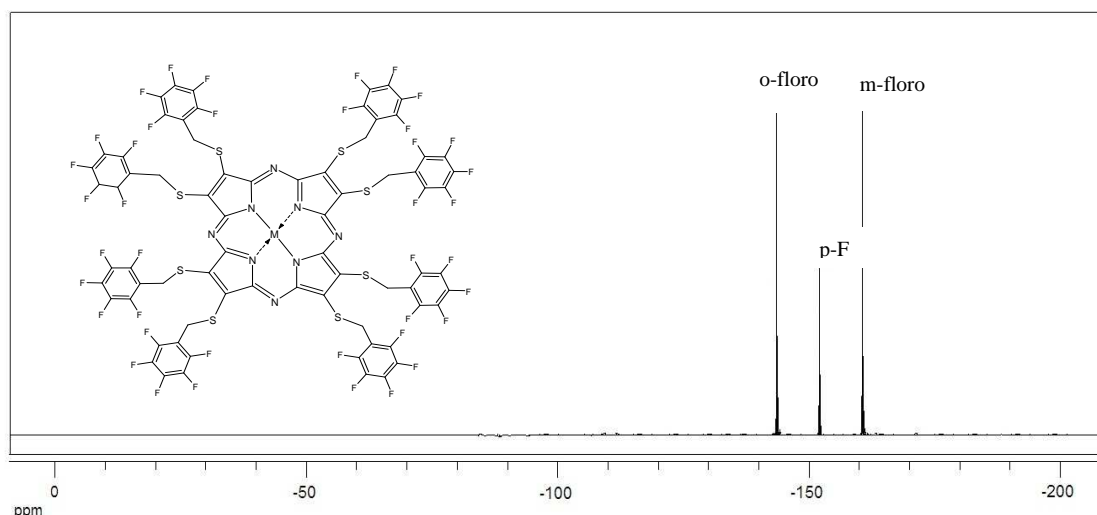
Şekil 3.24 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) CHCl_3 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.



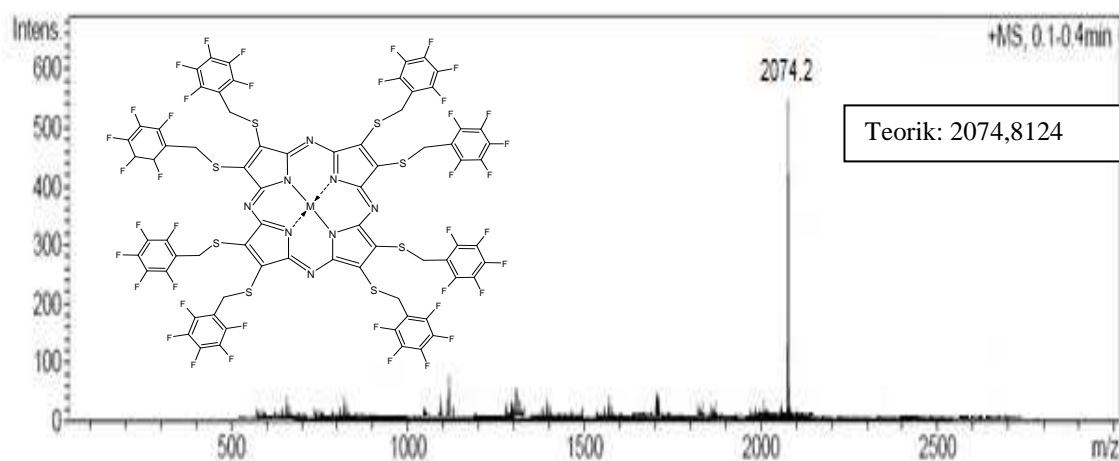
Şekil 3.25 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ¹H NMR Spektrumu.



Şekil 3.26 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ¹³C NMR Spektrumu.



Şekil 3.27 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) ^{19}F NMR Spektrumu.

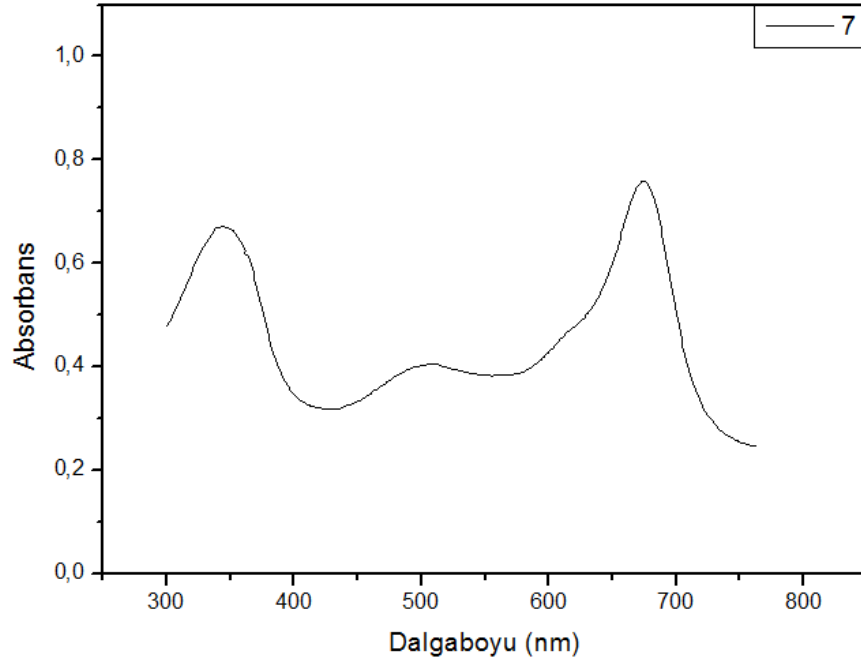


Şekil 3.28 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) porfirazinato] Zn(II)'nin (6) Kütle Spektrumu.

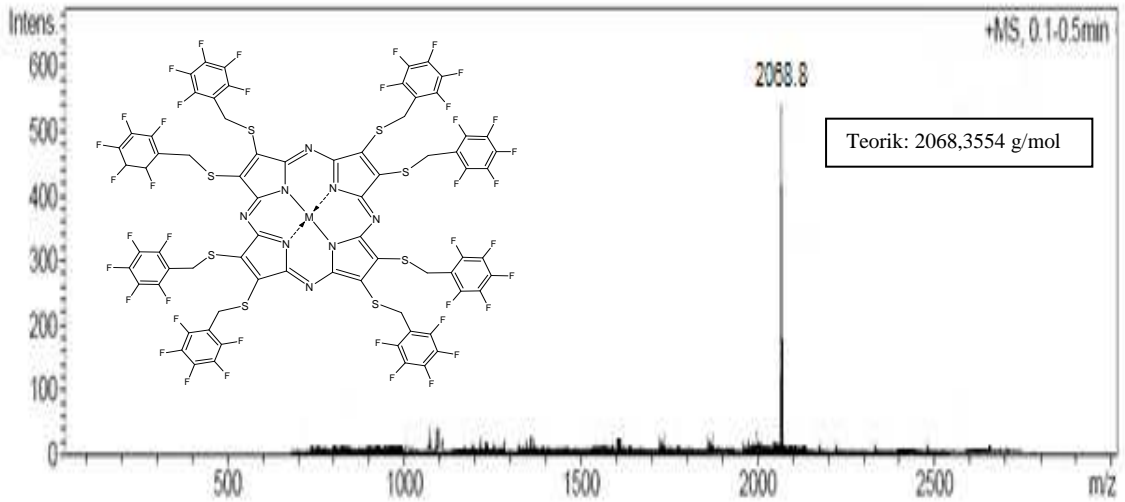
3.4.3 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II) (7)

Verim: 54 mg (%52). FT-IR, $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$: 2986-2850 (CH, alifatik), 1666, 1644 (C=C, aromatik), 1590, 1514, 1410, 1358, 1313, 1220, 1175, 1130, 1062, 991, 848, 757, 669, 643, 619, 575, 511, 464, 415. UV-Görünür Bölge (CHCl_3) λ_{max} (nm) (log ϵ): 346 (4,83); 674 (4,88) (Şekil 3.29). MS (ESI) m/z: 2068,8 $[\text{M}]^+$ (Şekil 3.30).

$C_{72}H_{16}N_8S_8F_{40}Co$ için hesaplanan (%): C, 41,81; H, 0,78; N, 5,42; S, 12,40. Bulunan (%): C, 41,89; H, 0,84; N, 5,36; S, 12,51.



Şekil 3.29 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II)'nin (7) $CHCl_3$ 'te alınan UV-Görünür Bölge Spektrumu.

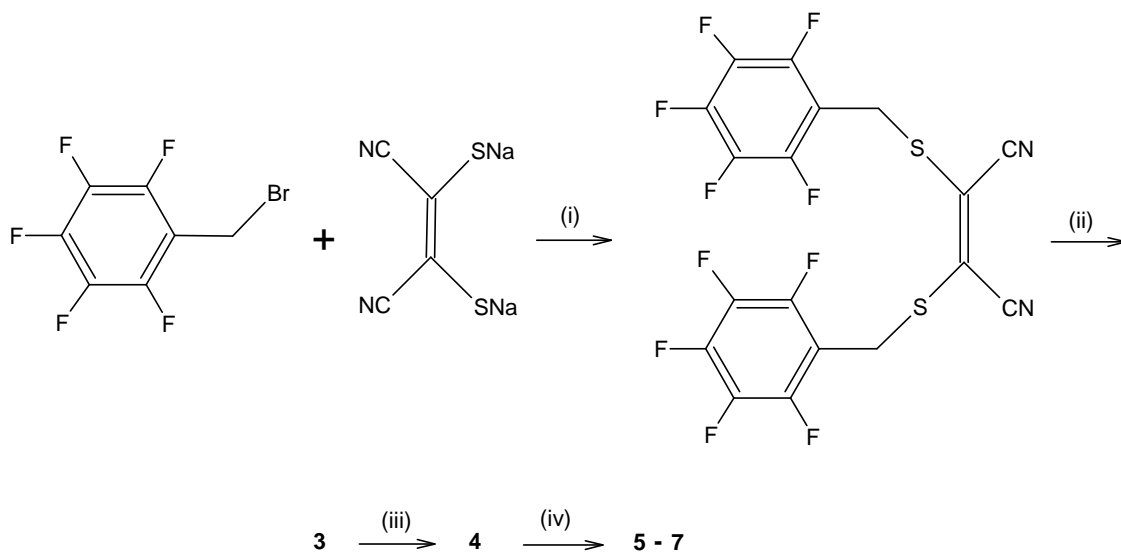


Şekil 3.30 [2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) porfirazinato] Co(II)'nin (7) Kütle Spektrumu.

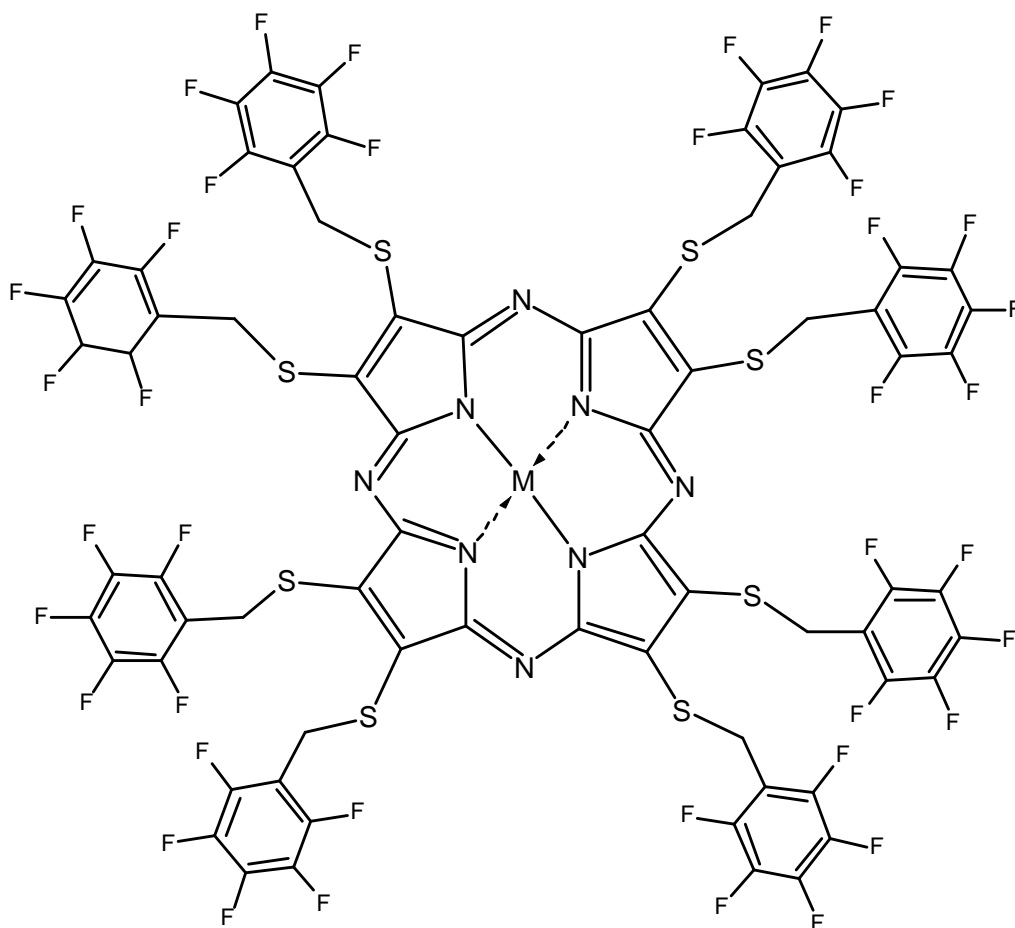
BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Linstead prosedürü takip edilerek doymamış 2,3-dinitril türevi başlangıç maddesi olarak hazırlandı [Davison, 1967; Bahr, 1957]. Sodyum siyanür ve karbondisülfür basit reaktantlarla ditiyomaleonitril disodyum tuzu (1) iki adımda oluşturuldu. Metanol içinde 2,3,4,5,6-pentaflorobenzil bromür ile maleonitril arasında disodyum tuzunun alkilasyonu ile 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in (2) *cis*- formu elde edildi; bu madde kloroform, diklorometan ve asetonunda kolaylıkla çözünebilmektedir (Şema 4.1). Portakal renkli ürün (2) %58 verimle elde edildi. Hacimli elektron verici S-gruplarının varlığında porfirazinin kimyasal stabilitesi ve optik özeliğinin artması beklenmektedir [Polat, 2000; Vagin, 2003; Hasanov, 2001]. Porfirazin (3) 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'in siklotetramerizasyona uğrayarak magnezyumun kalıp etkisinden yararlanılarak elde edildi. Bunun için en uygun reaksiyon şartı 12 saat boyunca *n*-bütanol içerisinde geri soğutucuda kaynatılmasıdır (Şema 4.1). Oktakis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo) magnezyum porfirazin (3) genel olarak çözücüler içerisinde en iyi metanol ve etanolde çözünmektedir (Şekil 4.1). MgPz'den (3) metalsiz porfirazin (4) haline kuvvetli asitle muamele edilerek geçildi (trifloroasetik asit gibi). Kütle spektrumu ile net bir şekilde magnezyumlu porfirazinin (3) genel yapısının değişerek metalsiz porfirazinin elde edildiği görüldü (4). Ayrıca bu ürünün (4) bakır(II) asetat, çinko(II) asetat ve kobalt(II) asetat gibi metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak, metalli-porfirazinler elde edildi (M = Cu, Zn, Co) (5-7) (Şekil 4.1).



Şema 4.1 (i) Metanol; (ii) Mg talaşı, I₂, n-BuOH; (iii) CF₃CO₂H; (iv) EtOH ve Cu(OAc)₂, Zn(OAc)₂ veya Co(OAc)₂.



M = Mg (3); 2H (4); Cu (5); Zn (6); Co (7).

Şekil 4.1 Oktakis (2,3,4,5,6-pentafluorobenziltiyo) süstitüe porfirazinler (3-7).

Tüm yeni bileşiklere FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, UV-Görünür Bölge, kütle ve elementel analiz gibi birçok spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. İstenen ürünlerin spektroskopik verileri yapılarla uygunluk göstermiştir.

Elementel analiz için hesaplanan değerler ile uygunluk göstermiştir (2-7) (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Bileşik 2-7 için Elementel Analiz Sonuçları *

Bileşik	C	H	N	S
2	43,11 (43,04)	0,86 (0,80)	5,52 (5,58)	12,65 (12,77)
3	42,61 (42,52)	0,86 (0,79)	5,44 (5,51)	12,73 (12,61)
4	42,89 (42,99)	0,75 (0,80)	5,64 (5,57)	12,62 (12,75)
5	41,81 (41,72)	0,84 (0,78)	5,35 (5,41)	12,48 (12,37)
6	41,61 (41,68)	0,85 (0,78)	5,48 (5,40)	12,23 (12,36)
7	41,89 (41,81)	0,84 (0,78)	5,36 (5,42)	12,51 (12,40)

* Hesaplanan Değerler Parantez İçinde Verilmiştir.

FT-IR spektrumunda 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitril'deki (2) $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki 2220 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme pikleri $2985\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik C=C gerilme piki 1650 cm^{-1} ve C-F gerilme pikleri $1355\text{-}1114\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Dinitril türevinin (2) magnezyum porfirazine (3) dönüşümünden sonra, 2220 cm^{-1} 'deki keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki kaybolmaktadır. Metalsiz porfirazinde (4) iç çekirdek arasında uzanan N-H soğurma piki 3290 cm^{-1} civarında gözlenir. Bütün porfirazin türevlerinin FT-IR spektrumlarında (3-7) alifatik C-H pikleri $2988\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ arasında ve aromatik C=C pikleri $1615\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

Porfirazinin (2-4,6) ^1H NMR spektrumlarında beklenen yapılar için karakteristik kimyasal kaymalar görüldü. 2,3-bis(2,3,4,5,6-pentaflorobenziltiyo)maleonitrilde (2) bir tip proton olduğu açıkça görülmektedir: metilen protonları için $4,66\text{ ppm}$ 'de bir tekli pik görülmektedir. Metalsiz porfirazin iç çekirdeğindeki N-H protonları (4) 18π -elektron sisteminin bir sonucu olarak ^1H NMR $\delta = -1.10\text{ ppm}$ da bir pik göstererek çok iyi karakterize edilmiştir [Polat,2000; Sağlam, 2001; Akkuş,2001; Uslu,2000; Gonca,2004; Pullen,1999].

Diyamanyetik porfirazinler için (3,4,6) ^{13}C NMR spektrumlarında karbon atomları için yedi farklı tek bir kimyasal kayma değerleri açıkça görülmektedir.

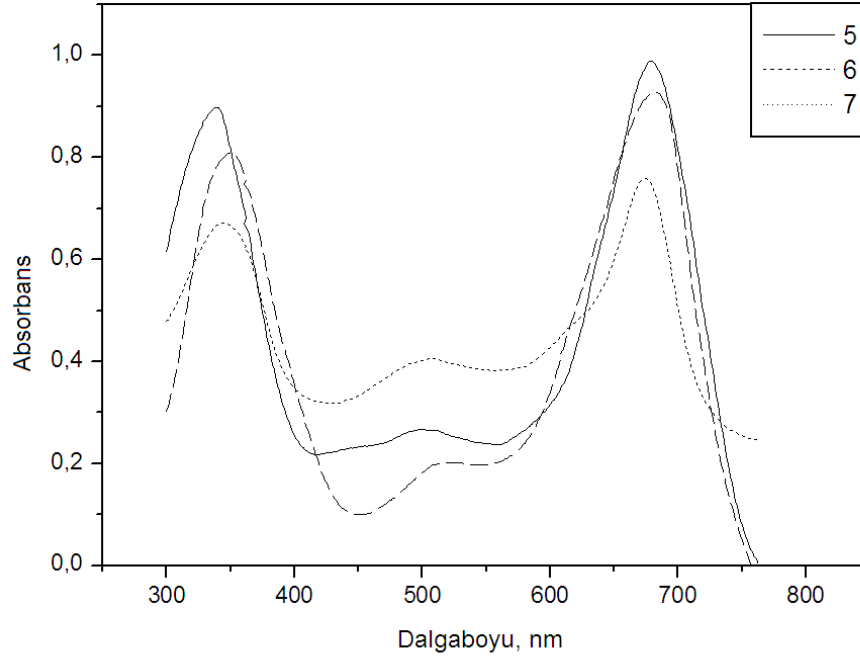
^{19}F NMR spektroskopisi florlu bileşikleri araştırmak için çok yararlı bir tekniktir. MgPz (3), ^{19}F NMR spektrumunda aromatik halkaya bağlı beş flor atomu *orto*, *para* ve *meta* pozisyonlarında sırasıyla : -142,4 ppm, -152,6 ppm ve -161,6 ppm'de beklenen üç farklı pik görülmektedir. Pik integrasyonu beklendiği gibi 2:1:2 oranını vermektedir.

Yapılar için bu doğrulamalara ek olarak bileşiklerin kütle spektrumlarına (3-7) bakılmıştır; spektrumlarda sırasıyla şu moleküler karakteristik pikler görülmüştür (m/z): 2033,9 [M]⁺; 2011,8 [M]⁺; 2072,1 [M]⁺; 2074,2 [M]⁺ ve 2068,8 [M]⁺.

Porfirazin komplekslerinin UV-Görünür Bölge spektrumları kloroformda MPzs (3, 5-7) için Q-bandında yaklaşık 652-680 nm'de karakteristik pikler sergilemektedirler, Pz²⁻ halkası için HOMO' dan LUMO geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak nitelendirilirler ve kloroform içinde daha derin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan B bandı grubu (UV grubu) 340-364 nm'de pikler vermektedirler (Tablo 4.2) [Pullen,1999; Nostrum,1996]. Periferik konumlarda elektron verici grupların bulunması Q bandında kırmızıya kaymaya neden olur. Metalsiz türevi için (4), porfirazin çekirdeğinin (3) simetrisinin D_{4h}'den (metalli türevi) D_{2h} değişmesinden dolayı Q bandında 628 ve 696 nm'de iki adet tepe noktası oluşmaktadır. 5-7 bileşiklerinin kloroform içindeki UV-Görünür Bölge spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

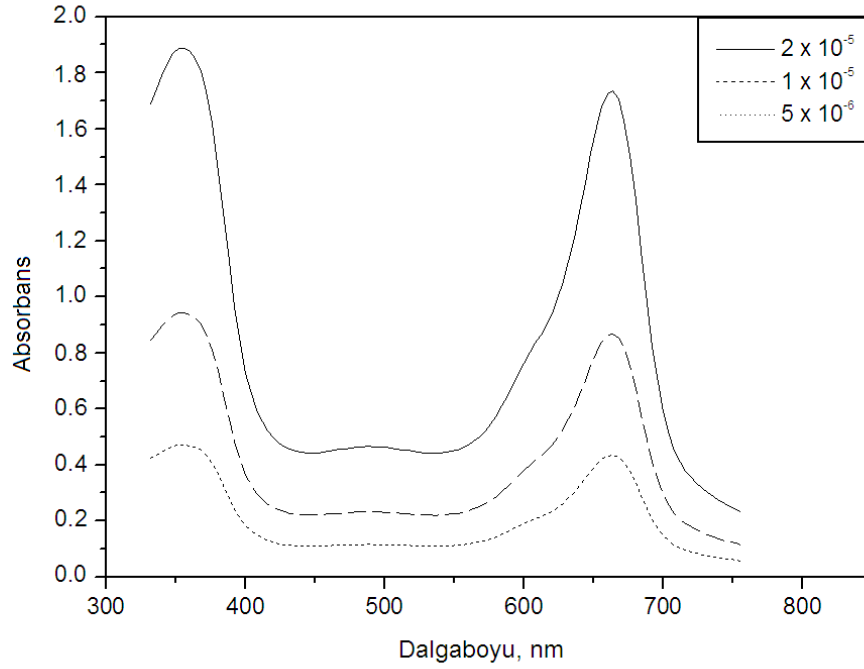
Tablo 4.2 Porfirazin 3-7 İçin Kloroformda Alınan UV-Görünür Bölge Verileri.

Bileşik	λ_{nm} ($\log \epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		
3	364 (4,99)	652 (4,80)	
4	344 (4,98)	628 (4,14)	696 (4,16)
5	340 (4,95)	678 (4,99)	
6	352 (4,91)	680 (4,97)	
7	346 (4,83)	674 (4,88)	



Şekil 4.2 Porfirazin 5-7 İçin Kloroformda Alınan UV-Görünür Bölge Spektrumları.

Agregasyon konsantrasyona, çözücü cinsine, süstitüent çeşidine, kompleksin metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [Durmuş,2007; Engelkamp,2000; Kobak,2009]. **3** yapısının oluşma çalışmaları kloroform içinde farklı konsantrasyonlarda yapılmıştır (Şekil 4.3). Kloroform içindeki konsantrasyon artıkça Q band absorpsiyonu yoğunluğa paralel olarak artmıştır; agregasyon oluşmadığı için yeni Q bandı oluşmamıştır [Erdoğan, 2008]. 2×10^{-5} - 5×10^{-6} mol dm⁻³ arasında değişen konsantrasyonlarda bileşik **3** için UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Porfirazin 3 İçin Kloroformda Çeşitli Konsantrasyonlarda Alınan UV-Görünür Bölge Spektrumları.

Porfirazinin periferel pozisyonlarında poliflorlu grupların bulunması kloroform, diklorometan ve aseton gibi organik çözücülerde çözünmesinin artması beklenmektedir. Çözünürlüğün artmasının sebebi organik polar çözücüler içerisinde pentaflorobenzil-süstitüe edilmiş gruplar daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Kloroform, DCM, THF ve aseton içinde **3** çözünürlüğü sırasıyla 45, 55, 61 ve 63 mg/mL olarak tespit edilmiştir. Çözücülerin polarlığı arttıkça, beklendiği gibi **3** yapısının çözünürlüğü de artmaktadır.

Daha önce belirtildiği gibi [Cenan, 2008] o-tolil, p-tolil gibi periferel konumlarda florsuz gruplar bulunduran MgPz'ler sentezlendi ve bunların kloroform, DCM, THF ve asetonda çözünürlükleri sırasıyla 29, 35, 38 ve 39 mg/mL belirlendi. Florlu ve florsuz yapılarıdaki bu çözünürlük farkının yapıya bağlanan florlu gruplardan kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akkuş, H., A. Gül, *Trans. Met. Chem.*, 26, 689-694, 2001.
- Allen, C.M., W.M. Sharman, J.E. Van Lier, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5, 161-169, 2001.
- Anderson, M.E., A.G.M. Barrett, B.M. Hoffman, J. *Inorg. Biochem.*, 80, 257-260, 2000.
- Ando, A., I. Kumadaki, *J. Fluorine Chem.*, 100, 135-146, 1999.
- Bahr G., G. Schleitzer, *Chem. Ber.*, 90, 438-441, 1957.
- Becker, A., B.A. Bench, W.W. Brennessel, H.J. Lee, S.M.Gorun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 750-754, 2002.
- Briza, T., R. Kaplanek, M. Havlik, B. Dolensky, Z. Kejik, P. Martasek, V. Kral. *Supramolecular Chem.*, 20(3), 237-242, 2008.
- Bykova V.V., Dissertation, Institute of Chem. Technology, Ivanovo, 139, 1981.
- Cenan N., E. Gonca , *J. Chem. Res. Synop.*, 12, 693-695, 2008.
- Chen, X., L. Hui, D.A. Foster, C.M. Drain. *Targeting Incapacitating Cancer Cells*, *Biochem.*, 43, 10918-10929, 2004.
- Cook M. J., *J. Mater, Chem.*, 6, 677-689, 1996.
- Cook, A. H., R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 929, 1937
- Davison A., R.H. Holm, *Inorg. Synth.*, 10, 8-26, 1967.
- De Diesbach H., E. Von der Weid, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888, 1927.
- Durmuş M., T. Nyokong, *Polyhedron*, 26, 2767-2776, 2007.
- Eichhorn, H., M. Rutloh, D.Wöhrle, J. Stumpe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1801-1811, 1996.
- Engelkamp H., R.J.M. Nolte, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 454-459, 2000.
- Erdoğan A., A. Koca, U. Avciata, A. Gül, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634, 2649-2654, 2008.

- Ficken, G.E., R.P. Linstead, *Heterocyclic Imines and Amines*, 3525-3529, 1955.
- Ficken, G.E., R.P. Linstead, *Conjugated Macrocycles*, *J. Chem. Soc.*, 4846-4854, 1952.
- Fitzgerald, J., W. Taylor, H. Owen. *Precursors to Soluble Tetraazaporphyrins*, *Synthesis.*, 9, 686-688, 1991 .
- Fuchter M. J., C. Zhong , H. Zong, B.M. Hoffman, A.G.M Barrett, *Aust. J. Chem.*, 61, 235-255, 2008.
- Gan, Q., F. Xiong, S. Li, S. Wang, S. Shen, H. Xu, G. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* 8., 3, 285-288, 2005.
- Gonca E., Ü.G. Baklacı, H.A. Dinçer, *Polyhedron*, 27, 2431-2435, 2008.
- Gonca E., A. Gül, *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 343-346, 2005.
- Gonca E., B. Keskin, *J. Coord. Chem.*, 62, 2875-2882, 2009.
- Gonca E., Y. Köseoğlu, B. Aktaş, A. Gül, *Polyhedron*, 23, 1845-1849, 2004.
- Gonca E., Ü.G. Baklacı, H.A. Dinçer, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 12, 116-122, 2008.
- Gonca E., *Trans. Met. Chem.*, 33, 547-551, 2008.
- Gotardo, M.C.A.F., H.C. Sacco, J.C.S. Filho, A.G. Ferreira, A.C. Tedesco, Assis M.D., *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 7, 399-404, 2003.
- Hanack, M., G. Renz, J. Ströhle, S. Schmid. *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509, 1991.
- Haritoglou, C., A. Yu, W. Freyer, G. Priglinger, C. Alge, K. Eibl, C.A May, U. Welge-Luessen, A. Kampik, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 46, 3315-3322, 2005.
- Hasanov B., A. Gül, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 31, 673-680, 2001.
- Kandaz M., S.L.J. Michel, B.M. Hoffman, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 7, 700-712, 2003.
- Keskin B., Y. Köseoğlu, U. Avcıata, A. Gül, *Polyhedron*, 27, 1155-1160, 2008.
- Khelevina, O. G., S.V. Rumyantseva. Chizhova, N.V., Stuzhin, P.A. Migalova, I. S. *Russian Journal of General Chemistry*, 73., 3, 478-481, 2003.
- Kobak R. Z. U., A. Gül, *Color. Technol.*, 125, 22-28, 2009.
- Kobayashi N., K.M. Kadish, R. Smith, Guillard (Eds.), *The porphyrin handbook*, vol. 2, Academic Press, New York, 2000.
- Kobayashi N., N. Sasaki, Y. Higashi, T. Osa, *Inorg. Chem.*, 34, 1636-1637, 1995.
- Koca A., A.R. Özkaya, M. Selcukoglu, E. Hamuryudan, *Electrochimica Acta*, 52, 2683-2690, 2007.
- Koçak D., E. Gonca, *J. Fluorine Chem.*, 131, 1322-1326, 2010.
- Kopranenkov V. N., E.A Lukyanets, *Russ. Chem. Bull.*, 44, 2216-2232, 1995.

- Kopranenkov, V. N., E.A. Luk'yanets, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, 12, 2320-2336, 1995.
- Kudrevich, S.V., J.E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.*, 156, 163-182, 1996.
- Leclaire J., Y. Coppel, A.M. Caminade, J.P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2304-2305, 2004.
- Lee, H.J. Brown University, Providence, RI. 2003.
- Leznoff C.C., A.B.P. Lever, VCH Publ., New York, vol.2, 1993.
- Linstead, R.P., E.G. Noble, J.M. Wright, *J. Chem. Soc.*, 911-921, 1937.
- Liu Hh. H., Y. Wang, Y.J. Shu, X.G. Zhou, J. Wu, S.Y. Yan, *Chem.*, 246, 49-52, 2006.
- Liu Y., D. Yang, C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 110, 20789-20793, 2006.
- Lozzi L., S. Santucci, *Surf. Sci.*, 532-535, 976-981, 2003.
- Manaka T., M. Iwamoto, *Thin Solid Films*, 438/439, 157-161, 2003.
- Michel S. L. , S. Baum, A.G.M. Barrett, B.M. Hoffman, J. Wiley & Sons: New York, vol.50, 473, 2001.
- Michel, S. L. J., (The Advisor: Brain M. Hoffman), Northwestern University, Evanston Chicago, 2000.
- Mitzel, F., S. Fitzgerald, A. Beeby, R. Faust. *Chem. Eur. J.*, 5, 1233-1241, 2003.
- Montalban A.G., S.J. Lange, L.S. Beall, N.S. Mani, D.J. Williams, A.J.P. White, A.G.M. Barrett, B.M.J. Hoffman, *Org. Chem.*, 62, 9284-9289, 1997.
- Montalban A.G., S. Baum, B.M. Hoffman, A.G.M. Barrett, *Dalton Trans.*, 2093-2102, 2003.
- Moser F.H., A.L. Thomas, *The Phthalocyanines*, vol.I-II, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- Moussavi, M., A. Decian, J. Fischer, R. Weiss. *Inorg. Chem.*, 27, 1287-1291, 1988.
- Mueller, A., T. Kawalewski, K.L. Wooley, *Macromolecules*, 31(3), 776-786, 1998, 31(3), 776-786, 1998.
- Nalwa, H.S., M. Hanack, G. Pawlowski, M.K. Engel, *Chem. Physics.*, 245, 17-26, 1999.
- Nazlı A., E. Gonca, A. Gül, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 10, 996-1002, 2006.
- Nostrum van C. F., R.J.M. Nolte, *Chem. Commun.*, 2385-2392, 1996.
- Özcesmeci M., E. Hamuryudan, *Dyes and Pigments*, 77, 457-461, 2008.
- Polat M., A. Gül, *Dyes Pigments*, 45, 195-199, 2000.
- Poon K W., W. Liu, P.K. Chan, Q. Yang, T.W.D. Chan, T.C.W. Mak. D.K.P. Ng, *J. Org. Chem.*, 66, 1553-1559, 2001.
- Pullen A.E., C. Faulmann, P.Cassoux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 269-276, 1999.

- Riccardi, G., A. Bencini, A. Bavoso, A. Rosa, F. Lelj, F. Bonosi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2799-2807, 1996.
- Rodriguez-Morgade M.S., P.A.J. Stuzhin. *Porphyryns Phthalocyanines*, 8, 1129-1165, 2004.
- Sağlam Ö., A. Gül, *Polyhedron*, 20, 269-275, 2001.
- Samaroo, D., C.E. Soll, L.J. Todaro, C.M. Drain. *Org. Lett.*, 8, 4985-4988, 2006.
- Schlettwein, D., K. Hesse, H. Tada, S. Mashiko, U. Storm, J. Bindet. *Chem. Mater.*, 12, 989-995, 2003.
- Schlettwein, D., H. Tada, S. Mashiko, 16, 2872-2881. 2000.
- Schramm, C. J., B.M. Hofmann, *Inorg. Chem.*, 19, 383-385, 1980.
- Scudiero, I., K.W. Hipps, D. Barlow, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 2903-2909. 2003.
- Selçukoğlu M., E. Hamuryudan. *Dyes Pigments*, 74, 17-20, 2007.
- Selçukoğlu, M. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 40-48, 2000.
- Skoog, D.A., F.J. Holler, T.A. Niemar. *Principles of Instrumental Analysis*, Vol. 5., Harcourt Brace & Company, Florida, 1998.
- Stuzhin P.A., C. Ercolani. *The Porphyrin Handbook* (Eds K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press New York, vol.15, 263, 2003.
- Stuzhin, P.A., O.G. Khelevina, *Coord. Rev.*, 147, 41-86, 1996.
- Stuzhin, P. A., 3, 500-513, 1999.
- Sugimori, T., S.L. Horike, M. Handa, K. Kasuga, *Inorg. Chim. Acta*, 278, 253-255, 1998.
- Thamae, M., T. Nyokong, *J. Electroanalytical Chem.* 470, 126-135, 1999.
- Toyama, M.M., M. Franco, L.M. Catalani, K. Araki, H.E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A*, 118, 11, 1998.
- Toyama, M.M., K. Araki, H.E. Toma, *Spectrosc. Lett.*, 31, 1065, 1998.
- Tsai, C.Y., S.P. Chen, T.C. Wen. *Chem. Physics.*, 240, 191-196, 1998.
- Uslu R. Z., A. Gül, C.R. *Acad. Sci. Paris Ser. II C: Chim.*, 3, 643-648, 2000.
- Vagin S., M. Barthel, D. Dini, M. Hanack. *Inorg. Chem.*, 42, 2683-2694, 2003.
- Vesper, B.J., K. Salaita, H. Zong, C.A. Mirkin, A.G. Barrett, B.M. Hoffman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 126, 16653-16658, 2004.
- Wang, M., K. Funabiki, M. Matsui, *Dyes and Pigments*, 62, 115-119, 2004.
- Wei, S., D. Huang, L. Li, Q. Meng, *Dyes and Pigments*, 56, 1-6, 2003.
- Wöhrle D., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 22, 68-97, 2001.

Yan S. Y., Y. Wang, Y.J. Shu, H.H. Liu, X.G. Zhou. *Chem.*, 248, 148-151, 2006.

Yarasir M. N., M. Kandaz, A. Koca, B. Salih, *Polyhedron*, 26, 1139-1147, 2007.